



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química - FEQ

NATÁLIA FAGANELLO FACHINI

SÍNTESE DE POLIESTIRENO CARBOXI TELEQUÉLICO VIA
POLIMERIZAÇÃO RADICALAR MEDIADA POR NITRÓXIDOS
(NMP)

SYNTHESIS OF CARBOXY-TELECHELIC POLYSTYRENE THROUGH NITROXIDE
MEDIATED POLYMERIZATION (NMP)

CAMPINAS

2019

NATÁLIA FAGANELLO FACHINI

SÍNTESE DE POLIESTIRENO CARBOXI TELEQUÉLICO VIA
POLIMERIZAÇÃO RADICALAR MEDIADA POR NITRÓXIDOS (NMP)

*Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia Química da Universidade
Estadual de Campinas como parte dos
requisitos exigidos para a obtenção do título
de Mestra em Engenharia Química.*

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Liliane Maria Ferrareso Lona

Este exemplar corresponde à versão final da
dissertação defendida pela aluna Natália
Faganello Fachini e orientada pela profa. Dra.
Liliane Maria Ferrareso Lona.

CAMPINAS

2019

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

F118s Fachini, Natália Faganello, 1991-
Síntese de poliestireno carboxi telequérico via polimerização radicalar mediada por nitroxídeos (NMP) / Natália Faganello Fachini. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

Orientador: Liliane Maria Ferrareso Lona.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Polimerização. 2. Polímeros. 3. Funcionalização de polímeros. I. Lona, Liliane Maria Ferrareso, 1966-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Synthesis of carboxy-telechelic polystyrene through nitroxide mediated polymerization (NMP)

Palavras-chave em inglês:

Polymerization

Polymers

Polymer Functionalization

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Liliane Maria Ferrareso Lona [Orientador]

Roniérrik Pioli Vieira

Maria Isabel Felisberti

Data de defesa: 29-11-2019

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-1085-6780>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/3433892304263084>

Folha de Aprovação da Dissertação de mestrado defendida por Natália Faganello Fachini e aprovada em 29 de novembro de 2019 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof^ª. Dr^ª. Liliane Maria Ferrareso Lona - Presidente
FEQ – UNICAMP

Prof. Dr. Roniérík Pioli Vieira
FEQ – UNICAMP

Prof^ª. Dr^ª. Maria Isabel Felisberti
IQ – UNICAMP

*A Ata de Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

AGRADECIMENTO

Agradecer o financiamento concedido pela CAPES que possibilitou o desenvolvimento do trabalho. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Gostaria de agradecer a Professora Liliane pela oportunidade e todo apoio dado ao longo do desenvolvimento deste trabalho. À minha família que sempre está ao meu lado e que são responsáveis de todas as vitórias que conquistei, em especial meus pais, minha avó Eliza e minhas tias Fátima e Adriana. À família que nos é permitido escolher, meus grandes amigos que me ajudaram nesta trilha, Guilherme, Daniel, Lucas, Nadia, Luiz Guilherme, Paulo e especialmente Maria Fernanda. Ao Rodrigo que me acompanhou em grande parte desta jornada. E às minhas amigas do laboratório que me acolheram e ensinaram boa parte das técnicas apresentadas neste trabalho: Joice, Telma e Samara.

RESUMO

A descoberta da polimerização radicalar com desativação reversível (PRDR) foi um marco para a ciências de polímeros. Com esta técnica foi possível sintetizar polímeros de adição com estruturas bem definidas, baixa dispersidade e cadeias funcionalizadas. As técnicas de PRDR mais conhecidas são (i) Polimerização Radicalar Mediada por Nitróxidos (NMP – *Nitroxide-Mediated Radical Polymerization*), (ii) Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo (ATRP – *Atom Transfer Radical Polymerization*) e (iii) Transferência de Cadeia Reversível por Adição-fragmentação (RAFT – *Reversible Addition-fragmentation Chain-Transfer Polymerization*). A polimerização mediada por nitróxidos, a primeira a ser reportada na literatura, é um método simples e versátil com um alto potencial para aplicações industriais. Esta técnica permite a fácil obtenção de cadeias poliméricas com grupos funcionais através da escolha de iniciadores e controladores funcionalizados. A funcionalização terminal das cadeias poliméricas produz polímeros telequéricos usados para obter produtos de alto valor comercial como copolímeros de bloco. Na literatura existente, o poliestireno carboxi-telequérico já foi sintetizado por variadas rotas, mas não pela NMP, até onde se sabe.

