

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

**POLIMERIZAÇÃO RADICALAR CONTROLADA DE MONÔMEROS OBTIDOS  
PELA MODIFICAÇÃO DE ÓLEOS NATURAIS**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Eduardo de Oliveira da Silva**

**Orientador: Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold**

**Porto Alegre, 23 de fevereiro de 2006**

### **Orientação:**

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold  
Instituto de Química  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

### **Banca Examinadora**

Prof. Dr. Marly Antônia Maldaner Jacobi  
Instituto de Química  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Wang Shu Hui  
Escola Politécnica  
Universidade Federal de São Paulo

Prof. Dr. Marco Antônio Ceschi  
Instituto de Química  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, antes de tudo.

À minha família, que mesmo longe na maior parte da semana, acompanhou minha trajetória.

Ao Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold, meu orientador, pela paciência e pelo companherismo nos momentos mais difíceis.

À banca, pelas contribuições para meu trabalho.

Aos colegas do laboratório, que acima de tudo, são também meus amigos, em especial ao Fabrício, que me socorreu nos últimos momentos dessa dissertação, e ao Prof. Dr. Marco Antônio Ceschi, por aceitar ser minha banca tão em cima do prazo...

Aos meus amigos, dentro e fora da universidade...Paula, Diogo, Charles, Patrícia, Renato, Guilherme, Augusto, Eliel, Lisi, Chris, John, e tantos outros que não lembrarei agora. Desculpas pela minha ausência e pelo meu mau humor nos últimos tempos. Está explicado...

À Joyce, pelas conversas que tivemos, pelas dicas e pelo treinamento no RMN, e pela compreensão quando cometi meus erros.

Ao CNPq pelo apoio financeiro, e à UFRGS, pela estrutura.

A todos que torceram contra, ou me atrapalharam de alguma forma

E a todos que colaboram direta ou indiretamente para a elaboração deste trabalho.

Parte desta dissertação foi apresentada no seguinte trabalho:

8° Congresso Brasileiro de Polímeros

Águas de Lindóia

Novembro de 2005

Título: Polimerização Radicalar Controlada de Acrilatos e Metacrilatos  
Funcionalizados Obtidos A Partir de Fontes Renováveis

## Índice geral

<b>1.INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>8</b>
<b>2.1.Monômeros acrilato de cinamila, metacrilato de cinamila e metacrilato de 2-oleiloxietila.....</b>	<b>8</b>
<b>2.2.Polimerização ATRP: uma visão cinética.....</b>	<b>10</b>
<b>2.3.Iniciadores.....</b>	<b>16</b>
<b>2.4.Sistema catalítico: metal de transição.....</b>	<b>23</b>
<b>2.5.Sistema catalítico com cobre: ligantes.....</b>	<b>24</b>
<b>2.6.Monômeros para ATRP.....</b>	<b>34</b>
2.6.1.Acrilatos e metacrilatos com grupos funcionais.....	39
2.6.2.Metacrilato de alila.....	45
2.6.3.Acrilato de cardanila.....	46
<b>2.7.Solvente.....</b>	<b>49</b>
<b>2.8.Temperatura e conversão.....</b>	<b>50</b>
<b>2.9.ATRP reversa.....</b>	<b>50</b>
<b>2.10.Requisitos para boa eficiência da ATRP.....</b>	<b>52</b>
<b>2.11.Aplicações de ATRP.....</b>	<b>52</b>
<b>3.OBJETIVO.....</b>	<b>58</b>
<b>4.EXPERIMENTAL.....</b>	<b>59</b>
<b>4.1.Materiais.....</b>	<b>59</b>
<b>4.2.Procedimentos reacionais.....</b>	<b>61</b>
4.2.1.Síntese do metacrilato de 2-oleiloxietila.....	61
4.2.2.Síntese do metacrilato de cinamila.....	62
4.2.3.Síntese do acrilato de cinamila.....	64
4.2.4.Polimerizações.....	65
4.2.4.1.Polimerização radicalar convencional.....	65
4.2.4.2.ATRP.....	66
4.2.4.3.Preparação das soluções de reagentes para ATRP.....	66
4.2.4.4.Polímeros obtidos.....	66

4.2.5. Estudo cinético da polimerização.....	69
<b>4.3. Caracterização.....</b>	<b>70</b>
4.3.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear.....	70
4.3.2. Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC).....	71
4.3.3. Calorimetria diferencial exploratória (DSC).....	71
4.3.4. Cromatografia gasosa (CG).....	71
4.3.5. Espectroscopia de infravermelho.....	71
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>72</b>
<b>5.1. Metacrilato de cinamila.....</b>	<b>72</b>
5.1.1. Síntese do monômero.....	72
5.1.2. Polimerização do metacrilato de cinamila.....	79
<b>5.2. Acrilato de cinamila.....</b>	<b>97</b>
5.2.1. Síntese do monômero.....	97
5.2.2. Polimerização do acrilato de cinamila.....	100
<b>5.3. Metacrilato de 2-oleiloxietila.....</b>	<b>110</b>
5.3.1. Síntese do monômero.....	110
5.3.2. Polimerização do metacrilato de 2-oleiloxietila.....	114
<b>5.4. Comparação entre monômeros.....</b>	<b>122</b>
<b>6. CONCLUSÃO.....</b>	<b>126</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>128</b>

## Índice de figuras

Figura 1.1 : Monômeros utilizados neste trabalho.....	2
Figura 1.2- Princípio de diferentes técnicas de polimerização radicalar controlada. (1) transferência degenerativa; (2) ativação com metal – ATRP; (3) RAFT. $P_n\cdot$ e $P_m\cdot$ – cadeia polimérica ativa; M – monômero; P-X – cadeia dormente, haleto orgânico em (1) e (2); $P_n\text{-X}$ e $P_m\text{-X}$ – cadeia dormente, tioéster em (3). <sup>17</sup> .....	4
Figura 1.3- Esquema geral da reação ATRP. X e Y são átomos de halogênio. R é um radical orgânico. $M^n$ é um metal de transição com estado de oxidação “n”. $k_{act}$ : Constante de ativação. $k_{deact}$ : Constante de desativação. $k_p$ : constante de velocidade de polimerização. $k_t$ : constante de terminação.....	6
Figura 2.1. Reações que ocorrem nas polimerizações radicalares controladas. (1) Reação genérica de ativação; (2) Reação de terminação; (3) Reação de propagação; (4) Reação de ativação para o caso da ATRP. $R_n$ e $R_m$ são cadeias poliméricas ativas (radicais transientes), Y é um grupo genérico o qual sofre cisão homolítica, Hal é um átomo de halogênio, L é o ligante, M é o monômero; $M^{n+}$ é um metal com estado de oxidação n; $M^{(n+1)+}$ Hal / L é um complexo de metal com estado de oxidação n+1, e é um radical transiente; $Y\cdot$ é a espécie genérica que se dissocia com a ativação da cadeia, e também é um radical transiente; $k_a$ , $k_d$ , $k_t$ e $k_p$ são as constantes de velocidade de ativação, desativação, terminação, e propagação, respectivamente <sup>42</sup> .....	11
Figura 2.2. Variação da concentração de espécies dormentes e espécies radicalares com o tempo, em escala logarítmica, nos processos radicalares vivos <sup>42</sup> .....	12
Figura 2.3. Variação da conversão com o tempo, e de $\ln([M]_0/[M]_t)$ com o tempo <sup>17</sup> . .....	14
Figura 2.4. Gráfico cinético semilogarítmico para a polimerização em solução de MMA em éter bifenílico, a 90°C, com vários sistemas iniciadores. $[iniciador]_0 = 0,023M$ , $[CuX]_0 = 0,0115M$ , $[dNbpy] = 0,023M$ . Br-iB: bromoisobutirato; TsCl: cloreto de tosila; BzhydylCl: cloreto de benzidril; 1-PECl: cloreto de 1-feniletila; 1-PEBr: brometo de 1-feniletila. <sup>47</sup> .....	18

Figura 2.5. Dependência da massa molecular numérica média com a conversão, na polimerização em solução de MMA em éter bifenílico utilizando vários sistemas iniciadores. [iniciador] <sub>0</sub> = 0,023M, [CuX] <sub>0</sub> = 0,0115M, [dNbpy] = 0,023M. Br-iB: bromoisobutirato; TsCl: cloreto de tosila; BzhydylCl: cloreto de benzidril; 1-PECl: cloreto de 1-feniletila; 1-PEBr: brometo de 1-feniletila. <sup>47</sup> .....	18
Figura 2.6. Espécies ativas na polimerização com EBiB. ....	19
Figura 2.7. Gráfico de $\ln([M]_0/[M]_t)$ versus tempo para a polimerização de MMA em éter bifenílico a 90°C, com [R-X] <sub>0</sub> = 0,023M, [CuX] <sub>0</sub> = 0,0115M, e [dNbpy] = 0,023M. Sistemas iniciadores : (●) – R-X = 2-bromoisobutirato de etila, CuX = CuBr. (□) – R-X = cloreto de <i>p</i> -toluenossulfonila, CuX = CuCl. (○) – R-X = cloreto de benzidril, CuX = CuCl. <sup>47</sup> .....	21
Figura 2.8. Dependência da massa molecular e da polidispersão com a conversão, na polimerização de MMA em éter bifenílico a 90°C. com [R-X] <sub>0</sub> = 0,023M, [CuX] <sub>0</sub> = 0,0115M, e [dNbpy] = 0,023M. Sistemas iniciadores: (○) – R-X = 2-bromoisobutirato de etila, CuX = CuBr. (□) – R-X = cloreto de <i>p</i> -toluenossulfonila, CuX = CuCl. (Δ) – R-X = cloreto de benzidril, CuX = CuCl. Símbolos abertos representam M <sub>n</sub> (GPC) e os cheios representam a polidispersão. <sup>47</sup> .....	22
Figura 2.9. Estruturas de diversos ligantes utilizados em ATRP. ....	25
Figura 2.10. Diferentes estruturas do complexo de cobre (I) com ligante bidentado <sup>51</sup> .....	26
Figura 2.11. Gráfico cinético para a polimerização de MMA em solução utilizando diferentes razões de [CuPF <sub>6</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ]/[dNbpy]. [MMA] = 4,67M. [ <i>p</i> -TsCl] <sub>0</sub> = 0,023M, e [CuPF <sub>6</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ] = 0,0115M <sup>51</sup> .....	27
Figura 2.12. Aminas alifáticas tridentadas.....	28
Figura 2.13. Gráfico cinético para a polimerização de estireno, MA e MMA usando TMEDA como ligante. Para o estireno: 100°C; [estireno] <sub>0</sub> = 8,7M(massa); [1-PEBr] <sub>0</sub> = [CuBr] <sub>0</sub> = [TMEDA] <sub>0</sub> /2 = 0,090M. Para MA: 110°C; [MA] <sub>0</sub> = 10,8M(massa); [EBP] <sub>0</sub> = [CuBr] <sub>0</sub> = [TMEDA] <sub>0</sub> /2 = 0,047M. Para o MMA: 90°C; [MMA] <sub>0</sub> = 4,62M (em anisol); [EBiB] <sub>0</sub> = [CuBr] <sub>0</sub> = [TMEDA] <sub>0</sub> /2 = 0,023M <sup>54</sup> .....	29
Figura 2.14. Gráfico cinético para a polimerização de estireno, MA e MMA usando PMDETA como ligante. Para o estireno: 100°C; [estireno] <sub>0</sub> = 8,7M(massa); [1-	

PEBr] <sub>0</sub> = [CuBr] <sub>0</sub> = [PMDETA] <sub>0</sub> = 0,090M. Para MA: 110°C; [MA] <sub>0</sub> = 10,8M(massa); [EBP] <sub>0</sub> = [CuBr] <sub>0</sub> = [PMDETA] <sub>0</sub> = 0,047M. Para o MMA: 90°C; [MMA] <sub>0</sub> = 4,62M (em anisol); [EBiB] <sub>0</sub> = [CuBr] <sub>0</sub> = [PMDETA] <sub>0</sub> = 0,023M <sup>54</sup> .....	30
Figura 2.15. Gráfico cinético para a polimerização de estireno, MA e MMA usando HMTETA como ligante. Para o estireno: 100°C; [estireno] <sub>0</sub> = 8,7M(massa); [1-PEBr] <sub>0</sub> = [CuBr] <sub>0</sub> = [HMTETA] <sub>0</sub> = 0,090M. Para MA: 110°C; [MA] <sub>0</sub> = 10,8M(massa); [EBP] <sub>0</sub> = [CuBr] <sub>0</sub> = [HMTETA] <sub>0</sub> = 0,047M. Para o MMA: 90°C; [MMA] <sub>0</sub> = 4,62M (em anisol); [EBiB] <sub>0</sub> = [CuBr] <sub>0</sub> = [HMTETA] <sub>0</sub> = 0,023M <sup>54</sup> .....	31
Figura 2.16. Diferentes aminas tridentadas utilizadas como ligantes para o cobre em ATRP <sup>55</sup> .....	34
Figura 2.17. Potenciais de redução de diferentes complexos de CuBr <sub>2</sub> em acetonitrila, a 500mV/s, com 0,1M de [NBu <sub>4</sub> ][PF <sub>6</sub> ] <sup>55</sup> .....	34
Figura 2.18. Dependência da constante de velocidade de propagação aparente ( <i>k</i> <sub>app</sub> ) com a concentração de iniciador para a ATRP de MA em massa a 90°C. [MA] <sub>0</sub> = 11,2M; [CuBr] <sub>0</sub> = [dNbpy] <sub>0</sub> /2 = 0,028M <sup>60</sup> .....	37
Figura 2.19. Gráfico de Mn <i>versus</i> conversão para diferentes razões monômero:iniciador para a ATRP de MA a 90°C. [MA] <sub>0</sub> = 11,2 M; [CuBr] <sub>0</sub> = [dNbpy] <sub>0</sub> /2 = 0,028M; [MBP] <sub>0</sub> = 0,083(■), 0,056 (●), 0,028 (▲), e 0,014 M (▼) <sup>60</sup> .....	37
Figura 2.20. (Met)acrilatos funcionalizados utilizando ATRP <sup>63</sup> .....	40
Figura 2.21. Metacrilato de aliila.....	45
Figura 2.22. Estrutura molecular do acrilato de cardanila. Os grupos R são cadeias de quinze carbonos, as quais podem ser saturadas ou insaturadas. A proporção em massa de moléculas no cardanol contendo uma, duas, três ou nenhuma insaturação na cadeia é apresentada na figura; essa proporção se mantém após a esterificação no acrilato de cardanila <sup>24</sup> .....	45
Figura 2.23. Mecanismo da ATRP reversa <sup>89</sup> .....	51
Figura 2.24. Diferentes arranjos e morfologias possíveis de serem obtidos pela polimerização ATRP <sup>22</sup> .....	23
Figura 2.25. Síntese de polímeros “estrela” com ramificações laterais <sup>95</sup> .....	55
Figura 4.1. Molécula de metacrilato de 2-oleiloxietila, com assinalamentos para RMN <sup>13</sup> C.....	62

Figura 4.2. Molécula de metacrilato de cinamila, com assinalamentos para RMN <sup>13</sup> C.....	63
Figura 4.3. Molécula de acrilato de cinamila, com assinalamentos para RMN <sup>13</sup> C.....	65
Figura 4.4. Estrutura do poli (metacrilato de 2-oleiloxietila), com assinalamentos para RMN <sup>13</sup> C.....	65
Figura 4.5. Estrutura do poli(metacrilato de cinamila), com assinalamentos para RMN <sup>13</sup> C.....	66
Figura 4.6. Estrutura do poli(metacrilato de cinamila), com assinalamentos para RMN <sup>13</sup> C.....	67
Figura 5.1. Síntese do metacrilato de cinamila. ....	72
Figura 5.2. Espectro de RMN <sup>1</sup> H do metacrilato de cinamila (300MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....	73
Figura 5.3. Cálculo do deslocamento químico de hidrogênios vinílicos .....	74
Figura 5.4. Hidrogênios do sistema metacrílico.....	74
Figura 5.5. Hidrogênios da dupla cinamílica.....	75
Figura 5.6. Espectro de RMN <sup>13</sup> C do metacrilato de cinamila (75,4 MHz, CDCl <sub>3</sub> )..	76
Figura 5.7. Sistema cinamílico.....	77
Figura 5.8. Espectro de infravermelho do metacrilato de cinamila . Filme sobre NaCl.....	77
Figura 5.9. Esquema da polimerização de metacrilato de cinamila iniciada por AIBN.....	78
Figura 5.10. (A) espectro de RMN <sup>1</sup> H do poli(metacrilato de cinamila) (200MHz, CDCl <sub>3</sub> ). (B) espectro de RMN <sup>13</sup> C do poli(metacrilato de cinamila) (50,2MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....	79
Figura 5.11. Espectro de infravermelho do poli(metacrilato de cinamila). Filme sobre NaCl.....	80
Figura 5.12. Análise de DSC do poli(metacrilato de cinamila). 20°C/min, segundo aquecimento.....	81
Figura 5.13. Sistema de polimerização utilizado, com dois tipos de iniciadores, EBP e EBiB.....	82

Figura 5.14. Reação de polimerização do metacrilato de cinamila, com EBiB como iniciador, e a arquitetura esperada do polímero para um $P_n=100$ .....	82
Figura 5.15. Região de 4-5 ppm dos espectros de RMN <sup>1</sup> H das alíquotas retiradas da polimerização ATRP iniciada com EBiB, apresentada na tabela 5.1.....	84
Figura 5.16. Região de 4-5 ppm dos espectros de RMN <sup>1</sup> H das alíquotas retiradas da polimerização ATRP iniciada com EBP, apresentada na tabela 5.1.....	85
Figura 5.17. (A) Gráfico de $\ln ([M]_0/[M]_t)$ versus tempo, em horas, para a reação descrita na tabela 5.1. (B) Gráfico de $M_n$ em função da conversão, para a mesma reação. A linha contínua corresponde a curva teórica. (□) EBP ; (●) EBiB.....	87
Figura 5.18. Gráfico da polispersão em função da conversão, para a reação da tabela 5.1.(□) EBP ; (●) EBiB .....	88
Figura 5.19. Curvas de SEC das alíquotas da reação do metacrilato de cinamila com EBiB, em função do tempo de polimerização (THF, 1mL/min).....	89
Figura 5.20. Comparação entre as curvas de SEC para um poli(metacrilato de cinamila) obtido por radicalar convencional (verde) e por ATRP (azul) (THF, 1mL/min).....	90
Figura 5.21. Gráfico de $\ln ([M]_0/[M]_t)$ versus tempo, para a reação descrita na tabela 5.2.....	91
Figura 5.22. Gráfico de $M_n$ em função da conversão para a reação da tabela 5.2. A linha contínua representa a curva teórica.....	92
Figura 5.23. Gráfico da polispersão em função da conversão, para a reação da tabela 5.2.....	92
Figura 5.24.(a) $\ln([M]_0/[M]_t)$ versus tempo; (b) $M_n$ versus conversão. A linha contínua corresponde a curva teórica; (c) Polidispersão versus conversão. Dados das reações da tabela 5.3. (□) 50°C (■) 25°C.....	94
Figura 5.25. Efeito da concentração sobre a cinética da polimerização ATRP de metacrilato de cinamila. Curva pontilhada: reação em massa. Curva cheia: reação em acetona a 50%. Iniciador EBiB, catalisador CuBr/PMDETA, temperatura ambiente. Razão monômero:iniciador:sal:ligante de 100:1:1:1.....	96

Figura 5.26. Mecanismo da reação de formação do acrilato de cinamila a partir de anidrido malêico e cinamol.....	97
Figura 5.27. Espectro de RMN <sup>1</sup> H do acrilato de cinamila (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....	98
Figura 5.28. Hidrogênios do sistema acrílico.....	99
Figura 5.29. Espectro de RMN <sup>13</sup> C do acrilato de cinamila (75,4 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....	100
Figura 5.30. Espectro de infravermelho do acrilato de cinamila. Filme sobre NaCl.....	101
Figura 5.31. Espectro de RMN <sup>1</sup> H do poli(acrilato de cinamila); (200MHz, CDCl <sub>3</sub> ). .....	103
Figura 5.32. Espectro de RMN <sup>13</sup> C do poli(acrilato de cinamila); (50,2MHz, CDCl <sub>3</sub> ). .....	103
Figura 5.33. Espectro de infravermelho do poli(acrilato de cinamila). Filme sobre NaCl.....	104
Figura 5.34. Análise de DSC do poli(acrilato de cinamila). 20°C/min, segundo aquecimento.....	104
Figura 5.35. Esquema da polimerização ATRP de acrilato de cinamila, com estrutura esperada para um polímero com P <sub>n</sub> =100.....	105
Figura 5.36. Gráfico de ln([M] <sub>0</sub> /[M] <sub>t</sub> ) <i>versus</i> tempo, para a polimerização de acrilato de cinamila, com EBiB, segundo os dados apresentados na tabela tabela 5.5...	106
Figura 5.37. Gráfico de M <sub>n</sub> <i>versus</i> conversão, para a polimerização de acrilato de cinamila, com EBiB, segundo os dados apresentados na tabela tabela 5.5.....	107
Figura 5.38. Polidispersão em função da conversão, para a polimerização de acrilato de cinamila, com EBiB, segundo os dados apresentados na tabela tabela 5.5.....	107
Figura 5.39. Curvas de SEC para a polimerização de acrilato de cinamila, com EBiB, segundo os dados apresentados na tabela tabela 5.5.....	108
Figura 5.40. Reação de formação do metacrilato de 2-oleiloxietila.....	110
Figura 5.41. Espectro de RMN <sup>1</sup> H do metacrilato de 2-oleiloxietila (300MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....	111

Figura 5.42. Espectro de RMN <sup>13</sup> C do metacrilato de 2-oleiloxietila (75,4 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....	111
Figura 5.43. Espectro de infravermelho do metacrilato de 2-oleiloxietila.Filme sobre NaCl.....	112
Figura 5.44. Representação dos hidrogênios do sistema metacrílico.....	113
Figura 5.45. Espectro de RMN de <sup>1</sup> H do poli (metacrilato de 2-oleiloxietila) (200 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....	115
Figura 5.46. Espectro de RMN <sup>13</sup> C do poli(metacrilato de 2-oleiloxietila) (50,2MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....	115
Figura 5.47. Espectro de infravermelho do poli(metacrilato de 2-oleiloxietila). Filme sobre NaCl.....	116
Figura 5.48. Análise de DSC do poli(metacrilato de 2-oleiloxietila). 20°C/min, primeiro aquecimento.....	116
Figura 5.49. Reação de polimerização do metacrilato de 2-oleiloxietila com EBiB como iniciador.....	118
Figura 5.50. Gráfico de $\ln([M]_0/[M]_t)$ versus tempo para as reações de polimerização do metacrilato de 2-oleiloxietila, a 50%. (♦) EBiB. (□) EBP.....	120
Figura 5.51. Gráfico de $M_n$ versus conversão para as polimerizações de metacrilato de 2-oleiloxietila, a 50%. Linha cheia: curva teórica. Linha pontilhada: reação com EBiB (♦). Linha tracejada: reação com EBP (□).....	120
Figura 5.52. Polidispersão em função da conversão, para as polimerizações de metacrilato de 2-oleiloxietila, a 50%. (♦) EBiB. (□) EBP.....	121
Figura 5.53. Gráfico de $\ln ([M]_0/[M]_t)$ versus tempo. Polimerização com EBiB , a em 50% em acetona, razão monômero:iniciador:sal:ligante de 100:1:1:1. (○) metacrilato de 2-oleiloxietila. (■) metacrilato de cinamila. (Δ) acrilato de cinamila. Todos a temperatura ambiente, com exceção do acrilato de cinamila, a 60°C...	122
Figura 5.54. Gráfico de $M_n$ versus conversão. Polimerização com EBiB , a em 50% em acetona, razão monômero:iniciador:sal:ligante de 100:1:1:1. (○) metacrilato de 2-oleiloxietila. (■) metacrilato de cinamila. (Δ) acrilato de cinamila. Todos a temperatura ambiente, com exceção do acrilato de cinamila, a 60°C.....	123

Figura 5.55. Gráfico de polidispersão *versus* conversão. Polimerização com EBiB , a em 50% em acetona, razão monômero:iniciador:sal:ligante de 100:1:1:1. (○) metacrilato de 2-oleiloxietila. (■) metacrilato de cinamila. (Δ) acrilato de cinamila. Todos a temperatura ambiente, com exceção do acrilato de cinamila, a 60°C...124

## Índice de tabelas

Tabela 2.1. Constantes de velocidade de ativação para diferentes iniciadores e complexos de CuBr em acetonitrila a 35°C.....	33
Tabela 2.2. Condições e reações para a ATRP de acrilato de cardanila e seus copolímeros a diferentes razões monômero:iniciador.....	47
Tabela 5.1. Polimerização de metacrilato de cinamila, em acetona, na concentração de 50%, a temperatura ambiente. Sistema catalítico CuBr/PMDETA. Razão molar monômero:iniciador:sal:ligante de 100:1:1:1.....	83
Tabela 5.2. Polimerização de metacrilato de cinamila, em acetona, na concentração de 50%, a temperatura ambiente. Sistema catalítico CuBr/PMDETA. Iniciador EBiB. Razão molar monômero:iniciador:sal:ligante de 100:1:1:1.....	91
Tabela 5.3. Polimerização de metacrilato de cinamila, em massa. Sistema catalítico CuBr/PMDETA. Iniciador EBiB. Razão molar monômero:iniciador:sal:ligante de 100:1:1:1.....	93
Tabela 5.4. Polimerização de acrilato de cinamila com AIBN, a 65°C, razão molar monômero:iniciador de 200:1.....	102
Tabela 5.5. Polimerização ATRP do acrilato de cinamila, em acetona. Razão monômero:iniciador:sal:ligante de 100:1:1:1, 50% em acetona, 60°C, com EBiB.....	106
Tabela 5.6 Condições reacionais da polimerização radicalar com o metacrilato de 2-oleiloxietila. Iniciador AIBN, 65°C. Razão molar monômero;iniciador de 200:1.....	117
Tabela 5.7. Polimerizações ATRP com metacrilato de 2-oleiloxietila. Temperatura ambiente, razão monômero:iniciador:sal:ligante de 100:1:1:1.....	119

## Lista de símbolos e abreviaturas

$[L]_0$	Concentração de ligante inicial
$[M]$	Concentração de monômero
$[M]_0$	Concentração inicial de monômero
$[M]_t$	Concentração de monômero no tempo $t$
$\Delta G^\circ$	Varição de energia livre padrão
$\Delta H^\circ$	Varição de entalpia padrão
$\Delta S^\circ$	Varição de entropia padrão
$^\circ\text{C}$	Grau Celsius
1-PEBr	Brometo de 1-feniletila
1-PECl	Cloreto de 1-feniletila
AcGEA	acrilato de 2 - ( 2' - 3' - 4' - 6' – tetra – O – acetil – $\beta$ – D- glucopiranosiloxi) – etila
ACS	American Chemical Society
AIBN	2,2'-azobisisobutironitrila
ATRA	Atomic transfer radical addition
ATRP	Atomic Transfer Radical Polymerization
BHT	2,6-di-terc-butil-4-metilfenol
BPOA	<i>N,N</i> -(2'-bipiridil)- <i>N</i> (octil)amina
BPPA	<i>N,N</i> -di(2-piridil)metil, <i>N</i> -fenilamina
bpy	bipiridina
BzhydrylicI	Cloreto de benzidril
CG	Cromatografia gasosa
cm	centímetro
$\text{cm}^3$	Centímetro cúbico
CRP	Controlled Radical Polymerization
Cu(I)	Cobre no estado de oxidação +1
Cu(II)	Cobre no estado de oxidação +2
CuBr	Brometo de cobre (I)
$\text{CuBr}_2$	Brometo de cobre (II)
CuCl	Cloreto de cobre (I)
$\text{CuCl}_2$	Cloreto de cobre (II)
CuX	Haleto de cobre (I)
DCC	1,3-diciloexilcarbodiimida
dHbpy	4,4'-di- <i>n</i> -heptil-2,2'-bipiridina
DMAEMA	Metacrilato de 2-(dimetilamino)-etila
DMAP	4-dimetilaminopiridina
dNbpy	4,4'-i(5nonil)-2,2'-bipiridina
DOAP	2,2'-di(1- <i>N</i> -octilaminoetil)piridina
DOIP	2,2'-di(1- <i>N</i> -octiliminoetil)piridina
DPAP	2,2'-di(1- <i>N</i> -octilaminoetil)piridina
DPIP	2,2'-di(1- <i>N</i> -feniliminoetil)piridina
$\text{DP}_n$	Grau de polimerização
DSC	Calorimetria diferencial exploratória
DT	Degenerative transfer
$E_{\text{app}}^\ddagger$	Energia de ativação aparente

EBiB	2-bromoisobutirato de etila
EBP	2-bromopropionato de etila
Et	Etila
g	Grama
GPC	Cromatografia de permeação em gel
HEA	Acrilato de 2-hidroxietila
HEMA	Metacrilato de 2-hidroxietila
HMTETA	1,1,4,7,10,10-hexametiltriétilenotetraamina
HX	Ácido halogenídrico
IMAC	Immobilized metal affinity chromatography
J	Constante de acoplamento
$k_{act}$	Constante de velocidade de ativação
$k_{app}$	Constante de velocidade aparente
$k_{deact}$	Constante de velocidade de desativação
$k_{exch}$	Constante de velocidade de transferência de cadeia
km	quilômetro
$k_p$	Constante de velocidade de propagação
$k_t$	Constante de velocidade de terminação
LCD	Liquid crystal display
ln	Logaritmo natural
M	molar
$m^2$	Metro quadrado
MA	Acrilato de metila
MAIpGlc	Metacrilato de 3-O-metacrilóil-1,2:5,6-di-O-isopropilidina-D-glucofuranose
MBP	2-bromopropionato de etila
Me <sub>6</sub> TREN	Tris[2-(dimetilamino)etil]amina
MHz	megahertz
min	Minuto
mL	Mililitro
mm	milímetro
MMA	Metacrilato de metila
mmol	milimol
$M_n$	Massa molecular numérica média
$M_w$	Massa molecular média ponderal
$N(n-Bu)_4^+ CuX_2^-$	Dialocuprato de tetra-n-butilamônio
nm	nanômetro
NMP	Nitroxide-mediated polymerization
P.A.	Para análise
PAN	Poli(acrilonitrila)
PBA	Poli(acrilato de n-butila)
PCA	Poli(acrilato de cardanila)
PCAMMA	Copolímero(metacrilato de metila-acrilato de cardanila)
PDI	Polidispersão
PDMS	Poli(dimetilsiloxano)
PEBr	Brometo de 1-feniletila
PECI	Cloreto de 1-feniletila

pH	Potencial hidrogeniônico
Ph	fenila
Ph <sub>2</sub> CHCl	Cloreto de benzidrila
PMDETA	<i>N,N,N',N',N''</i> -pentametildietilenotriamina
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
ppm	Partes por milhão
PRE	Efeito do Radical Persistente
PVC	Poli(cloreto de vinila)
RAFT	Reversible addition-fragmentation chain transfer
R-Br	Brometo de alquila
R-Cl	Cloreto de alquila
R-I	Iodeto de alquila
RMN <sup>13</sup> C	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono 13
RMN <sup>1</sup> H	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton
RT	Temperatura ambiente
SEC	Cromatografia por exclusão de tamanho
SFRP	Stable free radical polymerization
St	Estireno
TEMPO	Radical 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi
TERPY	2,2':6',2''-terpiridina
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea
THF	Tetraidrofurano
TMEDA	Tetrametiletenodiamina
TMS	Trimetilsilano
TsCl	Cloreto de tosila
UV	Radiação ultravioleta
W	Watt
Y(OTf) <sub>3</sub>	Triflato de ítrio (III)
Yb(OTf) <sub>3</sub>	Triflato de itérbio (III)
δ	Deslocamento químico
μm	micrômetro

## Resumo

Acrilato de cinamila, metacrilato de cinamila e metacrilato de 2-oleiloxietila, monômeros (met)acrílicos derivados de fontes renováveis, foram sintetizados e polimerizados via radicalar. Os dois primeiros foram sintetizados a partir do álcool cinamílico, que é um produto de redução do cinamaldeído, óleo essencial da casca da canela, e o terceiro foi obtido a partir do ácido oléico, um dos principais constituintes do óleo de soja.

Foi realizada a polimerização radicalar convencional destes monômeros (AIBN como iniciador e 65°C) obtendo-se polímeros, os quais foram caracterizados por técnicas de RMN<sup>1</sup>H, RMN<sup>13</sup>C, DSC e SEC. Os polímeros apresentaram polidispersões acima de 2,0, indicativo de que sua polimerização não é controlada. Em concentrações superiores ou iguais a 50% em massa observou-se a formação de polímero reticulado devido a presença das ligações duplas alílicas na estrutura do monômero.

Com o objetivo de polimerizá-los com controle de massa molar e polidispersão, assim como evitar a reticulação, foi realizada a polimerização ATRP utilizando o sistema catalítico CuBr/PMDETA, concentração de 50% em acetona e temperatura ambiente. Como iniciadores, foram empregados EBiB e EBP. Todas as reações mantiveram uma razão molar monômero:iniciador:sal:ligante de 100:1:1:1.

Pela análise cinética, observou-se que a polimerização do acrilato de cinamila com EBiB, a 50% em massa, ocorreu com uma cinética de primeira ordem em relação ao monômero e controle da massa molar com a conversão, fornecendo polímeros com polidispersão inferior a 1,2, apesar do rendimento da reação não ultrapassar 30%. Não ocorreu polimerização quando se utilizou EBP como iniciador.

O metacrilato de cinamila também polimerizou de forma controlada através de uma cinética de primeira ordem quando se utilizou EBiB a 50% em acetona. Rendimentos de até 64% e polidispersões que não ultrapassaram 1,5

foram alcançadas. Com EBP, a polimerização sofreu desvio da cinética esperada, e não houve controle de polimerização.

A polimerização ATRP do metacrilato de 2-oleiloxietila apresentou um desvio da cinética de primeira ordem para ambos os iniciadores, não ocorrendo de forma controlada nas condições estudadas. Ao contrário do metacrilato de cinamila, a polimerização em massa levou à formação de um polímero reticulado.

## Abstract

Cinnamyl (meth)acrylate and 2-oleylloxiethyl methacrylate, monomers derived from renewable sources, were synthesized and polymerized by free radical polymerization. Cinnamyl (meth)acrylate were obtained from cinnamyl alcohol, a product of cinnamaldehyde, natural oil of cinnamon, and 2-oleylloxiethyl methacrylate was synthesized through esterification between 2-hydroxyethyl methacrylate and oleic acid, soybean oil main constituent.

These monomers were firstly polymerized in solution by radical polymerization at 65°C using AIBN as initiator. The polymers were characterized by  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, DSC and SEC. Polymers with broad polydispersities ( $M_w/M_n > 2$ ) and no polymerization control were obtained. At concentrations higher or equal 50% w/w in toluene an insoluble polymer (network) was formed, probably due to the allyl double bonds present at the monomer structure.

ATRP polymerization was then performed to reach a control of molecular weight and polydispersity as to avoid premature crosslinking. The experiments were performed at same reaction conditions: CuBr/PMDETA as catalyst system, room temperature, 50% in acetone. EBiB and EBP were used as initiator. For all polymerizations a molar ratio monomer:initiator:CuBr:ligand 100:1:1:1 was maintained.

Kinetic experiments showed that a living process, that is, first order kinetic plot and linear increase of molecular weight with conversion was observed for the cinnamyl acrylate ATRP polymerization initiated by EBiB at 50% w/w in acetone. However yields lower than 30%, narrower polymer was obtained ( $M_w/M_n < 1.2$ ). When EBP was used as initiator no polymer was formed.

Cinnamyl methacrylate was also polymerized at the same reaction conditions (EBiB, 50% w/w in acetone, CuBr/PMDETA). Polymers with higher yields (64%) and polydispersities lower than 1.5 were obtained. ATRP initiated by EBP showed a first order kinetic with deviation and no molecular weight control.

ATRP polymerization of 2-olexyloxiethyl methacrylate showed a non-living character either using EBiB or EBP as initiator. At higher concentrations crosslinking was observed.

## 1.INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais a partir de fontes naturais renováveis tem crescido muito atualmente, não somente devido às questões relacionadas aos problemas ambientais, mas também pelo fato desses materiais poderem apresentar propriedades diferenciadas daqueles de origem petroquímica.<sup>1-3</sup> Entre as matérias-primas obtidas através de fontes renováveis podemos citar: os açúcares, amido, celulose, as gorduras e os óleos de origem animal ou vegetal.

Os óleos vegetais, formados por triglicerídeos de ácidos graxos e óleos essenciais a base de terpenos, fornecem uma excelente plataforma para síntese de materiais poliméricos. Além disso, apresentam baixa toxicidade, menor quantidade de formação de resíduos durante a fase de processamento, baixo custo de produção e processamento e os produtos obtidos são, geralmente, biodegradáveis. Essas características constituem um forte atrativo para a sua utilização como matéria-prima para a indústria química.

Torna-se, então, estrategicamente interessante a criação de condições que permitam desenvolver o conhecimento científico e a competência na área de transformação química de óleos, a fim de gerar novas tecnologias para aumentar o valor agregado do produto e, assim, crescer em competitividade.

A utilização de produtos oleoquímicos para a síntese de polímeros requer, normalmente, a transformação destes através de reações químicas, como por exemplo, a epoxidação de óleos vegetais, amplamente descrita na literatura<sup>4-7</sup>. Através da epoxidação de cadeias insaturadas, em óleos vegetais, como o óleo de soja, é possível a obtenção de diferentes materiais poliméricos, como resinas epóxi ou polióis, estes através da abertura do anel epóxido<sup>8</sup>. A utilização de polióis originários de óleos vegetais para obtenção de poliuretanas é também descrito nos trabalhos de nosso grupo<sup>8</sup>.

Uma interessante classe de materiais obtidos pela transformação química de óleos naturais são os acrilatos e metacrilatos funcionalizados com grupos derivados dessas fontes oleoquímicas, os quais podem ser polimerizados por

adição, como por exemplo, através de técnicas radiculares convencionais. Assim, podem ser produzidos polímeros onde os grupos derivados de óleos são substituintes na cadeia. O objetivo básico deste trabalho é a obtenção de materiais poliméricos com este tipo de funcionalidade. Os monômeros escolhidos foram os metacrilatos de cinamila e de 2-oleiloxietila, e o acrilato de cinamila, representados na Figura 1.1.

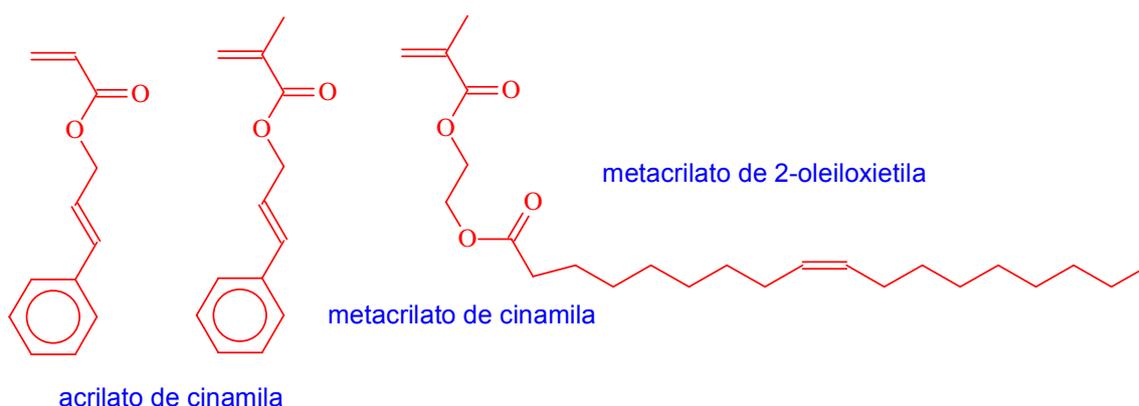


Figura 1.1- Monômeros utilizados neste trabalho.

A existência de ligações duplas na estrutura desse monômero, e posteriormente, na cadeia do polímero, permite amplas possibilidades de funcionalização do polímero, que pode produzir materiais com novas propriedades. Além disso, pode permitir a reticulação das cadeias dos materiais obtidos, dependendo do tipo de funcionalização, gerando resinas curáveis com aplicações diversas. Na literatura<sup>9-16</sup> são descritos trabalhos sobre a polimerização de monômeros deste tipo, fornecendo materiais os quais são curáveis fotoquimicamente, ou em simples contato com o ar.

A presença do grupo metacrilato permite a polimerização desses monômeros através de técnicas radiculares. Entretanto, a reação de polimerização radicalar não apresenta um bom controle no que tange as massas moleculares e arquitetura molecular do polímero. Os polímeros apresentam normalmente polidispersões largas e muitas vezes sofrem ramificação e/ou reticulação.

Com o objetivo de se ter um melhor controle de estrutura e de massa molecular do polímero, os métodos de polimerização viva são os mais adequados. Entretanto, devido as dificuldades experimentais das polimerizações catiônicas e aniônicas, sua exigência de alta pureza no meio reacional, e possibilidade de reagir com grupo funcionais, decidiu-se trabalhar com a polimerização radicalar controlada a qual têm um bom controle na polimerização, mas sua iniciação também é radicalar. São as chamadas CRP's (Controlled Radical Polymerization), as quais têm sido bastante estudadas nos últimos anos<sup>17</sup>. Escolheu-se trabalhar com uma destas técnicas, a polimerização ATRP (Atomic Transfer Radical Polymerization), devido a sua versatilidade e maior facilidade de trabalho experimental.

A polimerização radicalar por transferência de átomo, ou ATRP, é um método alternativo à polimerização radicalar convencional. Começou a ser descrito na literatura a partir de 1995, com os trabalhos de Matyjaszewski<sup>17</sup>. Quando comparado com o processo radicalar convencional, apresenta como principal vantagem o fato da polimerização se desenvolver sem reações de transferência e terminação, ao contrário das radicalares convencionais. Quando comparado com as polimerizações iônicas, apresenta a vantagem de ser muito mais tolerante a monômeros funcionalizados, solventes e impurezas.

A ATRP é apenas uma das várias polimerizações radicalares controladas, ou CRP's, que foram desenvolvidas na década de noventa. A Figura 1.2 apresenta o esquema de diferentes técnicas. O princípio de qualquer CRP é que haja um equilíbrio químico reversível entre espécies dormentes e espécies ativas. Denomina-se espécie dormente a molécula que virá a originar o radical ativo o qual fará a polimerização. A espécie dormente não está em crescimento, é uma espécie que aguarda a ativação, através de algum processo, para começar a polimerização; ou seja, espécie dormente é a cadeia que não está em crescimento (deve-se salientar que o iniciador também é uma espécie dormente, antes de sua ativação). Cadeias em crescimento são chamadas espécies ativas. Se o equilíbrio entre as duas espécies estiver deslocado no sentido de maior concentração de espécies dormentes, tem-se então uma baixa concentração de radicais livres, e

assim, baixa probabilidade de ocorrerem reações de transferência e terminação, como é demonstrado na Figura 1.2. Devido a esta estratégia química, obtém-se polímeros com um controle linear de massa molecular numérica média ( $M_n$ ) em função da conversão, e os materiais finais apresentam distribuição de massas moleculares (polidispersão) muito estreita.

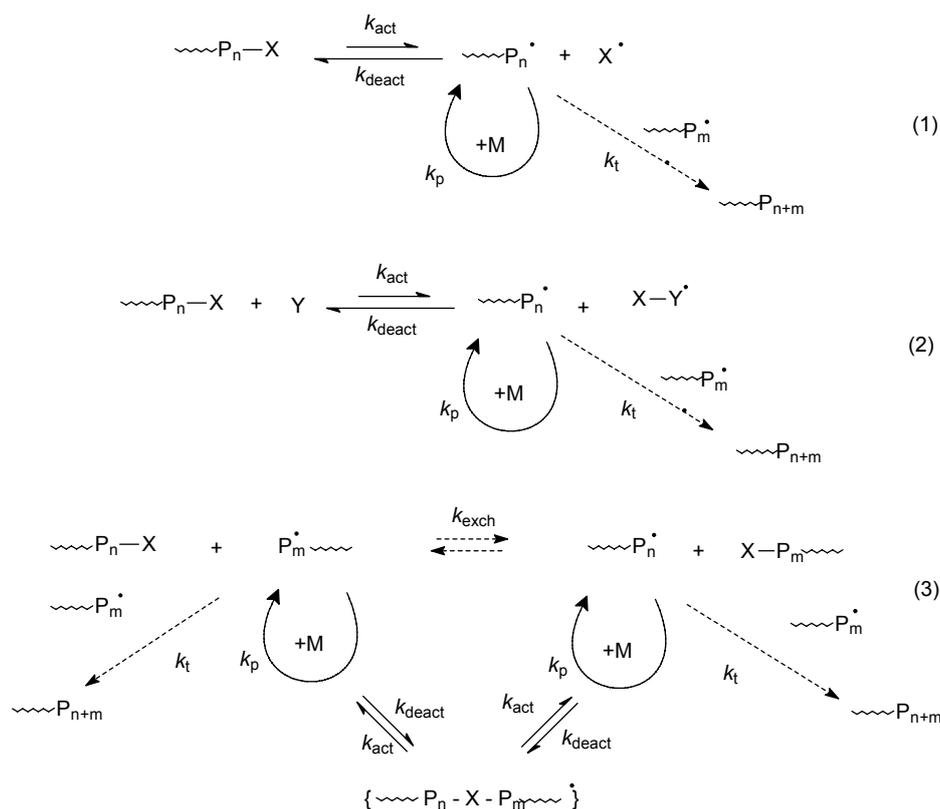


Figura 1.2- Princípio de diferentes técnicas de polimerização radicalar controlada. (1) transferência degenerativa; (2) ativação com metal – ATRP; (3) RAFT.  $P_n\cdot$  e  $P_m\cdot$  – cadeia polimérica ativa; M – monômero; P-X – cadeia dormente, haleto orgânico em (1) e (2);  $P_n\text{-X}$  e  $P_m\text{-X}$  – cadeia dormente, tioéster em (3).<sup>17</sup>

Dentre as diferentes técnicas, podemos citar a NMP (nitroxide-mediated polymerization), onde a espécie dormente é uma alcoxiamina, RAFT (reversible addition-fragmentation chain transfer – Figura 1.2 – (3)), onde a espécie dormente é um tioéster, e as chamadas SFRP (stable free-radical polymerization) onde a espécie ativa é um radical estável. No caso da ATRP (Figura 1.2 – (2)), a espécie dormente é um haleto orgânico, assim como na DT (degenerative transfer – Figura 1.2 – (1)). Nas CRP's, a formação do radical pode se dar de diversas formas: por

processo térmico (NMP, SFRP), por uma reação catalisada (ATRP) ou por troca degenerativa com uma espécie dormente (DT e RAFT).

No caso da ATRP, a chamada espécie dormente, como já mencionado antes, é um composto halogenado (Figura 1.3). Os mais comuns, e mais eficientes, são os bromados e clorados. O radical livre será originado com a cisão homolítica da ligação carbono-halogênio. Este radical não pode ser muito estável, pois isso aumentará sua concentração no meio reacional, fazendo a polimerização perder o controle vivo; mas também deve ter uma relativa espontaneidade de formação, para que a polimerização possa ocorrer. Sendo assim, em termos de estrutura, nem todos os compostos organo-halogenados podem ser iniciadores para ATRP. Esta também é a razão pela qual compostos fluorados ou iodados são péssimos iniciadores para a ATRP. Nos fluorados, a ligação carbono-flúor é tão forte que impossibilita a cisão, em condições normais de reação. Já no segundo caso, a ligação carbono-iodo, por demais lábil, faz a polimerização perder seu caráter vivo, devido a grande quantidade de radicais livres formados.

A cisão homolítica da ligação carbono-halogênio é o que se chama etapa de ativação. Na ATRP, essa ativação é promovida por um sal de metal de transição. Este sal está coordenado com um ligante, que em geral é uma amina polifuncional. Esta coordenação é necessária para tornar o sal de metal de transição solúvel no meio orgânico. O metal, com estado de oxidação  $M^n$ , se coordena então ao halogênio, provocando a cisão. Com isso, o composto orgânico passa a ter um radical livre, tornando-se uma espécie ativa. O metal, por outro lado, sofre oxidação em uma unidade. Assim, o radical livre inicia a propagação, provocando o crescimento da cadeia.

Entretanto, este crescimento é interrompido, assim que a espécie ativa encontra um átomo de metal  $M^{n+1}$ . O sal oxidado é denominado espécie desativadora, pois interrompe o crescimento da cadeia, transformando-a outra vez numa espécie dormente. Neste caso, o metal sofre uma redução, voltando ao estado de oxidação  $M^n$  (ou espécie ativadora).



enquanto que no ano 1996 foram 47, em 1997 foram 111, e chegaram a 669 em 2004. Mais de 7000 artigos já foram publicados no total, nas áreas de CRP's, desde 1995. Em agosto de 2005, ocorreu o quarto simpósio da ACS (American Chemical Society) em CRP's, em Washington<sup>22</sup>. Trata-se de um dos mais promissores campos da ciência de polímeros das últimas décadas, em termos de possibilidades para obtenção de novos materiais.

Apesar do enorme volume de publicações, existe pouca literatura sobre polimerização radicalar controlada de monômero derivados de fontes renováveis. O primeiro trabalho encontrado na literatura tratando de polimerização radicalar controlada de um (met)acrilato derivado de algum óleo natural data do ano de 2005, e pertence ao grupo de Suresh<sup>24</sup>. Neste trabalho foi realizada a polimerização ATRP do acrilato de cardanila, tanto na forma de homopolímero, quanto na forma de copolímero com metacrilato de metila.

O objetivo deste trabalho foi a obtenção de materiais poliméricos a partir dos monômeros da Figura 1.1, pelo método ATRP, visando alcançar controle na polimerização, o qual não é obtido na polimerização radicalar convencional. Para avaliar o controle da polimerização foi realizado um estudo cinético das polimerizações.

Assim, aqui será relatado um estudo das condições de polimerização ATRP dos monômeros acrilato de cinamila, metacrilato de cinamila e metacrilato de 2-oleiloxietila, assim como a síntese dos monômeros e a caracterização dos polímeros obtidos.

## **2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Monômeros acrilato de cinamila, metacrilato de cinamila e metacrilato de 2-oleiloxietila.**

As primeiras publicações sobre a síntese de (met)acrilatos derivados de fontes naturais datam dos anos 40, com os trabalhos de Rehberg e Fisher<sup>9,10,24</sup>, onde foi realizada a síntese de diversos ésteres acrílicos pela alcoólise de acrilato de metila com álcoois vinílicos, muitos deles derivados de fontes naturais, dentre eles os álcoois citronelílico, geranílico, rodinílico, cinamílico e furfurílico. Foram realizadas polimerizações radicalares em massa de todos estes monômeros, utilizando peróxido de benzoíla como iniciador. Os produtos foram todos materiais translúcidos, duros, e insolúveis. Entretanto, dentre os diversos monômeros estudados, os ésteres derivados dos álcoois citronelílico, geranílico, rodinílico e cinamílico originaram polímeros elastoméricos e com baixa resistência mecânica. Em 1949, outro trabalho<sup>11</sup> mostrou a aplicabilidade deste tipo de polímero como elastômero, através da vulcanização com enxofre, fornecendo materiais com boas propriedades de deformação e resistência.

O primeiro trabalho sobre o metacrilato de 2-oleiloxietila é uma patente<sup>12</sup> de 1966 que mostra sua utilização na produção de resinas curáveis ao ar, devido as suas propriedades secantes e a aceleração desta propriedade na presença de secantes metálicos como naftenatos de manganês, cobalto e chumbo. Em, 1967, os trabalhos de Dill<sup>13</sup> mostraram sua aplicação com plastificante na extrusão de PVC.

Em 1970 foi publicada uma patente de Katz<sup>14</sup> mostrando pela primeira vez a aplicação do grupo cinamila em materiais fotossensíveis, na fabricação de circuitos eletrônicos. Neste trabalho, mostrou-se que a copolimerização de anidrido malêico esterificado com cinamol, com outros monômeros, fornece materiais que se tornavam insolúveis com a aplicação de UV.

Em 1971, uma patente de Kimura<sup>15</sup> apresentou a utilização de poli(acrilato de cinamila), obtido por polimerização catiônica, como revestimento de

superfícies. No mesmo ano, outra patente mostrou a utilização de um copolímero de isobutileno, acrilato de etila e acrilato de cinamila como elastômero, o qual foi vulcanizado nas condições utilizadas para borrachas convencionais, obtendo-se bons resultados em suas propriedades.

Também nesse ano, o grupo de Ichihashi<sup>16</sup> publicou o primeiro trabalho descrevendo a síntese e a polimerização do metacrilato de cinamila. A síntese do monômero era realizada por uma substituição simples, reagindo-se cloreto de metacrilato com cinamol. Foram realizadas polimerizações radiculares e aniônicas, a última sendo uma copolimerização para definir as razões de reatividade do novo monômero em relação ao metacrilato de metila, em tolueno. Em 1972, o mesmo grupo publicou uma patente<sup>25</sup> sobre a fotocurabilidade do metacrilato de cinamila. O monômero foi polimerizado com peróxido de benzoíla, dissolvido em benzeno e espalhado sobre uma superfície de zinco. Foi seco e exposto durante oitenta minutos a uma lâmpada de mercúrio de 20 W, a 10 cm da placa. O resultado foi um filme altamente resistente e insolúvel. O copolímero de metacrilato de metila com metacrilato de cinamila forneceu os mesmos resultados<sup>26</sup>.

No período de 1984 a 1998, várias patentes apresentaram o metacrilato de cinamila como um dos componentes de resinas para confecção de placas de impressão litográfica<sup>27-30</sup>, obtidas por cura fotoquímica e produção de filtros de cor em fotografia<sup>31</sup>.

O acrilato de cinamila é mencionado novamente na literatura em uma patente publicada por Urabe<sup>32</sup> em 1989 sobre sua aplicação em platôs litográficos fotossensíveis. Em 1994, numa patente de Ito<sup>33</sup>, foi apresentado um tipo de copolímero (acrilato de 2-etilhexila-co-isocianato de metacrilato), o qual reagindo com cinamol, passou a apresentar fotossensibilidade, e, sendo curável por UV, fornecia revestimentos insolúveis, resistentes a acetona, devido a reticulação promovida pelos grupos cinamila. Em 1998, uma patente de Suzuki<sup>34</sup> mostrou a aplicação do acrilato de cinamila como comonômero na obtenção de materiais resistentes a radiação.

Em 1999 um trabalho de Suzuki<sup>35,36</sup> tratou da aplicação deste monômero como um dos possíveis componentes em resinas fotossensíveis para espaçadores LCD (liquid crystal displays) que não contém sílica. Também foi mostrada sua aplicação como resina fotodimerizante para orientação de cristais líquidos.

Em 2001, foi descrito um trabalho de Musa<sup>37</sup> sobre a aplicação do acrilato de cinamila como adesivo, devido a sua possibilidade de reticulação sob ação de radiação, com aplicação em semicondutores e microeletrônica, apresentando a vantagem de possuir menor volatilidade e maior facilidade de preparação, comparado com materiais similares. No mesmo período, foi publicada uma patente<sup>38</sup> sobre a aplicação do metacrilato de 2-oleiloxietila em resinas dentárias, como um substituinte para o metacrilato de metila e sua caracterização<sup>39</sup>.

Em 2003, foi publicado um trabalho de Adair<sup>40</sup> mostrando uma nova forma de obtenção de ésteres acrílicos, dentre eles o acrilato de cinamila, através de uma adição nucleofílica em anidrido malêico, com posterior eliminação de CO<sub>2</sub>.

## **2.2. Polimerização ATRP: uma visão cinética**

Para se fazer o estudo cinético da polimerização ATRP, alguns critérios devem ser estabelecidos. Em primeiro lugar, temos que considerar a pequena quantidade de reações de terminação, a qual é atribuída ao chamado Efeito do Radical Persistente (PRE). Este efeito foi postulado pela primeira vez nos trabalhos de Perkins<sup>41</sup>. Entretanto, foi Fischer<sup>42</sup> que adaptou esta teoria para as polimerizações radicalares controladas. As polimerizações radicalares controladas podem ter três tipos básicos de reação ocorrendo, apresentadas na figura 2.1: ativação (1), terminação (2) e propagação (3).

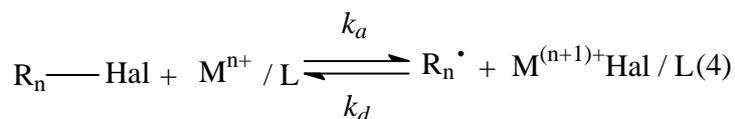
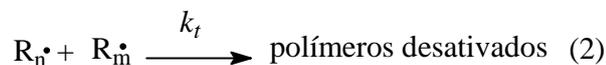
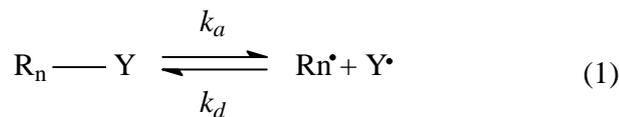


Figura 2.1. Reações que ocorrem nas polimerizações radiculares controladas. (1) Reação genérica de ativação; (2) Reação de terminação; (3) Reação de propagação; (4) Reação de ativação para o caso da ATRP.  $R_n^\bullet$  e  $R_m^\bullet$  são cadeias poliméricas ativas (radicais transientes), Y é um grupo genérico o qual sofre cisão homolítica, Hal é um átomo de halogênio, L é o ligante, M é o monômero;  $M^{n+}$  é um metal com estado de oxidação n;  $M^{(n+1)+} \text{Hal} / L$  é um complexo de metal com estado de oxidação n+1, e é um radical transiente;  $Y^\bullet$  é a espécie genérica que se dissocia com a ativação da cadeia, e também é um radical transiente;  $k_a$ ,  $k_d$ ,  $k_t$  e  $k_p$  são as constantes de velocidade de ativação, desativação, terminação, e propagação, respectivamente<sup>42</sup>.

Segundo Fischer, embora as reações de terminação venham a ocorrer em pequena proporção nas polimerizações controladas, elas não podem ser negligenciadas, e são uma parte muito importante do mecanismo da reação.

No caso da polimerização ATRP, a etapa (1) ocorre de forma um pouco diferente, sendo melhor representada pela reação (4) na figura 2.1.

Em reações como (1) e (4), radicais transientes e radicais persistentes são formados ao mesmo tempo, em igual quantidade e com a mesma velocidade. São chamados radicais transientes as espécies com o radical centrado no átomo de carbono (cadeias em crescimento), os quais podem se recombinar com o átomo de halogênio, formando a espécie dormente, ou mesmo combinar-se e terminar a polimerização. Radical persistente, é a outra parte da molécula, que sofreu a cisão homolítica; no caso da ATRP, os radicais persistentes são halogênios e se apresentam na forma de complexos de metal de transição. Os radicais persistentes não podem se combinar entre si, mas podem combinar com

os radicais transientes, gerando as espécies dormentes, no processo inverso à cisão. De outro modo, os radicais transientes não só reagem com as espécies persistentes, mas também sofrem autoterminação irreversível (reação (2)). Portanto, por uma questão estequiométrica, qualquer ocorrência de extinção dos radicais transientes conduz a um excesso de espécies persistentes (Figura 2.2). Com o decorrer do tempo, esse excesso aumenta continuamente. Como conseqüência, a reação dos outros radicais transientes com seus parceiros persistentes, ou seja, o inverso das reações (1) e (4), torna-se cada vez mais favorecida, comparada com a reação entre radicais transientes (2), ou seja, a reação cruzada transiente-persistente passa a ser dominante. Assim, ocorre uma diminuição drástica das terminações, embora elas nunca cessem totalmente. Esse é o chamado Efeito dos Radicais Persistentes<sup>42</sup>.

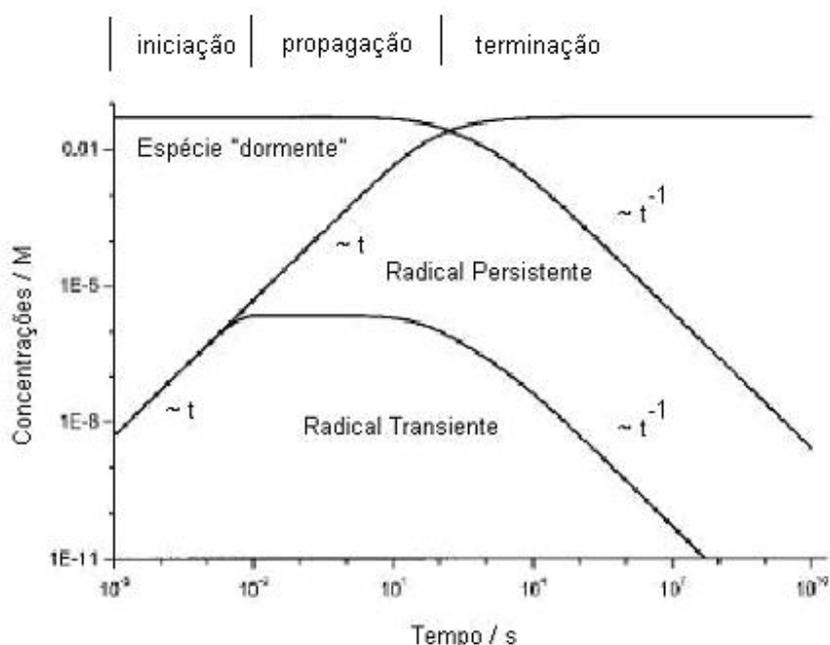


Figura 2.2. Variação da concentração de espécies dormentes e espécies radiculares com o tempo, em escala logarítmica, nos processos radiculares vivos<sup>42</sup>.

A velocidade de polimerização,  $R_p$ , é de primeira ordem com relação à concentração de monômero,  $[M]$ , e com relação a concentração de espécies ativas,  $[P^*]$ , como mostra a equação 2.1.

$$R_p = [M] [P^*] \quad \text{Equação 2.1}$$

$$K_{eq} = [I]_o [Cu^I] / [P^*] [Cu^{II}] \quad \text{Equação 2.2}$$

Assumindo-se, portanto, que a contribuição das reações de terminação é insignificante, e usando uma aproximação de estabelecimento rápido do equilíbrio (segundo a equação 2.2), a qual é necessária para polidispersões estreitas, a lei de velocidade para ATRP catalisada por cobre pode ser representada pela Equação 2.3, onde  $R_p$ , é a velocidade de polimerização,  $k_p$ , é a constante de velocidade de polimerização,  $[M]$ , é a concentração de monômero,  $[P^*]$ , é a concentração de espécies ativas,  $[I]_o$ , é a concentração inicial de iniciador,  $K_{eq}$ , é a constante de equilíbrio da reação, e X, é o átomo de halogênio.

$$R_p = k_p [M][P^*] = k_p K_{eq} [M][I]_o \times [Cu^I]/[X-Cu^{II}] \quad \text{Equação 2.3}$$

A figura 2.3 mostra a típica variação linear de  $\ln([M]_o/[M]_t)$  com o tempo. Esse comportamento indica que há uma concentração constante das espécies ativas na polimerização, e uma cinética de primeira ordem em relação ao monômero. Já que a terminação ocorre continuamente, a concentração de Cu(II) aumenta e deveria haver um desvio da linearidade. Apesar disso, um gráfico linear é freqüentemente observado. Isso pode ser devido a um excesso de espécies Cu(II) presentes inicialmente, a um coeficiente de velocidade de terminação dependente do tamanho de cadeia, e a heterogeneidade da reação devido a limitada solubilidade dos complexos de cobre. Também é possível que a auto-iniciação possa continuamente produzir radicais e compensar a terminação. Semelhantemente, a dependência cinética em relação ao iniciador e ao Cu(I) pode também ser afetada pelo Efeito dos Radicais Persistentes<sup>17</sup>.

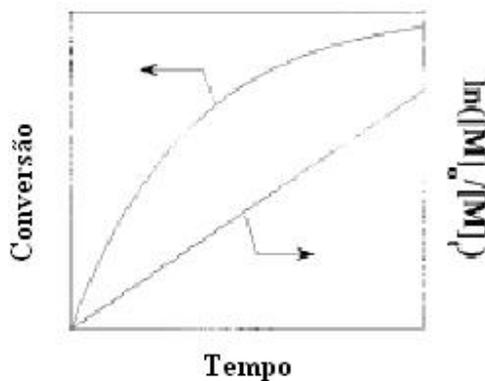


Figura 2.3. Variação da conversão com o tempo, e de  $\ln([M]_0/[M]_t)$  com o tempo<sup>17</sup>.

Resultados do estudo cinético da polimerização ATRP de estireno, acrilato de metila e metacrilato de metila sob condições homogêneas indicam que a velocidade de polimerização é de primeira ordem com respeito às concentrações de monômero, de iniciador, e do complexo de Cu(I). Estas observações estão todas de acordo com a lei de velocidade (equação 2.3). A razão ideal de ligante para cobre na polimerização de estireno ou acrilato de metila é de 2:1. Abaixo dessa razão, a velocidade de polimerização é mais lenta, e acima permanece constante. Deve-se considerar que esta razão ótima pode variar com respeito a mudanças de monômero, contra-íon, ligante, temperatura e outros fatores<sup>17</sup>.

Definir a lei cinética para a espécie desativadora X-Cu(II) é mais complexo devido a geração espontânea de Cu(II) via Efeito de Radical Persistente<sup>42</sup>. Na etapa de transferência do átomo de halogênio, o radical orgânico reativo é gerado junto com a espécie estável de Cu(II) que pode ser classificada como um metalorradical persistente. Se a concentração inicial de desativador Cu(II) na polimerização não é suficientemente grande para promover uma rápida velocidade de desativação ( $k_{\text{deact}}[\text{Cu(II)}]$ ), então o acoplamento dos radicais orgânicos vai ocorrer, levando a um aumento na concentração de Cu(II). Este processo tem sido observado experimentalmente com o uso de técnicas como RMN <sup>1</sup>H, UV-vis, EPR e CG-MS<sup>43</sup>. A cada evento de terminação de radicais, 2 equivalentes de Cu(II) se formam, irreversivelmente. A terminação radical ocorre rapidamente até que uma quantidade suficiente de desativador Cu(II) é formada e a concentração de radicais se torna baixa o bastante. Nessas condições, a velocidade na qual os

radicais combinam ( $k_t [R]^2$ ) se torna muito mais baixa que velocidade com a qual os radicais reagem com o complexo de cobre (II) ( $k_{deact}[R][Cu(II)]$ ) num processo de desativação e a polimerização controlada/viva passa a operar. Tipicamente, uma pequena fração, em torno de 5% de todas as cadeias em crescimento vão terminar nos primeiros estágios da polimerização, mas a maioria das cadeias, mais de 90%, continuarão a crescer plenamente. Pela adição de uma pequena quantidade de desativador, em torno de 10% em mol, no início da reação, a proporção de cadeias que sofrem terminação reduz-se consideravelmente<sup>44</sup>. Entretanto, o efeito do Cu(II) na polimerização pode ser dificultado pela sua baixa solubilidade, por uma lenta redução através de reações secundárias com o monômero, levando a 1,2-dihaloalutuos, ou por sistema auto-iniciados como no caso de monômeros como o estireno<sup>17</sup>.

Sendo a ATRP uma polimerização com características vivas, considerando-se que sua polidispersão normalmente fica entre 1.0 e 1.5, é possível pré-determinar uma massa molecular média desejada, pela quantidade de iniciador, como é mostrado na equação 2.4.

$$DP_n = [M]_0 / [Iniciador]_0 \times \text{conversão} \quad \text{Equação 2.4}$$

O valor  $DP_n$  é o chamado grau de polimerização, que indica o número de unidades monoméricas adicionadas na cadeia do polímero. Já a polidispersão varia com a conversão conforme a equação 2.5. Se  $k_p$  e as concentrações de iniciador e desativador são conhecidas, sendo  $p$  a conversão da reação, a constante de velocidade de desativação pode ser calculada pela evolução das polidispersões com a conversão<sup>17</sup>

$$M_w/M_n = 1 + ([I]_0 k_p / k_{deact} [Cu^{II}]) (2/p - 1) \quad \text{Equação 2.5}$$

### 2.3. Iniciadores

O iniciador é aquele composto o qual dá início ao crescimento da cadeia. Se a polimerização ocorre por um mecanismo vivo, então, a concentração inicial de iniciador deve ser igual a concentração de cadeias em crescimento. O grau de polimerização ( $DP_n$ ) é inversamente proporcional a concentração de iniciador adicionada ao começo da reação, como pode ser visto na equação 2.2.

Com o decorrer da polimerização, observa-se um crescimento linear da massa molecular numérica média, em função da conversão, bem como um decréscimo da polidispersão, em função da conversão.

Na ATRP, os iniciadores são tipicamente haletos de alquila, e a velocidade de polimerização é de primeira ordem em relação a concentração de iniciador. O crescimento controlado das cadeias depende da seletiva e rápida transferência do grupo haleto entre a cadeia em crescimento, e o complexo de metal de transição. Os haletos que proporcionam maior controle na polimerização são brometos e cloretos<sup>17</sup>. Alguns trabalhos com iodeto<sup>45</sup>, na polimerização de acrilatos, mostraram bons resultados, quando o metal utilizado foi cobre. Também para a polimerização do estireno, catalisado por rutênio e rênio, se obtiveram bons resultados<sup>46</sup>. Não há registros de trabalhos bem sucedidos utilizando fluoreto como átomo de transferência. Por outro lado, ânions como tiocianatos e tiocarbamatos, os quais podem se comportar como “pseudo-haletos”, tem mostrado resultados razoáveis na ATRP de acrilatos e estireno<sup>45</sup>.

Espera-se que bons iniciadores proporcionem uma iniciação rápida e quantitativa. Na verdade, qualquer haleto de alquila com um grupo substituinte estabilizante pode ser um bom iniciador. Compostos polialogenados, como tetracloreto de carbono, ou clorofórmio, bem como compostos com ligações do tipo N-X, S-X ou O-X, onde X é um halogênio, podem também ser iniciadores<sup>17</sup>. Uma interessante possibilidade é a utilização de macroiniciadores, ou seja, compostos nos quais os sítios iniciantes estão ligados a uma macromolécula. Estes iniciadores são úteis para obtenção de copolímeros em bloco, grafitizados ou estruturas como polímeros estrela, escova e dendrímeros<sup>22</sup>.

Os  $\alpha$ -haloésteres são os iniciadores que possuem o melhor desempenho com a maior parte dos monômeros, em particular com acrilatos e metacrilatos. Em geral, o EBiB (2-bromoisobutirato de etila) tende a produzir uma iniciação mais rápida da polimerização do que o EBP (2-bromopropionato de etila), e assim também para outros  $\alpha$ -halobutiratos e seus correspondentes  $\alpha$ -halopropionatos, devido a melhor estabilização do radical após a etapa de abstração do átomo de halogênio. Segundo a literatura, a aplicação dos  $\alpha$ -halopropionatos a metacrilatos vai produzir uma iniciação mais lenta. Em contrapartida o EBP, que é um halopropionato, é um ótimo iniciador para acrilatos em sistemas ATRP.

A preparação dos  $\alpha$ -haloésteres com os mais diversos grupos funcionais é também fácil, bastando-se partir de um haleto de ácido adequado, e realizar sua esterificação. Diversos  $\alpha$ -haloésteres são produzidos com grupos epóxido, hidroxila, alila, vinila, com aplicação inclusive na posterior obtenção de macromonômeros.

Matyjaszewski apresentou em seu trabalho<sup>47</sup> a diferença de velocidade de polimerização usando vários iniciadores, assim como a relação entre Mn e conversão durante a polimerização, e as polidispersões dos polímeros. Todas as reações ocorreram em éter bifenílico, a 90°C. Como mostrado na figura 2.4, a polimerização do metacrilato de metila ocorreu por uma cinética de primeira ordem para todos os sistemas de iniciação. Pela figura 2.5 também observou-se o crescimento linear do Mn com a conversão para todos os sistemas, o que indica que não ocorreram reações de transferência, exceto para o sistema 1-PECl/CuCl<sup>47</sup>.

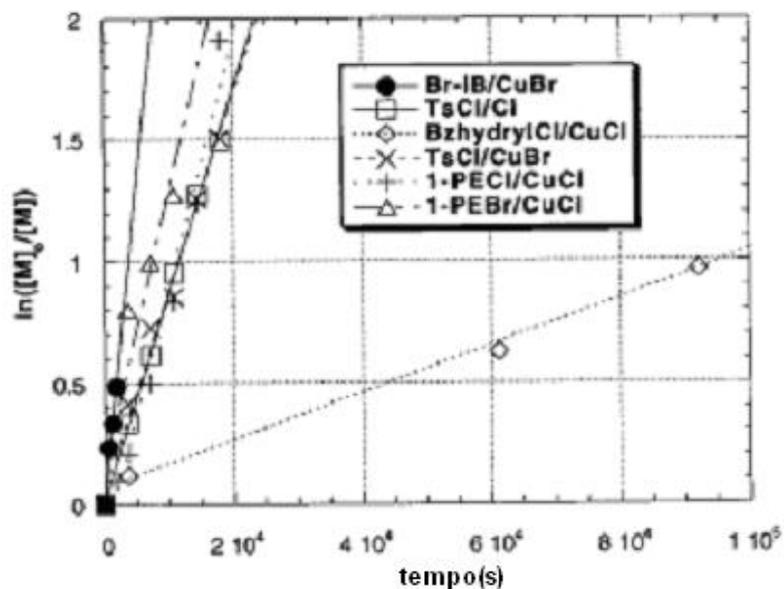


Figura 2.4. Gráfico cinético semilogarítmico para a polimerização em solução de MMA em éter bifenílico, a 90°C, com vários sistemas iniciadores.  $[\text{iniciador}]_0 = 0,023\text{M}$ ,  $[\text{CuX}]_0 = 0,0115\text{M}$ ,  $[\text{dNbpy}] = 0,023\text{M}$ . Br-iB: bromoisobutirato; TsCl: cloreto de toсила; BzhydylCl: cloreto de benzidríla; 1-PECl: cloreto de 1-feniletíla; 1-PEBr: brometo de 1-feniletíla.<sup>47</sup>

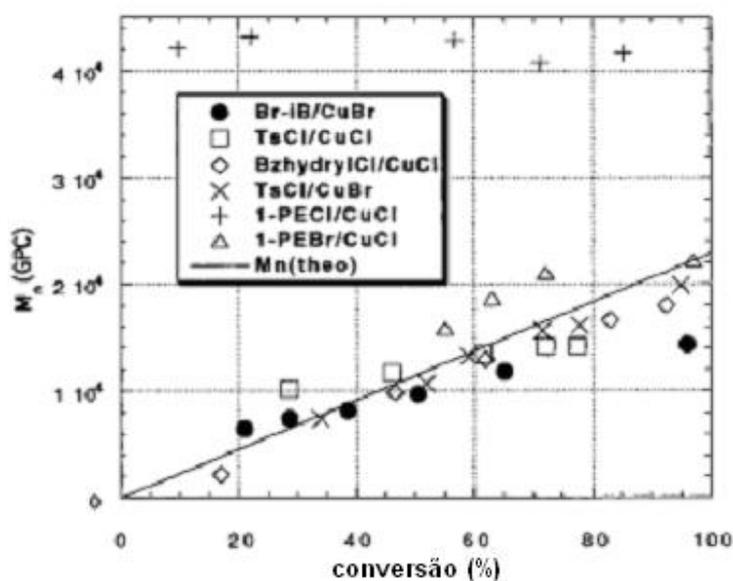


Figura 2.5. Dependência da massa molecular numérica média com a conversão, na polimerização em solução de MMA em éter bifenílico utilizando vários sistemas iniciadores.  $[\text{iniciador}]_0 = 0,023\text{M}$ ,  $[\text{CuX}]_0 = 0,0115\text{M}$ ,  $[\text{dNbpy}] = 0,023\text{M}$ . Br-iB: bromoisobutirato; TsCl: cloreto de toсила; BzhydylCl: cloreto de benzidríla; 1-PECl: cloreto de 1-feniletíla; 1-PEBr: brometo de 1-feniletíla.<sup>47</sup>

Pela figura 2.4, observa-se que o sistema Br-iB/CuBr é aquele com a maior velocidade de polimerização dentre todos os sistemas. O fato de a ligação C-Br ser mais fraca que a ligação C-Cl explica a velocidade de polimerização mais alta, já que mais radicais são formados durante o processo de ativação. As polidispersões iniciais são bastante estreitas, devido à rápida desativação, já que a ligação Cu(II)-Br também é mais fraca que a ligação Cu(II)-Cl. Também foi observado neste tipo de iniciador um pequeno desvio dos valores de  $M_n$  experimental em relação aos valores teóricos, além de um pequeno aumento na polidispersão em altas conversões. Os desvios provavelmente ocorreram devido a algum processo desconhecido de transferência e a uma lenta iniciação. A lenta iniciação no EBiB está relacionada com a tensão estérea do radical terciário, isto é, a tensão estérea das espécies dormentes durante a re-hibridização de  $sp^3$  para  $sp^2$ . O radical 1 (Figura 2.6), gerado na reação entre CuBr e EBiB, adiciona-se ao metacrilato facilmente, formando o radical 2. Entretanto, a reatividade do radical 2 com um metacrilato deve ser menor, devido à tensão estérea promovida pelos substituintes no carbono 4.

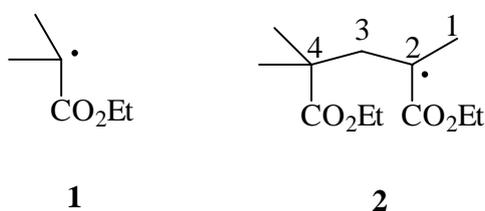


Figura 2.6. Espécies ativas na polimerização com EBiB.

Este fenômeno deve ser responsável pelo desvio do  $M_n$  experimental em relação ao teórico, em baixas conversões<sup>47</sup>.

Há algumas regras para a escolha do iniciador ideal para um certo sistema. Em primeiro lugar, deve-se considerar que haletos terciários são iniciadores melhores que os secundários, os quais são melhores que os primários. Em ordem de estabilização do radical, tem-se grupo ciano > carbonila(cetona) > carboxila(éster) ~ fenila > cloro > metila. Essa ordem também afeta a possibilidade de propagação cruzada, e é importante na síntese de copolímeros em bloco. Além

disso, devem ser levadas em conta algumas peculiaridades de certos iniciadores: haletos de alquila terciários tem menor reatividade na propagação, devido ao efeito estéreo, o que não é observado em estruturas secundárias. Múltipla funcionalidade também pode aumentar a atividade do haleto de alquila, por exemplo, no caso de tetracloreto de carbono, derivados de benzidril, malonatos, propiofenonas, etc. Grupos retiradores de elétrons aumentam a afinidade eletrônica do radical iniciante ocorrendo transferências e reações secundárias. Em alguns casos, grupos doadores como metila, podem reduzir as reações laterais, como quando é feita a comparação entre 2-metilmalonatos e malonatos. Alguns radicais iniciantes podem se adicionar lentamente ao monômero e causar acoplamento ou desproporcionamento, levando a ineficiência do iniciador e a um excesso de espécies Cu(II), diminuindo a velocidade da polimerização. A adição de iniciadores lentos pode melhorar a eficiência, por exemplo, no caso dos haletos de benzidril na polimerização de metacrilato de metila. Alguns iniciadores não têm semelhança estrutural com a cadeia em crescimento, mas podem ser muito eficientes se o acoplamento é menos provável, como no caso de haletos de sulfonila e 2-metilmalonatos. Outro ajuste a ser feito no tipo de iniciador é quanto ao halogênio que sofrerá troca com o metal. A ordem de força de ligação nos iniciadores em geral é  $R-Cl > R-Br > R-I$ . Assim, cloretos de alquila devem ser iniciadores menos eficientes, e iodetos mais eficientes. Entretanto, a afinidade com o metal é importante. O uso de brometos como iniciadores ou sais tem uma vantagem adicional devido a rápida reação de troca, e podem render polímeros com polidispersão mais estreita. Entretanto, algumas reações indesejáveis ocorrem com mais facilidade para os sistemas R-Br/CuBr que para sistemas com halogênios misturados. Já o uso de iodetos de alquila requer precauções especiais devido a sua sensibilidade a luz, a sua baixa afinidade com a maioria dos metais e a possibilidade de clivagem heterolítica da ligação R-I, ao invés da homolítica<sup>47</sup>.

Segundo a descrição apresentada nos trabalhos de Matyjaszewski, a utilização do ligante 4,4'-i(5-nonil)-2,2'-bipiridina (dNbpy) em sistemas onde o iniciador é o cloreto de *p*-toluenossulfonila ou benzidril proporciona melhor

homogeneidade, levando a uma polidispersão mais estreita do que no caso da utilização de biperidina. Quando se comparam sistemas iniciantes EBiB/CuBr e Ph<sub>2</sub>CHCl/CuCl na polimerização de MMA, observa-se que o primeiro tem maior velocidade de polimerização que o segundo (Figura 2.7). Para ambos, as massas molares experimentais são próximas dos valores teóricos; o valor teórico de massa molar para os polímeros é calculado segundo a equação 2.6. Entretanto, para o sistema EBiB/CuBr, em altas conversões, são observados alguns desvios, provavelmente devido a reações de transferência (Figura 2.8).

$$M_n = ([M]_0 - [M]_t)/[I]_0 \quad \text{Equação 2.6}$$

Onde:  $[M]_0$  é a concentração inicial de monômero;  $[M]_t$  é a concentração de monômero no tempo  $t$ ;  $[I]_0$  é a concentração inicial de iniciador.

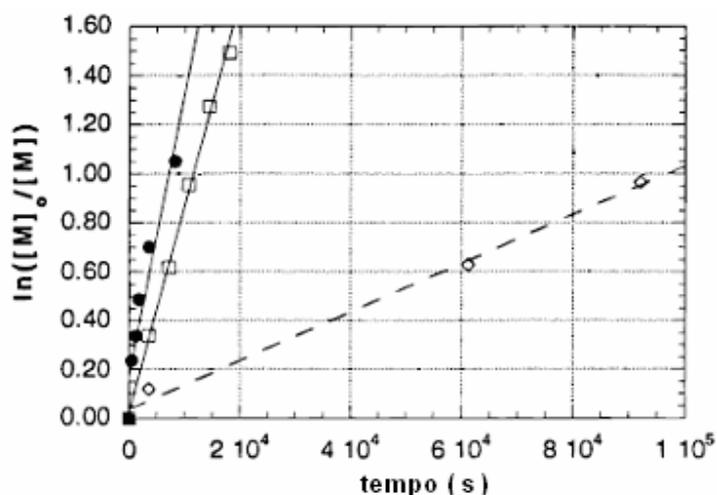


Figura 2.7. Gráfico de  $\ln([M]_0/[M]_t)$  versus tempo para a polimerização de MMA em éter bifênico a 90°C, com  $[R-X]_0 = 0,023M$ ,  $[CuX]_0 = 0,0115M$ , e  $[dNbpy] = 0,023M$ . Sistemas iniciadores : (●) – R-X = 2-bromoisobutirato de etila, CuX = CuBr. (□) – R-X = cloreto de *p*-toluenossulfonila, CuX = CuCl. (○) – R-X = cloreto de benzidrila, CuX = CuCl.<sup>47</sup>

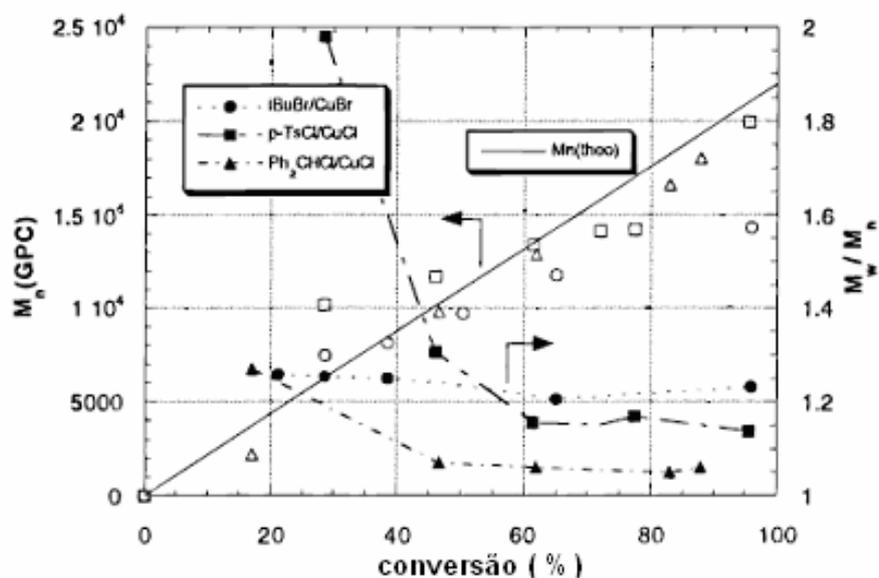


Figura 2.8. Dependência da massa molecular e da polidispersão com a conversão, na polimerização de MMA em éter bifenílico a 90°C. com  $[R-X]_0 = 0,023M$ ,  $[CuX]_0 = 0,0115M$ , e  $[dNbpy] = 0,023M$ . Sistemas iniciadores: (○) – R-X = 2-bromoisobutirato de etila, CuX = CuBr. (□) – R-X = cloreto de *p*-toluenossulfonila, CuX = CuCl. (Δ) – R-X = cloreto de benzidril, CuX = CuCl. Símbolos abertos representam  $M_n$  (GPC) e os cheios representam a polidispersão.<sup>47</sup>

Os sistemas iniciantes RCl/CuCl sempre fornecem polímeros mais monodispersos que os bromados, principalmente no caso do sistema  $Ph_2Cl/CuCl$ , como é observado na Figura 2.8. O sistema EBiB/CuBr fornece polidispersões estreitas, em baixas conversões, mas sofre um leve aumento, em conversões maiores. Essas observações estão de acordo com a força das ligações C – X e Cu(II) – X. Já que a ligação C – Br é mais fraca que a ligação C – Cl, a polimerização com EBiB/CuBr deve ser mais rápida, e em altas conversões, há maior probabilidade de reações de transferência e terminação, diminuindo a massa molecular dos polímeros e levando a maiores polidispersões. No caso do cloreto de benzidril, a eficiência inicial do iniciador é menor devido ao fato de os radicais benzidril, a eficiência inicial do iniciador é menor devido ao fato de os radicais benzidril, a eficiência inicial do iniciador é menor devido ao fato de os radicais benzidril poderem sofrer acoplamento formando tetrafeniletano, causando um desvio inicial dos  $M_n$  experimentais em relação aos teóricos, aumentando assim também a concentração de  $CuCl_2$ , levando a uma polimerização mais lenta. É relatado que a adição lenta, durante uns cinco

minutos, do iniciador, pode corrigir estes desvios. Os resultados nas figuras 2.7 e 2.8 foram obtidos desta forma<sup>48</sup>.

#### **2.4. Sistema catalítico: metal de transição**

A escolha do iniciador e do catalisador adequados também será importante para impedir o surgimento de reações secundárias. Por exemplo, a escolha inadequada do sistema catalítico pode fazer com que a cisão na ligação carbono-halogênio venha a ser heterolítica, como no caso da polimerização ATRP do p-metóxiestireno com cobre, que leva a formação de um carbocátion, ao invés do correspondente radical<sup>49</sup>.

O catalisador tem uma importância fundamental no mecanismo ATRP. Ele determina a dinâmica de troca entre as espécies ativas e as espécies dormentes, bem como o equilíbrio de transferência do átomo de halogênio. Para que possa cumprir este papel, em primeiro lugar, o metal escolhido para ser catalisador deve possuir dois estados de oxidação facilmente alcançáveis, com uma diferença de apenas um elétron entre eles. Segundo, o metal deve ter uma boa afinidade pelo halogênio escolhido. Terceiro, a esfera de coordenação ao redor do metal deve ser expansível na oxidação, para acomodar seletivamente o halogênio. Quarto, o ligante deve complexar com o metal de forma relativamente forte. Uma grande variedade de metais de transição pode ser utilizada no sistema catalítico ATRP, mas cada um deles apresenta suas próprias particularidades, sendo mais adequado a um sistema, ou a outro. Na literatura se encontram trabalhos com molibdênio, cromo, rênio, rutênio, ferro, ródio, níquel, paládio, e cobre<sup>17</sup>. Dentre todos, aquele que tem apresentado maior versatilidade a monômeros e sistemas diferentes, bem como menor custo, é o cobre. O primeiro sistema ATRP com cobre como catalisador foi publicado em 1995, por Wang<sup>50</sup>. O sistema catalítico utilizado era haletos de cobre com três bipyridinas como ligantes. Conseguiu-se ter um controle da conversão com a massa molar para estireno, acrilato de metila e metacrilato de metila. A polidispersão atingida ficou entre 1,2 e 1,5.

No caso de estirenos, os melhores resultados tem sido obtidos com cobre, rutênio, ferro e rênio<sup>47</sup>. Mas a grande maioria dos trabalhos publicados usam cobre como metal catalisador. Para acrilatos e metacrilatos, são descritos na literatura<sup>17</sup> trabalhos com cobre, rutênio e ferro. Também neste caso, o cobre produz melhores resultados, fornecendo poliacrilatos com estreita distribuição de massas em tempo relativamente curto. Isso deve-se à rápida desativação dos radicais acrílicos crescentes, pelo haleto cúprico.

Por este motivo, neste trabalho, escolheu-se trabalhar com o brometo de cobre (I). O cloreto de cobre (I) também é utilizado em ATRP, embora a espécie radical seja menos presente. O iodeto é muito pouco utilizado, pois sua ligação é muito lábil, perdendo-se assim o caráter vivo da polimerização. Também existem trabalhos com o acetato de cobre (I), que demonstram sua facilidade de polimerização, mas baixo controle da reação, obtendo-se massas maiores que as calculadas e polidispersões altas. Muitos outros contra-íons para sais de cobre (I) também já foram estudados, com resultados razoáveis, como tiocianato, triflato,  $PF_6^-$ , e mais recentemente, a mistura de calcogenetos de cobre (I) com halogenetos do mesmo íon<sup>17</sup>.

## **2.5. Sistema catalítico com cobre: ligantes**

Os ligantes utilizados no sistema catalítico da ATRP em geral são compostos nitrogenados ou fosforados, como aminas aromáticas ou alifáticas. A função do ligante é tornar solúvel o sal de metal de transição, que normalmente não é solúvel em meio orgânico. Além disso, esses ligantes afetam o potencial redox do metal, aumentando ou diminuindo a ativação da espécie radical.

Os ligantes nitrogenados são mais aplicados ao cobre e ao ferro; os fosforados, tem sido usados em sistemas de rênio, rutênio, ferro, ródio, níquel, e paládio. Dentre os fosforados, o ligante mais utilizado é a trifenilfosfina. Já entre os nitrogenados, há uma ampla gama de diferentes estruturas, adequadas para cada tipo de sistema ou de monômero. No caso do cobre, os ligantes nitrogenados tem um desempenho particularmente bom. Entretanto, ligantes monodentados, como

tributilamina, não produzem um bom controle na polimerização. Tem sido observado que a atividade do sistema diminui com o número de sítios coordenantes,  $N_4 > N_3 > N_2 > N_1$ , e com o número de átomos de carbono ligados ao nitrogênio,  $C_2 > C_3 > C_4$ . Também diminui com a seguinte ordem de estruturas,  $R_2N^- \sim Pyr > R-N= > Ph-N= > Ph-NR^-$ . Alguns ligantes que apresentam bom desempenho em ATRP com cobre são mostrados na figura 2.9.

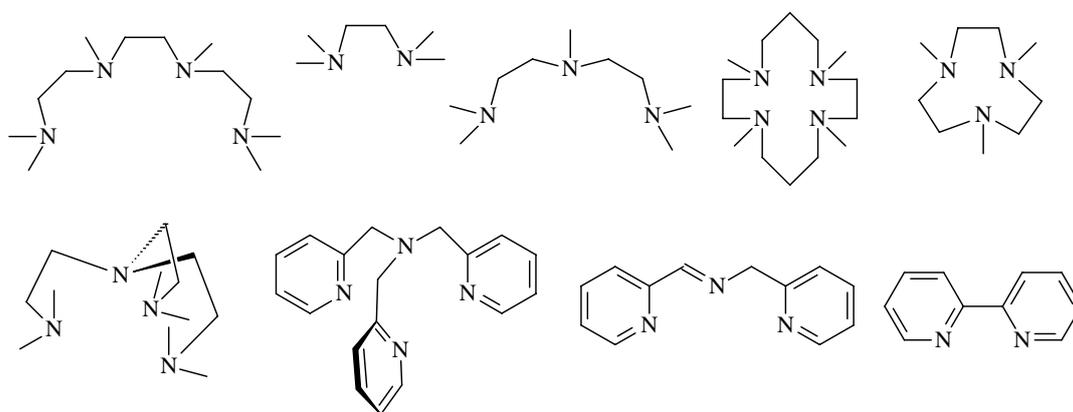


Figura 2.9. Estruturas de diversos ligantes utilizados em ATRP

Foi comprovado também que as aminas alifáticas (assim como as fosfinas) podem gerar reações de terminação, pois podem reagir com haletos orgânicos, eliminando HX. Entretanto, com aminas terciárias complexadas ao CuBr essa reação é tão lenta que não pode ser detectada.

A figura 2.10 ilustra as possíveis disposições do sistema metal/ligante, conforme a variação de sua razão molar:

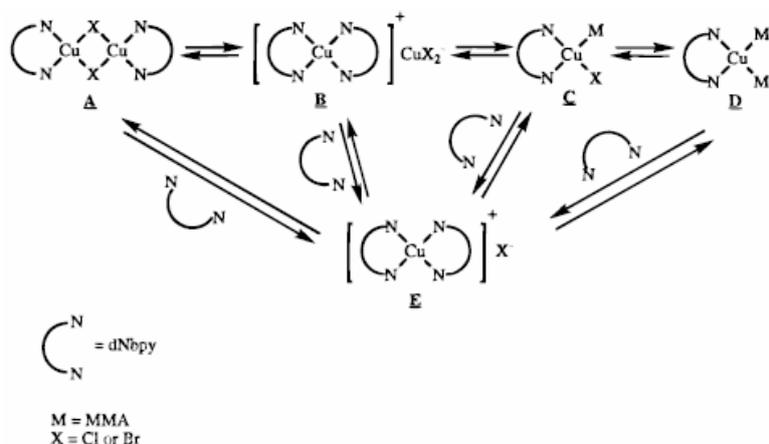


Figura 2.10. Diferentes estruturas do complexo de cobre (I) com ligante bidentado<sup>51</sup>.