Este trabalho objetiva a síntese do poliestireno carboxi-telequérico com baixa dispersidade pela NMP. A polimerização em massa foi realizada em ampolas com *ab initio* e iniciação bimolecular, i. e., com a adição de um iniciador térmico (ácido 4,4 azobis 4-cianovalérico - ACVA) e um agente controlador (Carboxi-TEMPO). A razão molar utilizada para estes reagentes foi de 1:1,35. O grau de polimerização e dispersidade das amostras foram medidos pela cromatografia de permeação em gel (GPC). A máxima massa molar obtida foi cerca de 13.400 g.mol⁻¹ com a conversão de 80% do monômero. A massa molar numérica média (\overline{Mn}) aumentou linearmente com a conversão e as dispersidades obtidas foram abaixo de 1,2, indicando um bom controle na reação. Além disso, a funcionalização das cadeias poliméricas sintetizadas foi investigada através das análises de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) e de Ressonância Nuclear Magnética de próton e de carbono (¹H RMN e ¹³C RMN).

ABSTRACT

The discovery of the Reversible-Deactivation Radical Polymerization (RDRP) was a milestone in polymer science. With this technique it is possible to synthesize addition polymers with tailor-made structures, narrow dispersity and functionalized chains. The most known RDPD techniques are (i) NMP – Nitroxide-Mediated Polymerization, (ii) ATRP – Atom Transfer Radical Polymerization and (iii) RAFT – Reversible Addition-fragmentation Chain-Transfer Polymerization. The nitroxide-mediated polymerization was the first RDRP reported in literature, it is a simple and versatile method with a large potential for industrial applications. This technique allows us to obtain polymer chains with functional terminal groups by simply using functionalized controllers and initiators. The terminal functionalization of the polymer chains produces telechelic polymers used to obtain high commercial value products as block copolymers. In the literature carboxi-telechelic polystyrene has been synthesized by multiple routes but never by NMP.

This work aims to synthesize carboxi-telechelic polystyrene with low dispersity by Nitroxide Mediated Polymerization. The bulk polymerization was conducted in vials using *ab initio* in a bimolecular initiation, i. e., with the addition of a thermal initiator 4,4'-Azobis (4-cyanovaleric acid) (ACVA) and a control agent (carboxy-TEMPO). The molar ratio used for this reactant was 1:1.35. The degree of polymerization and the dispersity were measured by gel permeation chromatography (GPC). The maximum molar mass obtained was 13,400 g.mol⁻¹ with 80% of monomer conversion. The number average molecular mass (\overline{Mn}) increased linearly with conversion and the dispersity measured was below 1.2, indicating a good reaction control. The polymer chains structure was investigated using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Nuclear Magnetic Resonance (¹H RMN e ¹³C RMN).