Para verificar o tipo de sistema catalítico presente nas polimerizações realizadas com MMA, foi realizado um estudo sobre sua atividade<sup>51</sup>. É relatado na literatura, que quando se utilizam ligantes bidentados, em razões 1 para 1, com haleto de Cu(I), podem se formar duas espécies as quais podem estar em equilíbrio : um dímero de dois metais com pontes de dihaleto e dois ligantes(A), ou um átomo de cobre tetracoordenado com contra-íon dihalocuprato (B)<sup>51</sup>. Já foi comprovado que a espécie  $\text{CuX}_2^-$  não é a espécie catalítica ativa, já que os trabalhos utilizando  $\text{N}(\text{n-Bu})_4^+ \text{CuX}_2^-$  em ATRP não promoveram nenhum controle de polimerização. Também foi sugerido que a estrutura do complexo Cu(I)/bpy depende da polaridade do solvente utilizado<sup>52</sup>. Por exemplo, em um solvente polar como etanol, a estrutura predominante é o monômero (E), enquanto que em solventes menos polares, como acetona, a estrutura predominante é o dímero com ponte de dihaleto(A). Para avaliar se realmente a espécie dimérica (A) é a espécie ativa, realizou-se a polimerização de MMA em condições semelhantes, mas com  $\text{Cu(I)PF}_6/\text{bpy}$  como catalisador. O sal  $\text{CuPF}_6$  não pode fazer pontes, impedindo a formação da espécie (A). Se a espécie ativa é o dímero (A), para uma razão  $[\text{dNbpy}]_0/[\text{CuI}]_0$  igual a 1, apenas a metade do  $\text{CuL}_2$  pode ser gerada; assim, espera-se que a velocidade de polimerização aumente duas vezes quando esta razão é dobrada. Pelos resultados observados, na figura 2.11, constata-se que a velocidade de polimerização para a razão  $[\text{L}]_0/[\text{CuPF}_6(\text{CH}_3\text{CN})_4]_0$  igual a 2/1 é aproximadamente duas vezes maior que para razão 1/1. Assim, conclui-se que

para  $\text{Cu(I)} = \text{CuPF}_6$ , a espécie ativa é  $\text{CuL}_2^+\text{X}^-$ , enquanto que para  $\text{Cu(I)} = \text{CuCl}$ , a espécie ativa é  $\text{LCu}(\mu\text{-X})_2\text{CuL}$ . Entretanto, não se pode controlar a possibilidade de coordenação de uma ou duas moléculas de monômero MMA com o  $\text{Cu(I)}$ , já que apenas um equivalente de dNbpy é suficiente para satisfazer a esfera de coordenação do  $\text{Cu(I)}$ , abrindo a possibilidade de formação das espécies C e D, ou a formação do contra-íon, na espécie B<sup>48</sup>.

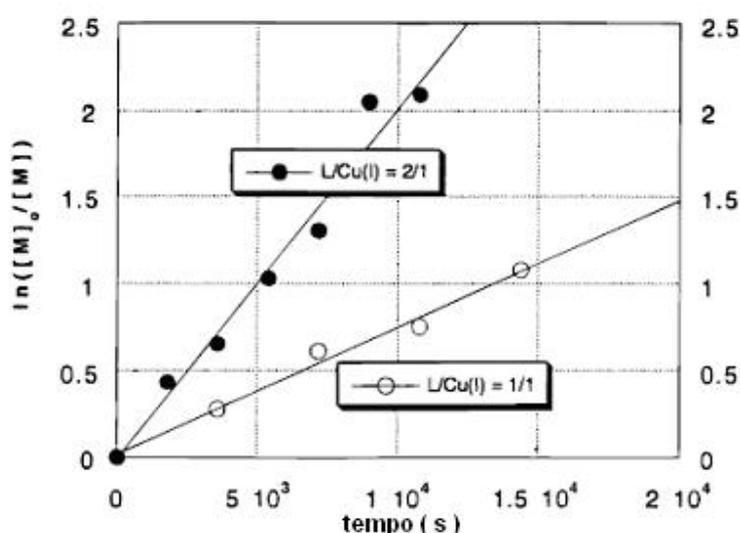


Figura 2.11. Gráfico cinético para a polimerização de MMA em solução utilizando diferentes razões de  $[\text{CuPF}_6(\text{CH}_3\text{CN})_4]/[\text{dNbpy}]$ .  $[\text{MMA}] = 4,67\text{M}$ .  $[\text{p-TsCl}]_0 = 0,023\text{M}$ , e  $[\text{CuPF}_6(\text{CH}_3\text{CN})_4] = 0,0115\text{M}$ <sup>51</sup>.

Quando ligantes biperidina com substituintes alquila são utilizados em sistema ATRP, como 4,4'-di-*n*-heptil-2,2'-biperidina (dHbpy) ou 4,4'-di-5-nonil-2,2'-biperidina (dNbpy), atinge-se uma condição de homogeneidade do meio reacional, que leva a polímeros com polidispersões mais estreitas, e com grande controle da reação até massas da ordem 10<sup>5</sup><sup>53</sup>. Mostrou-se também que a razão ótima de ligante/cobre é igual a 2:1, e que a polimerização apresenta uma cinética de primeira ordem com respeito a concentração de monômero, iniciador e haleto de  $\text{Cu(I)}$ . Entretanto, este tipo de ligante possui a desvantagem de ter sua síntese muito difícil e cara. Outros ligantes são mais usuais e apresentam propriedades semelhantes com menor custo de obtenção, como por exemplo, as aminas

alifáticas multidentadas. Além disso, como não possuem um sistema conjugado com anel aromático, sua coloração no complexo é menos intensa que nos derivados de bipyridina. Também, os complexos de aminas simples com cobre tendem a ter potenciais de redução menores que aqueles com derivados de bipyridina, resultando em velocidades de polimerização maiores. O grupo de Matyjaszewski realizou um estudo com três destes ligantes: tetrametiletilenodiamina (TMEDA), *N,N,N',N',N''*-pentametildietilenotriamina (PMDETA), e 1,1,4,7,10,10-hexametiltri-etilenotetraamina (HMTETA)<sup>54</sup> (Figura 2.12).

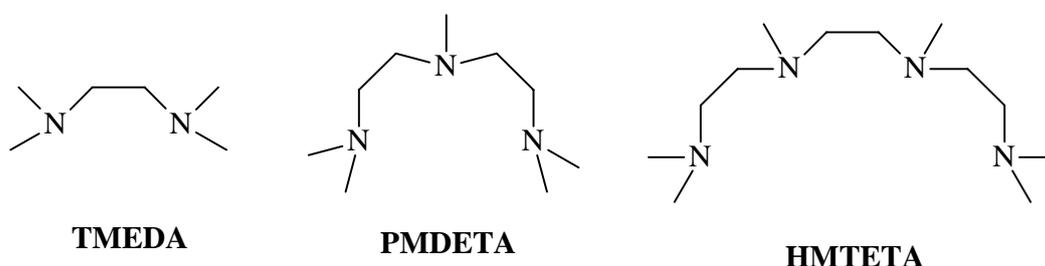


Figura 2.12. Aminas alifáticas tridentadas

As polimerizações foram realizadas com três monômeros, metacrilato de metila, acrilato de metila e estireno. A primeira das aminas utilizadas, TMEDA, quando complexada ao cobre, apresenta uma coloração verde pálida, ao contrário da coloração vermelho escura quando o ligante é um derivado de bipyridina. A figura 2.13 mostra o gráfico de  $\ln([M]_0/[M])$  em função do tempo, onde observa-se o comportamento cinético de primeira ordem com respeito ao monômero, tanto para o acrilato quanto para o metacrilato de metila, e que a concentração de cadeias em crescimento permanece constante. Entretanto, para o estireno, observa-se um desvio, causado pelo aumento da concentração de radicais em altas conversões. Uma explicação seria o fato do decréscimo da concentração de haleto de Cu(II), devido a baixa solubilidade do complexo CuBr<sub>2</sub>-TMEDA. Isto causa um aumento na velocidade de polimerização, já que normalmente, a

polimerização ATRP apresenta uma cinética de primeira ordem negativa em relação a concentração de haleto de Cu(II)<sup>54</sup>.

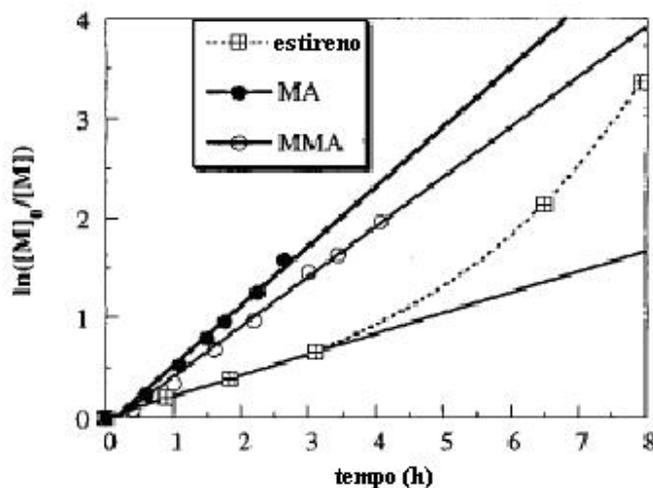


Figura 2.13. Gráfico cinético para a polimerização de estireno, MA e MMA usando TMEDA como ligante. Para o estireno: 100°C; [estireno]<sub>0</sub> = 8,7M(massa); [1-PEBr]<sub>0</sub> = [CuBr]<sub>0</sub> = [TMEDA]<sub>0</sub>/2 = 0,090M. Para MA: 110°C; [MA]<sub>0</sub> = 10,8M(massa); [EBP]<sub>0</sub> = [CuBr]<sub>0</sub> = [TMEDA]<sub>0</sub>/2 = 0,047M. Para o MMA: 90°C; [MMA]<sub>0</sub> = 4,62M (em anisol); [EBiB]<sub>0</sub> = [CuBr]<sub>0</sub> = [TMEDA]<sub>0</sub>/2 = 0,023M<sup>54</sup>.

Comparado com os ligantes bipyridina, o uso de TMEDA como ligante resulta em polimerizações mais lentas. É possível que o efeito estérico dos grupos metila nos nitrogênios torne o complexo Cu(I)-TMEDA menos efetivo para abstrair átomos de halogênio, e formar radicais. O Mn cresce linearmente com a conversão, demonstrando controle da polimerização. Entretanto, as polidispersões são mais largas, comparadas com aquelas dos sistemas bipyridina<sup>54</sup>.

Quando se utiliza PMDETA como ligante, observa-se um grande aumento na velocidade de polimerização de estireno e de acrilato de metila, se comparado com sistema bipyridina. Pelo gráfico da figura 2.14, também se observa que a concentração de cadeias em crescimento permanece constante, para o estireno e para o acrilato de metila. Já no caso do metacrilato de metila, é observada um desvio da linearidade<sup>54</sup>.

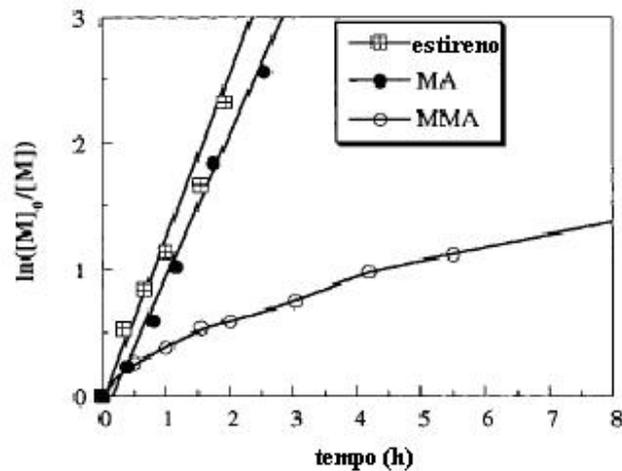


Figura 2.14. Gráfico cinético para a polimerização de estireno, MA e MMA usando PMDETA como ligante. Para o estireno: 100°C;  $[\text{estireno}]_0 = 8,7\text{M}(\text{massa})$ ;  $[1\text{-PEBr}]_0 = [\text{CuBr}]_0 = [\text{PMDETA}]_0 = 0,090\text{M}$ . Para MA: 110°C;  $[\text{MA}]_0 = 10,8\text{M}(\text{massa})$ ;  $[\text{EBP}]_0 = [\text{CuBr}]_0 = [\text{PMDETA}]_0 = 0,047\text{M}$ . Para o MMA: 90°C;  $[\text{MMA}]_0 = 4,62\text{M}$  (em anisol);  $[\text{EBiB}]_0 = [\text{CuBr}]_0 = [\text{PMDETA}]_0 = 0,023\text{M}$ <sup>54</sup>.

A alta velocidade de polimerização dos sistemas com PMDETA como ligante é atribuída ao baixo potencial redox do complexo Cu(I)-PMDETA, comparado com o valor dos complexos bipyridina-Cu(I), o que desloca o equilíbrio das espécies dormentes para as espécies ativas, resultando na geração de mais radicais no sistema. Assim como no caso do TMEDA, os complexos com PMDETA possuem uma cor verde pálido. Ao contrário dos sistema bidentados, uma relação cobre (I)/PMDETA 1:1 é suficiente para o bom controle da reação. O  $M_n$  aumenta linearmente com a conversão, e as polidispersões permanecem estreitas ao longo da polimerização. As polidispersões são atribuídas ao fato de o complexo Cu(II)-PMDETA ser estericamente menos impedido, facilitando o processo de desativação. Assim, tem-se um sistema semelhante àqueles com ligantes bipyridina em termos de controle, mas com velocidade de polimerização mais alta<sup>54</sup>.

No caso do ligante HMTETA, semelhantemente a PMDETA, uma razão ligante/Cu(I) de 1:1 é suficiente. A cor dos complexos é levemente esverdeada. Para todos os monômeros, o gráfico de  $\ln([M]_0/[M])$  demonstra que a concentração de espécies ativas é constante, e as reações são de primeira ordem com respeito

a concentração de monômero (Figura 2.15). As polimerizações mostraram bom controle, como se observa pela linearidade do gráfico de  $M_n$  em função da conversão. As polidispersões permaneceram em valores inferiores a 1.2<sup>54</sup>.

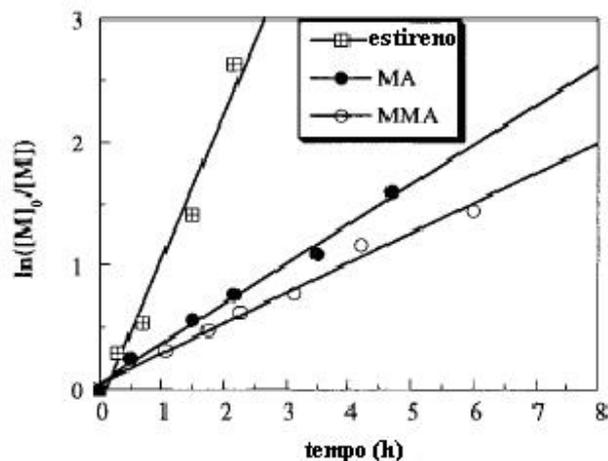


Figura 2.15. Gráfico cinético para a polimerização de estireno, MA e MMA usando HMTETA como ligante. Para o estireno: 100°C; [estireno]<sub>0</sub> = 8,7M(massa); [1-PEBr]<sub>0</sub> = [CuBr]<sub>0</sub> = [HMTETA]<sub>0</sub> = 0,090M. Para MA: 110°C; [MA]<sub>0</sub> = 10,8M(massa); [EBP]<sub>0</sub> = [CuBr]<sub>0</sub> = [HMTETA]<sub>0</sub> = 0,047M. Para o MMA: 90°C; [MMA]<sub>0</sub> = 4,62M (em anisol); [EBiB]<sub>0</sub> = [CuBr]<sub>0</sub> = [HMTETA]<sub>0</sub> = 0,023M<sup>54</sup>.

O grupo de Matyjaszewski realizou um estudo comparativo sobre as polimerizações ATRP para diferentes ligantes tridentados. Há cinco tipos básicos de ligantes nitrogenados, em termos do tipo de estrutura: aminas alquílicas, aminas aromáticas, iminas alquílicas, iminas aromáticas, e piridinas<sup>55</sup>.

A Figura 2.16 apresenta as estruturas dos ligantes usados no estudo. Piridinas e aminas alquílicas são ativantes rápidos, mas desativantes lentos. Assim, a polimerização torna-se mais rápida, mas com polidispersões levemente mais largas. Aminas aromáticas possuem um comportamento contrário: proporcionam uma ativação mais lenta, com desativação mais rápida. Em termos de atividade do ligante, observa-se a seguinte ordem decrescente: aminas alquílicas e piridinas > iminas alquílicas >> iminas aromáticas > aminas aromáticas<sup>55</sup>.

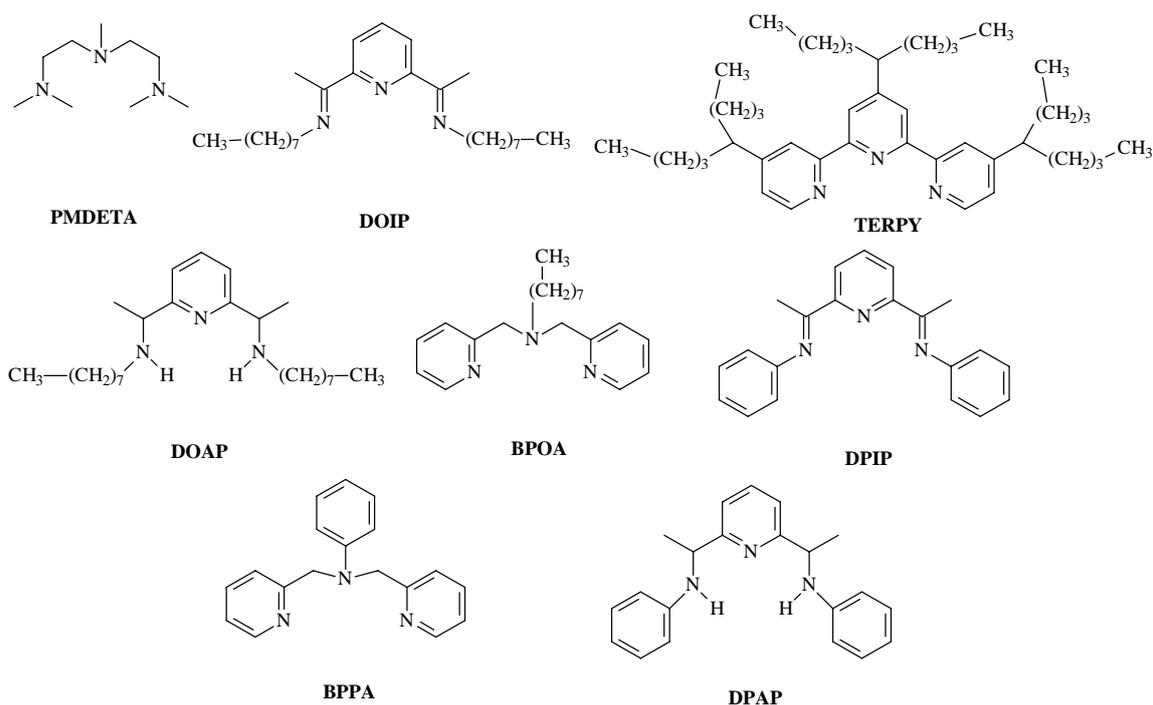


Figura 2.16. Diferentes aminas tridentadas utilizadas como ligantes para o cobre em ATRP<sup>55</sup>.

TERPY e DOAP são ligantes com estrutura mais rígida; assim, forçam o complexo de Cu(I) a ter uma geometria de quadrado, e o complexo de Cu(II) uma geometria de bipirâmide de base trigonal. Já para o caso de ligantes mais flexíveis, como BPOA e PMDETA, o complexo de Cu(I) tende a assumir uma geometria tetraédrica, a qual é mais estável, para este estado de oxidação do cobre, enquanto que o Cu(II) assume uma geometria de pirâmide de base quadrada. O estado de oxidação Cu(I) é mais estável na geometria tetraédrica, a qual é mais acessível quando o PMDETA é o ligante, enquanto que o Cu(II) é mais estável na geometria de bipirâmide de base trigonal, a qual é acessível quando TERPY é o ligante. Com isso, justifica-se o fato de o complexo Cu(II)-PMDETA promover uma desativação mais rápida das cadeias em crescimento, enquanto que o complexo Cu(II)-TERPY promove uma desativação mais lenta. Os nitrogênios tem assim um efeito regulador das taxas de desativação do complexo, baseado no efeito Jahn-Teller<sup>56</sup>.

As aminas aromáticas possuem uma desativação rápida demais, e uma ativação muito lenta, o que as torna ligantes de certa forma ineficientes. Dentre os

ligantes que promovem rápida ativação, tem-se: PMDETA e BPOA, promovendo também rápida desativação, e TERPY e DOAP, que promovem uma desativação mais lenta<sup>55</sup>.

Comparando-se os resultados das polimerizações com PMDETA e DOAP, para o MMA, observa-se que a polidispersão com PMDETA é mais estreita (1,16), e a massa molar experimental (18500) próxima da teórica (15200). DOAP fornece distribuições mais largas (1,56), e as massas molares experimentais (24000) mais distantes das teóricas (13000). PMDETA e BPOA, dentre os ligantes tridentados, são os mais versáteis. Deve-se considerar, que para que uma polimerização ATRP seja bem sucedida, o  $k_{\text{deact}}$  (constante de velocidade de desativação) deve ser grande, enquanto que o  $k_{\text{act}}$  (constante de velocidade de ativação) suficiente para promover a polimerização em tempo hábil<sup>55</sup>. A Tabela 2.1 mostra as constantes de velocidade de ativação para diferentes sistemas iniciadores, e ligantes.

Tabela 2.1. Constantes de velocidade de ativação para diferentes iniciadores e complexos de CuBr em acetonitrila a 35°C<sup>a</sup>.<sup>55</sup>

complexo	EBiB [M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	MBP [M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	PEBr [M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	BzBr [M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
CuBr/PMDETA	1.8	0.15	0.1	0.13
CuBr/TERPY	1.5	0.41	0.42	0.38
CuBr/DOAP	0.7	0.08	0.05	0.023
CuBr/BPOA	0.3	0.014	0.066	0.066
CuBr/DOIP	0.1	0.011	0.014	0.0038
CuBr/BPPA	0.0057	0.0006	0.0014	0.0023
CuBr/DPIP	0.0009	0.0005	0.0004	0.0004
CuBr/DPAP	≈0.00009	≈0.000008	≈0.000002	≈0.000002

<sup>a</sup> [CuBr/L]<sub>0</sub> = 5 × 10<sup>-3</sup> M, [I]<sub>0</sub> = 10<sup>-4</sup> M, [TEMPO]<sub>0</sub> = 5 × 10<sup>-3</sup> M, e [bifenila] = 10<sup>-4</sup> M.

Deve-se considerar que quanto maior o potencial de redução do Cu(II), mais fácil é a redução a Cu(I), e mais difícil é a oxidação para Cu(II). É o caso das aminas aromáticas (figura 2.17), as quais apresentam baixa atividade na

polimerização ATRP. Os catalisadores mais ativos em ATRP devem possuir baixos potenciais de oxidação e de redução. Observa-se na figura que os ligantes mais eficientes são aqueles localizados à direita<sup>55</sup>.

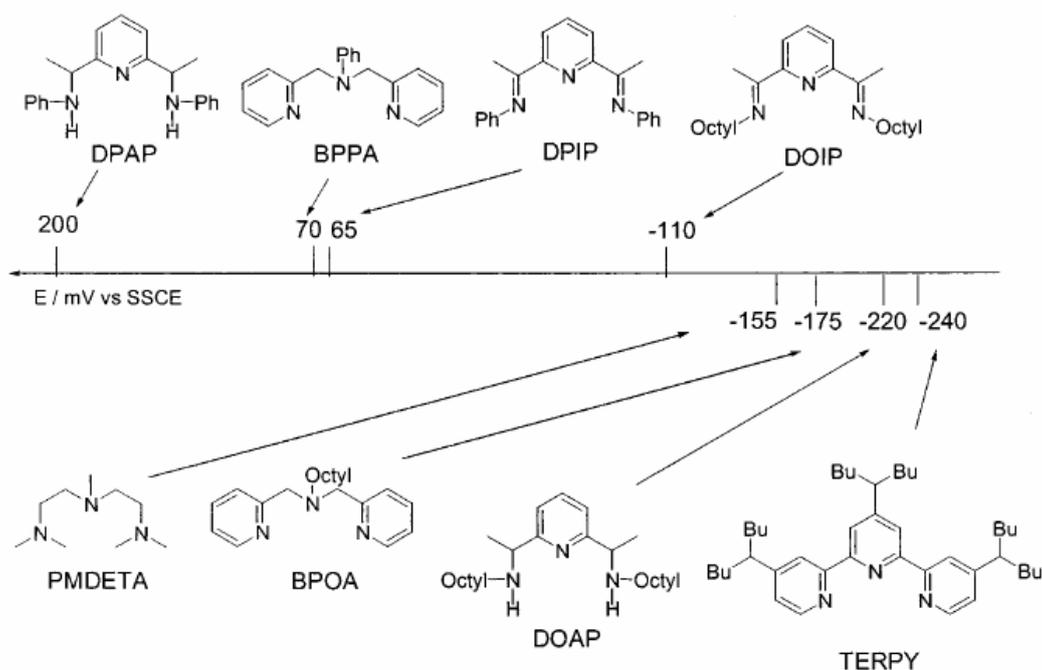


Figura 2.17. Potenciais de redução de diferentes complexos de CuBr<sub>2</sub> em acetonitrila, a 500mV/s, com 0,1M de [NBu<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>]<sup>55</sup>.

## 2.6. Monômeros para ATRP

Uma ampla variedade de monômeros pode ser polimerizada pelo processo ATRP, com muitos bons resultados já descritos<sup>17</sup>. Os monômeros mais utilizados são aqueles que possuem um grupo substituinte que estabiliza o radical, para que possa haver propagação. Isso inclui compostos como estirenos, (met)acrilatos, (met)acrilamidas e acrilonitrila<sup>45</sup>.

Para cada sistema monômero/iniciador, devido a sua estrutura e reatividade, haverá um  $K_{eq} = k_{act}/k_{deact}$  diferente. Quando o valor desta constante for muito menor que 1, a polimerização não ocorre, ou ocorre muito lentamente. Entretanto, uma constante muito grande leva a uma grande porcentagem de

reações de terminação, devido à alta concentração de radicais. Paralelamente, ocorrerá em maior proporção à desativação do maior estado de oxidação do metal, deslocando o equilíbrio no sentido das espécies dormentes, o que fará a polimerização parecer mais lenta. Cada monômero possui uma velocidade intrínseca de propagação de radicais. Assim, para cada monômero, a concentração de radicais propagantes e velocidade de desativação dos radicais devem ser ajustadas, para se manter um controle da polimerização. Sendo a ATRP um processo catalítico, a direção do equilíbrio não depende apenas do monômero ou da espécie dormente, mas também da reatividade e da quantidade de metal de transição adicionada ao sistema.

No caso das copolimerizações, ou seja, quando mais de um tipo diferente de monômero se adiciona a cadeia em crescimento, é necessário que a velocidade de propagação cruzada seja maior que a da propagação por homopolimerização. Ou seja, para copolímeros alternados, é necessário que um dos monômeros tenha uma reatividade maior com a outra espécie radicalar do que com ele mesmo.

Polimerizações em massa de acrilatos têm sido realizados com 2-bromopropionatos de alquila como iniciador, obtendo-se poliácrlatos bem definidos com  $M_n$  superior a 100 000 g/mol e  $M_w/M_n$  menor que 1,1<sup>17</sup>. Dependendo do catalisador, pode-se também, através da temperatura de reação, otimizar-se o tempo de polimerização. Por exemplo, com um sistema 0,05% de CuBr/Me<sub>6</sub>TREN ( Me<sub>6</sub>TREN = tris[2-(dimetilamino)etil]amina ), a temperatura ambiente, conseguiu-se obter poliácrlato de metila com  $M_n=12600$  e  $M_w/M_n = 1,10$ , em 1 hora de reação<sup>57</sup>.

A polimerização ATRP de metacrilato de metila é descrita na literatura com sistemas de rutênio, ródio, níquel, ferro, paládio e cobre<sup>17</sup>. O metacrilato de metila apresenta uma constante de equilíbrio elevada, e intensa ativação da espécie dormente. Em alguns casos, isso acaba impedindo o controle da polimerização, perdendo assim suas características vivas, como no caso da utilização do ligante Me<sub>6</sub>TREN, um tipo de amina polifuncional.

Geralmente, as polimerizações de metacrilato de metila são realizadas em solução, entre 70 e 90°C. O uso de solventes é necessário, pois a  $T_g$  do PMMA é superior a 100°C. Além disso, a diluição diminui a concentração de radicais.

Os melhores iniciadores para metacrilato de metila são cloretos de sulfonila, e 2-halopropionitrilas, pois apresentam elevadas constantes de equilíbrio de transferência de átomo.

Matyjaszewski<sup>58</sup> mostra que a polimerização de MMA conduzida em 50% de éter bifenílico, a 90°C, com o sistema catalítico CuBr/dNbpy com razão 1:2, e cloreto de p-toluenossulfonila como iniciador fornece um comportamento linear de  $M_n$  em função da conversão, chegando a 100% de conversão com massas de 20000 e polidispersão inferior a 1,1, a qual se completa em 6 horas de reação.

Foi feito um estudo<sup>48</sup> sobre a polimerização de metacrilato de metila, em 50% de éter bifenílico, com CuCl, dNbpy e cloreto de p-toluenossulfonila, comprovando a cinética de primeira ordem da reação, em relação a  $[CuCl]_0$  e a  $[iniciador]_0$ . Entretanto, um desvio da primeira ordem negativa em relação a  $[CuCl_2]_0$  foi observado, o qual é justificado pelo Efeito dos Radicais Persistentes, em razão do qual há um aumento inicial da concentração de  $CuCl_2$ . Nas condições dos experimentos, a energia de ativação aparente,  $E_{app}^\ddagger = 15,0$  kcal/mol, e a entalpia do equilíbrio da reação de polimerização foi de  $\Delta H^\circ = 9,7$  kcal/mol. A variação de entropia estimada para uma solução ATRP de MMA é  $\Delta S^\circ = -1,4$  cal/mol.K. A energia livre do equilíbrio para a reação ATRP de MMA foi  $\Delta G^\circ = 10,2$  Kcal/mol, aproximadamente 3 kcal/mol menor que a do estireno<sup>48</sup>.

Um trabalho semelhante foi realizado com o acrilato de metila<sup>59</sup>. Utilizou-se como catalisador o sistema Cu(I)/dNbpy, o qual é bastante solúvel no meio. Foram realizados experimentos com MBP como iniciador, a 90°C, em massa, variando-se a concentração de iniciador. Observou-se que um aumento na concentração de iniciador aumenta a constante de velocidade aparente da reação de polimerização.

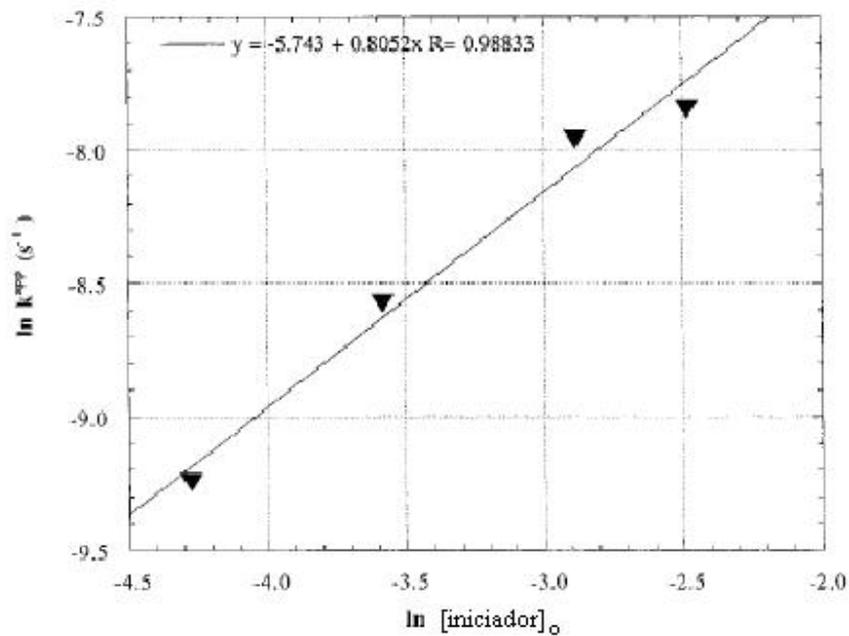


Figura 2.18. Dependência da constante de velocidade de propagação aparente ( $k_{app}$ ) com a concentração de iniciador para a ATRP de MA em massa a 90°C.  $[MA]_0 = 11.2M$ ;  $[CuBr]_0 = [dNbpy]_0/2 = 0,028M$ <sup>59</sup>.

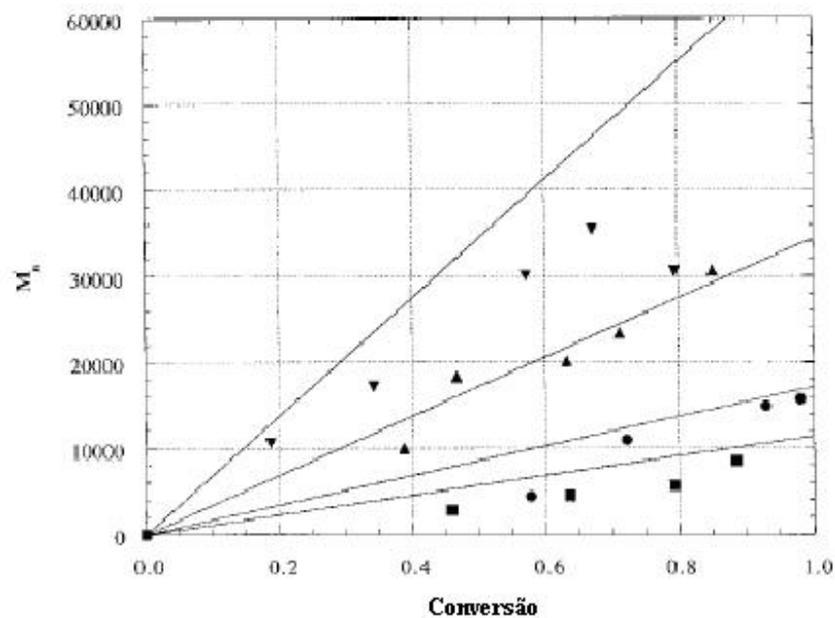


Figura 2.19. Gráfico de  $M_n$  versus conversão para diferentes razões monômero:iniciador para a ATRP de MA a 90°C.  $[MA]_0 = 11,2 M$ ;  $[CuBr]_0 = [dNbpy]_0/2 = 0,028M$ ;  $[MBP]_0 = 0,083$ (■),  $0,056$ (●),  $0,028$ (▲), e  $0,014 M$ (▼)<sup>59</sup>.

Através do gráfico de  $\ln k_{app}$  versus  $\ln [\text{iniciador}]_0$ , na Figura 2.18, pode-se elucidar a dependência da velocidade de polimerização em função da concentração de iniciador. Observou-se assim, uma ordem 0.8 em relação ao iniciador. Esse valor difere levemente do da polimerização de MMA, a qual é de primeira ordem com relação a concentração de iniciador<sup>59</sup>.

Segundo o trabalho, a determinação de  $M_n$  através de SEC (curva de calibração universal com padrões de poliestireno) geralmente produz pontos que estão de acordo com as linhas geradas pelo grau de polimerização teórico, o qual é calculado a partir da razão inicial de  $[\text{monômero}]/[\text{iniciador}]$ , em gráficos de  $M_n$  em função da conversão. Entretanto observa-se na figura 2.19 que há um desvio dos valores experimentais de  $M_n$ . Isso pode ser causado pela transferência de algumas cadeias, devido a presença de impurezas desconhecidas, ou pelo fato de o volume hidrodinâmico das cadeias de acrilato de metila ser levemente diferente daquele observado pelas cadeias de poliestireno linear. Já a polidispersão final dos polímeros está de acordo com aquela que é esperada para sistemas vivos, com valores inferiores a 1,25 para todos os casos.

A velocidade máxima de polimerização é atingida com a razão ligante/Cu(I) de 2:1. Este dado está de acordo com a observação de raio-x de estruturas cristalinas que mostra que o Cu(I) prefere uma geometria tetraédrica, a qual pode ser atingida com dois ligantes bidentados<sup>60</sup>. Deve-se, entretanto, considerar que muitas vezes, as estruturas no estado sólido podem diferir daquelas em solução<sup>59</sup>.

Ao contrário do MMA, este trabalho relata que a polimerização do MA apresenta uma dependência linear de primeira ordem inversa com a concentração de Cu(II). Utilizando-se a constante de equilíbrio observada,  $K_{eq} = 1,2 \times 10^9$ , calculou-se a energia livre de equilíbrio a 90°C,  $\Delta G_{eq}^0 = 14,4$  kcal/mol. A entalpia de polimerização aparente foi de  $\Delta H_{app}^\ddagger = 27,2$  kcal/mol, a qual resulta numa entalpia de equilíbrio de  $\Delta H_{eq}^0 = 23$  kcal/mol, para a ATRP de MA mediada por bromo. São valores maiores que aqueles calculados para o MMA. Também observou-se que, para sistemas utilizando dNbpy como ligante e CuBr como catalisador (o qual pode fazer pontes entre dois núcleos de Cu(I), formando um

dímero) e  $\text{CuPF}_6$  (não forma dímeros), a velocidade de polimerização do segundo sistema, é em geral 40 vezes maior, na polimerização ATRP homogênea de MA<sup>59</sup>.

Tem-se obtido PMMA com massas molares desde 1000 até 180000 g/mol. Iniciadores como clorometanos,  $\alpha$ -cloroésteres,  $\alpha$ -clorocetonas, e  $\alpha$ -bromoésteres, em sistemas de rutênio, têm sido também aplicados para a obtenção de PMMA.  $\text{CCl}_3\text{COCH}_3$ ,  $\text{CHCl}_2\text{COPh}$ , e dimetil 2-bromo-2,4,4-trimetilglutaratos também estão entre os melhores iniciadores, com os quais se obtiveram polidispersões entre 1,1 e 1,2. Em testes desenvolvidos com sistemas de cobre, entretanto, observa-se que os iniciadores são ativados em excesso, o que leva a uma grande incidência de reações laterais, como a terminação.

### **2.6.1. Acrilatos e metacrilatos com grupos funcionais**

A ATRP é um método que se sobressai entre os métodos de polimerização viva devido a sua tolerância maior a vários fatores, se comparada, por exemplo, com as polimerizações aniônicas. Exceto a presença de oxigênio, a presença de impurezas e água não é tão prejudicial ao mecanismo, e permite que as cadeias tenham um crescimento razoavelmente controlado, em condições reacionais bastante simples. A faixa de temperatura em que normalmente são realizadas as polimerizações ATRP vai de 0° a 100° C. Dependendo do iniciador, no caso das radicalares convencionais, as temperaturas de reação muitas vezes necessitam ser mais altas. Além disso, neste caso, a iniciação sempre é lenta, enquanto que a propagação é muito rápida, o que leva a subseqüentes reações de terminação e transferência, causando uma distribuição larga de massas molares. No caso das aniônicas, as temperaturas reacionais, pelo contrário, são muito baixas, o que limita o uso de certos monômeros, e também de alguns solventes. Além disso, monômeros com grupos funcionais reativos fatalmente podem acarretar reações laterais que levam à interrupção do crescimento da cadeia<sup>61</sup>.

A funcionalidade sempre foi um grande problema para as polimerizações vivas tradicionais. Entretanto, devido a sua maior tolerância, as radicalares

controladas, dentre elas, a ATRP, são uma ótima alternativa para obtenção de polímeros os quais possuem grupos funcionais, fornecendo materiais com polidispersões estreitas, e possibilitando a obtenção de copolímeros em bloco com funcionalidades até então impossíveis de se obter nesses materiais<sup>22,23,62</sup>.

Em razão dessa vantagem, uma enorme gama de acrilatos e metacrilatos (Figura 2.20) pode ser polimerizada alcançando-se mais facilmente os bons resultados das polimerizações vivas. Acrilatos e metacrilatos de glicidila, 2-hidroxieta, 2-(dimetilamino)etila, grupos derivados de glicose ou álcoois sililados tem sido apresentados com bons resultados na literatura<sup>63</sup>.

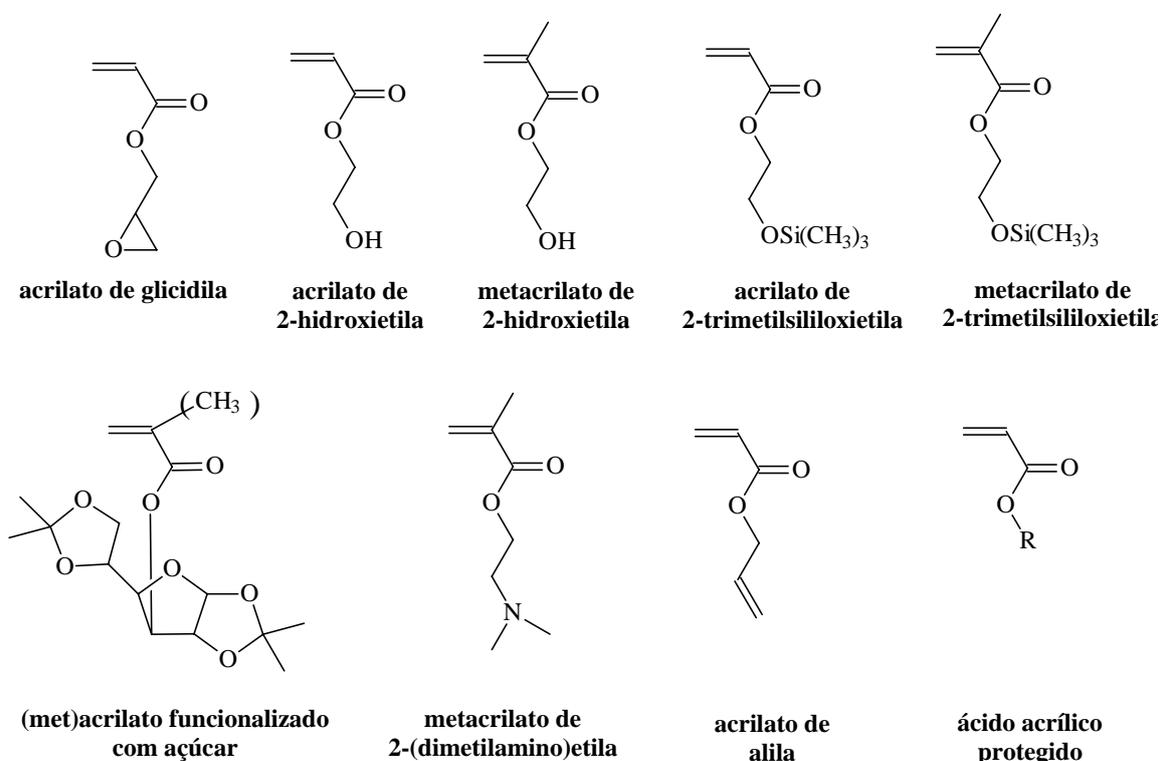


Figura 2.20. (Met)acrilatos funcionalizados utilizando ATRP<sup>63</sup>.

Acrilato de glicidila tem sido polimerizado com valores de  $M_n$  de até 50000 g/mol, em sistemas com MBP como iniciador, e CuBr/dNbpy como catalisador, em massa. O  $M_n$  do polímero desejado é facilmente atingido através da razão  $[M]_0/[I]_0$  adequada, e materiais com polidispersões inferiores a 1,25 têm sido sintetizados.

O acrilato de glicidila é um monômero muito útil para várias aplicações na química de polímeros, pois o grupo epóxido pode ser facilmente convertido em diferentes funcionalidades<sup>64</sup>.

Acrilato de 2-hidroxietila(HEA) é um monômero solúvel em água. Tem sido polimerizado em massa, ou em 50% de água como solvente, a temperatura de 90°C, obtendo-se  $M_n$  de até 78000 g/mol, com polidispersões em torno de 1,3. Entretanto, antes da polimerização, é importante que seja feita uma purificação eficiente, com o objetivo de eliminar resíduos de diacrilato, que podem levar a reticulação, ou de ácido acrílico, o qual interfere no sistema catalítico da ATRP<sup>65</sup>. Na síntese de copolímeros em bloco, a proteção do grupo hidroxila com silano auxilia a polimerização. Há trabalhos sobre a síntese copolímeros anfifílicos em bloco deste monômero com acrilato de n-butila. Diblocos e triblocos tem sido sintetizados desse modo, com posterior hidrólise ácida para recuperação da hidroxila<sup>66</sup>. A copolimerização com acrilato de n-butila em bloco também foi possível utilizando o HEA sem proteção, mas neste caso, deve-se polimerizar primeiramente o acrilato de butila e depois o HEA, pois o poli(acrilato de n-butila) é solúvel no HEA, mas o poli(HEA) não é solúvel no acrilato de n-butila<sup>67</sup>.

A polimerização em massa do metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA) é muito rápida e de difícil controle, quando se utiliza CuBr/bpy como sistema catalítico. Quando se utilizou uma razão  $[M]_0/[I]_0 = 100$ , a polimerização completou-se em apenas vinte minutos, fornecendo um polímero com  $M_n$  experimental muito maior do que o teórico, e bastante polidisperso. A reação foi mais lenta quando se utilizou 50% de solvente (uma mistura de n-propanol e 2-butanona 30/70 em volume). Polímeros com uma massa de até 40000 g/mol, e polidispersão inferior a 1,5 foram preparados desta forma. Entretanto, através da proteção da hidroxila, com um silano, melhores resultados foram obtidos. Polímeros com  $M_n$  de até 1.000.000 g/mol e polidispersão inferior a 1,2 foram sintetizados. A posterior transesterificação do polímero com brometo de 2-bromoisobutirila forneceu um macroiniciador utilizado na obtenção de copolímeros densamente graftizados<sup>68-70</sup>.

Metacrilato de 2-(dimetilamino) etila (DMAEMA) foi polimerizado com CuBr/HMTETA como sistema catalítico e MBP como iniciador. As reações foram realizadas a 50° C em solventes relativamente polares, como diclorobenzeno. Polímeros com  $M_n$  de 20000 g/mol e polidispersão de 1,25 foram obtidos. Os ligantes mais adequados são os polidentados (tetradentados), para fixarem o átomo de cobre e evitar que ele se complexe e se desloque pela cadeia polimérica. Tanto o poli(DMAEMA) quanto sua forma de sal quartenário são polímeros solúveis em água que encontram aplicações tanto no campo da química ambiental, como no controle de liberação de fármacos. Copolímeros anfífilicos de DMAEMA formam micelas e podem ser utilizados como estabilizantes em polimerizações em dispersão<sup>71-73</sup>.

Copolímeros em bloco de DMAEMA com MMA, MA ou estireno foram sintetizados com sucesso por ATRP, obtendo-se copolímeros AB bem definidos, com polidispersões em torno de 1,2. Para maximizar a extensão da cadeia, poli(MMA) com grupos cloro terminais foi utilizado como macroiniciador. A copolimerização em bloco com DMAEMA foi realizada com CuCl/HMTETA como sistema catalítico, em 50% de diclorobenzeno como solvente, a 90°C. Para o iniciador de poli(MA), grupos terminais bromo foram preferidos, ao invés de cloro, para se utilizar no sistema CuCl/HMTETA. O processo de troca do halogênio aumentou a eficiência da copolimerização em bloco<sup>63</sup>.

Acrilato de vinila foi polimerizado em massa a 60°C, utilizando-se uma razão monômero/MBP/CuBr/dNbpy = 30/1/1/2, e obteve-se um material com  $M_n=3000$  g/mol e polidispersão de 1,2. Pela análise de RMN <sup>1</sup>H, confirmou-se a presença dos hidrogênios vinílicos, descartando-se a possibilidade de ataque dos radicais sobre a dupla pendente. Conclui-se que grupos vinila não interferem na polimerização ATRP, no caso da obtenção de polímeros de baixa massa molecular<sup>74</sup>.

Polímeros com estrutura baseada no ácido acrílico tem uma grande importância quanto a sua aplicação em revestimentos e biomateriais. Entretanto, a polimerização dos ácidos acrílico e metacrílico é dificultada pelo método ATRP, devido a interação que existe entre o grupo carboxila e o sistema catalisador.

Ácidos carboxílicos reagem com o íon Cu (II) promovendo a saída do halogênio, com a formação de um carboxilato de cobre (II), espécie a qual inibe a desativação. Além disso, considerando que os ligantes em ATRP são compostos nitrogenados, os ácidos provocam a protonação destes, causando o desligamento do átomo de cobre do complexo de coordenação. Por todos estes motivos, a síntese de poliácidos é feita de forma indireta, por exemplo, através da polimerização de acrilato de *t*-butila, com posterior hidrólise, fornecendo, assim, poli(ácido acrílico) com tamanho de cadeia bem definido<sup>63</sup>.

Acrilato de *t*-butila tem sido polimerizado em massa a 90° C, utilizando um sistema MBP/CuBr/dNbpy 1/1/2, e polímeros com  $M_n$  de até 50000 g/mol e polidispersões inferiores a 1,2 foram obtidos<sup>75</sup>. Poli(acrilato de *t*-butila) de massa menor,  $M_n=6000$ , tem sido obtido com o sistema CuBr/PMDETA a 60°C, com polidispersões inferiores a 1,1. O controle da polimerização foi otimizado com a adição de uma pequena quantidade de CuBr<sub>2</sub>/PMDETA (em torno de 5% em relação a quantidade de Cu(I)), e adição de 25% de acetona ou DMF, para facilitar a homogeneização do catalisador<sup>76</sup>. Após a polimerização, os grupos *t*-butila foram hidrolisados refluxando o polímero em 1,4 dioxano na presença de ácido clorídrico. A caracterização por RMN <sup>1</sup>H e espectroscopia de infravermelho confirmaram a completa hidrólise dos grupos ésteres. Outros grupos protetores já foram aplicados em ácidos, como por exemplo, no caso do acrilato de benzila, os quais depois também são removidos após a polimerização<sup>63</sup>.

Recentemente, metacrilato de sódio foi polimerizado por ATRP utilizando CuBr/bpy como sistema catalítico, a 90° C. Quando se utilizou 2-bromoisobutirato de 2-hidroxietila como iniciador, o  $M_n$  experimental ficou muito próximo do  $M_n$  teórico,  $M_n=1300$  g/mol, e a polidispersão foi de 1,23. Um copolímero em bloco solúvel em água foi então sintetizado utilizando-se um macroiniciador obtido pela esterificação entre poli(etilenoglicol) monometil éter e brometo de 2-bromoisobutiroíla. Obtiveram-se copolímeros com  $M_n$  experimental próximo do teórico, e polidispersão inferior a 1,3<sup>77</sup>.

Metacrilatos funcionalizados com açúcares também têm sido polimerizados. Metacrilato de 3-O-metacriloil-1,2:5,6-di-O-isopropilidina-D-

glucofuranose (MAIpGlc) foi polimerizado por ATRP resultando num polímero com massa molecular controlada, atingindo  $M_n=200000$  g/mol, e polidispersão inferior a 1,5. Também, copolímeros dibloco com estireno, o poli(estireno)-*b*-poli(MAIpGlc) foram preparados. A acidólise do homopolímero e do copolímero produziu, respectivamente, os polímeros poli(MAGlc) e poli(estireno)-*b*-poli(MAGlc), os quais são polímeros funcionalizados com glicose, e solúveis em água<sup>78</sup>.

Polimerização de acrilato de 2 - ( 2' - 3' - 4' - 6' – tetra – O – acetil –  $\beta$  – D- glucopiranosiloxi) – etila (AcGEA) a 80°C, utilizando 1-PEBr (brometo de 1-feniletila) como iniciador e CuBr/bpy como catalisador, forneceu poli(AcGEA) bem definido, com  $M_n=24600$  g/mol e polidispersão inferior a 1,4. Os grupos acetila O-protetores do polímero foram totalmente removidos pela reação com CH<sub>3</sub>ONa diluído em CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH fornecendo o glicopolímero poli[acrilato de (2- $\beta$ -D-glucopiranosiloxi)-etila]<sup>79</sup>.

Metacrilatos funcionalizados com nucleosídeos, como 5'-metacrilouridina, foi também polimerizado por ATRP, mas numa forma protegida com grupo silano. A reação ocorreu a 90°C, utilizando o sistema catalítico CuBr/N-(*n*-pentil)-2-piridilmetanimina, e EBP como iniciador. Obteve-se um polímero com  $M_n=6500$  g/mol e polidispersão de 1,12<sup>80</sup>.

Outros monômeros funcionalizados, além de acrilatos e metacrilatos também foram polimerizados pelo método ATRP, com bons resultados, estirenos funcionalizados com grupos retiradores ou doadores de elétrons, em posição *para*,. Grupos retiradores fazem a polimerização ser mais rápida e menos controlada, ocorrendo o inverso para anéis com grupos doadores. Grupos com grande efeito indutivo de doação de elétrons, como grupos metóxi, entretanto, não possibilitam a polimerização ATRP, pois estabilizam a formação de um carbocátion, causando reações secundárias. Acrilonitrila também forneceu bons resultados. Entretanto, sua polimerização sempre deve ser feita num solvente adequado, pois a poliácrlonitrila não é solúvel no seu monômero. Pode apresentar reações laterais devido a rápida terminação radical-radical, em final de cadeia, através da eliminação de halogênio. Além disso, o grupo ciano possui uma excessiva interação com o átomo de cobre<sup>63</sup>.

## 2.6.2. Metacrilato de alila

O metacrilato de alila (figura 2.21) é um monômero funcionalizado que possui semelhanças estruturais com um dos monômeros estudados neste trabalho, o metacrilato de cinamila. Sua polimerização foi estudada, e é descrita na literatura<sup>81</sup>.

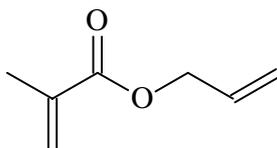


Figura 2.21. Metacrilato de alila

A ligação dupla do grupo alila é bastante reativa, e sob certas condições leva à reticulação. Foi realizado um estudo sobre o efeito de diferentes razões  $[M]_0/[I]_0$  sobre a cinética da polimerização. Observa-se que quanto maior esta razão, mais lento é o consumo do monômero, e maior tendência à reticulação é observada. No sistema utilizado, cloreto de *p*-fluorofenilsulfonila foi o iniciador. Trata-se de um iniciador ideal para ATRP, devido ao fato da ligação S-Cl ser bastante lábil<sup>81</sup>. O sistema catalítico utilizado foi CuCl e PMDETA.

Foi observado que em conversões elevadas, quanto maior a razão  $[M]_0/[I]_0$ , ocorre o aparecimento de polímeros bimodais. Isso ocorre provavelmente devido a reações laterais com a ligação dupla do grupo alila.

Entretanto, trabalhos na literatura demonstram que o sistema clorosulfonila com aminas alifáticas apresenta sérios problemas de reações secundárias. Este tipo de estrutura reage com aminas, gerando amidas, e levando a baixos rendimentos na polimerização de monômeros metacrílicos. A utilização de  $\alpha$ -bromoésteres como iniciadores não apresenta problemas de reação com aminas alifáticas<sup>82</sup>. Provavelmente no trabalho apresentado, o problema de reações secundárias foi acentuado devido ao iniciador utilizado. Os rendimentos da polimerização pela ligação dupla metacrílica foram baixos em razão de desativação causada, e após, o que se tem são reações pelas duplas alílicas,

levando aos problemas de reticulação e bimodalidade observados. Observou-se também no gráfico de  $M_n$  versus conversão que após o aparecimento de distribuição bimodal, o valor de  $M_n$  em função da conversão sofre um desvio da linearidade de um sistema vivo<sup>81</sup>. Isso comprova o aparecimento das reações secundárias após certo valor de conversão, o qual é mais pronunciado em maiores razões  $[M]_0/[I]_0$ .

### 2.6.3. Acrilato de cardanila

Como já mencionado anteriormente, o primeiro trabalho que trata da polimerização ATRP de um monômero derivado de óleos naturais pertence ao grupo de Suresh<sup>24</sup>, no qual foi realizada a homopolimerização e a copolimerização com MMA do monômero acrilato de cardanila. O óleo de cardanila (ou cardanol) é um fenol natural, com uma cadeia de quinze carbonos (a qual pode ser saturada ou insaturada) na posição meta (Figura 2.22). É o principal constituinte do óleo da casca da castanha de caju. Tem aplicações como revestimentos, sendo utilizado em diversos tipos de resinas, mas não tem ainda uma aplicação em dimensão industrial.

O acrilato de cardanila foi sintetizado a partir da reação entre o cardanol e o cloreto de acrilóila<sup>83-85</sup>. Neste trabalho, o cloreto de acrilóila foi obtido pela reação entre ácido acrílico e cloreto de benzoíla<sup>86,87</sup>. O objetivo da obtenção de uma estrutura como o acrilato de cardanila era produzir um polímero que fosse solúvel, mas que tivesse a possibilidade de sofrer reticulação.

As condições da polimerização foram aquelas usuais para ATRP. Foi utilizado como iniciador EBiB, e como sistema catalítico CuBr e PMDETA. As reações foram realizadas a 95° C e em massa, sem a utilização de solvente. O tempo de duração de todas as reações foi de 5 horas. Também foram realizadas copolimerizações com MMA, além da homopolimerização do acrilato de cardanila. As reações realizadas são apresentadas na tabela 2.2<sup>24</sup>.

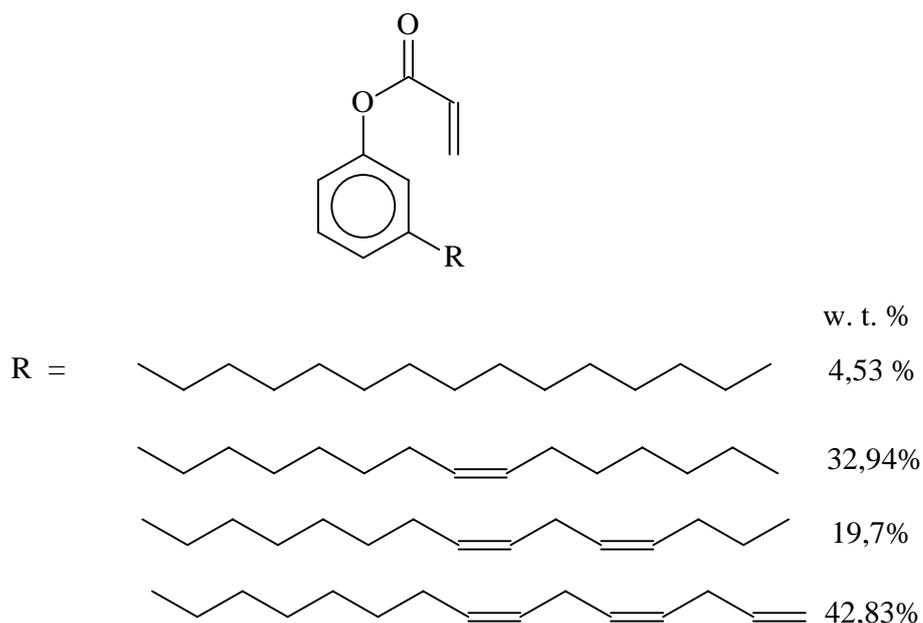


Figura 2.22. Estrutura molecular do acrilato de cardanila. Os grupos R são cadeias de quinze carbonos, as quais podem ser saturadas ou insaturadas. A proporção em massa de moléculas no cardanol contendo uma, duas, três ou nenhuma insaturação na cadeia é apresentada na figura; essa proporção se mantém após a esterificação no acrilato de cardanila<sup>24</sup>.

Tabela 2.2. Condições e reações para a ATRP de acrilato de cardanila e seus copolímeros a diferentes razões monômero:iniciador<sup>24</sup>

Código da Amostra	$[M]_0/[I]_0$	Conversão (%)	$M_n$ (Teórico) <sup>b</sup>	GPC <sup>c</sup>		$M_{n,GPC}/M_{n,Teórico}$
				$M_n$	PDI	
PCAMMA1	200	32	8,314	8,911	2.0	1.07
PCAMMA2	80	45	4,834	6,205	1.43	1.28
PCAMMA3	50	46	3,116	3,844	1.26	1.23
PCAMMA4	30	60	2,429	3,356	1.27	1.38
PMMA	80	41	3,280	4,832	1.36	1.47
PCA	30	62	6,112	18,654	1.48	3.05

<sup>a</sup>Condições: 95°C, em massa, 5 horas. [PMDETA]:[CuBr]:[M] = 2:1:100.

<sup>b</sup> $[M]_0/[I]_0 \times$  conversão  $\times$  massa molar da unidade repetitiva (g/mol)

<sup>c</sup>A massa molecular foi determinada por GPC. Medidas feitas em THF, a uma taxa de 1ml/min, com padrões de PMMA.

Para determinar a conversão da reação, foi utilizado o método de gravimetria, através da pesagem do polímero precipitado num não-solvente. As

massas moleculares médias e as polidispersões foram determinadas num equipamento de GPC, com padrões de PMMA, a uma taxa de vazão de 1mL/min, e THF como solvente.

A temperatura de 95°C foi escolhida para melhorar a solubilidade do sistema catalítico. Uma razão de 2:1 de ligante tridentado para CuBr também foi bastante eficaz para aumentar a solubilidade do complexo<sup>88</sup>. Uma concentração mais baixa de ligante poderia tornar o catalisador insolúvel, enquanto que uma quantidade maior leva a perda do controle da reação, devido ao aumento da velocidade de ativação. A escolha da amina tridentada como ligante foi baseada na literatura<sup>57</sup>, a qual mostra que estas são as mais adequadas para a polimerização de acrilatos.

O poli(acrilato de cardanila) puro, é uma resina viscosa. Na polimerização ATRP, apenas a dupla acrílica foi reativa. As duplas presentes nas cadeias laterais do fenol não sofreram nenhuma reação. Entretanto, observa-se o contrário, quando a polimerização realizada é a radicalar convencional, a qual leva a reticulação total do material<sup>24</sup>.

Quando foram comparados os dados das copolimerizações com MMA, observou-se que quanto maior a razão  $[M]_0/[I]_0$ , maior a polidispersão do material obtido, e menor a conversão, mas por outro lado, mais próximos estão os valores de  $M_n$  teórico e  $M_n$  experimental. Provavelmente porque quando a cadeia é maior, o efeito do volume hidrodinâmico do grupo cardanila seja minimizado. Na homopolimerização do acrilato de cardanila, o valor experimental de  $M_n$  é muito maior que o teórico, comprovando que seu volume hidrodinâmico realmente é muito maior que o do MMA. Deve-se lembrar que é utilizado padrão de PMMA nesta análise. Todos os copolímeros foram preparados com uma razão molar 9:1 de MMA para acrilato de cardanila<sup>24</sup>.

Até agora, na literatura, não foi encontrado nenhum trabalho que tratasse da polimerização ATRP dos monômeros acrilato de cinamila, metacrilato de cinamila e metacrilato de 2-oleiloxietila.

## 2.7. Solvente

A ATRP é um tipo de reação que pode ocorrer em massa, em solução e em sistemas heterogêneos, como emulsão e suspensão. Os solventes utilizados podem ser os mais diversos : benzeno, tolueno, anisol, éter difenílico, acetato de etila, acetona, dimetilformamida, carbonato de etileno, álcool, água, ou dióxido de carbono (fluido supercrítico)<sup>17</sup>. Muitas vezes o uso de solvente na reação é necessário, não apenas para impedir que a concentração de espécies ativas seja muito alta, ou que o meio reacional tenha uma viscosidade que venha a impedir o crescimento das cadeias, mas também, no caso em que o polímero obtido é insolúvel no monômero, como por exemplo a poliacrilonitrila.

A escolha do solvente adequado deve ser guiada por diversos fatores. Por exemplo, a transferência de cadeia para o solvente deve ser mínima. Além disso, deve haver boa interação entre o solvente e o sistema catalítico (metal mais ligante). O solvente também não deve causar reações como o envenenamento do catalisador (no caso do cobre, por exemplo, este envenenamento pode ser causado por ácidos carboxílicos ou por fosfinas). Outras reações laterais, como a eliminação de HX na polimerização do estireno, é mais pronunciada em solventes polares, os quais devem ser evitados neste caso<sup>14</sup>.

Deve-se ainda levar em consideração que a estrutura do sistema catalítico pode mudar, dependendo do solvente utilizado. Um exemplo disso é a ATRP de acrilato de *n*-butila, com  $\text{CuBr}(\text{bpy})_3$  em carbonato de etileno é muito mais rápida que quando realizada em massa. Provavelmente a diferença de velocidades deve-se a formação de uma ligação dimérica do halogênio com o Cu(I), quando em massa, enquanto que no solvente mencionado, o catalisador apresenta-se numa forma monomérica<sup>15</sup>. Foi observado em vários estudos também que a polaridade do meio tende a aumentar a velocidade da polimerização, assim como aumenta a solubilidade do catalisador<sup>17</sup>.

## 2.8. Temperatura e conversão

Um fator que pode aumentar a velocidade de polimerização, além do tipo de solvente, é a temperatura de reação. Isso ocorre devido ao aumento da velocidade de propagação do radical, e do valor da constante de equilíbrio de transferência de átomo. Como resultado de energias de ativação mais altas para a propagação do que para a terminação dos radicais, altas razões  $k_p/k_t$  e melhor controle podem ser observados em temperaturas mais altas. Entretanto, as transferências de cadeia e outras reações laterais tornam-se mais pronunciadas em altas temperaturas. Em geral, a solubilidade do catalisador aumenta em altas temperaturas. Entretanto, ao mesmo tempo, a decomposição do catalisador também pode acontecer mais facilmente. Na verdade, a temperatura ideal para a polimerização vai depender do monômero, do solvente utilizado, do catalisador e da massa molecular desejada.

Com o aumento da conversão do monômero em polímero na reação, a tendência é que a velocidade de propagação diminua consideravelmente. Entretanto, as reações laterais não diminuem, pois elas são independentes da concentração do monômero. Em tempos prolongados de reação, quando a conversão é quase completa, não deve haver aumento da polidispersão; entretanto, podem acontecer reações de perda dos grupos terminais nas cadeias. Ou seja, para obter cadeias com funcionalidade terminal (cadeias vivas), como por exemplo para obtenção de copolímeros em bloco, deve-se evitar conversões maiores que 95%, para impedir a perda efetiva da funcionalidade terminal.

## 2.9. ATRP reversa

A ATRP reversa de metacrilato de metila apareceu nos trabalhos de Matyjaszewski, em 1997<sup>89</sup>. É um processo onde a iniciação foi realizada com iniciadores radicalares convencionais, como AIBN, e adicionado ao meio reacional a espécie desativadora  $\text{Cu(II)X}_2$ , onde X pode ser átomo de bromo ou de cloro.

As espécies ativas são desativadas pela abstração de um átomo de halogênio, reduzindo o metal para CuBr(I), e transformando as cadeias em espécies dormentes. Após, o mecanismo (figura 2.23) segue o processo idêntico a ATRP convencional.

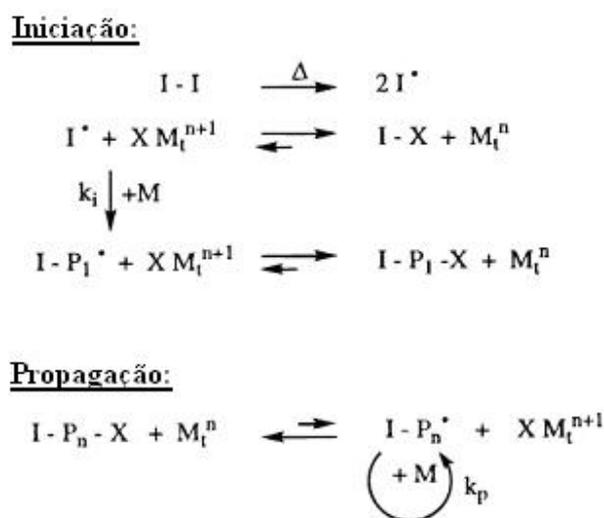


Figura 2.23. Mecanismo da ATRP reversa<sup>89</sup>.

Este processo forneceu polímeros com polidispersões entre 1,1 e 1,4, tanto para acrilato quanto para metacrilato de metila<sup>89</sup>. As condições utilizadas para polimerização foram AIBN como iniciador, e o sistema catalítico CuBr<sub>2</sub>/2dNpipy, em anisol a 110°C.

Para o acrilato de metila, foi observada uma grande atividade inicial do iniciador. Essa eficiência diminui com o aumento da razão [AIBN]<sub>0</sub>/[CuBr<sub>2</sub>/2dNpipy]<sub>0</sub>. Em concentrações maiores de AIBN, a chance de ocorrerem reações laterais é maior, resultando em uma menor eficiência. Este monômero também apresentou uma grande dependência do excesso de CuBr<sub>2</sub>. Para o metacrilato de metila, foi observada uma baixa eficiência do iniciador, tanto para 90 quanto para 110°C, e aumento da polidispersão, mais pronunciado em temperaturas mais altas, devido a lenta desativação da cadeia de PMMA em crescimento<sup>89</sup>.

## 2.10. Requisitos para boa eficiência da ATRP

Alguns requisitos básicos devem ser cumpridos para que o mecanismo ATRP possa ocorrer com sucesso, mantendo o caráter de polimerização viva. Primeiro, as cadeias de polímero devem começar a crescer ao mesmo tempo, simultaneamente. Segundo, o equilíbrio entre o composto orgânico halogenado e o metal de transição deve estar fortemente deslocado para o lado da espécie dormente; isso vai diminuir a concentração de radicais no meio, e assim, as cadeias em crescimento não correrão risco de sofrer terminação. Terceiro, a rápida desativação do radical ativo pela transferência do halogênio vai assegurar que todas as cadeias estão crescendo a mesma velocidade, o que levará a uma estreita faixa de distribuição de massas moleculares. Quarto, uma ativação relativamente rápida das cadeias dormentes vai proporcionar uma razoável velocidade de polimerização. E por último, não devem haver reações laterais como abstração de hidrogênios- $\beta$ , nem oxidação ou redução dos radicais.

## 2.11. Aplicações de ATRP

Um dos motivos do rápido crescimento do número de trabalhos em ATRP nos últimos anos<sup>22</sup> é a versatilidade deste processo, o qual é adaptável a diferentes tipos de estruturas monoméricas, resultando em materiais com propriedades muitas vezes inesperadas e com aplicação muito além daquelas que são corriqueiras para polímeros simplesmente monodispersos<sup>23</sup>. Trabalhos nos últimos anos remetem inclusive ao campo da nanotecnologia<sup>90</sup>.

Sendo a ATRP uma polimerização dita “viva”, ao final da conversão da reação, o sítio terminal ainda estará ativo, e apto para continuar o crescimento da cadeia, se houver mais monômero no meio reacional (considerando a inexistência de reações de terminação e transferência). Isso abre a possibilidade para a confecção de copolímeros em bloco, com polidispersão estreita, e número de unidades monoméricas bastante definido, resultando num controle muito grande das estruturas, o que resulta em controle das propriedades desejadas do material.

Há ainda a vantagem de que a reação não precisa dos excessivos cuidados de purificação que a polimerização aniônica necessita, método tradicional para obtenção de copolímeros em bloco.

Copolímeros em bloco de monômeros com miscibilidades diferentes, originarão diferentes morfologias conforme o tamanho dos segmentos. Isso permite a manipulação da estrutura microscópica dos domínios poliméricos (figura 2.24). Esse tipo de controle possibilita a obtenção de materiais nanoestruturados,

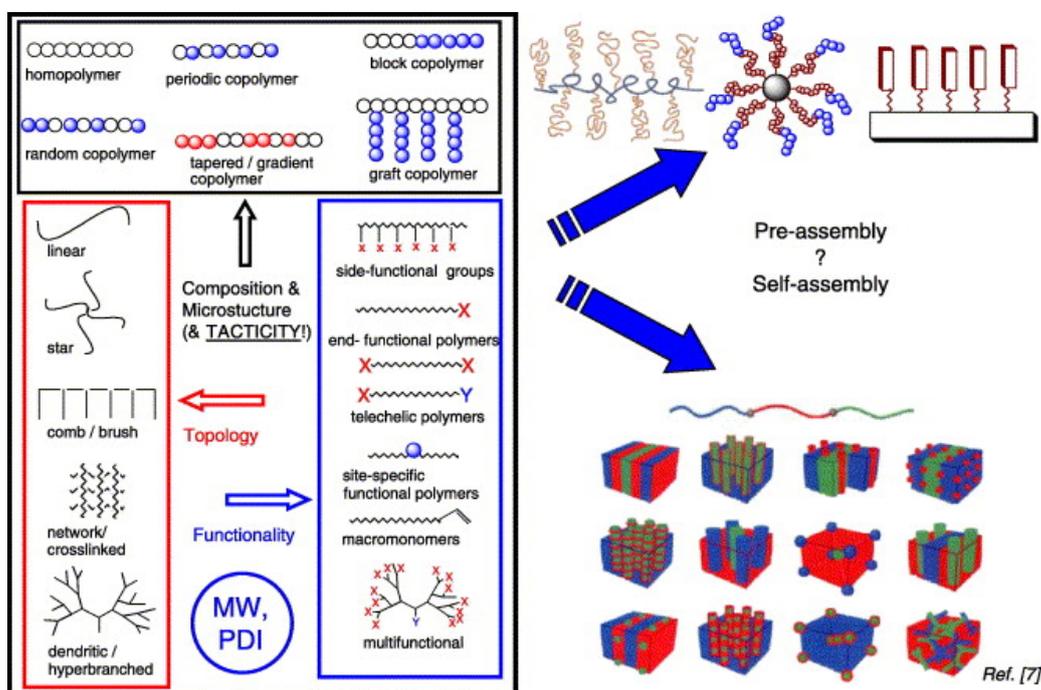


Figura 2.24. Diferentes arranjos e morfologias possíveis de serem obtidos pela polimerização ATRP.<sup>22</sup>

como por exemplo, nanofibras de carbono<sup>91</sup>. Neste trabalho, foi realizada a síntese de um copolímero em bloco de acrilonitrila com acrilato de butila, PAN<sub>308</sub>-PBA<sub>252</sub>. Este material apresenta uma morfologia com a matriz polimérica predominante de poliácrlato de butila, e domínios cilíndricos de poliácrlonitrila. Após um tratamento térmico em condições específicas, para promover a pirólise do material, tem-se a completa decomposição do poliácrlato, resultando em uma fibra de carbono com aproximadamente 30 nm de diâmetro. Para efeito de comparação, deve-se

ressaltar que fibras comuns apresentam um diâmetro normalmente de 50  $\mu\text{m}$  (1  $\text{cm}^3$  desse material possui um comprimento total de 500m). Já um material com 30 nm de diâmetro, como o citado acima, apresenta, em 1  $\text{cm}^3$ , um comprimento total de 1.500.000 km, o que corresponde a quatro vezes a distância entre o planeta Terra e a Lua. Materiais deste tipo têm imensa aplicação nas áreas de circuitos eletrônicos e de supercomputação<sup>91</sup>.

A tecnologia de copolímeros vai além disso. Trabalhos de Lobb<sup>92</sup> mostram a aplicação da polimerização ATRP para obtenção de copolímeros tribloco com resposta específica a diferentes pH's. Os materiais desenvolvidos são biocompatíveis e apresentam-se solúveis em pH's inferiores a 8. Em pH's superiores a 8, apresentam-se na forma de géis micelares, tendo aplicação na farmácia, por exemplo, como veículo para rápida absorção e posterior difusão lenta de fármacos no organismo. Materiais semelhantes têm sido desenvolvidos, os quais podem reter ou liberar enzimas e proteínas conforme desejado, com aplicação na cicatrização de ferimentos, crescimento de vasos sanguíneos, etc.<sup>93,94</sup>.

Os trabalhos sobre a polimerização ATRP na obtenção de arquiteturas macromoleculares complexas são numerosos<sup>23</sup>. Molecular brushes (ou polímeros "escova"), star-shaped (polímeros "estrela"), dendrímeros, são estruturas que já podiam ser obtidas por polimerização aniônica, mas também podem ser arquitetadas por ATRP, com algumas vantagens estruturais. O trabalho de Matyjaszewski<sup>95</sup> mostra a síntese de polímeros estrela através da utilização de TMS (trimetilsilano) funcionalizado. TMS foi protegido com HEMA, o qual após foi convertido a 2-bromoisobutirato. Assim foi realizada uma ATRP com acrilato de butila, a partir dos sítios iniciadores. Como resultado se tem um polímero estrela com polidispersões, tanto nos braços primários quanto nos secundários, bastantes estreitas. O esquema dessa polimerização é apresentado na figura 2.25.

O aspecto destes materiais é de um gel, com baixíssimo módulo a temperatura ambiente, em torno de  $10^4$  Pa. Este módulo pode ser estabilizado, através de reticulação, fornecendo materiais elastoméricos com grande maciez, chamados "super-soft elastomers". Essa propriedade é conferida pelas cadeias

laterais da estrela, as quais funcionam como um plastificante intrínseco. Esses materiais tem aplicações em áreas biomédicas, como pele artificial e engenharia de tecidos<sup>23</sup>.

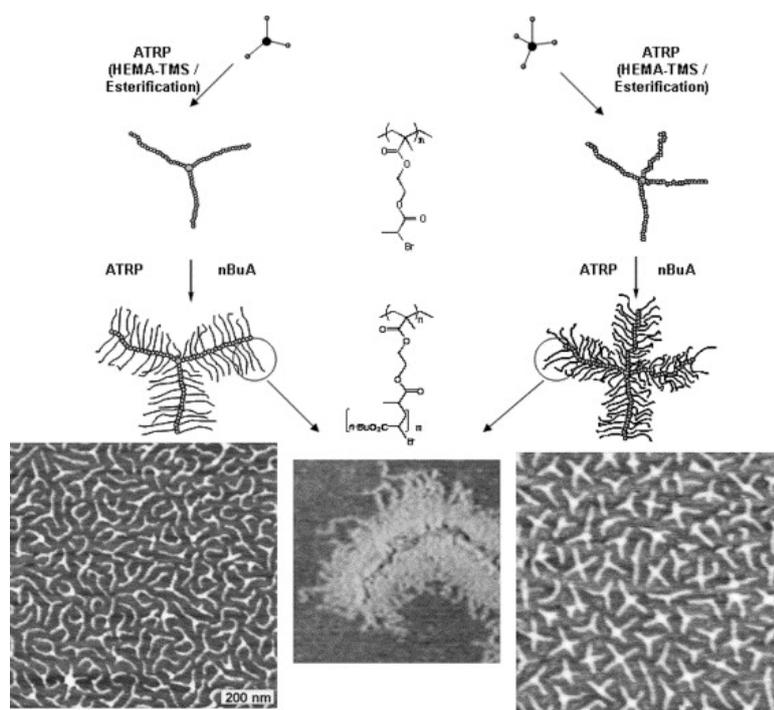


Figura 2.25. Síntese de polímeros “estrela” com ramificações laterais.<sup>95</sup>

A polimerização ATRP permite a manipulação da microestrutura do polímero. É possível não só obter copolímeros em bloco, mas também alternados, grafitizados e em gradiente. Um dos trabalhos de Matyjaszewski mostra a copolimerização de metacrilato de metila e o macromonômero metacrilato de PDMS (polidimetilsiloxano). As polimerizações foram realizadas com 50% em massa de metacrilato de metila, e 50% em massa de metacrilato de PDMS. Conforme as condições reacionais, podem-se obter diferentes tipos de copolímeros. Por exemplo, a copolimerização realizada com 30% de xileno, fornece um material “comb-like polymer” (pente), com igual espaçamento entre os macromonômeros. Já com 3% de xileno, o que se observa com o tempo, é que um dos monômeros começa a diminuir sua razão de reatividade, levando a um

copolímero *em gradiente*, cujo espaçamento entre os macromônmeros vai diminuindo, quanto mais próximo do final da cadeia. Esta manipulação da microestrutura é muito útil, pois a morfologia do copolímero, se ele é bloco, alternado ou gradiente, afeta consideravelmente as propriedades finais do material<sup>96</sup>.

Em termos de microestrutura, até mesmo a taticidade de polímeros já começa a ser estudada. Embora o tipo de polimerização ideal para controle de taticidade sejam as polimerizações por coordenação, já é possível um pequeno controle nas ATRP. Um trabalho do grupo de Okamoto<sup>97</sup> mostrou pela primeira vez que o controle de taticidade em polimerizações radiculares convencionais é possível, quando é adicionado ao meio reacional da polimerização ácidos de Lewis de um tipo específico. A adição de  $Y(OTf)_3$  e  $Yb(OTf)_3$  promove um aumento dos acoplamentos “m”. Matyjaszewski estendeu este princípio para as CRP’s em 2004, mostrando bons resultados. Nos seu experimentos, foi realizada a polimerização de acrilamida, a qual com 22 horas de reação tinha um Mn de 5300 g/mol, uma polidispersão de 1,1, e apresentava-se totalmente atática, com 55% de “m” e 45% de “r”. Deve-se lembrar que a acrilamida apresenta problemas na polimerização por coordenação devido a sua polaridade. Após 22 horas de reação, foi adicionado  $Y(OTf)_3$ . Com 38 horas de reação, com um Mn de 13800 g/mol e uma polidispersão de 1,21, houve um aumento dos acoplamento “m” para 90%<sup>98</sup>.

Outra grande vantagem da ATRP é que seu iniciador é um composto que pode ser fixado em suportes ou superfícies heterogêneas com uma simples reação de esterificação, ou de silanização. Kruk<sup>99</sup> publicou em 2005 um trabalho sobre a polimerização de poliacrilonitrila em poros de sílica. Foi utilizado um iniciador bromoisobutirato que possui um grupo clorosilano. Quando este composto reage com a sílica, em tolueno e piridina, a 110°C, ele se fixa nas paredes internas dos poros. Assim, tem-se o iniciador fixado numa interface sólida. Após, com a introdução do monômero, CuCl e biperidina como ligante, produz-se um polímero em espaço confinado, o qual, após carbonização e remoção da sílica, produz nanotubos de carbono, com diâmetros conforme o

mesoporoso escolhido. Esses materiais chegam a possuir 840 m<sup>2</sup>/g de superfície e um volume de poros de 1,5 cm<sup>3</sup>/g<sup>99</sup>. Este tipo de artifício, com iniciadores silanizados, também é útil para obtenção de nanocompósitos com partículas coloidais, através de ATRP em miniemulsão<sup>23</sup>.

Essa vantagem vai mais além. Até agora, os selantes para mármore mais comuns eram polímeros de silicone, devido a boa interação dos grupos silanos com o material. Entretanto, eles são facilmente degradados por microorganismos. Através da adaptação de iniciadores ATRP na superfície de azulejos, já é possível a produção de selantes acrílicos, muito mais resistentes que os silicones. Este trabalho é uma patente de PPG Industries Inc<sup>100</sup>.

Polímeros com grupo amino terciários possuem atividade antimicrobiana. Aproveitando essa propriedade, Lee<sup>101</sup> publicou um trabalho sobre a aplicação de iniciadores sobre a superfície de papel ou vidro, e posterior polimerização. Assim, se obtém materiais com uma superfície a qual possui atividade antimicrobiana permanente.

A aplicação deste princípio se estende também para a cromatografia. Na superfície de partículas hidrofílicas, é possível a introdução de iniciadores ATRP. Assim, a partir de sua superfície, é efetuado o crescimento de cadeias de um polímero que possui grupos quelantes. Após, é feita a introdução de íons de cobre. Assim, o polímero tem uma intra-reticulação, devido aos íons cobre que quelam as cadeias, obtendo-se uma nanopartícula que é um composto metal-polímero. Este tipo de partícula é utilizado pela empresa Dionex na confecção das colunas IMAC (immobilized metal affinity chromatography). É uma fase estacionária de alta eficiência, que chega ao primor de separar proteínas as quais diferem em sua estrutura em apenas um grupo metila<sup>22</sup>.

### 3. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo a síntese e a polimerização radicalar controlada a temperatura ambiente de monômeros acrílicos obtidos a partir de óleos vegetais, o metacrilato de cinamila, o acrilato de cinamila, e o metacrilato de 2-oleiloxietila, os quais possuem ligações duplas em sua estrutura, possibilitando transformações químicas posteriores. A polimerização radicalar controlada escolhida foi a ATRP, e tendo em vista as vantagens que ela apresenta, pretende-se obter-se materiais com polidispersão estreita e controle de polimerização. Para isso, será feito o estudo cinético da polimerização, bem como o estudo do controle de massa molar com conversão.

Ao final será feita uma comparação entre os monômeros estudados em relação ao seu comportamento na polimerização ATRP.

## 4.EXPERIMENTAL

### 4.1.Materiais

Acetona P.A. (Nuclear) – destilada com carbonato de potássio anidro, e armazenada sob atmosfera inerte.

Acetato de etila P.A. (Nuclear) – utilizado como recebido.

Ácido metacrílico P.A. (Merck) – utilizado como recebido, armazenado a uma temperatura de -5°C.

Ácido olêico – fornecido pela Faculdade de Agronomia da UFRGS, utilizado como recebido.

AIBN (Aldrich) – recristalizado em metanol, seco sob vácuo, e armazenado a uma temperatura de -15°C.

Álcool etílico (Nuclear) – refluxado com  $\text{CuSO}_4$  anidro, destilado e armazenado sob atmosfera inerte.

Alumina (óxido de alumínio) (Merck) – 90 ativo básico (0,063-0,200 mm), grau de atividade 1, para cromatografia em coluna.

Anidrido malêico (Aldrich) – utilizado como recebido.

Argônio (White Martins) 5.0 analítico (ultra-puro).

Benzeno P.A. (Merck) – refluxado com  $\text{CaH}_2$ , destilado e armazenado sob atmosfera inerte.

Brometo de cobre(I) 98% (Aldrich) – purificado para eliminar resíduos de cobre (II), da seguinte forma: 10 g de CuBr foram lavados com cinco vezes de 25 ml de ácido acético, três vezes de 30 mL de álcool etílico absoluto, e seis vezes de 15 mL de éter etílico destilado. Após, foi seco sob vácuo. Este procedimento é baseado na literatura<sup>102</sup>.

2-bromoisobutirato de etila (EBiB) 98% (Aldrich) – utilizado como recebido.

2-bromoisopropionato de etila (EBP) 98% (Aldrich) – utilizado como recebido.

Cinamol (Álcool cinâmico) P.A. 98% *E* (Acros) – utilizado como recebido.

Diclorometano P.A. (Merck) – utilizado como recebido.

Dicicloexilcarbodiimida 99% (DCC) (Aldrich) – utilizado como recebido.

N,N – dimetilaminopiridina 99% (DMAP) (Acros) – utilizado como recebido.

Éter etílico P.A. (Nuclear) – refluxado com KOH, destilado e armazenado sob atmosfera inerte.

Hexano P.A. (Nuclear) - utilizado como recebido.

Metacrilato de 2-hidroxietila P.A. (HEMA) (Merck) – destilado sob CaH<sub>2</sub>, e armazenado a uma temperatura em torno -5°C.

Metanol P.A. (Nuclear) – utilizado como recebido.

N, N, N', N'', N''' – pentametildietenotriamina (PMDETA) 99 % (Aldrich) – utilizado como recebido.

Sílica gel 60 (Merck) 70-230 mesh

Tetrahidrofurano P.A. (Merck) – refluxado com KOH, destilado, e desgaseificado com vácuo e banho de ultrassom.

Tolueno P.A. (Merck) – utilizado como recebido.

Trifenilfosfina 99% (Aldrich) – utilizado como recebido.

## 4.2.Procedimentos reacionais

### 4.2.1.Síntese do metacrilato de 2-oleiloxietila

**Reagentes:** ácido olêico, HEMA, DMAP, DCC, diclorometano, hexano.

**Procedimento:** Num balão tritubulado de 250 mL, colocou-se 8g de ácido olêico (28,3 mmol), em 30 mL de diclorometano. Sob fluxo de gás inerte e agitação, o balão foi colocado em banho a 0°C por 10 minutos, até a estabilização da temperatura. Depois deste tempo, adicionou-se 0,34 g de DMAP(2,8 mmol). O sistema permaneceu sob agitação por mais quinze minutos e, então, adicionou-se uma solução contendo 3,68g de metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA)(28,3 mmol) dissolvido em 30 mL de diclorometano, através de um funil de adição, durante quinze minutos. Após, adicionou-se 5,84 g de DCC (28,3 mmol) em 70 mL de diclorometano durante quarenta minutos. A proporção molar de ácido, DMAP, álcool e DCC usada foi, respectivamente, 1 : 0,1 : 1 : 1. Após o banho foi retirado e manteve-se a mistura reacional sob atmosfera inerte a temperatura ambiente por 12 horas. Depois desse tempo, observou-se um sólido branco, resultado da desativação da DCC, que se transformou em dicitloexiluréia. A mistura reacional foi filtrada, para retirar este sólido, e este foi lavado com hexano a 10°C. As duas frações, a primeira em diclorometano e a segunda em hexano, foram concentradas, e unidas, e então, filtradas em alumina. Obteve-se um rendimento



**Procedimento:** Num balão tritubulado de 250 mL, adicionou-se 4,18 g de ácido metacrílico (48,5 mmol), em 30 mL de diclorometano. Sob fluxo de gás inerte e agitação, o balão foi colocado em banho a 0°C e permaneceu por mais dez minutos, para estabilização da temperatura. Depois deste tempo, adicionou-se ao balão 0,59 g de DMAP (4,80 g). O sistema permaneceu agitando por mais quinze minutos, e então, através de um funil de adição, adicionou-se 6,52 g de cinamol (48,5 mmol) em 30 mL de diclorometano, durante quinze minutos. Após, adicionou-se 10,04 g de DCC (48,5 mmol) em 70 mL de diclorometano, durante quarenta minutos. A proporção molar de ácido, DMAP, álcool e DCC usada foi, respectivamente, 1 : 0,1 : 1 : 1. Após, o banho foi retirado, e a reação continuou sob atmosfera inerte a temperatura ambiente por 12 horas. Depois desse tempo, surge um sólido branco, resultado da desativação da DCC, que se transformou em dicitcloexiluréia. A reação foi filtrada, para retirar este sólido, e este foi lavado com hexano a 10°C. Ambas as frações foram concentradas e unidas. Este material foi então destilado adicionando-se antioxidante BHT, com banho de aquecimento, e vácuo promovido por uma bomba Edwards dois estágios EM – 8. O material foi coletado a uma temperatura de 100°C. O rendimento final foi de 74%, e confirmado pela análise de RMN de <sup>1</sup>H. RMN<sup>1</sup>H: (300MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ em ppm): δ 7,30 (m, 5H aromáticos), 6,67(d, *J* = 16 Hz, =C(Ph)**H**, 1H), 6,30 (dt, *J* = 16 Hz, *J* = 6 Hz, CH<sub>2</sub>-C(**H**)=C, 1H), 6,16 (s, CH<sub>3</sub>-C=C-**H** *cis*, 1H), 5,58 (s, CH<sub>3</sub>-C=C-**H** *trans*, 1H), 4,80 (dd, *J* = 5 Hz, *J* = 1,6 Hz, O-CH<sub>2</sub>-, 2H ), 1,98 ( s, CH<sub>3</sub>-C=C, 3H).  
 RMN de <sup>13</sup>C: (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ em ppm): δ 18,3 (A), 65,2 (B), 123,2 (Da), 125,6 (E2), 126,5 (E4), 127,9 (E3), 128,5 (C), 133,9 (Db), 136,1 (G).

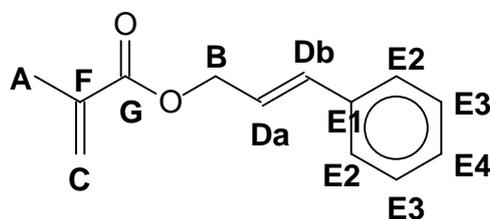


Figura 4.2. Molécula de metacrilato de cinamila, com assinalamentos para RMN<sup>13</sup>C.

IV ( $\text{cm}^{-1}$ , filme sobre NaCl): 3020 (estiramento C-H – carbonos Da e Db), 2930 (estiramentos simétrico e assimétrico C-H de  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ ), 1725 (estiramento C=O), 1650 (estiramento C=C metacrílico, dupla cinamílica), 1500 (estiramento C=C do anel aromático), 1450 (estiramento C=C do anel aromático, deformação C-H de  $\text{CH}_2$ , deformação assimétrica C-H de  $\text{CH}_3$ ), 1300 (deformação do conjunto de dupla C=C conjugada a aromático), 1180 (estiramento C(O)-O), 1050 (deformação fora do plano C-H), 980 (deformação fora do plano C=C *trans*), 830 (deformação fora do plano C-C( $\text{CH}_3$ )=CH<sub>2</sub>), 760 e 710 (deformação fora do plano de anel aromático monossustituído).

#### 4.2.3. Síntese do acrilato de cinamila

**Reagentes:** anidrido malêico, trifenilfosfina, tolueno, cinamol

**Procedimento:** Num balão monotubulado de 250 mL, 12,51 g de anidrido malêico (127,6 mmol) foram dissolvidos em 90 mL de tolueno, e aquecido até começar a refluxar (110°C). Após, adicionaram-se 3,34 g trifenilfosfina (12,7 mmol). A formação do ílideo na reação é confirmada pelo aparecimento de uma coloração laranja intensa. Em seguida, 17,10 g de cinamol foram então dissolvidos em 30 mL tolueno, adicionado através de funil de adição durante meia hora. A proporção molar de anidrido, cinamol, e  $\text{P}(\text{Ph})_3$  foi, respectivamente, 1 : 1 : 0,1. Após quatro horas de reação, adicionam-se mais 1 equivalente (127,6 mmol) de anidrido e mais 0,1 equivalente de  $\text{P}(\text{Ph})_3$  (12,7 mmol). A reação foi encerrada com oito horas. O produto bruto foi então purificado por cromatografia em coluna. Obteve-se um rendimento de 47% de produto puro, confirmado por RMN de  $^1\text{H}$ . RMN $^1\text{H}$ : (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  em ppm):  $\delta$  7,30 (m, 5H aromáticos), 6,67 (d,  $J = 16$  Hz, =C(Ph)H, 1H), 6,30 (dt,  $J = 16$  Hz,  $J = 6$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-C(H)=C}$ , 1H), 6,19 (s,  $\text{CH}_3\text{-C=C-H cis}$ , 1H), 5,59 (s,  $\text{CH}_3\text{-C=C-H trans}$ , 1H), 4,80 (dd,  $J = 5$  Hz,  $J = 1,6$  Hz, O- $\text{CH}_2$ -, 2H).

RMN de  $^{13}\text{C}$ : (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  em ppm):  $\delta$  65,2 (A), 123,0 (Ca), 126,6 (D2), 128,0 (D4), 128,0 (D3), 128,3 (Ba), 128,6 (Bb), 131,0 (Cb), 134,3 (D1), 165,9 (E).

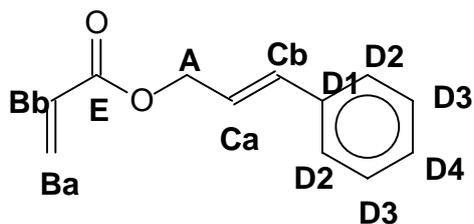


Figura 4.3. Molécula de acrilato de cinamila, com assinalamentos para RMN<sup>13</sup>C.

IV (cm<sup>-1</sup>, filme sobre NaCl): 3030 (estiramento C-H – carbonos Ca e Cb), 2920 (estiramentos simétrico e assimétrico C-H de CH<sub>2</sub>), 1720 (estiramento C=O), 1650 (estiramento C=C acrílico, cinamílico), 1500 (estiramento C=C do anel aromático), 1450 (estiramento C-C do anel aromático, deformação C-H de CH<sub>2</sub>), 1400 (deformação H-C=C acrílica), 1280 e 1250 (deformação do conjunto de dupla C=C conjugada a aromático), 1200 (estiramento C(O)-O), 1040 (deformação fora do plano C-H), 960 (deformação fora do plano C=C *trans*, deformação fora do plano C-CH=CH<sub>2</sub>), 750 e 700 (deformação fora do plano de anel aromático monossustituído).

#### 4.2.4. Polimerizações

Os monômeros sintetizados foram armazenados resfriados a uma temperatura em torno de -15°C, para retardar o efeito de radicais que poderiam deteriorá-lo, polimerizando-o antes da reação. Antes de cada polimerização, os monômeros foram passados através de colunas de sílica e de alumina, nesta ordem, para purificação.

**4.2.4.1. Polimerização radicalar convencional** – Misturam-se, num schlenk o monômero desejado, AIBN (azo-bis-isobutironitrila – iniciador radicalar) e solvente (benzeno ou tolueno). A quantidade de iniciador (AIBN) e monômero devem ser calculadas conforme o número de unidades monoméricas por cadeia desejado; relação molar AIBN : monômero é sempre igual ao dobro deste número, pois o AIBN é um iniciador bifuncional. A quantidade de solvente foi calculada conforme a concentração desejada. A mistura foi desgaseificada em linha de alto vácuo,

com três ciclos de congelamento e vácuo, e após, sob gás inerte grau analítico, foi aquecida a 65°C.

**4.2.4.2. ATRP** – Inicialmente, pesa-se no “schlenk” o sal CuBr, e após o monômero e o solvente (para o caso de reações que não forem em massa). Neste trabalho o solvente utilizado em todas as reações ATRP foi acetona. Após, esta mistura foi desgaseificada em linha de alto vácuo, com três ciclos de congelamento e vácuo, e colocada sob gás inerte grau analítico. Após, é efetuada a adição da solução de ligante (uma solução 10 % em massa de PMDETA em acetona), e de iniciador (neste trabalho, uma solução 10 % em massa de EBP, ou uma solução 10 % em massa de EBiB em acetona), nas quantidades desejadas. A adição das duas soluções, de iniciador e ligante, devem ser realizadas sob agitação e atmosfera inerte. Com a adição do iniciador, a reação tem início. A maioria das reações foi realizada a temperatura ambiente, e o cálculo dos reagentes sempre foi feito para obter-se um  $P_n = 100$ . A proporção molar monômero:iniciador:sal:ligante foi 100:1:1:100 em todas as reações.

#### **4.2.4.3. Preparação das soluções de reagentes para ATRP**

Os iniciadores e o ligante foram introduzidos nas polimerizações na forma de solução em acetona 10% em massa. A preparação foi realizada da seguinte forma: num schlenk colocou-se 1,00 g do reagente (EBP, EBiB ou PMDETA), e 9,00 g de acetona. Após, a solução foi desgaseificada em linha de alto vácuo, com três ciclos de congelamento e vácuo. Todas as soluções foram armazenadas sob atmosfera inerte, a temperatura em torno de -15°C.

#### **4.2.4.4. Polímeros obtidos**

Após o fim de cada reação ATRP, o conteúdo do balão foi filtrado em alumina, para eliminação do sal de cobre, e após, precipitado em metanol, seco a vácuo a temperatura ambiente e caracterizado através de RMN<sup>1</sup>H, RMN<sup>13</sup>C, SEC

e DSC. No caso das radicalares convencionais, o polímero foi simplesmente precipitado em metanol, seco a vácuo a temperatura ambiente e caracterizado após.

### Poli (metacrilato de 2-oleiloxietila)

RMN<sup>1</sup>H (200MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ em ppm): δ 0,9 ( m, -CH<sub>3</sub>, 3H ), 1,3 ( m, -CH<sub>2</sub>- cadeia polimérica, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>3</sub> cadeia polimérica, 25H), 1,6 ( m, -OC-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, 2H), 2,0 ( m, -CH=CH-CH<sub>2</sub>-, 4H), 2,3 ( m, -CO-CH<sub>2</sub>-, 2H), 4,2 ( dm , -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, 4H ), 5,3 ( m, -CH=CH-, 2H ).

RMN<sup>13</sup>C (50,2MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ em ppm): δ 14 (A), 22-34 (B, C, D,H), 45 (E), 54 (I), 61, 63 (F), 130 (G), 173 (K), 177 (J).

DSC: Tg = -26°C.

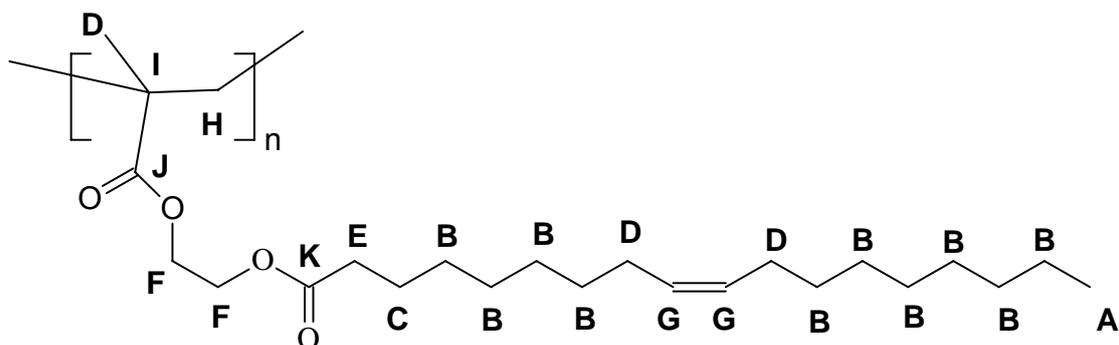


Figura 4.4. Estrutura do poli (metacrilato de 2-oleiloxietila), com assinalamentos para RMN<sup>13</sup>C.

IV (cm<sup>-1</sup>, filme sobre NaCl): 3000 (estiramento C-H – carbonos G), 2930 (estiramento assimétrico C-H de CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>), 2860 (estiramento simétrico C-H de CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>), 1740 (estiramento C=O – carbono J e estiramento C=O – carbono K), 1455 (deformação C-H de CH<sub>2</sub>, deformação assimétrica C-H de CH<sub>3</sub>), 1380 (deformação simétrica C-H de CH<sub>3</sub>), 1340 (deformação C-O-C assimétrica – carbonos J e F), 1240 (estiramento C-O – carbono K), 1160 (estiramento C-O – carbono J), 720 (deformação fora do plano C=C *cis*).

### Poli (metacrilato de cinamila)

RMN<sup>1</sup>H (200MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ em ppm): δ 1,1 ( tm, -CH<sub>3</sub>, 3H ), 1,9 (dm, -CH<sub>2</sub>- cadeia polimérica, 2H), 4,4 ( dm, =CH-CH<sub>2</sub>-O-, 2H), 6,1 ( m, Ph-CH=CH-, 1H), 6,5 ( m, Ph-CH=CH-, 1H ), 7,3 (m, 5 H aromáticos).

RMN<sup>13</sup>C (50,2MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ em ppm): δ 18 (A), 44 (C), 54 (F), 66 (B), 122 (Da), 126 (E2), 128 (E4), 129 (E3), 134 (Db), 136 (E1).

DSC: T<sub>g</sub> = 62°C.

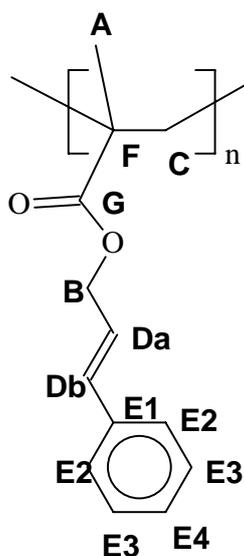


Figura 4.5. Estrutura do poli(metacrilato de cinamila), com assinalamentos para RMN<sup>13</sup>C.

IV (cm<sup>-1</sup>, filme sobre NaCl): 3440 (*overtone* do estiramento C=O), 3025 (estiramento C-H – carbonos Da e Db), 2900 (estiramentos simétrico e assimétrico C-H de CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>), 1725 (estiramento C=O), 1650 (estiramento C=C cinamílico), 1500 (estiramento C=C do anel aromático), 1450 (estiramento C=C do anel aromático, deformação C-H de CH<sub>2</sub>, deformação assimétrica C-H de CH<sub>3</sub>), 1250 (deformação do conjunto de dupla C=C conjugada a aromático), 1150 (estiramento C(O)-O), 1050 (deformação fora do plano C-H), 970 (deformação fora do plano C=C *trans*), 750 e 700 (deformação fora do plano de anel aromático monossustituído).

### Poli (acrilato de cinamila)

RMN<sup>1</sup>H (200MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ em ppm): δ 1,8 (dm, -CH<sub>2</sub>- cadeia polimérica, 2H), 2,4 ppm ( m, -CH-CH<sub>2</sub>- cadeia polimérica, 1H), 4,6 ( m, =CH-CH<sub>2</sub>-O-, 2H), 6,1 ( m, Ph-CH=CH-, 1H), 6,5 ( m, Ph-CH=CH-, 1H), 7,3 (m, 5 H aromáticos).

RMN<sup>13</sup>C (50,2MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ em ppm): δ 36 (Ba), 42 (Bb), 65 (A), 123 (Ca), 127 (D2), 128 (D4), 129 (D3), 134 (Cb), 136 (D1), 174 (E).

DSC: Tg = 18°C.

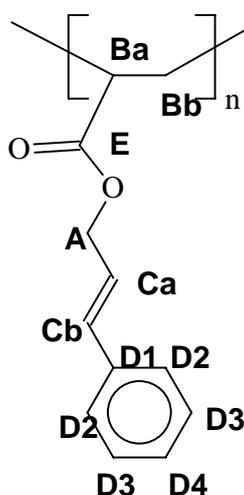


Figura 4.6. Estrutura do poli(metacrilato de cinamila), com assinalamentos para RMN<sup>13</sup>C.

IV (cm<sup>-1</sup>, filme sobre NaCl): 3025 (estiramento C-H – carbonos Ca e Cb), 2950 (estiramentos simétrico e assimétrico C-H de CH<sub>2</sub>), 1720 (estiramento C=O), 1500 (estiramento C=C do anel aromático), 1450 (estiramento C=C do anel aromático, deformação C-H de CH<sub>2</sub>), 1240 (deformação do conjunto de dupla C=C conjugada a aromático), 1170 (estiramento C(O)-O), 970 (deformação fora do plano C=C *trans*), 750 e 690 (deformação fora do plano de anel aromático monossustituído).

#### 4.2.5. Estudo cinético da polimerização

Para realizar a avaliação dos parâmetros cinéticos da polimerização ATRP, como ordem de reação,  $k_{app}$  e o controle de massa molecular com conversão, foram retiradas alíquotas durante o decorrer das polimerizações.

As alíquotas foram retiradas das reações com seringas, através de septos, mantendo-se o sistema fechado para não interromper a polimerização, devido a contaminação com oxigênio. Cada alíquota retirada teve em torno de 30 mg de massa total. Estas alíquotas foram dissolvidas em  $\text{CDCl}_3$ , e passadas em alumina para eliminação do sal de cobre. Após, foi feito um espectro de RMN<sup>1</sup>H com cada uma, para avaliar a conversão da reação. Cada amostra foi depois colocada sob vácuo, para evaporar o  $\text{CDCl}_3$ , e então, dissolvida em THF seco e desgaseificado, para se realizar a análise de SEC. Pela SEC obtém-se  $M_n$ ,  $M_w$  e polidispersão.

Com os dados de conversão,  $M_n$  e polidispersão, em função do tempo, foram feitos gráficos de  $\ln([M]_0/[M]_t)$  versus tempo, para avaliar a ordem da reação, e  $M_n$  versus conversão, a avaliar o controle do crescimento da massa molecular.

### 4.3. Caracterização

Todas as análises dos produtos obtidos neste trabalho foram realizadas com equipamentos da Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS.

#### 4.3.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

As amostras de polímero e as alíquotas das reações de polimerização foram analisadas num espectrômetro Varian modelo VXR 200 ( $B_0 = 4,7 \text{ T}$ ), 200 MHz para os espectros de hidrogênio, 50,2 MHz para carbono. Os monômeros sintetizados foram analisados num Varian modelo YH 300 ( $B_0 = 7,0 \text{ T}$ ), 300 MHz para hidrogênio, 75,4 MHz para carbono. Tanto para a análise de <sup>1</sup>H quanto de <sup>13</sup>C as amostras foram preparadas dissolvendo-se em torno de 20 mg de material em 1mL de  $\text{CDCl}_3$ . Nos espectros, a posição de um certo deslocamento químico ( $\delta$ ) é expressa em partes por milhão (ppm), e foi medida com referência ao pico do tetrametilsilano (TMS), usado como padrão interno nas análises.

#### **4.3.2. Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)**

O cromatógrafo utilizado foi um aparelho de cromatografia de permeação em gel (GPC) Waters 510, equipado com quatro colunas empacotadas com PS/DVB (Styragel de Waters Milipore com porosidades 100,  $10^3$ ,  $10^4$  Å e uma mista) e detector de índice de refração Waters 410. As amostras, aproximadamente 10 mg de material, foram solubilizadas em 4 mL de THF destilado e degaseificado. As medidas foram realizadas tendo como eluente o THF, na vazão de 1 mL /min, a 45°C de temperatura interna. Para calibração utilizaram-se amostras padrão de poliestireno monodisperso.

#### **4.3.3. Calorimetria diferencial exploratória (DSC)**

As amostras foram analisadas num calorímetro DSC – DuPont 2910. Para a análise foram pesadas no máximo 10 mg de amostra em cápsulas de alumínio apropriadas. Foram realizados ciclos de aquecimento de -50 a 150°C, para os três polímeros. Todos os ciclos tiveram uma velocidade de aquecimento de 20°C/min. As determinações das T<sub>g</sub> foram realizadas no segundo aquecimento.

#### **4.3.4. Cromatografia gasosa (CG)**

O grau de pureza do monômero metacrilato de 2-oleiloxietila foi analisada por cromatografia gasosa, num equipamento Shimadzu GC 17A, com detector FID (ionização de chama).

#### **4.3.5. Espectroscopia de infravermelho**

Os polímeros e os monômeros obtidos foram analisados num equipamento FTIR 8300 Shimadzu, em filmes sobre NaCl.

## 5. Resultados e discussão

Nesta etapa do trabalho serão apresentados os resultados da síntese e da polimerização radicalar de cada monômero separadamente.

### 5.1. Metacrilato de cinamila

#### 5.1.1 Síntese do monômero

Na literatura<sup>16</sup>, a síntese deste monômero é baseada na reação entre cloreto de metacrilato e cinamol. Entretanto, nesse trabalho, sua síntese foi realizada por um processo de esterificação com DCC, descrito na literatura<sup>103</sup>, e é apresentada na figura 5.1.

O composto 2, o cinamol ou álcool cinâmico, é oriundo da redução do cinamaldeído, óleo extraído da casca da canela. Embora seja geralmente representado na forma *E*, o composto possui uma pequena porcentagem da molécula *Z*. No produto utilizado, marca Acros, o percentual de moléculas *Z* é menor que 2%.

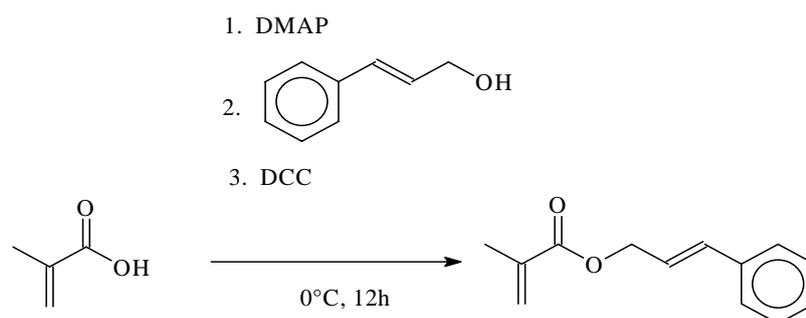


Figura 5.1. Síntese do metacrilato de cinamila.

A figura 5.2 mostra o espectro de RMN <sup>1</sup>H do monômero sintetizado, com os assinalamentos dos hidrogênios na estrutura e seus sinais correspondentes. O rendimento da síntese foi de 74%, após a purificação por destilação.

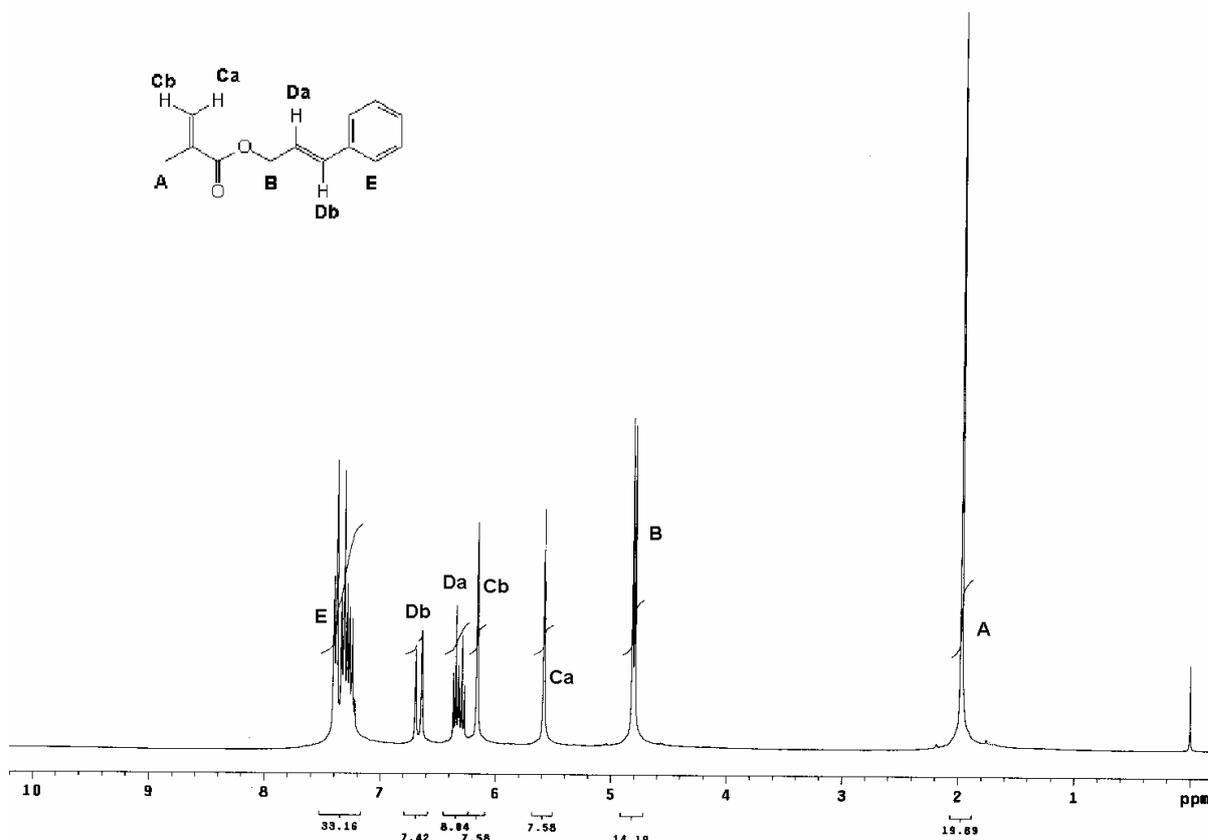


Figura 5.2. Espectro de RMN<sup>1</sup>H do metacrilato de cinamila (300MHz, CDCl<sub>3</sub>)

O singlete A, em torno de 2,0 ppm, é característico da metila do grupo metacrilato. Em 4,8 ppm tem-se o metileno do grupo cinamila, os hidrogênios B. Este apresenta-se como um duplo dubleto, com  $J = 5,0$  Hz, referente ao acoplamento B – D<sub>a</sub>, e  $J = 1,6$  referente ao acoplamento B - D<sub>b</sub>.

Utilizando-se a fórmula apresentada por Silverstein<sup>104</sup> e descrita pela primeira vez na literatura por Pascual<sup>105</sup>, pode-se estimar os valores de deslocamento de hidrogênios vinílicos, conforme mostrado na figura 5.3, baseando-se em incrementos  $Z$ , atribuídos a grupos que estejam ligados à ligação dupla.

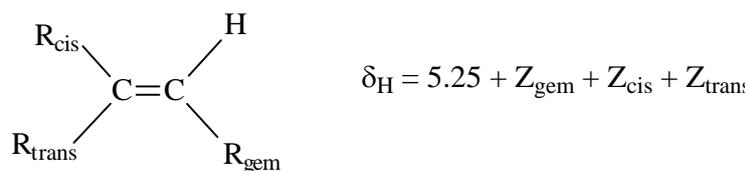


Figura 5.3. Cálculo do deslocamento químico de hidrogênios vinílicos

A partir dos valores tabelados de  $Z$  para cada respectivo grupo (0 para H *gem*, -0,26 para alquila *cis*, -0,29 para alquila *trans*, 1,15 para carboxila de éster *cis*, 0,56 para *trans*), o cálculo para os hidrogênios metacrílicos (Figura 5.4) resulta em 6,14 para o hidrogênio  $C_b$  e 5,52 ppm para o hidrogênio  $C_a$ . Estes valores estão muito próximos dos experimentais, 6,16 e 5,58 ppm, respectivamente.

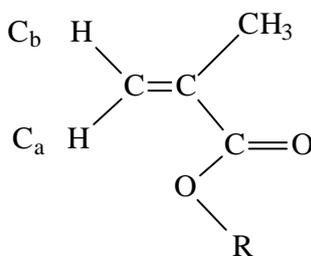


Figura 5.4. Hidrogênios do sistema metacrílico

Segundo Silverstein<sup>104</sup>, o valor teórico calculado para um metileno ligado a um grupo éster (-OCO-R) e a uma ligação dupla é de 4,68 ppm. O valor experimental (4,80 ppm) está levemente em campo mais baixo devido provavelmente ao fato de a ligação dupla estar conjugada a um anel aromático.

Os hidrogênios  $D_a$  e  $D_b$  (Figura 5.5), segundo a fórmula de Silverstein para ligações duplas dissustituídas, apresentam valores de 0,67 para o substituinte metileno *gem*, de -0,02 para o grupo metileno *cis*, de 1,35 para o grupo aromático *gem*, e de 0,37 para o grupo aromático *cis*, resultando em um valor teórico de 6,29 para  $D_a$  e de 6,58 para  $D_b$ . Há grande proximidade com os valores experimentais, respectivamente, de 6,30 e 6,67. Se a dupla fosse uma dupla *cis*, segundo a equação, os valores destes mesmos picos, seriam, respectivamente, 5,82 e 6,53. O pico  $D_a$  é um duplo tripleto, e  $D_b$  um dubleto. O agrupamento de picos E é atribuído aos cinco hidrogênios do anel aromático monossustituído. Os valores

das integrais, considerando-se que um hidrogênio corresponde a integral em torno de 7, está de acordo com a quantificação de hidrogênios da estrutura.

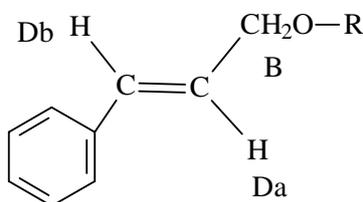


Figura 5.5. Hidrogênios da dupla cinamílica

Os picos  $D_b$  apresentam-se como um duplo dubleto, com uma constante de acoplamento  $J = 16$  Hz, que está de acordo com os valores tabelados de acoplamentos *trans* (12-18 Hz).

Entre os dois tripletos  $D_a$  observa-se também um  $J = 16$  Hz, relativo ao acoplamento *trans* entre  $D_b$  e  $D_a$ . O valor menor de constante de acoplamento nesses picos, em torno de  $J = 6$  Hz, é relativo ao acoplamento entre o hidrogênio  $D_a$  e os hidrogênios  $B$ , e está de acordo com valores tabelados para acoplamento vicinais desta natureza (4-10 Hz).

No espectro de RMN de  $C^{13}$  (Figura 5.6) observa-se o sinal correspondente a metila em 18 ppm, o metileno da cinamila em 65 ppm, e da carbonila de éster em 168 ppm. Também é detectada a presença de sete sinais na região entre 120 e 140 ppm, referentes a carbonos insaturados e aromáticos. Para facilitar a localização dos picos, utilizou-se um método apresentado por Silverstein<sup>104</sup>, e desenvolvido por Ewing<sup>106</sup>, para estimar deslocamento de carbonos aromáticos em anéis monossustituídos, na espectroscopia de ressonância magnética de carbono 13. O cálculo é baseado no deslocamento do benzeno, 128,5 ppm, sobre o qual são somados incrementos os quais influenciam os carbonos 1, 2, 3 e 4 do anel, bem como o valor do substituinte.

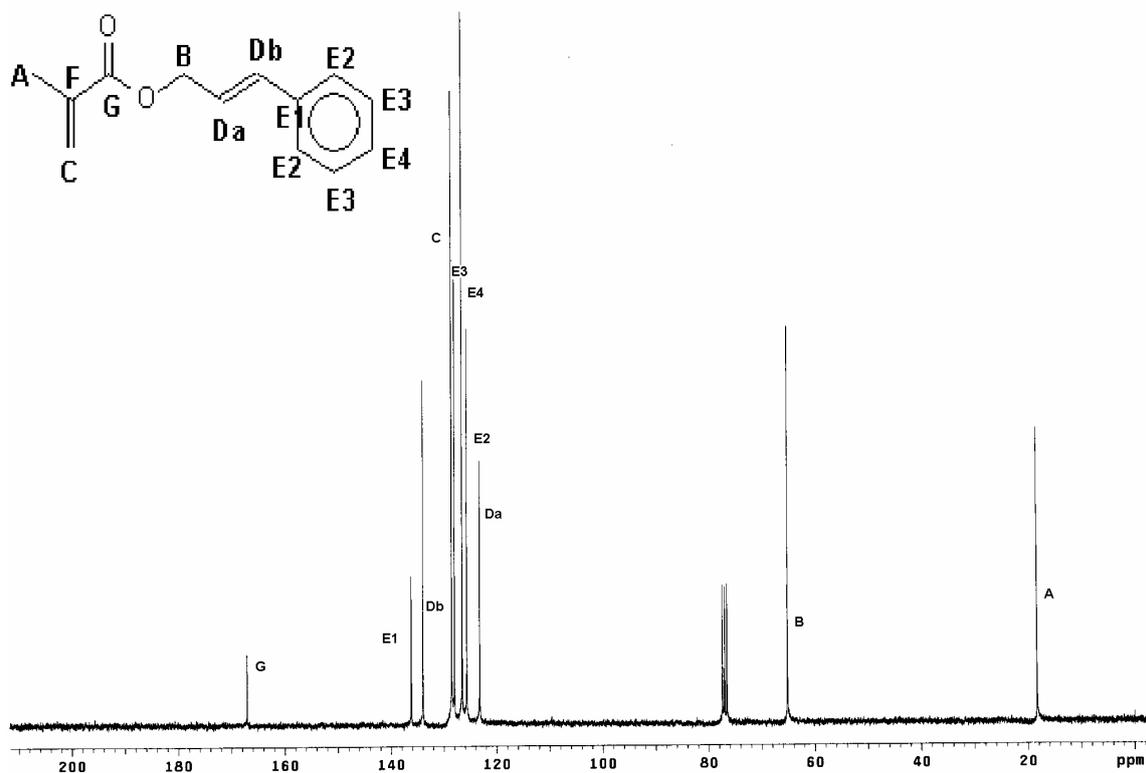


Figura 5.6. Espectro de RMN<sup>13</sup>C do metacrilato de cinamila (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

Na figura 5.7 é apresentado o sistema cinamílico. Os incrementos para as posições 1, 2, 3 e 4 são, respectivamente, +9,1, -2,4, +0,2 e -0,5. Assim, para este sistema, esperam-se os picos em 137,6, 126,1, 128,7, 128,0, 137,0, e 113,0 ppm, correspondentes aos picos dos carbonos E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>, E<sub>3</sub>, E<sub>4</sub>, D<sub>b</sub> e D<sub>a</sub>. Já os valores das duplas vizinhas a ésteres, em geral, têm valores, para o carbono α (F) de 128,7, e para o carbono β (A), de 129,9 ppm. Experimentalmente, os picos encontrados foram 123,0, 125,0, 126,0, 127,0, 128,0, 133,0 e 136,0 ppm. Assim, conclui-se que a correspondência correta da estrutura seja dos picos D<sub>a</sub>, E<sub>2</sub>, E<sub>4</sub>, E<sub>3</sub>, C, D<sub>b</sub> e E<sub>1</sub>, respectivamente. O carbono F não foi observado pelo fato de ser um carbono quaternário, possuindo um tempo de relaxação muito longo, ou devido a sobreposição de picos.

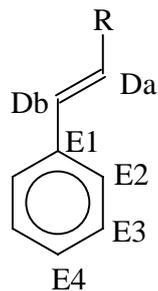


Figura 5.7. Sistema cinâmico

O espectro de infravermelho (Figura 5.8) confirma que a ligação dupla do grupo cinâmico é *trans* (deformação fora do plano C=C em  $970\text{ cm}^{-1}$ ). Além disso, o valor do estiramento C=O da carbonila é típico de ésteres conjugados,  $1725\text{ cm}^{-1}$ .

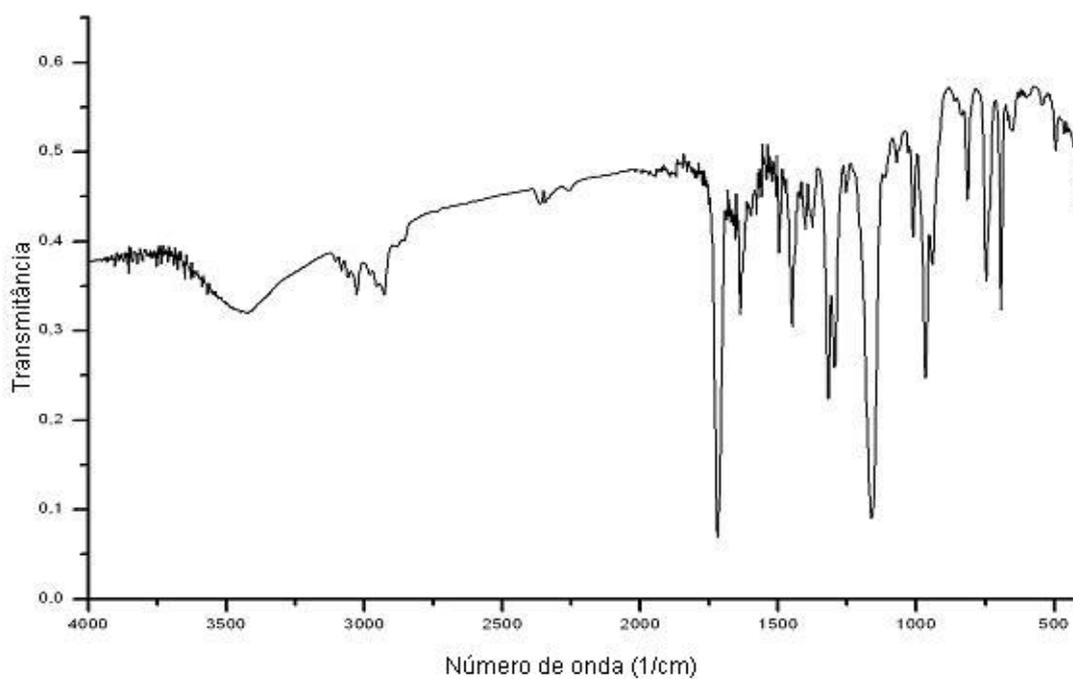


Figura 5.8. Espectro de infravermelho do metacrilato de cinamila . Filme sobre NaCl

### 5.1.2. Polimerização do metacrilato de cinamila

Inicialmente, foi realizada a polimerização radicalar convencional do metacrilato de cinamila em benzeno, numa concentração de 25%, utilizando-se AIBN como iniciador. A razão molar monômero/iniciador utilizada foi 200/1. O esquema da polimerização é apresentado na figura 5.9.

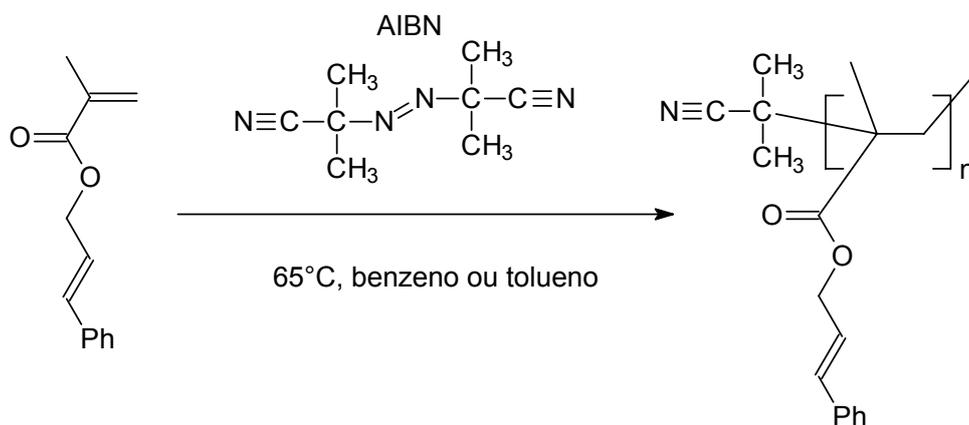
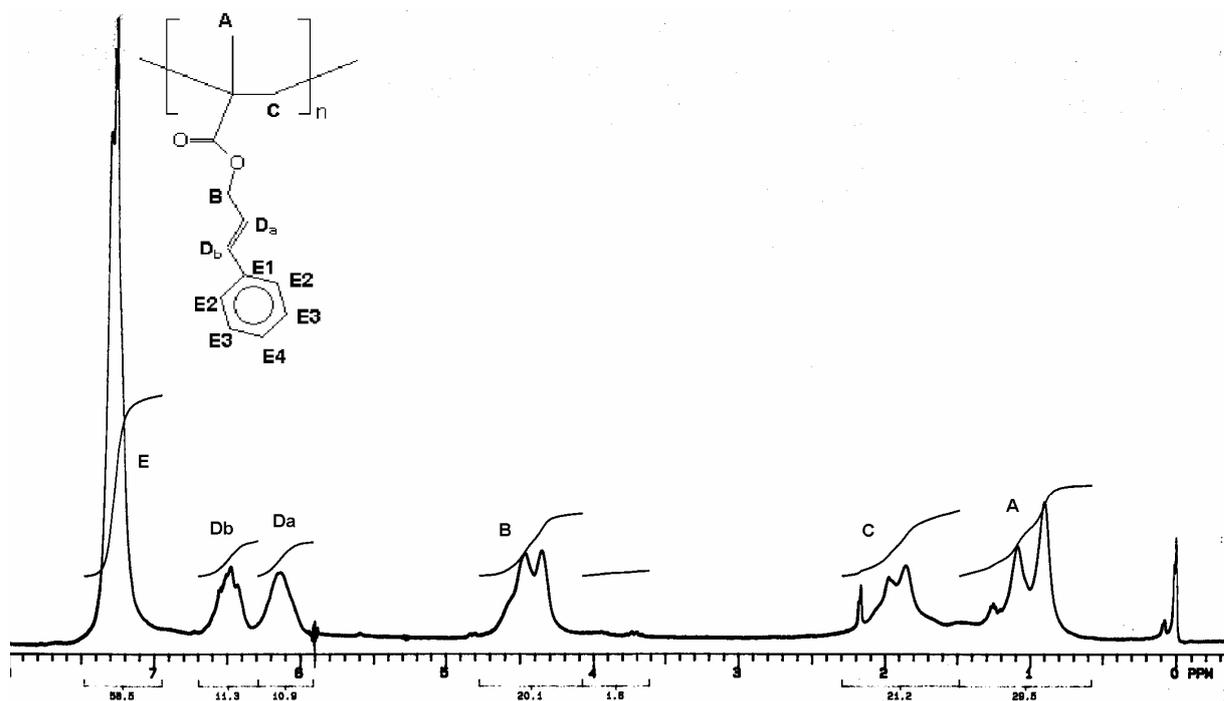
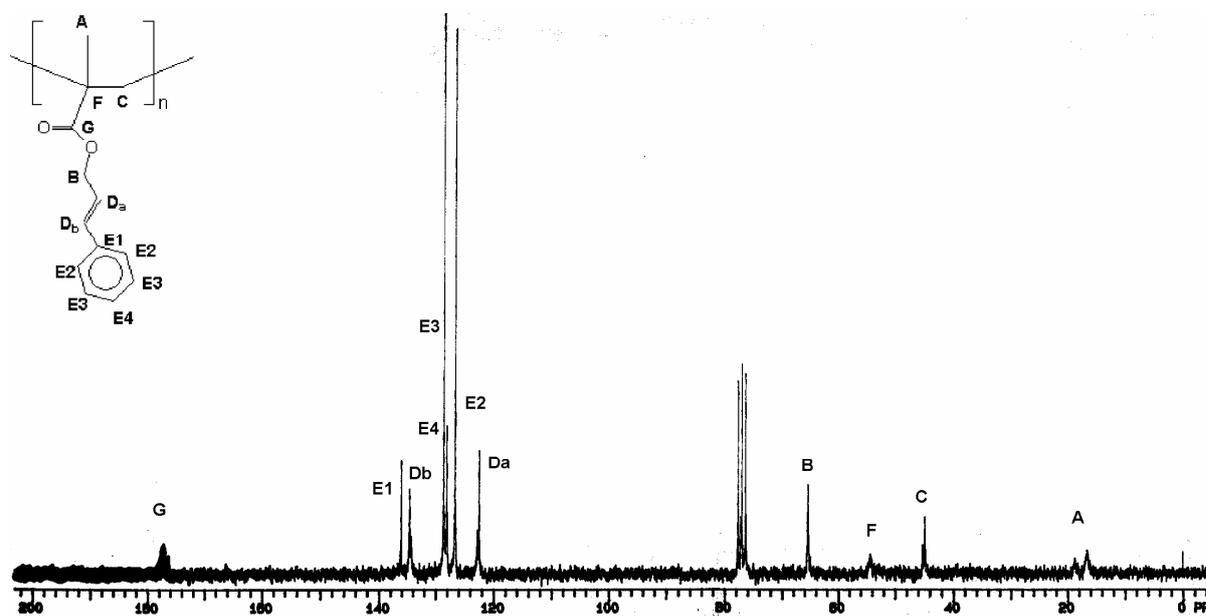


Figura 5.9. Esquema da polimerização de metacrilato de cinamila iniciada por AIBN.

A reação transcorreu por 24 horas, resultando em 67% de rendimento, e fornecendo um polímero com  $M_n = 45600$  g/mol e polidispersão de 3,0. O polímero foi isolado por precipitação em metanol, e apresentou-se na forma de um pó branco. A análise de DSC (Figura 5.12) forneceu uma  $T_g = 62^\circ\text{C}$ . Foi caracterizado por espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . Os espectros são apresentados na Figura 5.10.



(A)



(B)

Figura 510. (A) espectro de RMN<sup>1</sup>H do poli(metacrilato de cinamila) (200MHz, CDCl<sub>3</sub>). (B) espectro de RMN<sup>13</sup>C do poli(metacrilato de cinamila) (50,2MHz, CDCl<sub>3</sub>)

No espectro de hidrogênio, observa-se a ausência dos hidrogênios vinílicos C na região de dupla ligação, e sua presença em campo alto, confirmando a polimerização. O mesmo é observado no espectro de  $^{13}\text{C}$ , onde os carbonos C e F passam a ser observados na região de carbonos saturados. É importante salientar que, no espectro de RMN  $^1\text{H}$ , o sinal A aparece como um tripleto, e o C como um dubleto, devido ao fato de não haver controle de taticidade na polimerização. O carbono F é um centro pró-quiral e pode se apresentar com duas configurações diferentes ao longo da cadeia polimérica (estereorregularidade). Os demais sinais não sofrem alteração quanto ao deslocamento químico.

O espectro de infravermelho (Figura 5.11) confirma a polimerização, com o desaparecimento das bandas de estiramento da dupla metacrílica ( $1650\text{ cm}^{-1}$ ), e deformação fora do plano da mesma ( $830\text{ cm}^{-1}$ ). A dupla cinamílica foi mantida ( $1650$  e  $980\text{ cm}^{-1}$ ).

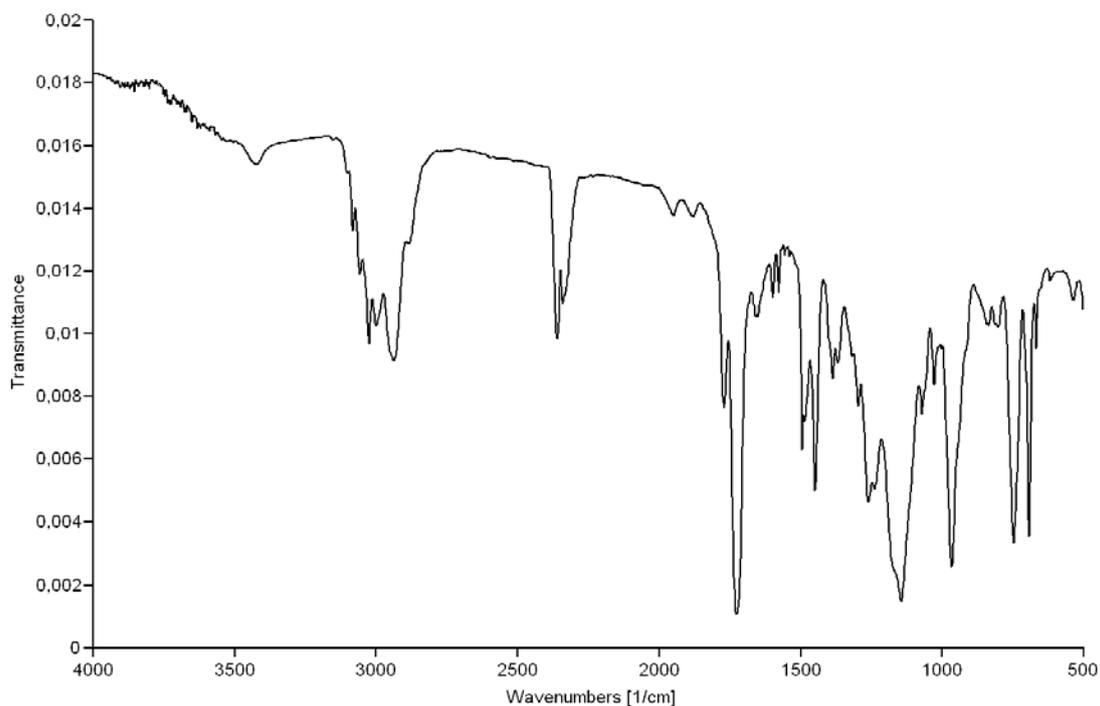


Figura 5.11. Espectro de infravermelho do poli(metacrilato de cinamila). Filme sobre NaCl.

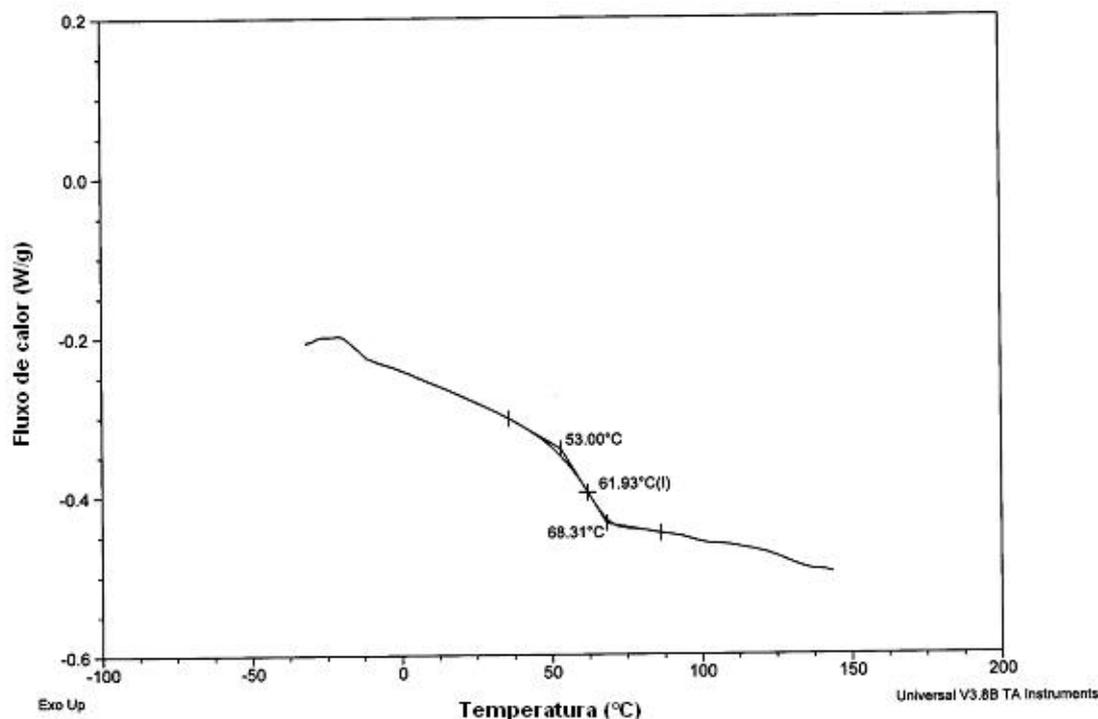


Figura 5.12. Análise de DSC do poli(metacrilato de cinamila). 20°C/min, segundo aquecimento.

A polimerização radicalar a 50 % em massa, com razão monômero:iniciador 200:1 em tolueno, a 65°C, levou a formação de polímero insolúvel. Embora a ligação dupla cinamílica (Da-Db) não seja tão reativa quanto a metacrílica, frente a radicais livres, em concentrações mais elevadas, os hidrogênios alílicos sofrem reticulação.

Para evitar essa reação indesejável e obter o controle da polimerização, isto é, a obtenção de polímeros com massa molecular definida e distribuição de massas moleculares estreita, foi então realizada a polimerização ATRP do metacrilato de cinamila com os iniciadores EBP e EBiB, o ligante PMDETA, CuBr, e acetona como solvente, com uma relação molar iniciador:ligante:sal:monômero de 1:1:1:100 (Figura 5.13). Este sistema, como já mostrado anteriormente, é adequado para a polimerização de monômeros acrílicos e metacrílicos<sup>17,54</sup>. A concentração utilizada foi de 50% em massa. A figura 5.14 mostra a estrutura esperada para o poli(metacrilato de cinamila). Os resultados obtidos são

apresentados na Tabela 5.1. A polimerização foi realizada a temperatura ambiente.

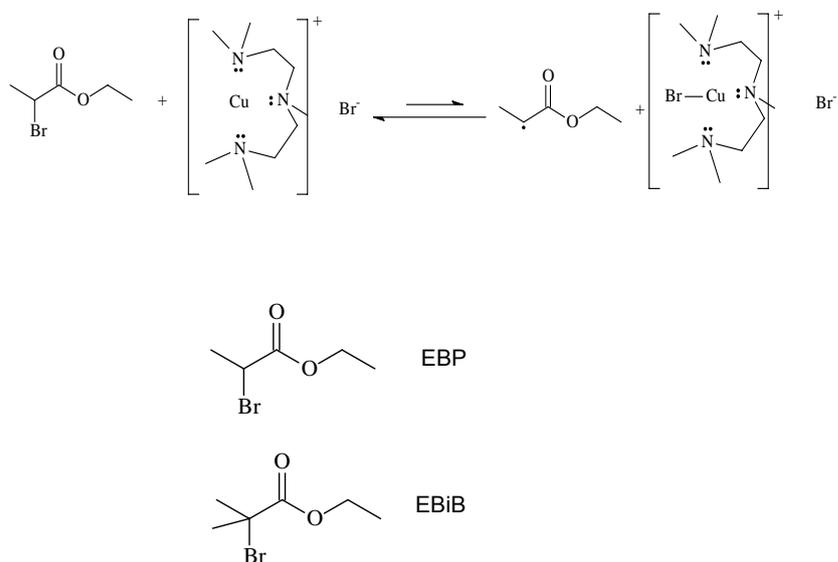


Figura 5.13. Sistema de polimerização utilizado, com dois tipos de iniciadores, EBP e EBiB.

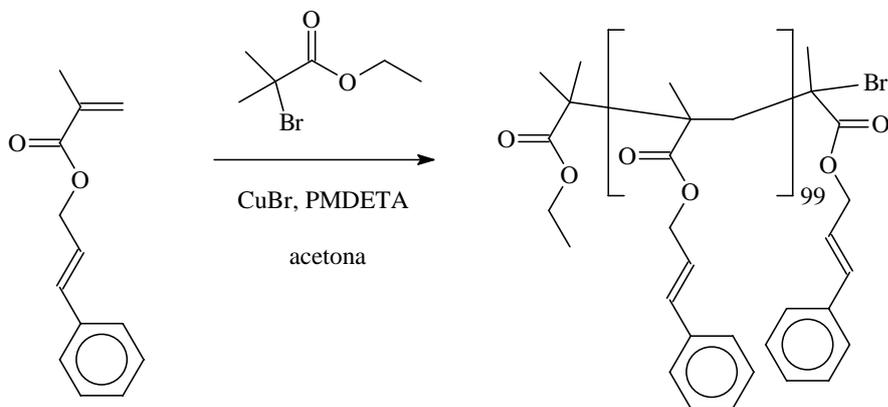


Figura 5.14. Reação de polimerização do metacrilato de cinamila, com EBiB como iniciador, e a arquitetura esperada do polímero para um  $P_n=100$ .

Nos primeiros instantes da polimerização, a coloração apresentou-se esverdeada, passando depois a uma coloração azulada. A coloração esverdeada é relacionada ao complexo de  $\text{Cu}^{+1}$ , enquanto que azulada é indicativa da

presença de complexo de  $\text{Cu}^{+2}$ . Essa mudança indica a formação simultânea das espécies ativas, no princípio da reação.

A conversão deste monômero é calculada com base nas integrais do espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$ , utilizando o sinal dos hidrogênios B (figuras 5.2 e 5.10) como referência. No espectro das alíquotas retiradas para a análise cinética (Figuras 5.15 e 5.16), observam-se sinais relativos tanto ao monômero quanto ao polímero.

Tabela 5.1. Polimerização de metacrilato de cinamila, em acetona, na concentração de 50%, a temperatura ambiente. Sistema catalítico  $\text{CuBr}/\text{PMDETA}$ . Razão molar monômero:iniciador:sal:ligante de 100:1:1:1.

Iniciador	Tempo (h)	Conversão <sup>(a)</sup> (%)	$M_n$ <sup>(b)</sup> (Daltons)	Polidispersão <sup>(b)</sup> ( $M_w/M_n$ )	$M_{\text{teórico}}$ <sup>(c)</sup> (Daltons)
EBiB	1	3	9000	1,1	600
	4,5	32	12000	1,2	6500
	6	41	16500	1,3	8300
	7,5	48	17500	1,3	9800
	10	55	19000	1,3	11200
	25	64	21000	1,4	13000
EBP	0,5	8	11000	1,2	1600
	1	13	10000	1,3	2700
	1,5	15	13000	1,2	3100
	2	16	12000	1,2	3300
	5	23	11000	1,4	4700
	6,5	26	10000	1,4	5300
	24	24	10000	1,4	4900

(a) calculada com base na equação 5.1; (b) valores obtidos em equipamento de GPC com padrões de poliestireno, em THF; (c) calculado com base na conversão.

$$\text{Conv}_{\text{reação}} (\%) = B_{\text{pol}} / (B_{\text{pol}} + B_{\text{mon}})$$

Equação 5.1

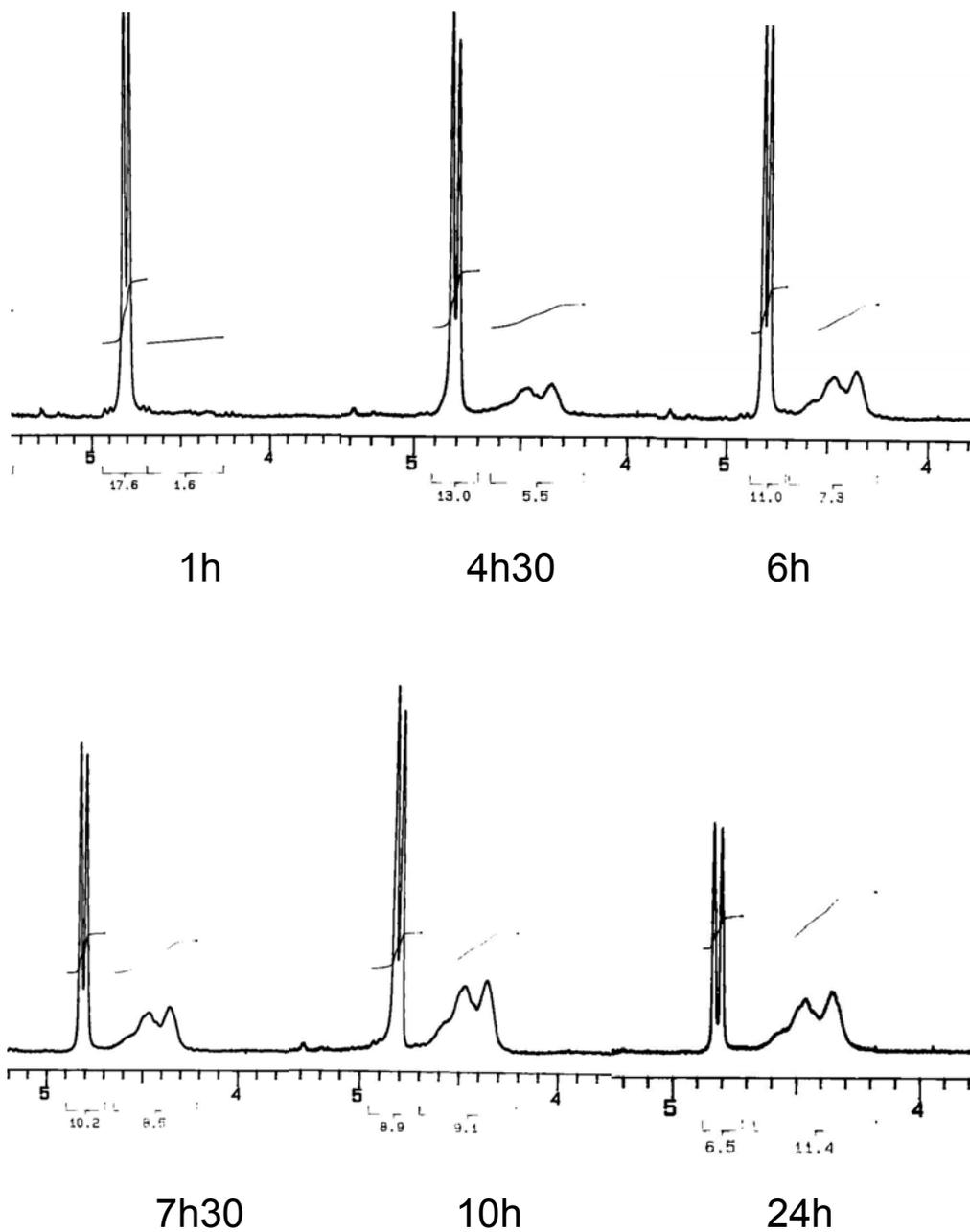


Figura 5.15. Região de 4-5 ppm dos espectros de RMN $^1\text{H}$  das alíquotas retiradas da polimerização ATRP iniciada com EBiB, apresentada na tabela 5.1.

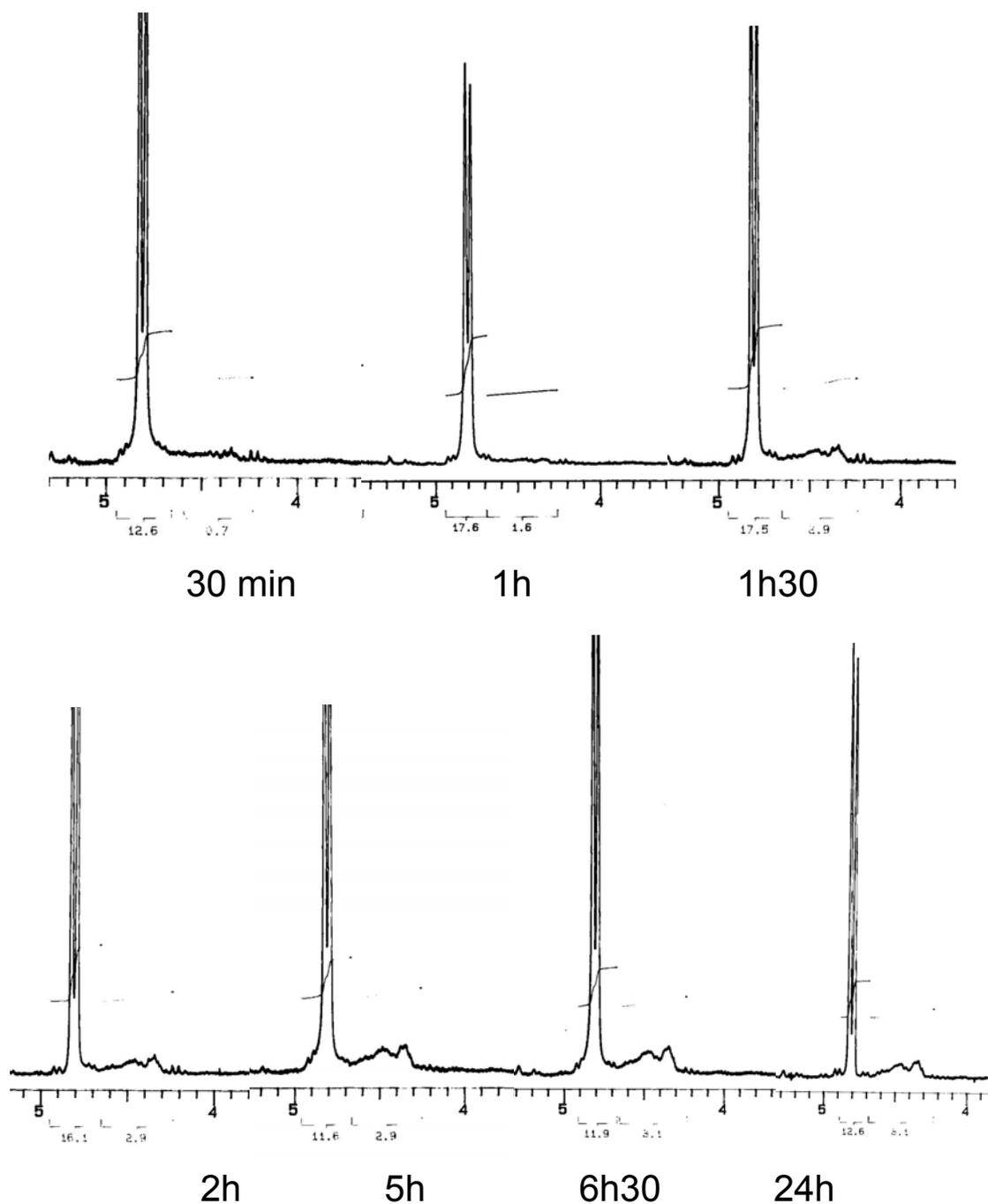


Figura 5.16. Região de 4-5 ppm dos espectros de RMN<sup>1</sup>H das alíquotas retiradas da polimerização ATRP iniciada com EBP, apresentada na tabela 5.1.

Considerando que o número de hidrogênios B no polímero é o mesmo que no monômero, é possível saber a porcentagem molar de polímero existente, já que os sinais destes hidrogênios aparecem em deslocamentos diferentes, no

polímero e no monômero. Este sinal é observado em torno de 4,4 ppm no polímero, e em 4,8 ppm no monômero. Assim, pela equação 5.1, é possível calcular o consumo de monômero, ou seja, a conversão da reação ( $Conv_{\text{reação}}$ ). Na equação 5.1,  $B_{\text{pol}}$  é o valor da integral do sinal B referente ao polímero, e  $B_{\text{mon}}$  é o valor da integral do sinal B referente ao monômero.

Na polimerização ATRP não ocorreu a reticulação do polímero, mesmo sendo realizada na mesma concentração que a polimerização radicalar convencional (50%). Este fato está relacionado a dois fatores: a menor concentração de radicais livres no meio, devido ao equilíbrio da polimerização ATRP, e à menor temperatura empregada (temperatura ambiente).

Observa-se maior rendimento para a polimerização utilizando EBiB que para a polimerização com EBP. Conversão de 64% em 24 horas foi obtida para o primeiro, e valores em torno de 26% em 24 horas, para o segundo. Essa observação é sustentada pela literatura<sup>17,47</sup>; iniciadores radicalares terciários, mais estáveis, deslocam melhor o equilíbrio da reação, tornando as espécies ativas mais presentes do que no caso dos secundários, como o EBP.

Os valores de  $M_n$  experimental são maiores que os teóricos. Isso pode estar relacionado ao fato do volume hidrodinâmico do metacrilato de cinamila em solução de THF ser maior, em relação ao do padrão de poliestireno utilizado na curva de calibração. Também é observado um gradativo aumento da polidispersão ao longo da polimerização. Isso é previsto na literatura<sup>47</sup> para os iniciadores bromados, devido a labilidade da ligação carbono-bromo. Esse efeito é mais pronunciado em conversões maiores.

A fim de verificar o caráter vivo da reação foi realizada uma análise cinética da polimerização através da retirada de alíquotas em função do tempo e determinação da conversão por RMN<sup>1</sup>H, e da massa molar por SEC. A figura 5.17 apresenta os gráficos da cinética da polimerização,  $\ln([M]_0/[M]_t)$  x tempo e  $M_n$  x conversão para ambos os experimentos. A figura 5.18 apresenta os dados de polidispersão em função da conversão.

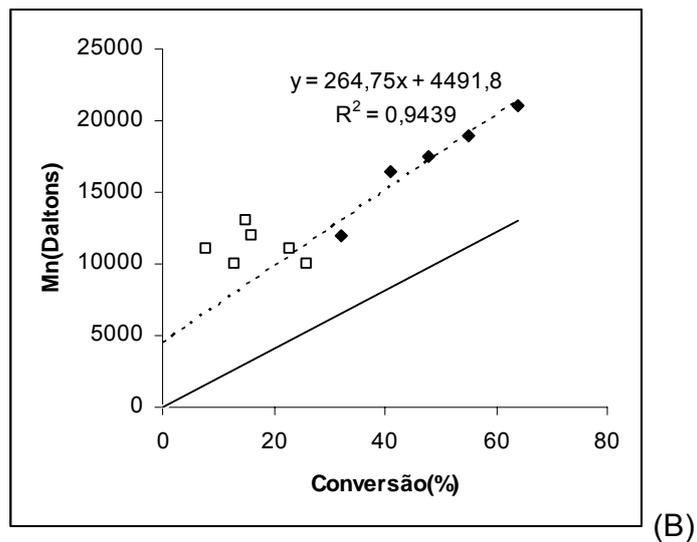
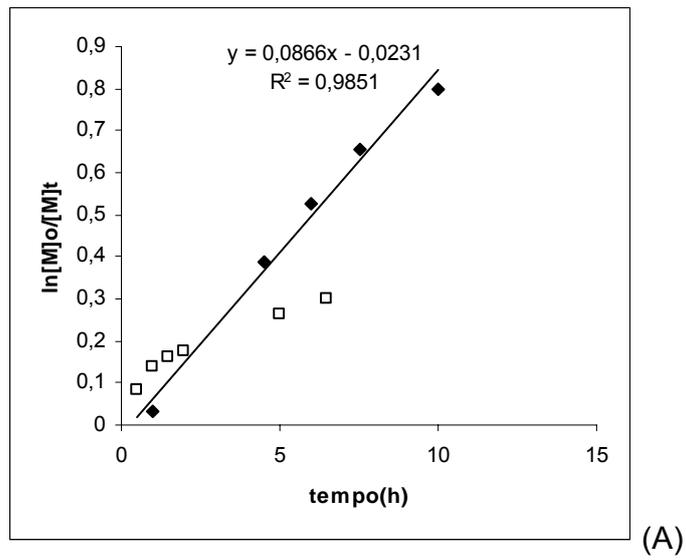


Figura 5.17. (A) Gráfico de  $\ln([M]_0/[M]_t)$  versus tempo, em horas, para a reação descrita na tabela 5.1. (B) Gráfico de  $M_n$  em função da conversão, para a mesma reação. A linha contínua corresponde a curva teórica. (□) EBP ; (◆) EBiB.

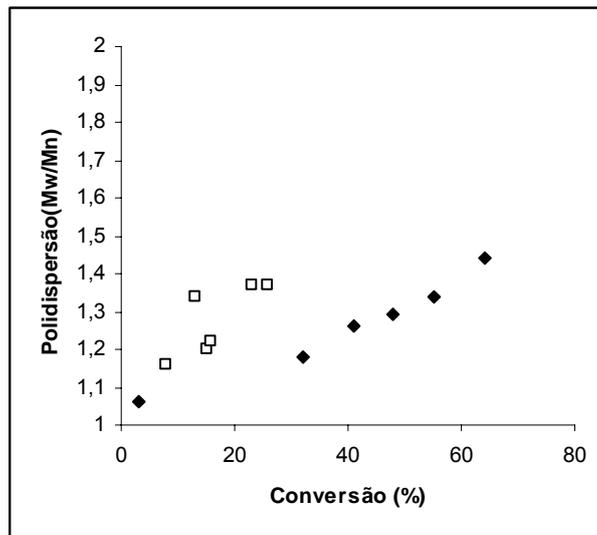


Figura 5.18. Gráfico da polidispersão em função da conversão, para a reação da tabela 5.1. (□) EBP; (◆) EBiB.

Considerando que a variação da concentração de monômero com o tempo é dada pela equação cinética de primeira ordem 5.2.

$$[M]_t = - [M]_o e^{-kt} \quad \text{Equação 5.2}$$

onde  $[M]_t$  = concentração de monômero no tempo t

$[M]_o$  = concentração de monômero inicial

k = constante cinética da reação

t = tempo

espera-se que a expressão 5.3

$$\ln[M]_o/[M]_t = kt \quad \text{Equação 5.3}$$

seja uma reta passando pela origem, para reações de primeira ordem.

É observado na figura 5.17, gráfico (A), que a reação com EBiB possui uma cinética de primeira ordem em relação ao monômero, com um  $k_{app} = 0,0866 \text{ s}^{-1}$ , e apresenta controle linear de  $M_n$  em função da conversão, características que

confirmam o mecanismo vivo. Isto é, a concentração de espécies ativas permanece constante durante toda a polimerização e não ocorrem reações de terminação e transferência. Em comparação com uma estrutura semelhante, como o metacrilato de alila<sup>81</sup>, constata-se que o metacrilato de cinamila é um monômero com maior controle na polimerização, nas condições estudadas. Embora os dois possuam duplas ligações alílicas, o metacrilato de cinamila não apresentou tendência a polimerizar pelas duplas cinamílicas, como ocorre com o metacrilato de alila<sup>81</sup>. Isso está de acordo com o fato de que duplas 1,2-dissubstituídas não tem tendência à polimerização, provavelmente devido a efeitos estéreis. A grande maioria dos monômeros existentes polimeriza apenas por ligações duplas que sejam monossubstituídas, nos mecanismos de polimerização por adição.

Enquanto o metacrilato de alila levou a polímeros bimodais<sup>81</sup>, com o avanço da polimerização, isso não foi observado com o metacrilato de cinamila, conforme mostrado na Figura 5.19. Deve-se considerar ainda que esse desvio do comportamento vivo é observado para o metacrilato de alila mesmo utilizando-se iniciadores como o cloreto de tosila, no qual a ligação da espécie dormente é menos lábil que nos iniciadores bromados.

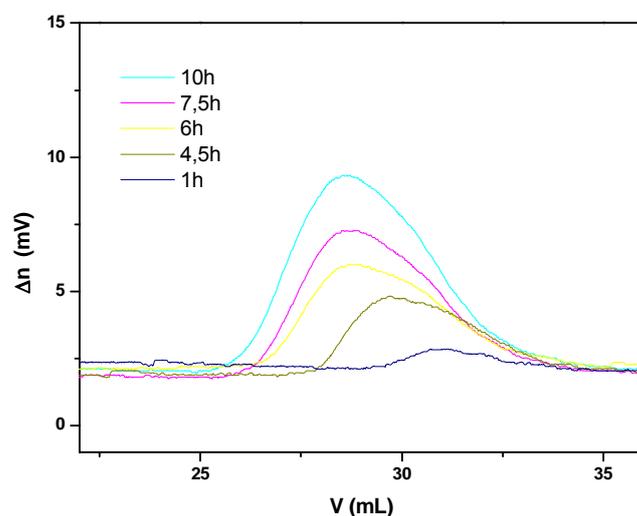


Figura 5.19. Curvas de SEC das alíquotas da reação do metacrilato de cinamila com EBiB, em função do tempo de polimerização.(THF, 1mL/min)

Na figura 5.19, observa-se que com o passar do tempo, há um aumento gradativo da massa molar dos polímeros, que passam a eluir em volumes menores na análise. Também se observa um leve aumento na polidispersão, mas todas as curvas são monomodais. Comparando-se o polímero obtido por ATRP com o material obtido por polimerização radicalar convencional, observa-se uma grande diferença na polidispersão (Figura 5.20).

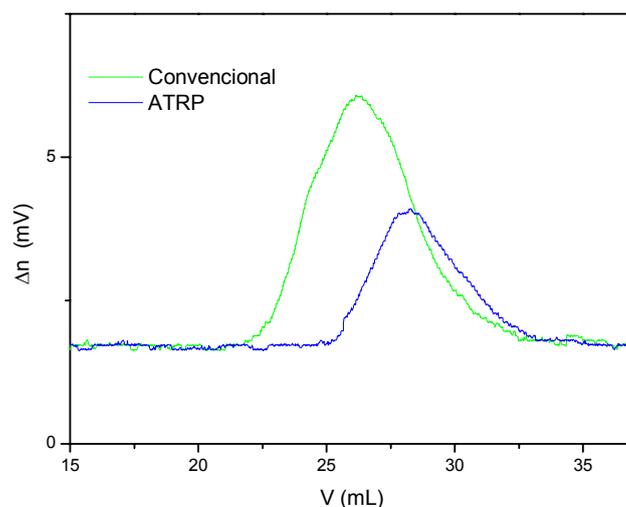


Figura 5.20. Comparação entre as curvas de SEC para um poli(metacrilato de cinamila) obtido por polimerização radicalar convencional (verde) e por ATRP (azul). (THF, 1 mL/min)

Com base nos resultados apresentados, para tentar compreender melhor o que ocorre nas primeiras duas horas desta reação, foi feito um estudo retirando-se alíquotas de 10 em 10 minutos. Os resultados são apresentados na tabela 5.2. e referem-se à polimerização iniciada com EBiB, em acetona, na concentração de 50%, a temperatura ambiente. O sistema catalítico utilizado foi CuBr/PMDETA. A razão molar monômero:iniciador:sal:ligante foi de 100:1:1:1.

Observa-se um crescimento linear da massa molecular com a conversão, de acordo com o gráfico da figura 5.22, e cinética de primeira ordem em relação ao monômero (figura 5.21). Também observa-se que, até duas horas de reação, a polidispersão do sistema não excede 1,3 (Tabela 5.2 e Figura 5.23), mas a conversão é inferior a 50%.

Tabela 5.2. Polimerização de metacrilato de cinamila, em acetona, na concentração de 50%, a temperatura ambiente. Sistema catalítico CuBr/PMDETA. Iniciador EBiB. Razão molar monômero:iniciador:sal:ligante de 100:1:1:1.

Tempo (minutos)	Conversão (%)	$M_n$ (Daltons)	Polidispersão (Mw/Mn)	$M_n$ teórico (Daltons)
10	23	9800	1,1	4800
20	27	9400	1,2	5500
30	31	10300	1,2	6300
40	35	10400	1,2	7200
50	35	10700	1,2	7200
60	38	11000	1,3	7700
120	43	12300	1,2	8800

(a)calculada com base na equação 5.1; (b)valores obtidos em equipamento de GPC com padrões de poliestireno, em THF; (c) calculado com base na conversão.

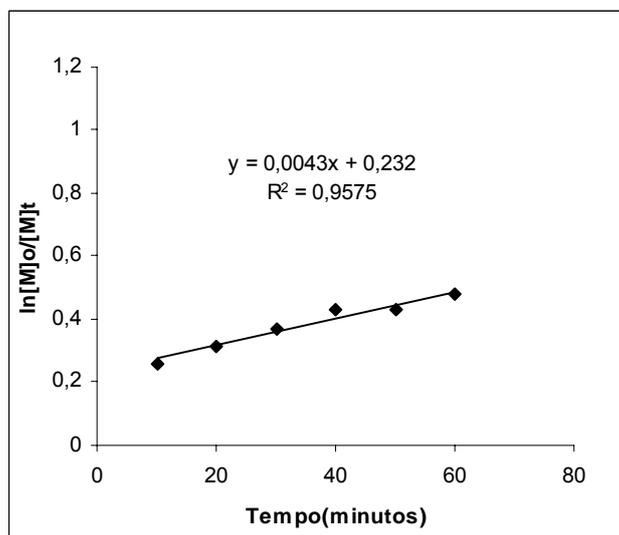


Figura 5.21. Gráfico de  $\ln([M]_0/[M]_t)$  versus tempo, para a reação descrita na tabela 5.2.

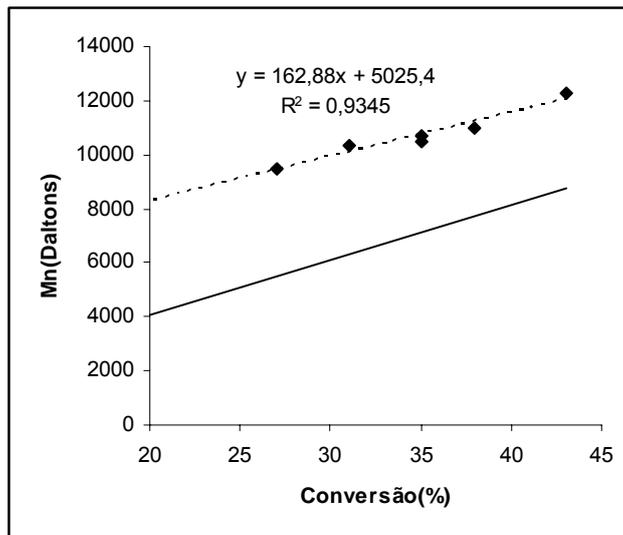


Figura 5.22. Gráfico de  $M_n$  em função da conversão para a reação da tabela 5.2. A linha contínua representa a curva teórica.

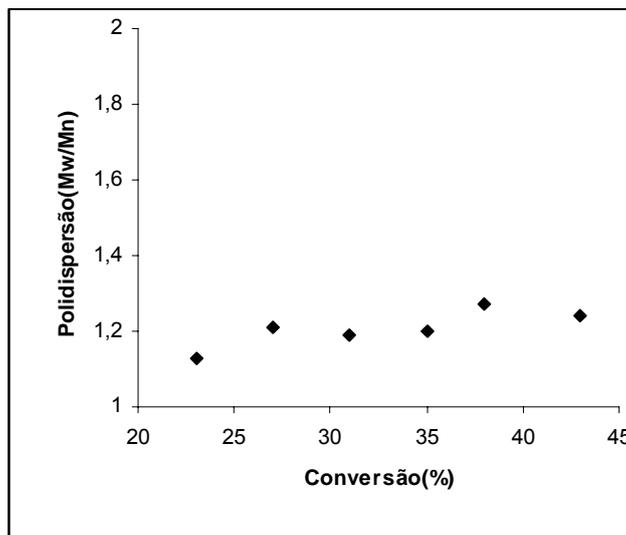


Figura 5.23. Gráfico da polidispersão em função da conversão, para a reação da tabela 5.2.

Assim, constata-se que há um comportamento de polimerização viva desde o começo da reação, o que é resultado de uma iniciação simultânea das cadeias, com poucas reações de transferência e terminação.

Na figura 5.22, observa-se que a reta das massas molares experimentais não coincide com a curva teórica. Isso se deve ao fato da diferença de volume

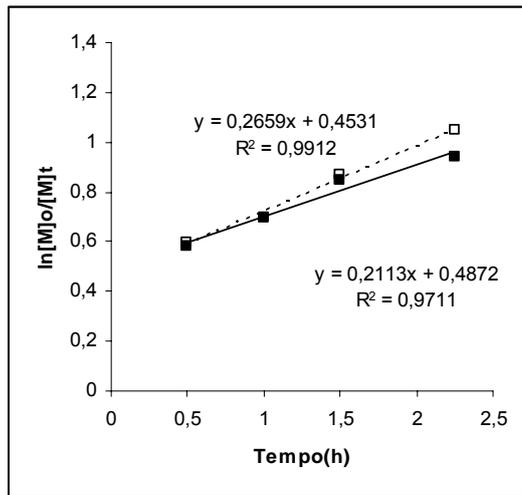
hidrodinâmico do polímero analisado e dos padrões da curva de calibração, como já foi mencionado. O controle vivo é confirmado pela linearidade desses pontos, constatada pelo valor de  $R^2$  da linha de tendência.

Foi também realizado um estudo para avaliar as condições de polimerização para reação em massa, nas temperaturas de 50°C e ambiente, ambas com EBiB como iniciador. Os resultados aparecem na tabela 5.3 e na figura 5.24.

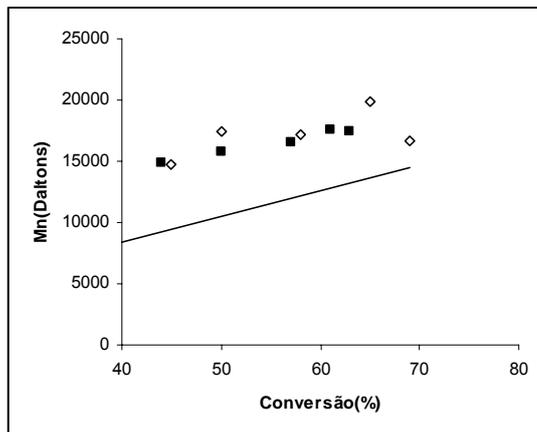
Tabela 5.3. Polimerização de metacrilato de cinamila, em massa. Sistema catalítico CuBr/PMDETA. Iniciador EBiB. Razão molar monômero:iniciador:sal:ligante de 100:1:1:1.

Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Conversão <sup>(a)</sup> (%)	$M_n$ <sup>(b)</sup> (Daltons)	Polidispersão <sup>(b)</sup> ( $M_w/M_n$ )	$M_n$ teórico <sup>(c)</sup> (Daltons)
50	0,5	45	14700	1,4	9200
	1	50	17400	1,4	10500
	1,5	58	17200	1,7	12100
	2,25	65	19900	1,8	13600
	4,25	69	16600	1,8	14500
25	0,5	44	14800	1,2	9100
	1	50	15800	1,4	10400
	1,5	57	16500	1,4	11800
	2,25	61	17500	1,5	12700
	4,25	63	17400	1,6	13200

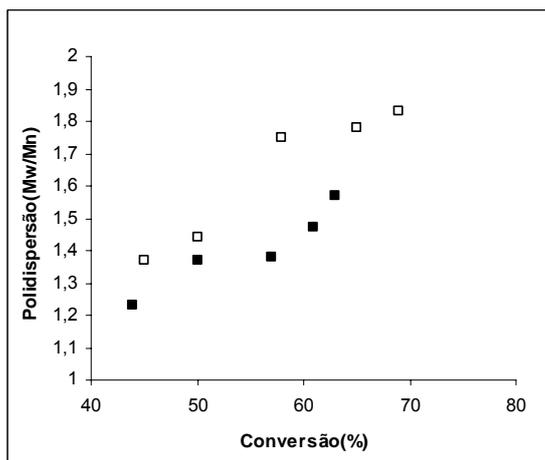
(a) calculada com base na equação 5.1; (b) valores obtidos em equipamento de GPC com padrões de poliestireno, em THF; (c) calculado com base na conversão.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.24.(a)  $\ln([M]_0/[M]_t)$  versus tempo; (b)  $M_n$  versus conversão. A linha contínua corresponde a curva teórica; (c) Polidispersão versus conversão. Dados das reações da tabela 5.3. ( $\square$ ) 50°C ( $\blacksquare$ ) 25°C.

Pelo gráfico (a) da figura 5.24, observa-se que um aumento de 25°C na temperatura ocasiona um aumento na velocidade de polimerização. Para a reação em massa a 25°C, a constante de velocidade aparente é  $k_{app} = 0,21 \text{ s}^{-1}$ , enquanto que para 50°C,  $k_{app} = 0,26 \text{ s}^{-1}$ . Ambas as curvas não passam pela origem, o que indica que ao começo da reação há uma excessiva ativação dos radicais, causando reações de terminação e transferência, devido a concentração do meio.

O controle da massa molar é afetado, com o aumento da temperatura (figura 5.24 (b)), perdendo a linearidade existente a temperatura ambiente. Os valores de polidispersão (figura 5.24(c)) são maiores que os observados para a reação 50% em acetona (figura 5.18), principalmente na temperatura de 50°C. A temperatura tem o efeito de aumentar a constante de velocidade de ativação e de propagação, mas por outro lado, aumenta a ocorrência de reações de transferência.

Na figura 5.25 é representado o gráfico cinético da polimerização do metacrilato de cinamila a diferentes concentrações (50% e 100%). Observa-se que a constante de velocidade aparente para a concentração de 100% em massa,  $k_{app} = 0,21 \text{ s}^{-1}$ , é maior que para a reação a 50% em massa ( $k_{app} = 0,08$ ), o que está de acordo com a lei de velocidades, já que o aumento da concentração de monômero tem efeito de aumentar a velocidade de polimerização. Também se observa um desvio da cinética de primeira ordem, nos primeiros minutos da reação a 100%. O fato de se realizar a polimerização em massa (*bulk*) também aumenta a ocorrência de reações de transferência e terminação, desviando-se do comportamento vivo.

Na reação com EBP, não se têm uma cinética de primeira ordem em relação ao monômero, nem controle da massa molar do polímero (figura 5.17). Isso indica que o mecanismo de polimerização deve ter transcorrido por radicais livres em concentração alta e sem controle, como as polimerizações radicalares convencionais, apesar da menor polidispersão dos polímeros.

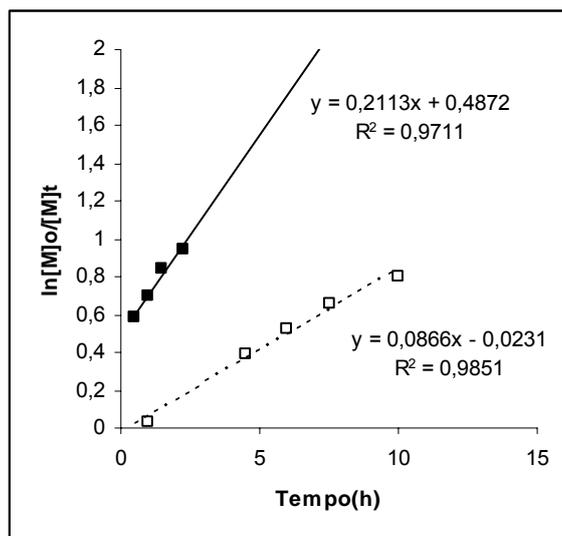


Figura 5.25. Efeito da concentração sobre a cinética da polimerização ATRP de metacrilato de cinamila. Curva cheia: reação em massa (*bulk*). Curva pontilhada: reação em acetona a 50%. Iniciador EBiB, catalisador CuBr/PMDETA, temperatura ambiente. Razão monômero:iniciador:sal:ligante de 100:1:1:1.

## 5.2. Acrilato de cinamila

### 5.2.1 Síntese do monômero

A síntese do acrilato de cinamila, neste trabalho, foi baseada em uma publicação recente de Adair<sup>40</sup>. Neste trabalho foi apresentado um novo método sintético para obtenção de ésteres acrílicos, a partir da reação entre um álcool e anidrido malêico, com a adição de trifenilfosfina, que forma um intermediário ílideo. O mecanismo proposto para a reação segundo Adair é apresentado na figura 5.26.

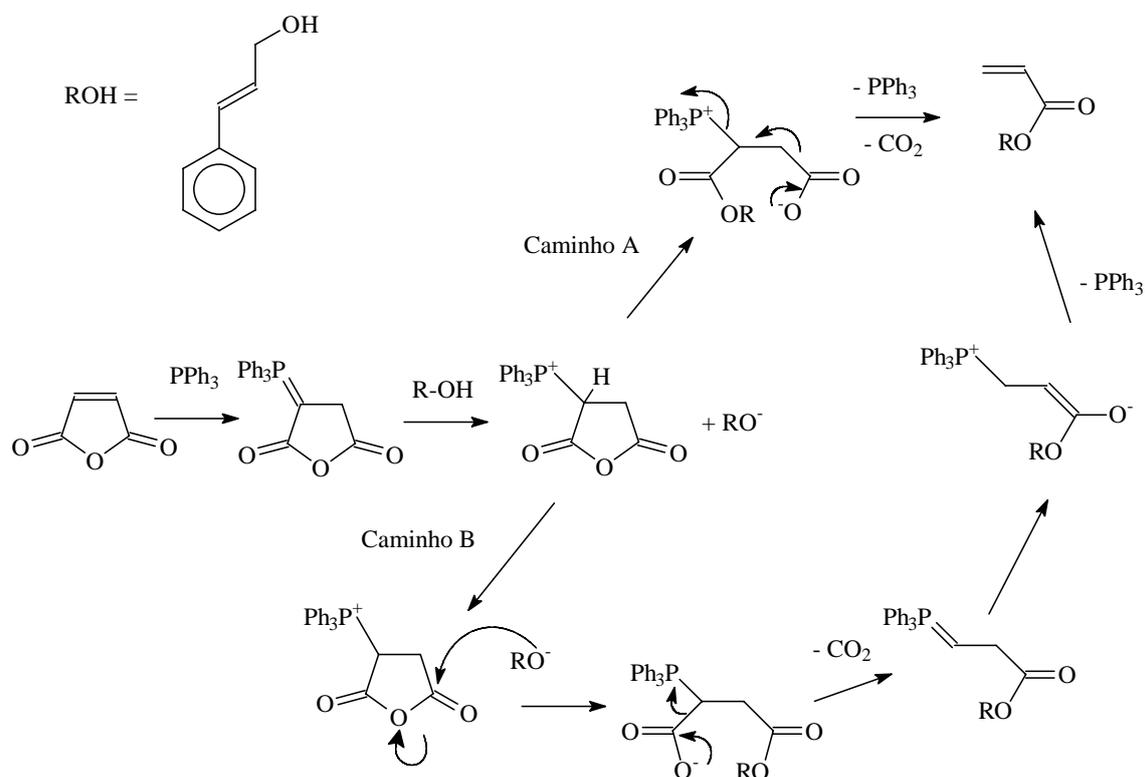


Figura 5.26. Mecanismo da reação de formação do acrilato de cinamila a partir de anidrido malêico e cinamol.

O acrilato de cinamila utilizado no trabalho foi sintetizado desta forma. Entretanto, sua purificação foi trabalhosa, exigindo purificação por cromatografia em coluna, posto que simplesmente a destilação ainda não eliminava alguns

reagentes. O rendimento alcançado foi de 47%. O espectro de RMN<sup>1</sup>H do produto obtido é mostrado na figura 5.27 e o espectro de RMN<sup>13</sup>C na figura 5.29.

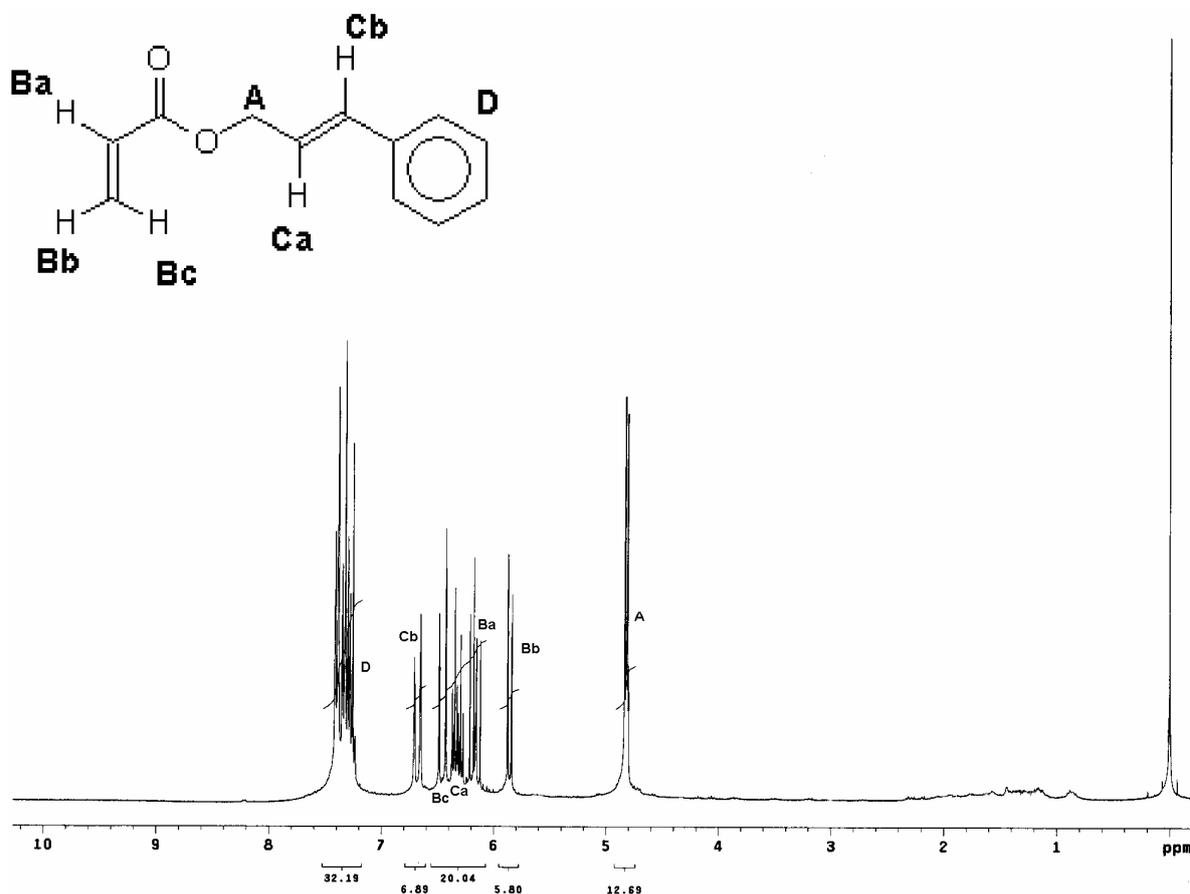


Figura 5.27 Espectro de RMN<sup>1</sup>H do acrilato de cinamila (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

O sinal A, em 4,8 ppm, é um duplete correspondente aos hidrogênios metilênicos do grupo cinamila. Seu deslocamento é idêntico aos hidrogênios metilênicos presentes no metacrilato de cinamila. Os hidrogênios B, correspondentes à dupla acrílica, aparecem na região entre 5,8 e 6,6 ppm

Os hidrogênios C têm deslocamentos idênticos aos da dupla cinamílica no metacrilato de cinamila, com C<sub>a</sub> e C<sub>b</sub> nos valores de 6,30 e 6,70, respectivamente. A constante de acoplamento do hidrogênio C<sub>b</sub>, referente ao acoplamento *trans* C<sub>a</sub> – C<sub>b</sub> teve o valor  $J = 16$  Hz. O duplo triplete C<sub>b</sub> teve as constantes observadas de

$J = 16$  Hz, referente ao acoplamento *trans*  $C_a - C_b$ , e  $J = 6$  Hz, referente ao acoplamento vicinal  $C_a - A$ .

Os hidrogênio aromáticos localizam-se também no mesmo deslocamento que no metacrilato de cinamila, em torno de 7,2 ppm, e sua disposição comprova que o anel aromático é monossustituído.

Os hidrogênios acrílicos,  $B_a$ ,  $B_b$  e  $B_c$  (figura 5.28), segundo os cálculos teóricos apresentados por Silverstein<sup>104</sup>, devem ter, respectivamente, os valores de 6,09, 5,81 e 6,40, a partir da equação apresentada anteriormente. Estes valores estão de acordo com o obtido experimentalmente. Estes picos são duplos dubletos, com constantes  $J = 17,0$  e  $J = 1,3$  Hz para  $B_a$ ,  $J = 10,0$  e  $J = 1,3$  Hz para  $B_b$ , e  $J = 17,0$  e  $J = 1,3$  Hz, para  $B_c$ . A constante  $J = 17,0$  Hz é relativa ao acoplamento *trans*  $B_a - B_c$ ,  $J = 10,0$  Hz é relativa ao acoplamento *cis*  $B_a - B_b$ , e  $J = 1,3$  Hz é referente ao acoplamento geminal  $B_c - B_b$ . O valor atribuído para a integral, de um hidrogênio em torno de 6, confirma a quantificação dos hidrogênios na estrutura esperada.

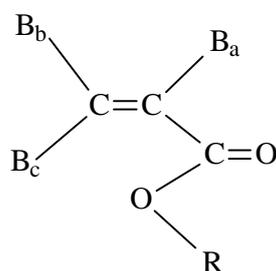


Figura 5.28. Hidrogênios do sistema acrílico

Pelo espectro de ressonância magnética de  $C^{13}$  (figura 5.29), observa-se o sinal referente ao carbono metilênico da cinamila, A, em 65 ppm. Na região entre 120 e 140 ppm, localizam-se os picos da dupla cinamílica,  $C_a$  (123 ppm) e  $C_b$  (134 ppm), da dupla acrílica,  $B_a$  e  $B_b$ , em 128 e 131 ppm, e dos aromáticos, em 126( $D_2$ ), 128( $D_4$ ), 128( $D_3$ ) e 136( $D_1$ ) ppm. Essa atribuição é baseada nos cálculos apresentados por Silverstein<sup>104</sup> e na grande semelhança entre a estrutura deste monômero com o anteriormente apresentado, o metacrilato de cinamila. Em 165 ppm, localiza-se o carbono carbonílico E.

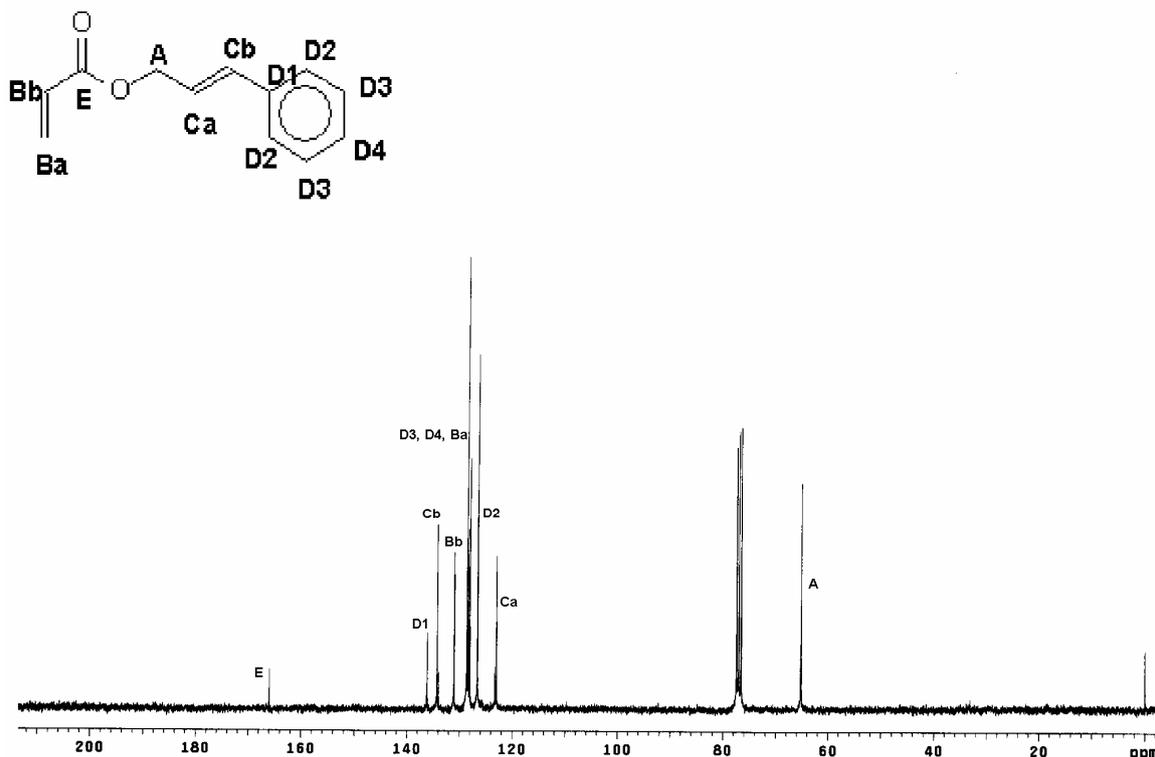


Figura 5.29. Espectro de RMN<sup>13</sup>C do acrilato de cinamila (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

O espectro de infravermelho do monômero (Figura 5.30) confirma a esterificação, com a presença da banda de carbonila de éster conjugado, em 1720  $\text{cm}^{-1}$ , e a presença dos sinais de estiramento C=C do anel aromático (1500 e 1450  $\text{cm}^{-1}$ ) e deformação fora do plano de anel aromático monossustituído (750 e 700  $\text{cm}^{-1}$ ). A ligação dupla do grupo cinâmico é predominantemente *trans*, confirmada pela banda em 960  $\text{cm}^{-1}$  (deformação fora do plano).

### 5.2.2. Polimerização do acrilato de cinamila

Foi realizada inicialmente a polimerização radicalar convencional deste monômero em solução, utilizando AIBN como iniciador, a 65°C, com uma razão molar monômero:iniciador de 200:1. Os resultados são apresentados na tabela 5.4.

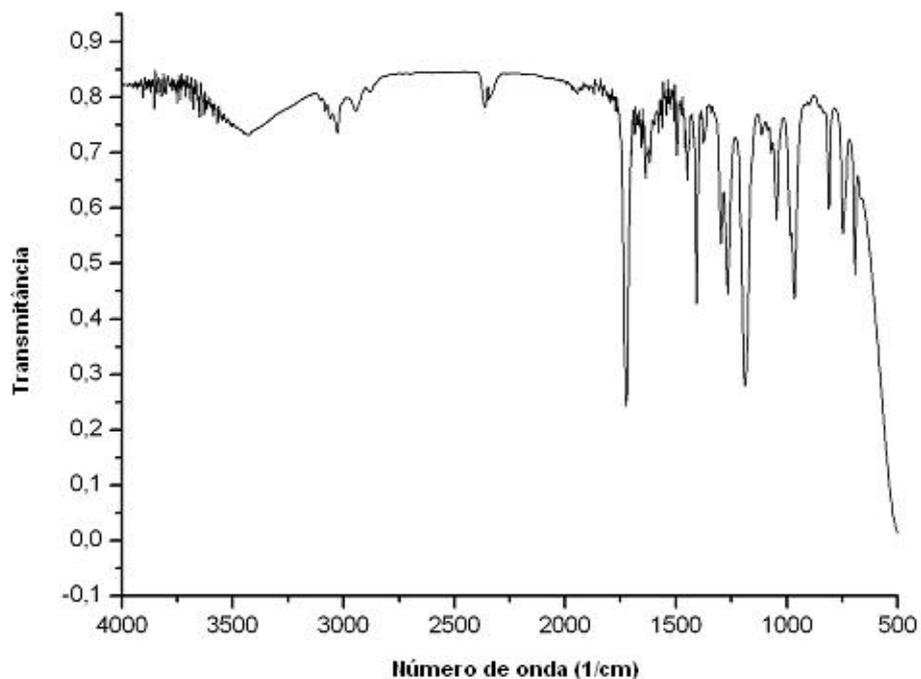


Figura 5.30. Espectro de infravermelho do acrilato de cinamila. Filme sobre NaCl.

A conversão foi calculada por RMN<sup>1</sup>H de forma semelhante a do metacrilato de cinamila, utilizando os valores das integrais dos sinais referentes aos hidrogênios metilênicos da estrutura. Estes sinais aparecem num deslocamento em torno de 4,8 ppm para o monômero, e 4,4 ppm para o polímero. Assim, a conversão pode ser calculada segundo a equação 5.4, onde  $Conv_{reação}$  é a conversão da reação,  $A_{mon}$  é o valor da integral calculada por RMN<sup>1</sup>H referente aos hidrogênios metilênicos do monômero, e  $A_{pol}$  aos hidrogênios metilênicos do polímero.

A polimerização em tolueno na concentração de 50% levou à formação de um polímero insolúvel. Quando o solvente utilizado foi benzeno, na mesma concentração, não se observou reticulação, porém, um polímero com uma larga polidispersão foi obtido. Os acrilatos possuem na cadeia polimérica carbonos terciários que podem formar radicais estáveis, assim, eles têm tendência a sofrer reações de transferência, levando à ramificação da cadeia e reticulação.

Entretanto, na concentração de 25 % em tolueno a polimerização ocorreu sem reticulação, levando a obtenção de um material com polidispersão de 2,1 e  $M_n = 23300$  g/mol. A baixa conversão em tolueno pode estar relacionada ao fato do tolueno se comportar como agente de transferência, enquanto que o benzeno não tem este comportamento.

Tabela 5.4. Polimerização de acrilato de cinamila com AIBN, a 65°C, razão molar monômero:iniciador de 200:1.

Solvente	Concentração (%)	Tempo (horas)	Conversão <sup>(a)</sup> (%)	$M_n$ <sup>(b)</sup> (Daltons)	Polidispersão <sup>(b)</sup> ( $M_w/M_n$ )
Tolueno	25	24	27	23300	2,1
Tolueno	50	5	Reticulou	-	-
Benzeno	50	24	39	26300	8,1

(a)calculada segundo a equação 5.4; (b)valores obtidos em equipamento de GPC com padrões de poliestireno, em THF.

$$\text{Conv}_{\text{reação}} = A_{\text{mon}} / (A_{\text{mon}} + A_{\text{pol}}) \quad \text{Equação 5.4}$$

O polímero obtido foi isolado por precipitação em metanol, e apresentou o aspecto de um elastômero amarelado, a temperatura ambiente. A análise de DSC (Figura 5.34) forneceu uma  $T_g = 18^\circ\text{C}$ . O polímero foi caracterizado por espectroscopia de RMN<sup>1</sup>H (Figura 5.31), RMN<sup>13</sup>C (Figura 5.32) e de infravermelho (Figura 5.33).

O espectro de RMN<sup>1</sup>H confirma o desaparecimento da ligação dupla acrílica. Os hidrogênios  $B_a$ ,  $B_b$  e  $B_c$  do monômero deslocaram-se para campo alto, no espectro do polímero. As integrais também demonstram que após a polimerização, as duplas cinamílicas mantiveram-se inalteradas. O espectro de RMN<sup>13</sup>C mostra que os carbonos acrílicos  $B_a$  e  $B_b$  do monômero deslocaram-se para a região de carbonos saturados no espectro do polímero, o que também confirma que obteve-se o polímero esperado. O carbono  $B_a$  tem um tempo de relaxação menor, devido ao fato de estar na cadeia polimérica, aparecendo como

um pico pouco intenso. Os demais picos não tiveram alteração significativa em seus valores de deslocamento químico em relação ao monômero.

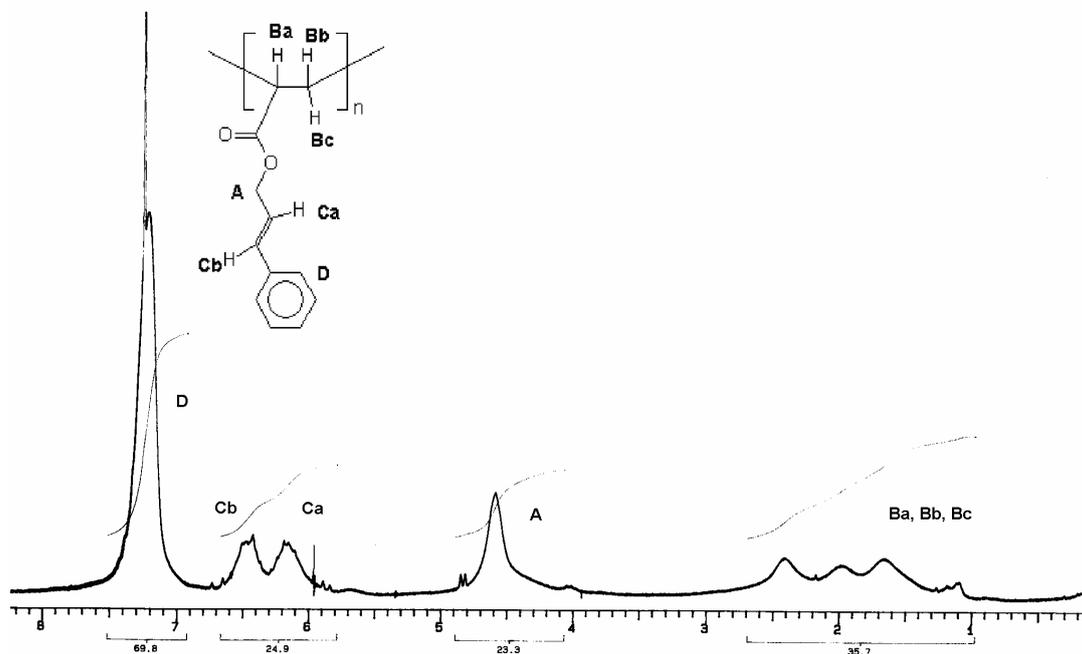


Figura 5.31. Espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  do poli(acrilato de cinamila); (200MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

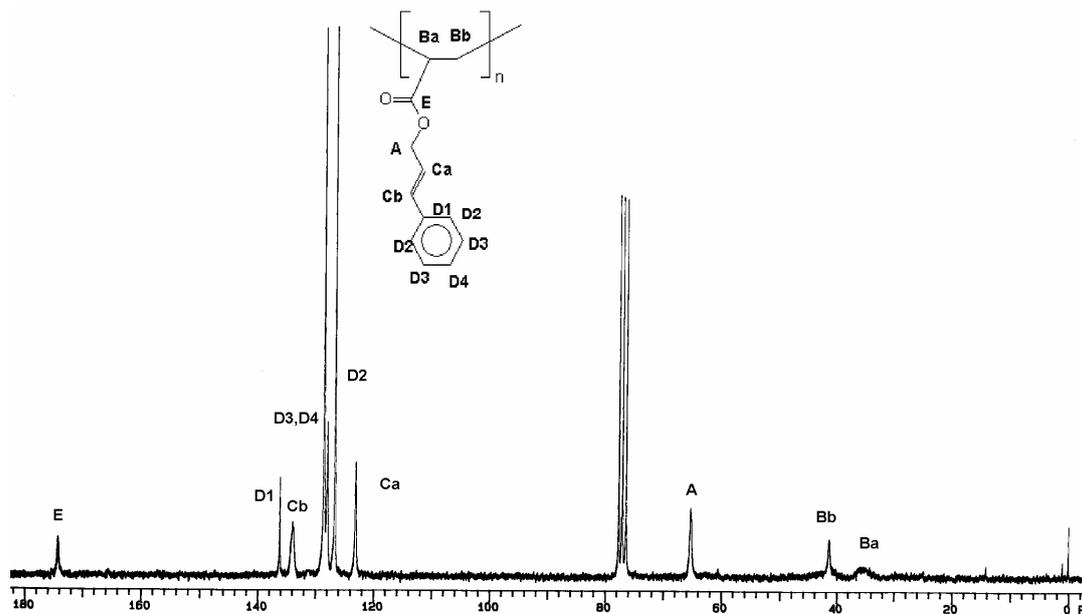


Figura 5.32. Espectro de  $\text{RMN}^{13}\text{C}$  do poli(acrilato de cinamila); (50,2MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

O espectro de infravermelho confirma a polimerização, com o desaparecimento das bandas em  $1650\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C=C acrílico) e em  $1400\text{ cm}^{-1}$  (deformação H-C=C acrílica) As demais bandas foram mantidas.

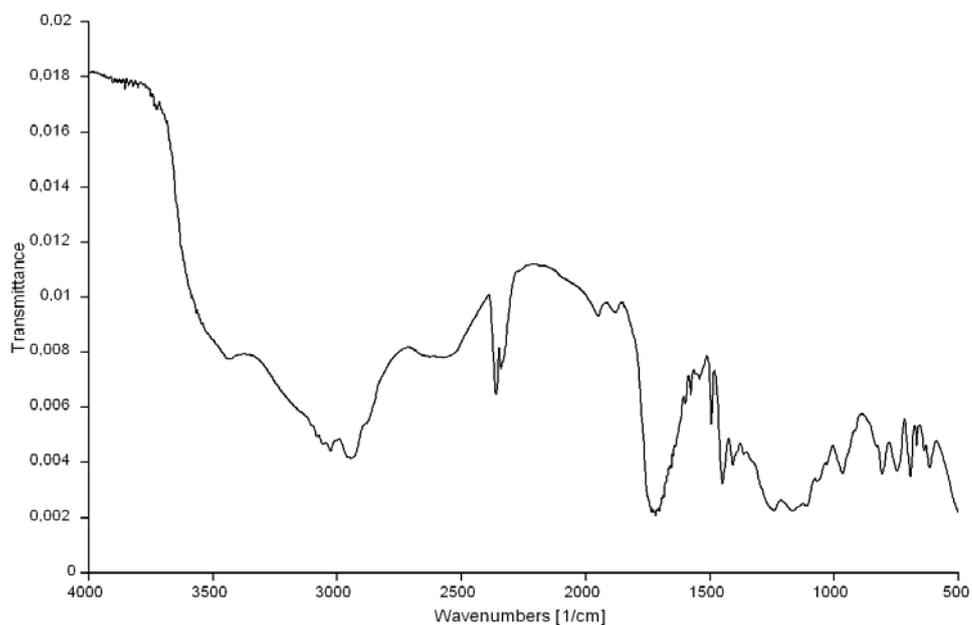


Figura 5.33. Espectro de infravermelho do poli(acrilato de cinamila). Filme sobre NaCl.

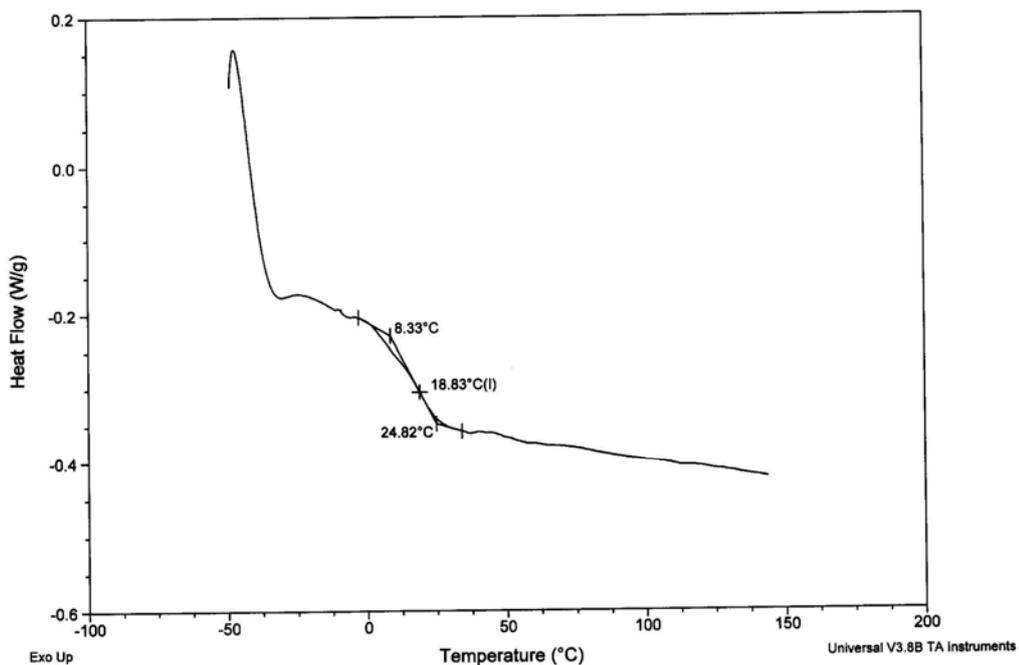


Figura 5.34. Análise de DSC do poli(acrilato de cinamila).  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , segundo aquecimento.

Realizou-se, então, a polimerização ATRP do monômero, com o intuito de obter um polímero com uma massa molar e dispersão mais definidas, e estudar seu comportamento cinético. O esquema da polimerização é apresentado na figura 5.35. Inicialmente, tentou-se realizar uma polimerização usando EBiB como iniciador, a temperatura ambiente e em massa. Entretanto, o rendimento foi baixo, na ordem de 12% em 24 horas. Quando a mesma reação foi realizada na temperatura de 80°C, o rendimento aumentou para 50% em 24 horas. Realizou-se então, a polimerização de acrilato de cinamila com EBiB na concentração de 50% em acetona, a 60°C. Os dados são mostrados na tabela 5.5.

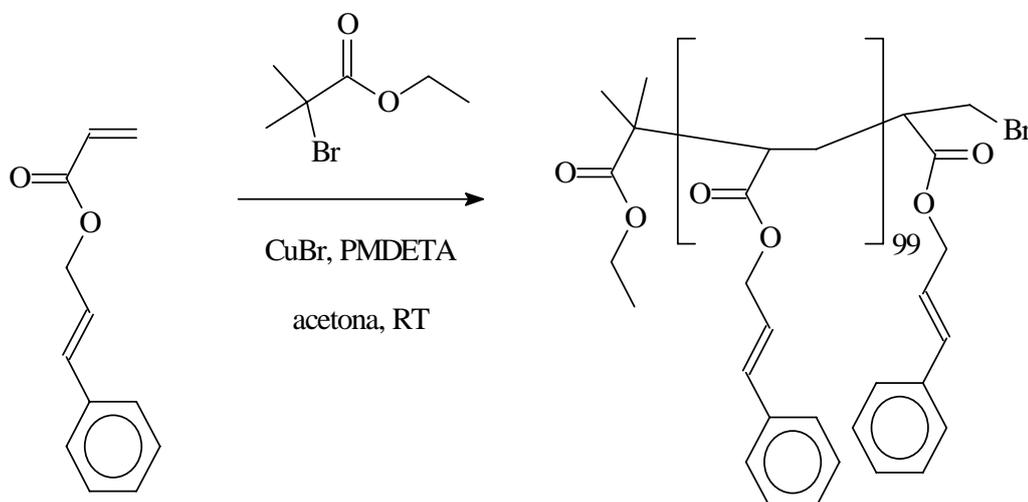


Figura 5.35. Esquema da polimerização ATRP de acrilato de cinamila, com estrutura esperada para um polímero com  $P_n=100$ .

Ao início da reação, a coloração apresentara um tom azulado, que se manteve até o final. Isso pode indicar uma grande concentração de espécies desativadoras (complexo de  $\text{Cu}^{+2}$ ). Observa-se pela figura 5.36, um comportamento de cinética de primeira ordem com respeito ao monômero. Ao mesmo tempo, observa-se um bom controle da polimerização, em termos de massa molecular e conversão (figura 5.37). Esses dados comprovam o comportamento vivo da polimerização. Os valores de polidispersão se mantiveram estreitos, como aparece na figura 5.38.

Tabela 5.5. Polimerização ATRP do acrilato de cinamila, em acetona. Razão monômero:iniciador:sal:ligante de 100:1:1:1, 50% em acetona, 60°C, com EBiB.

Tempo (h)	Conversão <sup>(a)</sup> (%)	M <sub>n</sub> <sup>(b)</sup> (Daltons)	Polidispersão <sup>(b)</sup> (M <sub>n</sub> /M <sub>w</sub> )	M <sub>n</sub> teórico <sup>(c)</sup> (Daltons)
0,25	12	2200	1,1	2300
0,5	7	1800	1,1	1300
0,75	16	2600	1,1	3000
1	20	3300	1,1	3800
1,5	25	4100	1,1	4800
12	30	5000	1,1	5700

(a) calculada segundo a equação 5.4; (b) valores obtidos em equipamento de GPC com padrões de poliestireno, em THF. (c) calculado com base na conversão.

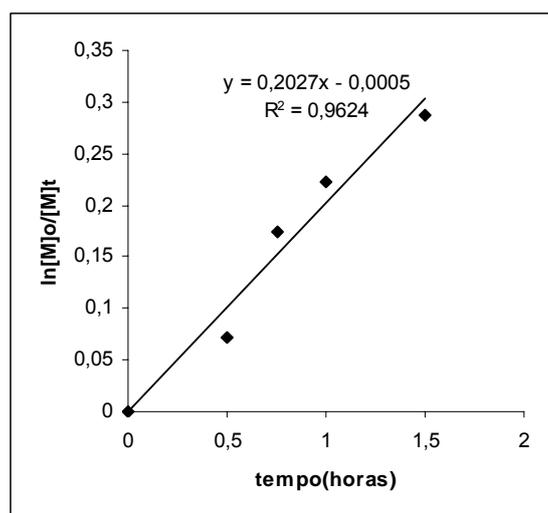


Figura 5.36. Gráfico de  $\ln([M]_0/[M]_t)$  versus tempo, para a polimerização de acrilato de cinamila, com EBiB, segundo os dados apresentados na tabela 5.5.

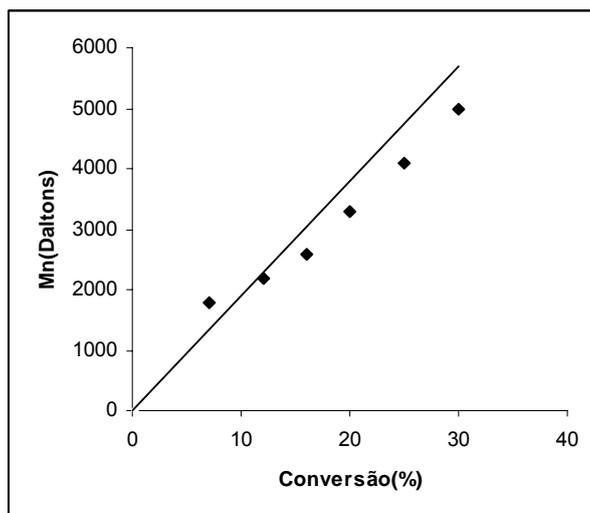


Figura 5.37. Gráfico de  $M_n$  versus conversão, para a polimerização de acrilato de cinamila, com EBiB, segundo os dados apresentados na tabela 5.5.

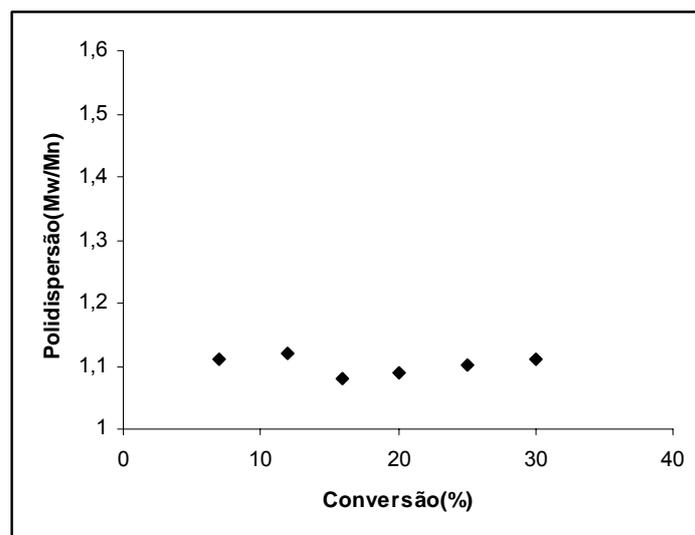


Figura 5.38. Polidispersão em função da conversão, para a polimerização de acrilato de cinamila, com EBiB, segundo os dados apresentados na tabela 5.5.

O crescimento da massa molar é observado nas curvas de SEC, mantendo a polidispersão estreita com o avanço da reação (Figura 5.39).

Na reação apresentada, a conversão do monômero não ultrapassou 30% mesmo após 24 horas. Deve-se lembrar que a síntese do acrilato de cinamila foi efetuada de maneira diferente do metacrilato de cinamila, com a adição de  $PPh_3$

no início da reação para ocorrer a formação do ílideo. Entretanto, a trifenilfosfina é um reagente de difícil separação, mesmo quando o produto é purificado através de cromatografia em coluna, como foi o caso do acrilato de cinamila. Sabe-se também que a trifenilfosfina é um ótimo ligante para diversos metais em ATRP, exceto para o cobre, o qual é “envenenado” na presença de fosfinas, devido a seu elevado potencial redox<sup>17</sup>. Há presença de fosfina no meio reacional, mesmo que em pequena concentração. Considerando que utilizou-se sempre uma razão molar de monômero/catalisador de 100/1, uma pequena quantidade de impureza seria suficiente para alterar o andamento da reação. Ou seja, pode-se concluir que a fosfina está agindo nas polimerizações do acrilato de cinamila por meio de algum mecanismo desconhecido, e isto está levando aos baixos rendimentos, em detrimento do ótimo controle da polimerização.

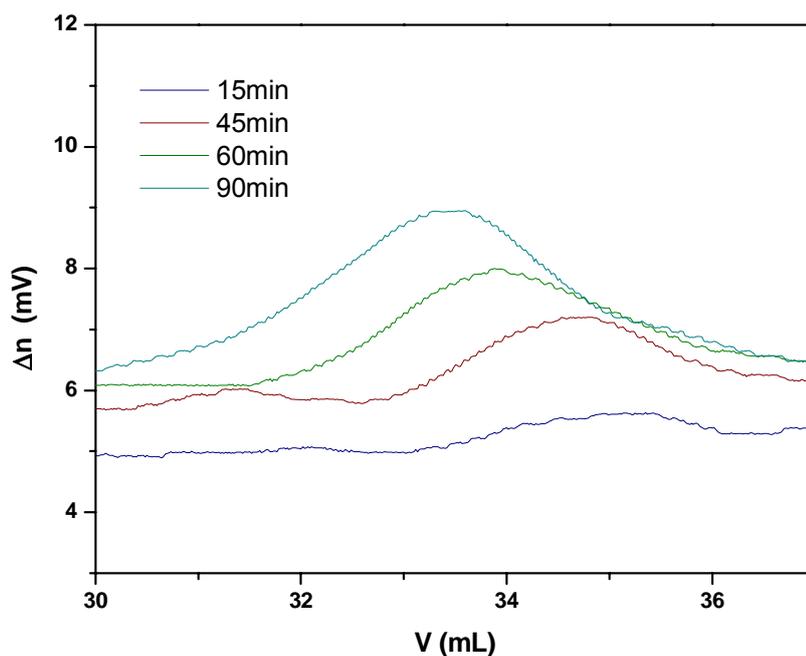


Figura 5.39. Curvas de SEC para a polimerização de acrilato de cinamila, com EBiB, segundo os dados apresentados na tabela 5.5.

A fosfina também pode estar causando a oxidação do Cu(I), levando a uma grande concentração de Cu(II), o que explicaria a coloração azulada, e o bom controle da polimerização, apesar do baixo rendimento.

Com este mesmo monômero, a polimerização com EBP não ocorreu a temperatura ambiente, e não ultrapassou 21% de rendimento após 24 horas, a 60°C e concentração de 50% em acetona. Provavelmente os resíduos de trifenilfosfina reagem com o iniciador ao começo da reação. Deve-se lembrar que o EBP é um composto com bromo ligado a carbono secundário, sendo logo suscetível à adição da trifenilfosfina para formação de ilídeos.

### 5.3. Metacrilato de 2-oleiloxietila

#### 5.3.1. Síntese do monômero

Neste trabalho, a síntese do metacrilato de 2-oleiloxietila foi realizada a partir de metacrilato de 2-hidroxieta (HEMA) e ácido oléico (obtido a partir de óleos vegetais) por uma esterificação baseada num processo descrito na literatura<sup>106</sup>, utilizando-se DCC e DMAP (Figura 5.40). O rendimento da reação foi de 87%, e a análise de cromatografia gasosa confirmou uma pureza de 96%. O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do monômero obtido é apresentado na figura 5.41, e o espectro de RMN $^{13}\text{C}$  na figura 5.42. O espectro de infravermelho é apresentado na figura 5.43.

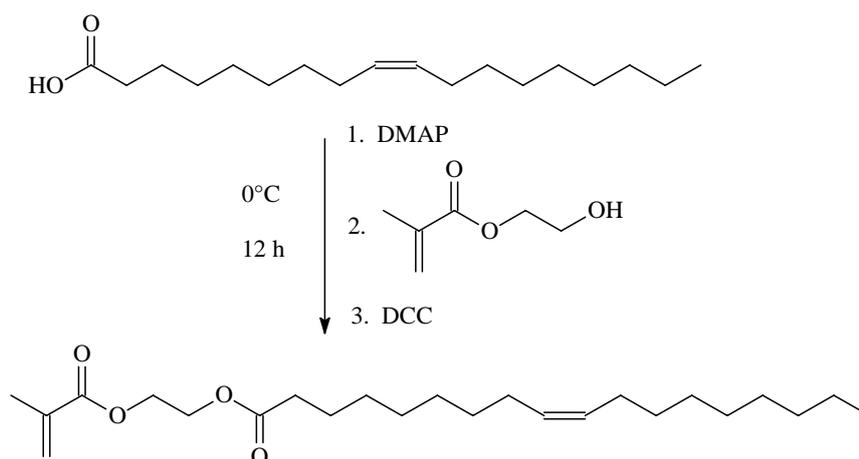


Figura 5.40. Reação de formação do metacrilato de 2-oleiloxietila.

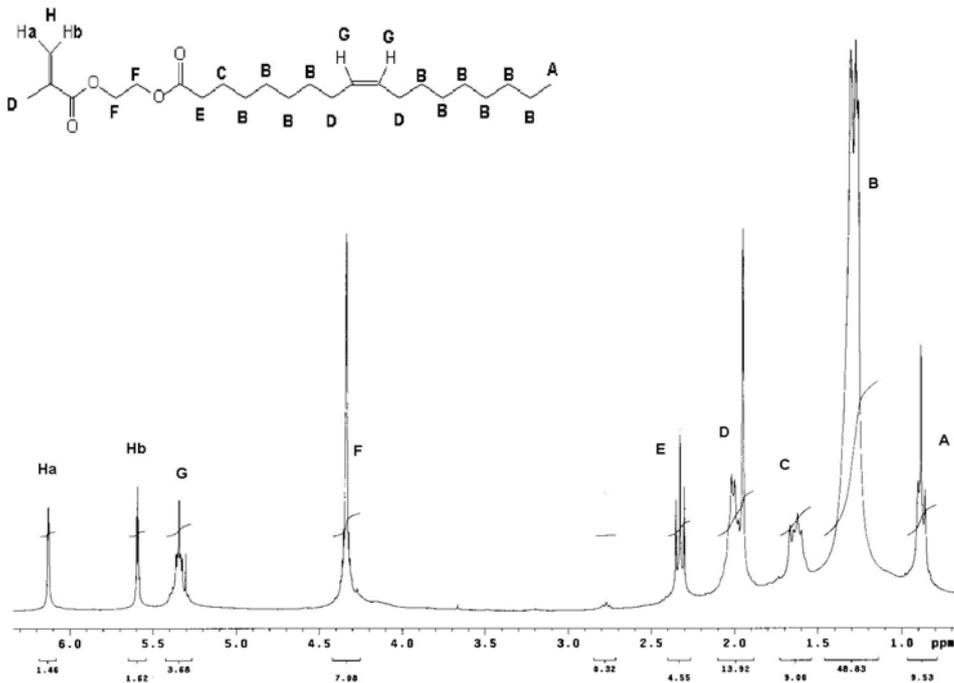


Figura 5.41. Espectro de RMN $^1\text{H}$  do metacrilato de 2-oleiloxietila (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

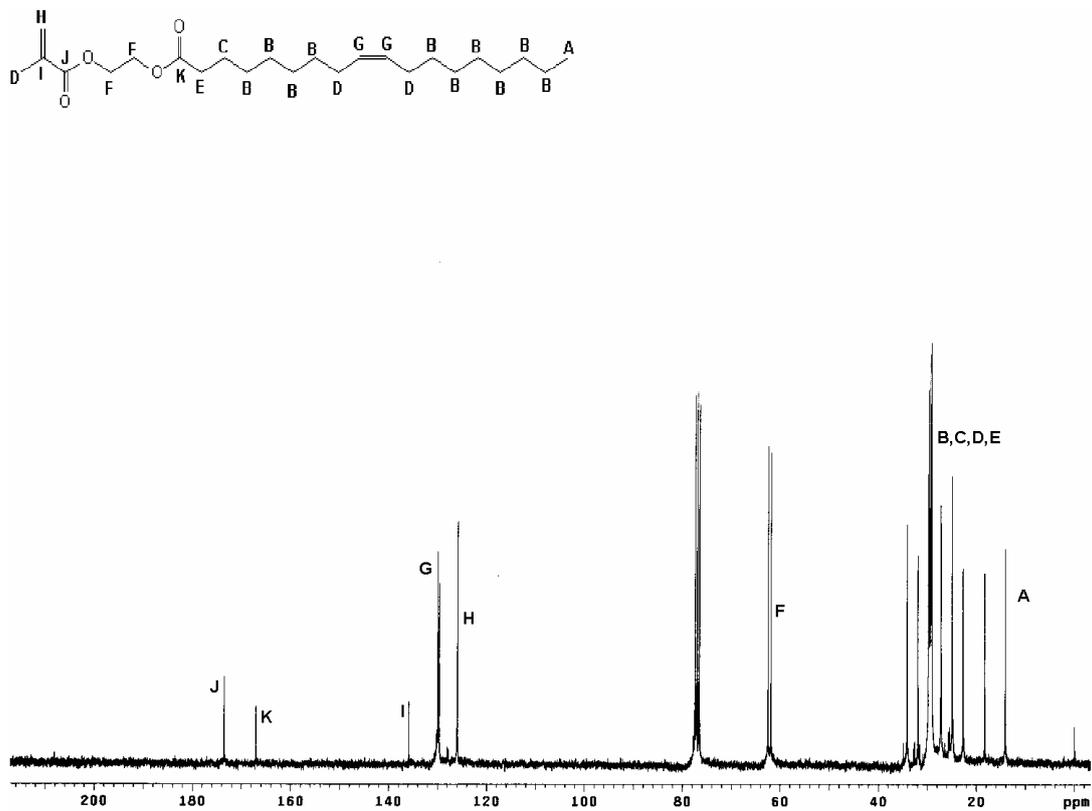


Figura 5.42. Espectro de RMN $^{13}\text{C}$  do metacrilato de 2-oleiloxietila (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

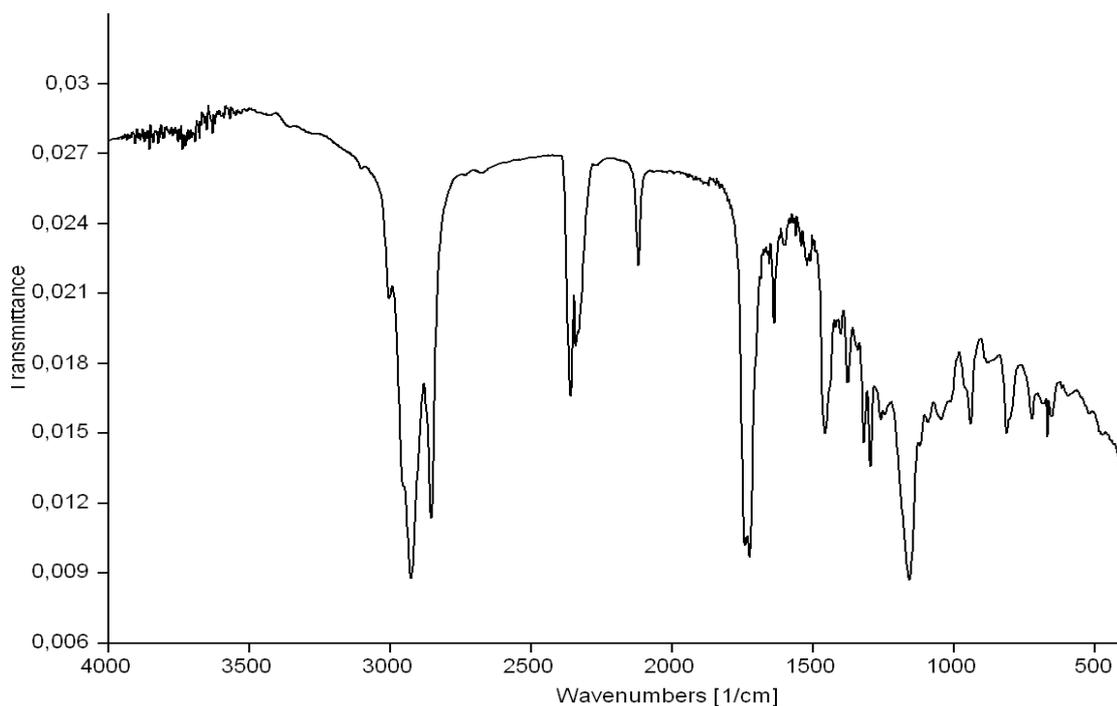


Figura 5.43. Espectro de infravermelho do metacrilato de 2-oleiloxietila.Filme sobre NaCl.

Observa-se que os sinais do acoplamento dos hidrogênios H, da dupla metacrílica estão presentes (Figura 5.44). A soma das integrais dos dois picos é igual ao valor do pico G, característico das duplas olêicas, as quais não devem ser consumidas na polimerização. Essas duplas são as mesmas provenientes do ácido olêico, as quais têm uma configuração Z. Isso indica que o monômero não sofreu nenhum processo de polimerização prematuro antes de sua caracterização. Os valores de deslocamento químico dos picos H são 5,60 e 6,13 ppm. Utilizando-se a fórmula apresentada por Silverstein<sup>104</sup> o cálculo para os hidrogênios metacrílicos resulta em 6,14 para o hidrogênio H<sub>a</sub> e 5,52 ppm para o hidrogênio H<sub>b</sub>, bastante próximos dos experimentais.

O mesmo cálculo para as duplas olêicas resulta nos dois hidrogênios G com o mesmo valor de deslocamento, 4,99 ppm, mas que não está próximo do valor experimental, 5,35. Provavelmente este erro é atribuído ao fato de, pela tabela de Pascual, todos os grupos alquila possuem o mesmo valor de Z, igual a

-0,29 para posição *cis*. Entretanto, neste caso, a cadeia alquílica é muito grande, o que pode alterar o valor esperado, em relação ao teórico.

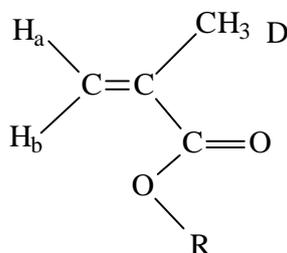


Figura 5.44. Representação dos hidrogênios do sistema metacrílico

O sinal  $H_a$  é um duplo dubleto, com  $J = 1,6$  e  $J = 1,1$  Hz. O sinal  $H_b$  é um duplo dubleto, com  $J = 3,0$  e  $J = 1,6$  Hz. A constante  $J = 3$  Hz é relativa ao acoplamento  $H_b - D$ , a constante  $J = 1,6$  Hz é relativa ao acoplamento  $H_a - H_b$ , e a constante  $J = 1,1$  Hz é relativa ao acoplamento  $H_a - D$ .

Os hidrogênios A, B, C, D e E são os mesmos presentes no espectro de RMN  $^1H$  do ácido oléico. Os hidrogênios F são relativos aos dois metilenos provenientes do HEMA, que foi introduzido com a esterificação. Seu valor de integral é igual ao dobro da dupla oléica, confirmando 4 hidrogênios presentes na estrutura. Seu deslocamento também pode ser estimado pela fórmula apresentada por Silverstein<sup>104</sup> e desenvolvida por Curphey<sup>107</sup>, para cálculo de deslocamento químico de metilenos substituídos. Por esta fórmula, deve-se somar o valor base atribuído ao metileno (1,2) com os valores tabelados para diferentes substituintes, nas posições  $\alpha$  e  $\beta$ . Assim, tendo-se os grupos ésteres (-OCO-R) como substituintes, os valores são respectivamente, 2,88 e 0,38, para as posições  $\alpha$  e  $\beta$ . O valor estimado para o deslocamento químico dos hidrogênios F é de 4,46 ppm, muito próximo do valor experimental, 4,40 ppm.

O espectro de  $C^{13}$  também está de acordo com a estrutura esperada. Os sinais localizados em campo mais alto que 40 ppm são relativos aos carbonos saturados do radical oleíla, A, B, C, D e E. Em 62 ppm localizam-se os carbonos metilênicos F provenientes do HEMA. Em 130 ppm, estão os carbonos G das duplas oléicas. Em 126 e 136 ppm, estão, respectivamente, os carbonos H e I, da

dupla metacrílica. Os picos em 167 e 174 ppm são, respectivamente, os carbonos carbonílicos K, e J, este último com valor levemente mais alto devido à conjugação da dupla metacrílica.

Pelo espectro de infravermelho, observa-se a presença das carbonilas em 1740 e 1725 $\text{cm}^{-1}$  (estiramento), da ligação dupla do metacrilato (1640  $\text{cm}^{-1}$ , estiramento C=C, e 810  $\text{cm}^{-1}$ , deformação fora do plano), e da dupla oléica *cis* (720 e 670  $\text{cm}^{-1}$ , deformação fora do plano).

### 5.3.2. Polimerização do metacrilato de 2-oleiloxietila

O monômero foi polimerizado inicialmente pelo método radicalar convencional em solução, utilizando-se AIBN como iniciador, a 65°C, com razão molar monômero:iniciador de 200:1. O polímero obtido teve o aspecto de um líquido viscoso e amarelado, com  $T_g = -24^\circ\text{C}$  segundo o DSC (Figura 5.48). Foi caracterizado por espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  (Figuras 5.45 e 5.46), e por infravermelho (Figura 5.47).

Observa-se, através da análise do espectro de RMN  $^1\text{H}$  que ocorreu o deslocamento dos hidrogênios vinílicos H do grupo metacrilato para campo alto, indicando que houve polimerização, permanecendo os sinais dos hidrogênios vinílicos G da dupla oléica na mesma região. O mesmo ocorre no espectro de  $^{13}\text{C}$ , com o desaparecimento dos carbonos da ligação dupla metacrílica H e I, aparecendo em campo mais alto. No espectro de RMN  $^1\text{H}$ , os hidrogênios D, que no monômero eram alílicos, aparecendo em 1,9 ppm, no polímero aparecem com carbono saturado, junto com os hidrogênios B.

No espectro de infravermelho, observa-se o desaparecimento das bandas em 1640 e 810  $\text{cm}^{-1}$ , referentes à ligação dupla, e a manutenção das outras absorções, inclusive da ligação dupla oléica.

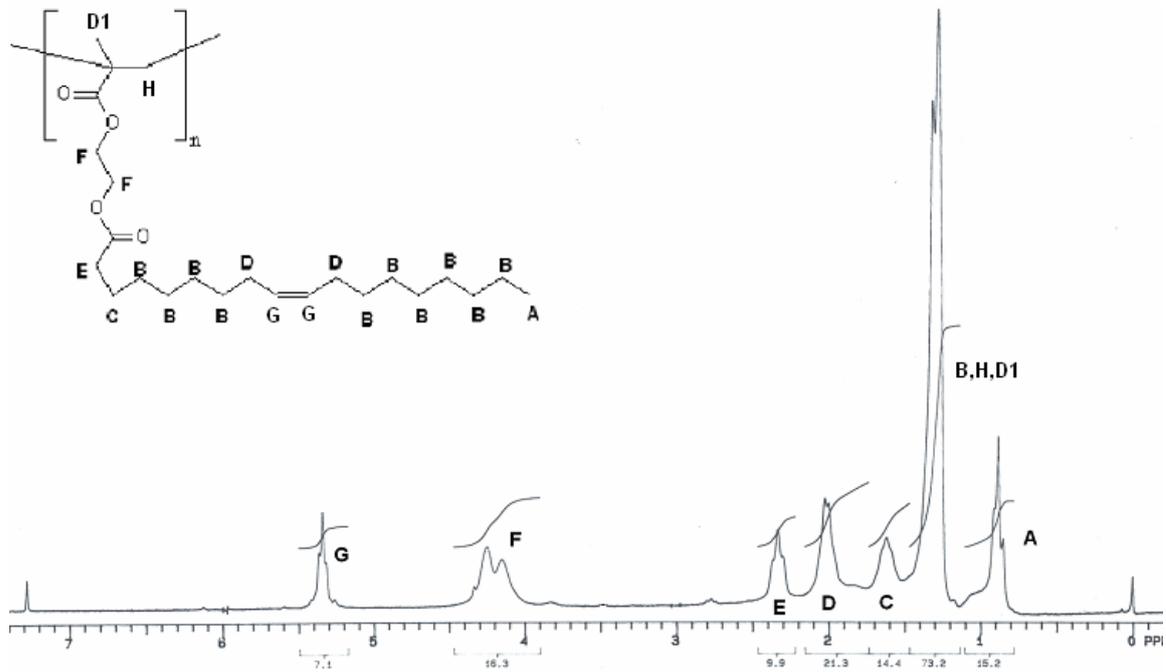


Figura 5.45. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do poli (metacrilato de 2-oleiloxietila) (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

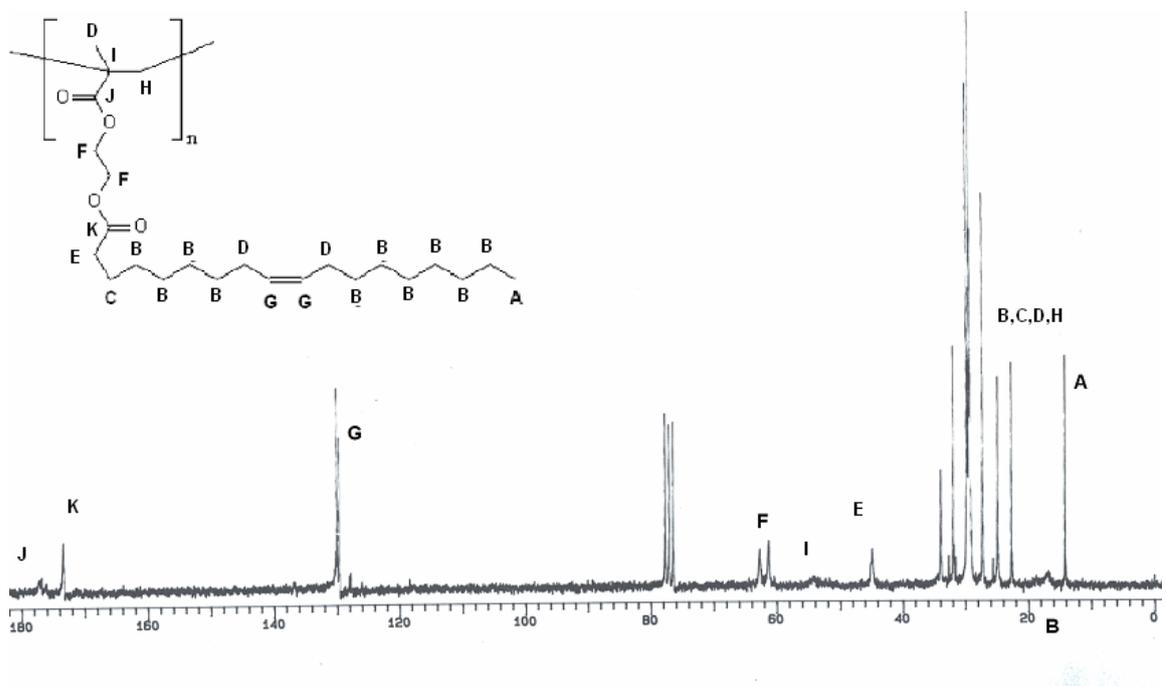


Figura 5.46. Espectro de RMN<sup>13</sup>C do poli(metacrilato de 2-oleiloxietila) (50,2MHz, CDCl<sub>3</sub>)

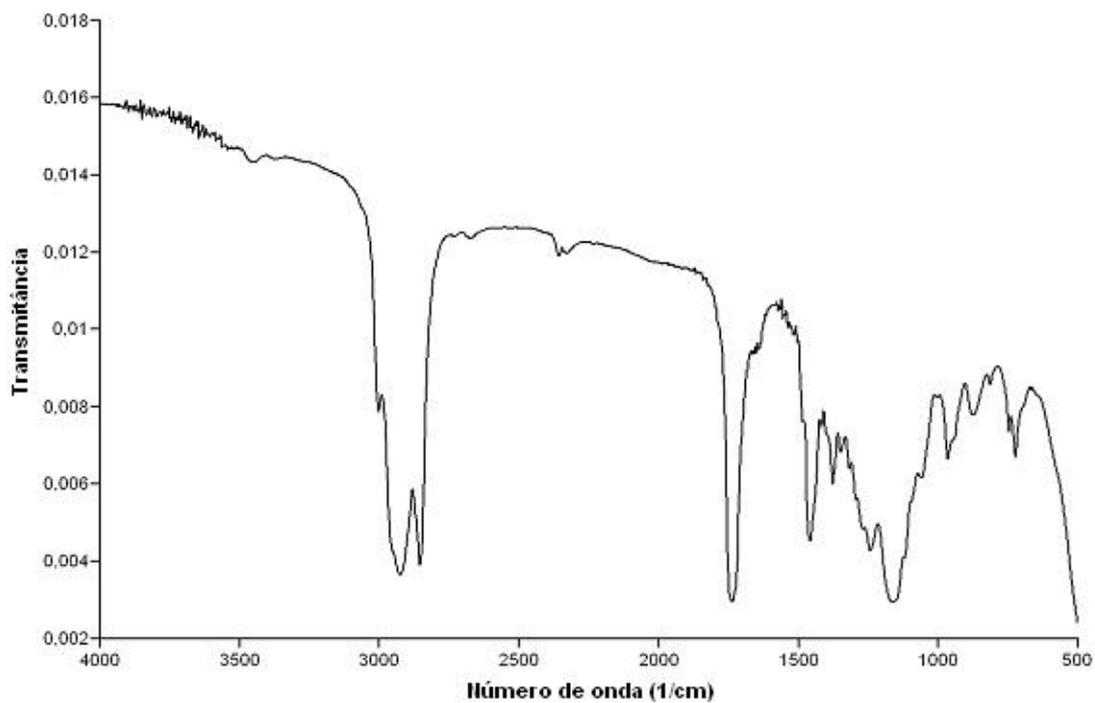


Figura 5.47. Espectro de infravermelho do poli(metacrilato de 2-oleiloxietila). Filme sobre NaCl.

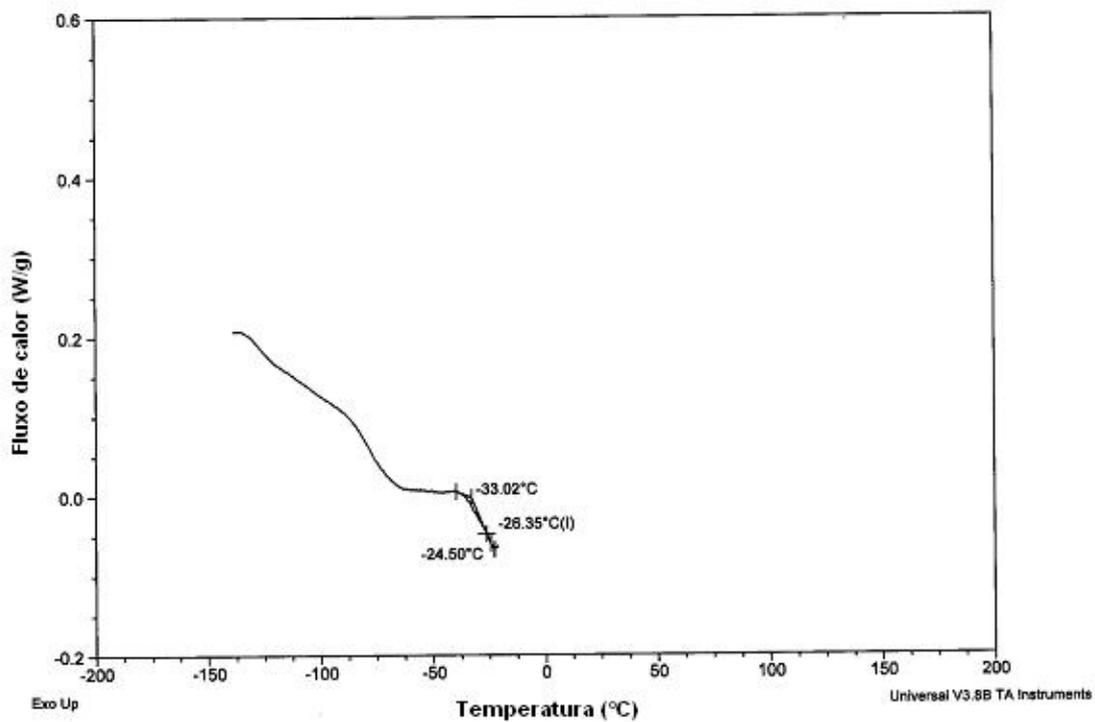


Figura 5.48. Análise de DSC do poli(metacrilato de 2-oleiloxietila). 20°C/min, primeiro aquecimento.

A tabela 5.6 apresenta os experimentos realizados, com AIBN como iniciador, a 65°C, com razão monômero iniciador 200:1. A conversão foi calculada com base nas integrais dos sinais H e G, no espectro de RMN<sup>1</sup>H. Considerando que ambos os sinais representam dois hidrogênios cada um, no monômero, e que apenas os hidrogênios H são consumidos na reação, calcula-se a conversão da reação de polimerização do metacrilato de 2-oleiloxietila segundo a equação 5.5, onde H<sub>a</sub> é o valor da integral do sinal do hidrogênio H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub> a integral do sinal do hidrogênio H<sub>b</sub>, e G a integral dos hidrogênios da dupla oléica, G.

$$\text{Conv}_{\text{reação}} (\%) = 1 - [(H_a + H_b) / G] \quad \text{Equação 5.5}$$

Tabela 5.6 Condições reacionais da polimerização radicalar com o metacrilato de 2-oleiloxietila. Iniciador AIBN, 65°C. Razão molar monômero; iniciador de 200:1.

Solvente	Concentração (%)	Tempo (h)	Conversão <sup>(a)</sup> (%)	M <sub>n</sub> <sup>(b)</sup> (Daltons)	Polidispersão <sup>(b)</sup> (Mw/Mn)
benzeno	25	24	80	59500	2,8
tolueno	50	24	reticulou	-	-
tolueno	100	7	reticulou	-	-

(a) calculada segundo a equação 5.5 (b) valores obtidos em equipamento de GPC com padrões de poliestireno, em THF.

Na concentração de 25% em benzeno obteve-se 80% de rendimento de um polímero com M<sub>n</sub> = 59500 g/mol e polidispersão de 2,8. Entretanto, observa-se que em concentrações mais altas, o polímero reticula. Isso ocorre porque em meios mais concentrados, a concentração de radicais livres é maior, aumentando a probabilidade não só de reações de transferência, como também o ataque de radicais aos hidrogênios alílicos, na cadeia de ácido graxo, ocasionando a formação de ligações cruzadas entre cadeias.

Realizou-se então a polimerização ATRP com o metacrilato de 2-oleiloxietila, de acordo com o esquema da polimerização apresentado na figura 5.49, para avaliar seu comportamento. A concentração de radicais livres na

polimerização ATRP é da ordem de  $10^{-7}$  M, enquanto que nas polimerizações radiculares convencionais, esse valor pode ser quatro ordens de grandeza maior, segundo a literatura<sup>17</sup>. Espera-se assim que não ocorra reticulação do material. As condições e os resultados das polimerizações são apresentados na Tabela 5.7.

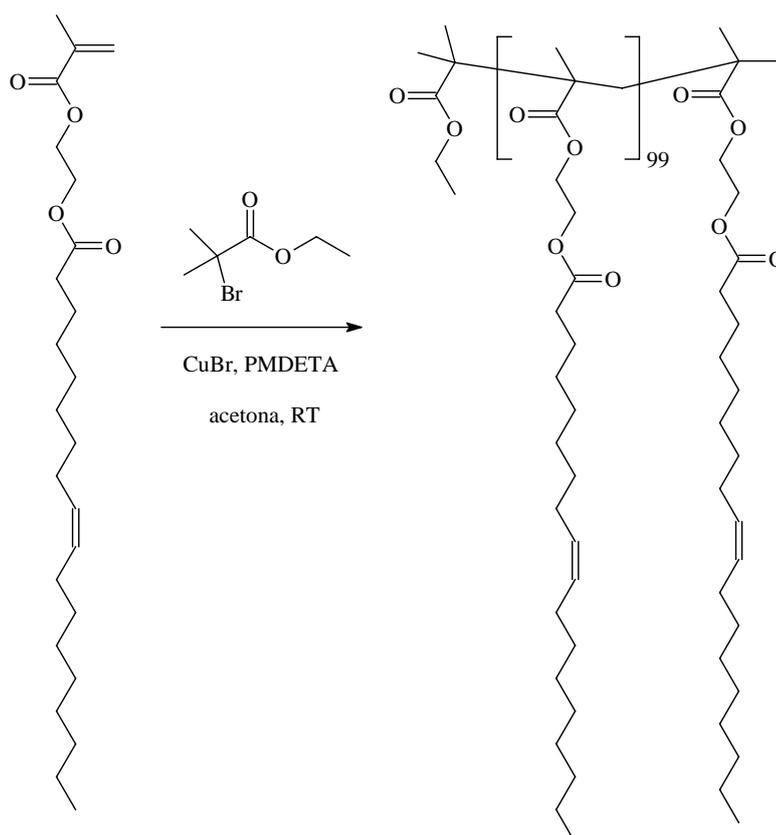


Figura 5.49. Reação de polimerização do metacrilato de 2-oleiloxietila com EBiB como iniciador.

A coloração desta reação foi um pouco diferente. Em nenhum momento houve tonalidade azul, e a cor variou de um verde intenso a um amarelo esverdeado. Isso poderia indicar uma concentração mais baixa de espécies desativadoras, em relação aos monômeros anteriores.

Como pode-se observar na tabela 5.7, foi possível a polimerização deste metacrilato por ATRP, sem levar a reticulação, na concentração de 50% de acetona. Entretanto, quando a polimerização foi realizada em concentração mais elevada (92%), ocorreu a formação de polímero insolúvel, em 1 hora de reação.

Sendo a ATRP uma polimerização radicalar controlada, como já discutido anteriormente, espera-se que os polímeros obtidos tenham uma polidispersão mais estreita que os sistemas radicalares convencionais<sup>9</sup>. Para verificar o caráter vivo da polimerização foi realizada a avaliação cinética das reações, para as primeiras horas de reação. Os gráficos sobre a cinética são representados nas figuras 5.50 e 5.51.

Tabela 5.7. Polimerizações ATRP com metacrilato de 2-oleiloxietila. Temperatura ambiente, razão monômero:iniciador:sal:ligante de 100:1:1:1.

Concentração (% em massa)	Iniciador	Tempo (h)	Conversão (%)	M <sub>n</sub> (Daltons)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	M <sub>nteórico</sub> (Daltons)
50	EBiB	2	54	23000	1,4	21400
		4	63	24800	1,5	24900
		6	64	23400	1,6	25400
		19	71	26000	1,7	28100
		24	77	26000	1,6	30500
		96	77	22800	1,7	30500
50	EBP	2	36	33400	1,5	14300
		4	45	33200	1,6	17800
		6	51	38000	1,7	20200
		8	60	43200	1,6	23800
		22	61	22900	1,5	24200
		24	64	27100	1,7	25400
		96	71	29300	1,7	28100
92	EBiB	1	reticulou	-	-	-
92	EBP	1	reticulou	-	-	-

(a)calculada segundo a equação 5.5 (b)valores obtidos em equipamento de GPC com padrões de poliestireno, em THF; (c) calculado com base na conversão.

Observa-se que a polimerização utilizando EBP como iniciador apresentou um controle de massa molar maior, e uma cinética próxima a de primeira ordem. Já o sistema com EBiB, para este monômero, teve sua

polimerização menos controlada. Isso é constatado pelo desvio da origem na figura 5.40, e pelo desvio da curva teórica na figura 5.41. Essa observação está de acordo com a literatura<sup>17</sup>, já que os iniciadores 2-bromoisobutiratos tendem a ter uma polimerização mais rápida, mas em geral menos controlada que os 2-bromopropionatos.

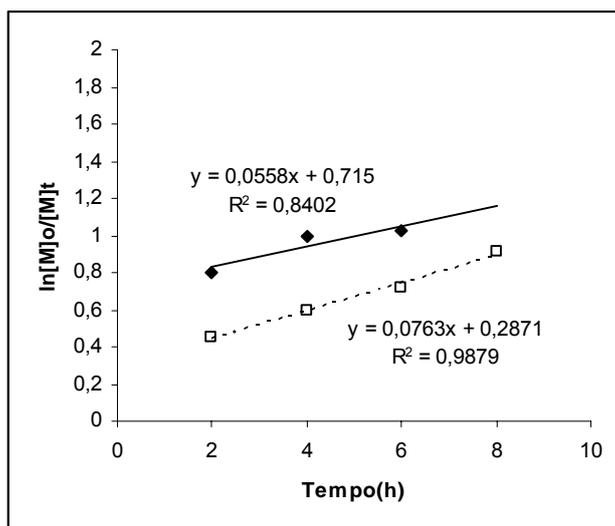


Figura 5.50. Gráfico de  $\ln([M]_0/[M]_t)$  versus tempo para as reações de polimerização do metacrilato de 2-oleiloxietila, a 50%. (◆) EBiB. (□) EBP.

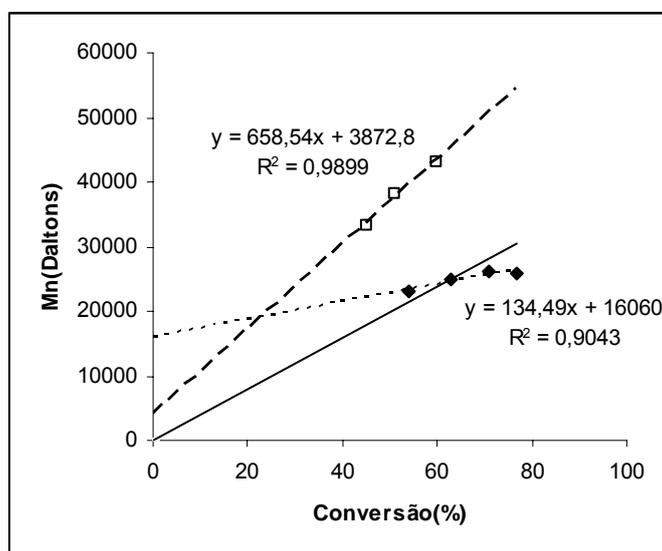


Figura 5.51. Gráfico de  $M_n$  versus conversão para as polimerizações de metacrilato de 2-oleiloxietila, a 50%. Linha cheia: curva teórica. Linha pontilhada: reação com EBiB (◆). Linha tracejada: reação com EBP (□).

Entretanto, observa-se na Figura 5.52 que a polidispersão do sistema com EBP foi levemente superior a do sistema iniciado por EBiB. Isso pode ser devido ao fato de os hidrogênios alílicos da oleíla sofrerem reações de transferência, em função de sua reatividade.

Há uma fonte de erro experimental para a análise de massa molar desse polímero, que é o fato de ele sofrer rápida reticulação, em contato com o ar. O próprio armazenamento das alíquotas pode causar este problema, resultando numa incerteza na análise SEC.

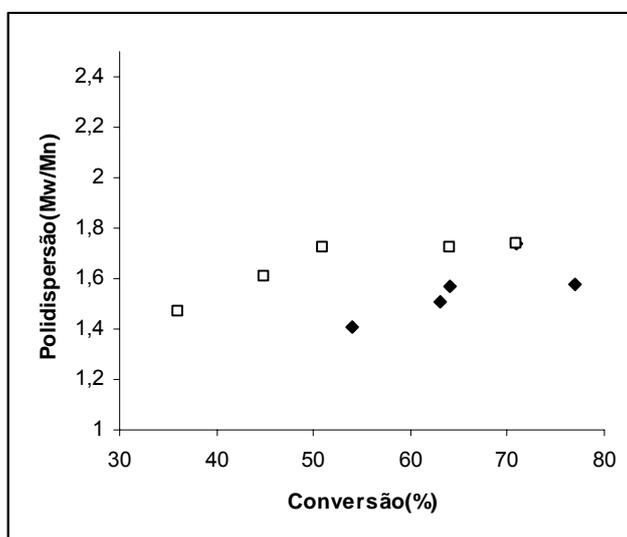


Figura 5.52. Polidispersão em função da conversão, para as polimerizações de metacrilato de 2-oleiloxietila, a 50%. (◆) EBiB. (□) EBP.

## 5.4.Comparação entre monômeros

Para efeito de comparação, são representados as curvas de  $\ln([M]_0/[M]_t)$  versus tempo (figura 5.53), e  $M_n$  versus conversão (figura 5.54), para a polimerização com EBiB, com razão monômero:iniciador:sal:ligante de 100:1:1:1, para os três monômeros apresentados, a 50% em acetona e a temperatura ambiente (exceto para o acrilato de cinamila, o qual apenas polimerizou a 60°C)

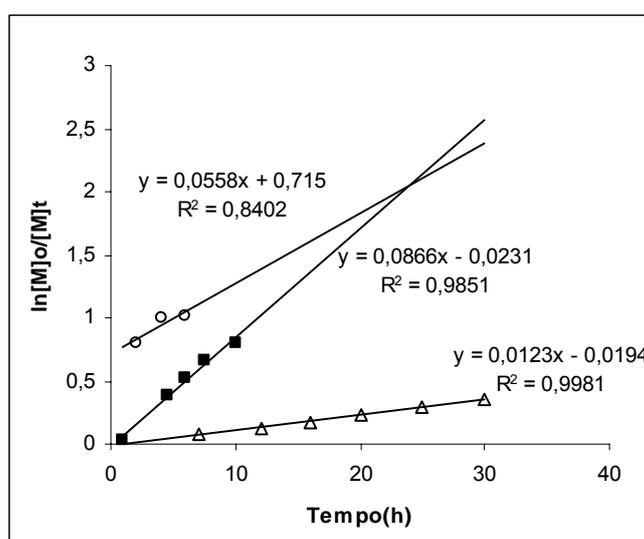


Figura 5.53. Gráfico de  $\ln([M]_0/[M]_t)$  versus tempo. Polimerização com EBiB, 50% em acetona, razão monômero:iniciador:sal:ligante de 100:1:1:1. (○) metacrilato de 2-oleiloxietila. (■) metacrilato de cinamila. (Δ) acrilato de cinamila. Todos a temperatura ambiente, com exceção do acrilato de cinamila, a 60°C.

Entre os monômeros estudados, pode-se observar através do gráfico da figura 5.53 que para o metacrilato de 2-oleiloxietila não se obteve, nas condições estudadas, um controle da polimerização. Entretanto, considerando uma cinética de primeira ordem, obtém-se os seguintes valores de constantes de velocidade aparente para os monômeros,  $k_{app} = 0,0123 \text{ s}^{-1}$  para o acrilato de cinamila,  $k_{app} = 0,0866 \text{ s}^{-1}$  para o metacrilato de cinamila, e  $k_{app} = 0,0558 \text{ s}^{-1}$  para o metacrilato de 2-oleiloxietila, percebe-se que a maior velocidade de polimerização é referente ao metacrilato de cinamila. O metacrilato de 2-oleiloxietila tem um avanço muito

rápido no princípio da reação, alcançando altas conversões em pouco tempo. Entretanto, depois, com o aumento da concentração de espécies desativadoras, devido ao Efeito do Radical Persistente, seu comportamento passa a ser mais controlado, mas com uma velocidade inferior a do metacrilato de cinamila. O acrilato de cinamila tem uma velocidade de polimerização inferior a do metacrilato de cinamila, contrariando a expectativa. Afinal, sabe-se da literatura<sup>17,54</sup> que os acrilatos têm em geral velocidades de propagação mais altas que os metacrilatos, por uma questão de menor impedimento estérico dos radicais. Isso não é o observado aqui, provavelmente devido ao efeito da trifenilfosfina na polimerização do acrilato de cinamila, conforme discutido anteriormente.

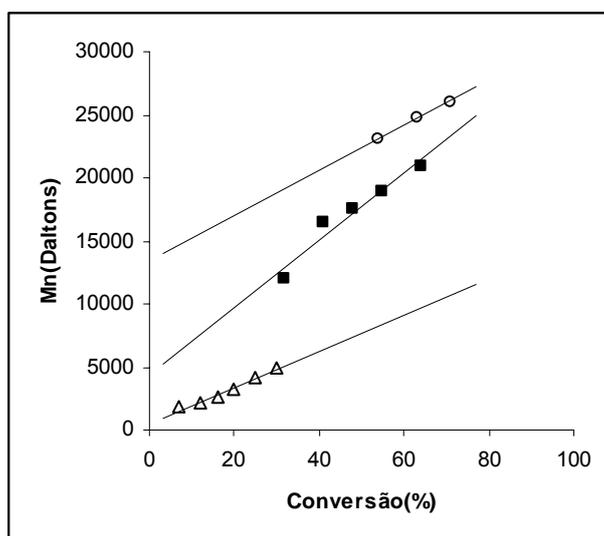


Figura 5.54. Gráfico de  $M_n$  versus conversão. Polimerização com EBiB, a em 50% em acetona, razão monômero:iniciador:sal:ligante de 100:1:1:1. (○) metacrilato de 2-oleiloxietila. (■) metacrilato de cinamila. (△) acrilato de cinamila. Todos a temperatura ambiente, com exceção do acrilato de cinamila, a 60°C.

Também se observa que as polimerizações mais controladas são aquelas com os monômeros cinamílicos, tendo a relação de  $M_n$  com conversão mais coerente com um sistema vivo e cinética de primeira ordem.

Quanto às polidispersões (Figura 5.55), observa-se que os valores mais estreitos pertencem a polimerização do acrilato de cinamila. Entretanto, este foi o monômero com menor conversão. Seria esperado que este fosse tão ou mais reativo que o metacrilato de cinamila. O monômero com maior conversão foi o metacrilato de 2-oleiloxietila, mas também foi o que teve as polidispersões mais largas e o maior desvio do comportamento vivo.

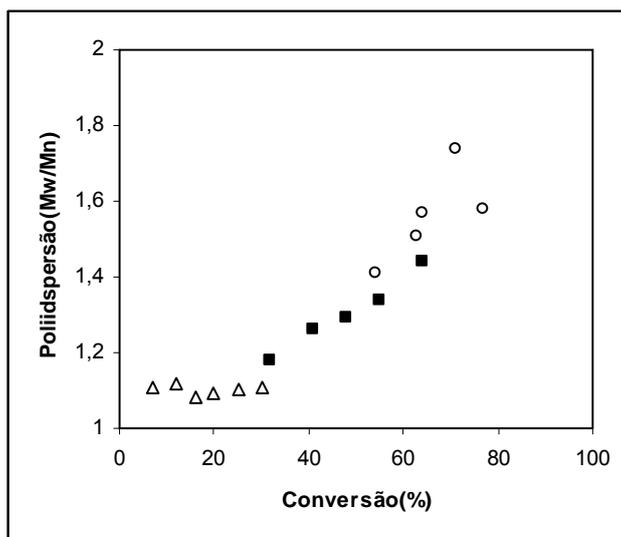


Figura 5.55. Gráfico de polidispersão *versus* conversão. Polimerização com EBiB , a 50% em acetona, razão monômero:iniciador:sal:ligante de 100:1:1:1. (○) metacrilato de 2-oleiloxietila. (■) metacrilato de cinamila. (Δ) acrilato de cinamila. Todos a temperatura ambiente, com exceção do acrilato de cinamila, a 60°C.

No geral, o monômero que obteve os melhores resultados, com polidispersões intermediárias, com boas conversões, além de bom controle de polimerização e cinética de primeira ordem foi o metacrilato de cinamila.

Para todos os monômeros foi observado um fato incomum nas polimerizações ATRP. A polidispersão aumenta com a conversão, ao invés de diminuir. Isso pode estar relacionado ao fato de os três possuírem hidrogênios alílicos, os quais podem levar à reações de transferência, ou mesmo à reticulação.

O metacrilato de alila, um monômero que também possui hidrogênios alílicos, apresenta polidispersão bimodal, e só tem polimerização controlada em conversões baixas<sup>81</sup>. Este comportamento também foi observado nos monômeros

deste trabalho, embora não apresentem em nenhum momento distribuições bimodais.

O acrilato de cardanila<sup>24</sup>, também derivado de fontes renováveis, é um monômero que apresenta diversos hidrogênios alílicos em suas cadeias laterais. Foi obtido apenas em razão  $[M]_0/[I]_0$  igual a 30, fornecendo polímeros com polidispersão de 1,48. Neste trabalho, utilizou-se razão  $[M]_0/[I]_0$  igual a 100, e as polidispersões foram semelhantes, ou inferiores.

Entretanto, não são apresentados dados sobre a evolução da polidispersão com a conversão, para o metacrilato de alila, nem para o acrilato de cardanila.

## 6. CONCLUSÕES

A síntese do monômero metacrilato de cinamila foi bem sucedida, com bom rendimento, e relativa facilidade de purificação, a qual pode ser realizada apenas por destilação.

Este monômero é polimerizável por métodos radicalares convencionais, como a polimerização utilizando AIBN como iniciador, mas há uma concentração limite na reação, acima da qual, há a reticulação do polímero. Isso ocorre provavelmente devido à presença de hidrogênios alílicos na estrutura.

O sistema catalítico CuBr/PMDETA, utilizando EBiB como iniciador é adequado para a polimerização radicalar controlada de metacrilato de cinamila, possibilitando sua polimerização a temperatura ambiente em acetona a 50%, e fornecendo uma cinética de primeira ordem em relação ao monômero, com controle de  $M_n$  com a conversão, e polidispersões inferiores a 1,5. O aumento da concentração e da temperatura tem o efeito de aumentar a velocidade de polimerização, mas diminui o controle da reação, desviando-se de uma cinética de primeira ordem. A utilização de EBP como iniciador não apresentou controle de massa molar com a conversão, nem cinética de primeira ordem, embora as polidispersões tenham sido inferiores a 1,4. Isso demonstra que o EBiB um iniciador mais adequado que o EBP, para a polimerização deste metacrilato.

A síntese do monômero acrilato de cinamila foi bem sucedida, mas obteve rendimento mais baixo, e necessitou de purificação por cromatografia em coluna, para eliminar as impurezas.

Este monômero mostrou-se polimerizável por radicalar convencional, utilizando AIBN como iniciador, mas reticula em concentrações mais altas (50%), provavelmente devido à reação de transferência para a cadeia polimérica, além da presença de hidrogênios alílicos na estrutura.

O sistema CuBr/PMDETA utilizando EBiB como iniciador mostrou-se eficiente para a polimerização radicalar controlada do acrilato de cinamila apenas em temperaturas acima de 60°C, não tendo rendimento considerável a temperatura ambiente. Entretanto, a 60°C, em acetona a 50%, a polimerização

ocorre com controle de massa molar com conversão, cinética de primeira ordem e polidispersões inferiores 1,2. Entretanto o rendimento da reação não ultrapassou 30%. Isso pode ser causado pela presença de trifenilfosfina a qual apresenta difícil separação de outros produtos. A trifenilfosfina pode ter levado ao baixo rendimento, interrompendo o crescimento das cadeias, mas também pode ter colaborado para o controle da reação. A polimerização com EBP não ocorreu, também provavelmente devido a reação da trifenilfosfina com este iniciador.

A síntese do metacrilato de 2-oleiloxietila foi bem sucedida, apresentando bom rendimento, sem problemas de impurezas.

Este monômero mostrou-se polimerizável por radicalar convencional, utilizando AIBN como iniciador, mas reticula concentrações superiores a 50%. Isto é devido a presença de hidrogênios alílicos na cadeia do ácido graxo, os quais podem sofrer reticulação.

O sistema CuBr/PMDETA utilizando EBiB como iniciador não é o ideal, ocorreu desvio da cinética de primeira ordem e não apresentou controle de massa molar com conversão. O sistema com EBP apresentou um desvio menor na cinética, e mostrou-se controlado em relação à massa molar dos polímeros, embora suas polidispersões tenham sido maiores que no sistema com EBiB.

Pretende-se a partir de agora, realizar um estudo com outros sistemas ATRP para o metacrilato de 2-oleiloxietila, para verificar seu comportamento na polimerização ATRP. Pretende-se também realizar um estudo da presença de trifenilfosfina em sistemas metacrílicos, para compreensão do efeito já observado com o acrilato de cinamila.

Devido ao controle da polimerização do metacrilato de cinamila, pretende-se utiliza-lo na copolimerização em bloco por ATRP com outros monômeros, aproveitando sua característica viva, e observar as propriedades do materiais que virão a ser obtidos, bem como as condições da polimerização.

## 7.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Zhang, Y.; Hourston, D.J. *Journal of Applied Polymer Science*, **1998**, 69, 271
2. Roy, T. K.; Mannari, V. M.; Raval, D. A. *Journal of Scientific and Industrial Research*, **1997**, 56, 159.
3. Ahmad, S.; Ashraf, S.M.; Sharmin, E.; Zafar, F.; Hasnat, A.; *Progress in Crystal Growth and Characterization of Material*, **2002**, 45, 83.
4. Raghavachar, R.; Sarnecki, G.; Baghdachi, J.; Massingill, J. *Journal of Coatings Technology*, **2000**, 72 (909) 125.
5. Biermann, U.; Friedt, W.; Lang, S.; Lühs, W.; Machmüller, G.; Metzger, J. O.; Klas, M. R.; Schäfer, H. J.; Schneider, M. *Angewandte Chemie International Edition*, **2000**, 39, 2206.
6. Baumann, H.; Bühler, M.; Fochem, H.; Hirsinger, F.; Zobelein, H.; Falbe, J. *Angewandte Chemie Edition. English*, **1998**, 27, 41.
7. Chakrapani, S.; Crivello, J. V.; *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, **1998**, A35(1), 1.
8. Gerbase, A. E., Petzhold, C.L., Costa, A.P.O., *Journal of The American Oil Chemist's Society*, **2002**, 79, 797.
9. Rehberg, C. E.; Fisher, C. H. *Journal of Organic Chemistry*, **1947**, 12 , 226.
10. Rehberg, C.E., Faucette, W. A.; Fisher, C. H. *Journal of The American Chemical Society*, **1944**, 6, 1723.

11. Mast, W. C.; Fisher, C. H. *India Rubber World* **1949**, 119 596.
12. D'Alelio, G. F.; (Dal Mon Research Co.). **1966**, 12 pp. US 19620702
13. Dill, D. R.; (Monsanto Co.). **1967**, 4 pp. US 19640519
14. Katz, L.; Field, N.; Freyermuth, H. B. *Fr. Demande*, **1970**, 34 pp. FR 2009112 19700130.
15. Kimura, K.; Ito, H.; Suzuki, S. *Japan Tokkyo Koho*, **1971**, 6 pp. JP 46040690 19711201.
16. Ichihashi, T.; Kawai, W. *Kobunshi Kagaku* , **1971**, 28(311), 225.
17. Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chemical Reviews*, **2001**, 101, 9.
18. Curran, D.P. *Synthesis*, **1988**, 489.
19. Kharasch, M. S.; Jensen, E.V.; Urry, W. H. *Science*, **1945**, 102, 128.
20. Boutevin, B. *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, **2000**, 38, 3235.
21. Qiu, J.; Matyjaszewski, K. *Acta Polymerica*. **1997**, 48, 169.
22. Matyjaszewski, K.; Spanswick, J. *Materials today*, **2005**, 8 (3), 26.
23. Matyjaszewski, K. *Progress in Polymer Science*, **2005**, 30, 858.
24. Suresh, K.; Jaikrishna, M. *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, **2005**, 43, 5953.

25. Kawai, W.; Ichihashi, T.(Japan Bureau of Industrial Technology), *Japan Tokkyo Koho*, **1972**, 3 pp. JP 47013776 19720425
26. Kawai, K.; Ichihashi, T.(Japan, Bureau of Industrial Technology), *Japan Tokkyo Koho*, **1972**, 3 pp. JP 47033074 19720823
27. Hoshi, S.; Yokoie, H.(Fuji Photo Film Co Ltd, Japan), *Japan Kokai Tokkyo Koho* **1994**, 26 pp. JP 06095372 A2 19940408
28. Koike, M.; Kobayashi, K.; Toyama, T.; Misu, H.; Tamoto, K.; Iwasaki, M. (Fuji Photo Film Co., Ltd., Japan), *Ger. Offen.* **1984**, 30 pp. DE 3332640
29. Toyama, T.; Kobayashi, K.; Koike, M.; Tamoto, K. (Fuji Photo Film Co., Ltd., Japan). *Eur. Pat. Appl.*, **1984**, 43 pp. EP 83-305498 19830919; JP 82-164435 19820921.
30. Okamoto, Y.; Kondo, S.; Nagase, H. (Fuji Photo Film Co., Ltd., Japan). *Eur. Pat. Appl.* **1996**, 17 pp. EP 695971.
31. Suzuki, N.; Okita, T. (Fuji Photo Film Co., Ltd., Japan; Fuji Hanto Erektoronikusu Tek). *Japan. Kokai Tokkyo Koho*, **1998**, 21 pp. JP 10020496.
32. Urabe, Y.; Higashi, T.; Takahashi, H.; Kita, N. *Eur. Pat. Appl.* **1989**, 18 pp. EP 333186.
33. Ito, T.; Mizuguchi, R.; Urano, S. (Nippon Paint Co., Ltd., Japan). *Eur. Pat. Appl.* **1994**, 14 pp. EP 630921.
34. Suzuki, N.; Okita, T. *Japan Kokai Tokkyo Koho*, **1998**, 21 pp. JP 10020496

35. Suzuki, N.; Okita, T.; Masaki, Y. (Fuji Photo Film Co., Ltd., Japan; Fuji Film Orlean K. K.). *Japan. Kokai Tokkyo Koho*, **1999**, 17 pp. JP 11323057
36. Ninomiya, M.; Yamamoto, S.; Hikiji, T.; Sakawa, S.; Hiji, N.; Suzuki, S. (Fuji Xerox Co., Ltd., Japan). *Japan. Kokai Tokkyo Koho*, **1999**, 9 pp. JP 11153787
37. Musa, M. **2001**, 12 pp. US 6300456
38. San Roman, J.; Vazquez, B.; Deb, S.; Bonfield, W. (Abonetics Limited, UK; Instituto De C.Y.T. De Polimeros). *Patent Cooperation Treaty International. Application*. **2001**, 38 pp. GB 99-28837 19991206.
39. Vázquez, B.; Deb, S.; Bonfield, W.; San Román, J. *Journal of Biomedical Materials Research (Applied Biomaterials)*, **2002**, 63, 88.
40. Adair, G.; Edwards, M.; Williams, J. *Tetrahedron Letters*, **2003**, 44(29), 5523.
41. Perkins, M. J. *Journal of Chemical Society*, **1964**, 5932
42. Fischer, H. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **1999**, 37, 1885.
43. Matyjaszewski, K.; Patten, T. E.; Xia, J. *Journal of The American Chemical Society*, **1997**, 119, 674.
44. Kajiwara, A.; Matyjaszewski, K.; Kamachi, M.; *Macromolecules*, **1998**, 31, 5695.
45. Davis, K.; O'Malley, J.; Paik, H.; Matyjaszewski, K. *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division Polymer Chemistry)*, **1997**, 38(1), 687.
46. Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules*, **2000**, 33, 6746.

47. Matyjaszewski, K., Wang, J., Grimaud, T., Shipp, D. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 1527.
48. Wang J., Grimaud T., Matyjaszewski K. *Macromolecules* , **1997**, *30*, 6507
49. Qiu, J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 5643.
50. Wang, J.S.; Matyjaszewski, K. *Journal of The American Chemical Society*, **1995**, *117*, 5614.
51. Pallenberg, A. J.; Koenig, K. S.; Barnhart, D. M. *Inorganic Chemistry*, **1995**, *34*, 2833.
52. Munakata, M.; Kitagawa, S.; Asahara, A.; Masuda, H. *Bulletin of The Chemical Society of Japan*, **1987**, *60*, 1927.
53. Patten, T. E.; Xia, J.; Abernathy, T.; Matyjaszewski, K. *Science*, **1996**, *272*, 866.
54. Xia, J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 7697.
55. Matyjaszewski, K., Paik, H. , Horwitz, C. *Macromolecules* **2001**, *34*, 430-440
56. Rossi, A. R.; Hoffmann, R. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 365.
57. Xia, J.; Gaynor, S.G.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 5958.
58. Grimaud, T.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 2216.
59. Davis, K., Paik, H., Matyjaszewski, K. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 1767

60. Nagle, P.; O'Sullivan, E.; Hathaway, B. J.; Muller, E. J. *Chem.Soc., Dalton Trans.* 1990, 3399.
61. Matyjaszewski, K., Davis, K., Patten, T., Wei, M., *Tetrahedron*, **1997**, 53 (45), 15321.
62. Saleh, N.; Phenrat, T.; Sirk, K.; Dufour, B.; Ok, J.; Sarbu, T.; Matyjaszewski, K.; Tilton, R. D.; Lowry, G. V. *Nanoletters*, **2005**, 5(12), 2489.
63. Coessens, V.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. *Progress in Polymer Science*, **2001**, 26, 337.
64. Matyjaszewski, K.; Coca, S.; Jasieczec, C. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **1997**, 198(12), 4011.
65. Coca, S.; Jasieczec, C.; Beers, K.; Matyjaszewski, K. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **1998**, 36(9), 1417.
66. Muhlebach, A.; Gaynor, S.G.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules*, **1998**, 31, 6046.
67. Matyjaszewski, K.; Beers, K.L.; Muhlebach, A.; Coca, S.; Zhang, X.; Gaynor S. *Polymeric Materials Science and Engineering*, **1998**, 79, 429.
68. Beers, K.L.; Gaynor, S.G.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules*, **1999**, 32, 5772.
69. Beers, K.L.; Boo, S.; Matyjaszewski, K. *Polymeric Materials Science and Engineering*, **1998**, 79, 407.

70. Beers, K.L.; Gaynor, S.G.; Matyjaszewski, K.; Sheiko, S.S.; Möller, M. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 9413.
71. Zhang, X.; Xia, J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 5167.
72. Sho, S.H.; Jhon, M.S.; Yuk, S.H.; Lee, H.B. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **1997**, *35*, 595-8.
73. Chen, F.J.; Du, F.S.; Wu, Z.Q.; Huang, L.; Li, Z.C.; Li, F.M.; *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)*, **1997**, *38(2)*, 534.
74. Coca, S.; Matyjaszewski, K. *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)*, **1997**, *38(1)*, 691.
75. Coca, S.; Davis, K.; Miller, P.J.; Matyjaszewski, K. *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)* **1997**, *38(1)*, 689.
76. Davis, K.A.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 4039.
77. Ashford, E.J.; Naldi, V.; O'Dell, R.; Billingham, N.C.; Armes, S.P. *Chemical Communications*, **1999**, *14*, 1285.
78. Ohno, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **1998**, *36*, 2473.
79. Liang, Y.; Li, Z.C.; Chen, G.Q.; Li, F.M. *Polymer International*, **1999**, *48*, 739.
80. Marsh, A.; Khan, A.; Haddleton, D.M.; Hannon, M.J. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 8725.

81. Nagelsdiek, R.; Mennicken, M.; Maier, B.; Keul, H.; Höcker, H. *Macromolecules* **2004**, *37*, 8923.
82. Gurr, P.; Mills, M.; Qiao, G.; Solomon, D. *Polymer*, **2005**, *46*, 2097.
83. Nguyen, L.H.; Koerner, H.; Lederer, K. *Journal of Applied Polymer Science*, **2002**, *85*, 2034.
84. Nguyen, L.H.; Koerner, H.; Lederer, K. *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, *88*, 1399.
85. Nguyen, L.H.; Koerner, H.; Lederer, K. *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, *89*, 2385.
86. John, G.; Pillai, C. K. S. *Makromolekulare Chemie Rapid Communications* **1992**, *13*, 1415.
87. John, G.; Pillai, C. K. S. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1993**, *31*, 1069.
88. Reghunadh, V.; Bhaskaram, D.; Sivaram, S. *Polymer* **2004**, *45*, 3149.
89. Xia, J.; Matyjaszewski, K., *Macromolecules*, **1997**, *30* , 7692.
90. Bates, F.S.; Fredrickson, G.H. *Physics Today*, **1999**, *52* (2), 32.
91. Kowalewski, T.; McCullough, R.D.; Matyjaszewski, K. *European Physical Journal E: Soft Matter* **2003**; *10*, 5.
92. Lobb, E.J. *Journal of The American Chemical Society* **2001**, *123* (32), 7913

93. Bontempo, D. *Journal of The American Chemical Society* **2004**, 126 (47) 15372.
94. Ayres, L. *Macromolecules* **2003**, 36 (16), 5967.
95. Matyjaszewski, K.; Kin, S.; Boyce, J.R.; Shirvanyants, D.; Sheiko, S.S. *Macromolecules*, **2003**, 36,1843.
96. Shinoda, H.; Matyjaszewski, K.; Okrasa, L.; Mierzwa, M.; Pakula, T. *Macromolecules*, **2003**, 36, 4772.
97. Okamoto, Y.; Habaue, S.; Isobe, Y.; Nakano, T. *Macromolecular Symposia* , (IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization, 2001) **2002**, 183, 83.
98. Lutz, J.F.; Jakubowski, W.; Matyjaszewski, K. *Macromolecular Rapid Communications*, **2004**, 25, 486.
99. Kruk, M.; Dufour, B.; Celer, E.B.; Kowalewski, T.; Jaroniec, M.; Matyjaszewski, K. *Journal of Physical Chemistry. B*, **2005**, 109, 9216.
100. Greenberg, C.B.; PPG Industries Inc. US 6.413,581, **2002** 18 pp.
101. Lee, S. B. *Biomacromolecules*, **2003**, 4 (5),1386.
- 102.Keller, R., Wycoff, H. *Inorganic Syntheses*, **1946**, 2, 1. McGraw-Hill Book Company, Inc.
103. Neises, B.; Steglich, W. *Angewandte Chemie. International. Edition. English*. **1978**, 17(7), 522.

104. Silverstein, R.M., Bassler, G. C., Morrill, T.C., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, **1991**, John Willey & Sons, Inc.
105. Pascual, C., Meier, J., Simon, W. *Helvetica. Chimica. Acta*, **1966**, 49, 164.
106. Ewing, D.E., *Org. Mag. Reson.* **1979**, 12, 499.
107. Curphey, T.J., Ph.D. dissertation, Harvard University.