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema simplificado do mecanismo de controle das PRDR. (adaptado de [11]).	20
Figura 2 - Mecanismo reacional da ATRP. (adaptado de [8])	21
Figura 3 - Mecanismo reacional da ARGET ATRP. (adaptado de [21])	22
Figura 4 - Mecanismo reacional da RAFT. (adaptado de [23])	23
Figura 5 - Agente RAFT tipicamente empregado. (adaptado de [23])	23
Figura 6 – Mecanismo reacional da NMP.(adaptado de [2])	24
Figura 7 – Estruturas mesomérica dos nitróxidos. (adaptado de [1])	25
Figura 8 – Exemplos de diferentes polímeros que podem ser sintetizados através da PRDR. (adaptado de [8])	26
Figura 9 – Estratégias da síntese de polímeros telequéricos através das técnicas NMP, ATRP e RAFT. (adaptado de [36])	27
Figura 10 – Estrutura molecular do estireno.	31
Figura 11 – Estrutura molecular dos iniciadores empregados (a) ACVA e (b) Luperox TBEC.	32
Figura 12 – Estrutura molecular dos controladores empregados (a) TEMPO e (b) Carboxi-TEMPO.	32
Figura 13 – Aparato experimental utilizado para a retirada de oxigênio das ampolas.	36
Figura 14 – Aparato experimental para a polimerização no vial.	37
Figura 15 – Mecanismo reacional da polimerização de estireno via NMP com o iniciador Luperox TBEC e o controlador TEMPO.	42
Figura 16 - Conversão da reação de polimerização mediada por nitróxidos de estireno com o iniciador Luperox TBEC e o controlador TEMPO a uma temperatura de 135° C com [I]=0,036 M e R=1,3. (Dados também apresentados na Tabela A.1 do Apêndice).	43
Figura 17 – Mecanismo reacional da polimerização de estireno via NMP com o iniciador ACVA e o controlador TEMPO.	44
Figura 18 - Conversão da reação de polimerização mediada por nitróxidos de estireno com o iniciador ACVA e o controlador TEMPO a uma temperatura de 135° C com [I]=0,036 M e R=1,0.	45

Figura 19 - Massas molares médias numéricas de polimerização via NMP de estireno com o iniciador ACVA e o controlador TEMPO a uma temperatura de 135° C com [I]=0,036 M e R=1,0.	45
Figura 20 - Dispersidades da polimerização via NMP de estireno com o iniciador ACVA e o controlador TEMPO a uma temperatura de 135° C com [I]=0,036 M e R=1,0.	45
Figura 21 – Mecanismo reacional da polimerização de estireno via polimerização radicalar convencional com o iniciador ACVA.	47
Figura 22 - Ampolas de vidro contendo a mistura reacional composta por estireno e ACVA.	47
Figura 23 - Conversão da reação de polimerização radicalar convencional de estireno com o iniciador ACVA a uma temperatura de 135° C com [I]=0,036 M em ampolas e no vial.	48
Figura 24 - Massa molar média numérica (Mn) e ponderal (Mw) da reação de polimerização radicalar convencional de estireno com o iniciador ACVA a uma temperatura de 135° C com [I]=0,036 M em ampolas e no vial.	48
Figura 25 - Cromatogramas de permeação em gel das amostras da polimerização radicalar convencional de estireno com o iniciador ACVA realizados em (a) ampolas e (b) vial.....	49
Figura 26 - Mecanismo reacional da polimerização de estireno via polimerização radicalar convencional com o iniciador TBEC.....	50
Figura 27 - Conversão da reação de polimerização radicalar convencional de estireno com o iniciador TBEC a uma temperatura de 135° C com [I]=0,036 M em ampolas.	51
Figura 28 - Massa molar média numérica (Mn) e ponderal (Mw) da reação de polimerização radicalar convencional de estireno com o iniciador TBEC a uma temperatura de 135° C com [I]=0,036 M em ampolas.	52
Figura 29 – Mecanismo de ativação/desativação da reação de polimerização mediada por nitróxidos de estireno com o iniciador ACVA e o controlador.....	53
Figura 30 - Conversão da reação de polimerização mediada por nitróxidos de estireno com o iniciador ACVA e o controlador TEMPO a uma temperatura de 135° C com [I]=0,036 M e R=1,3.	54
Figura 31 - Massas molares médias numéricas de polimerização via NMP de estireno com o iniciador ACVA e o controlador TEMPO a uma temperatura de 135° C com [I]=0,036 M e R=1,3	54
Figura 32 - Dispersidades da polimerização via NMP de estireno com o iniciador ACVA e o controlador TEMPO a uma temperatura de 135° C com [I]=0,036 M e R=1,3.	54

Figura 33 – Conversões da polimerização via NMP de estireno com o iniciador ACVA e o controlador TEMPO com as razões molares de 1,0 e 1,3.....	55
Figura 34 - Mecanismo reacional da polimerização de estireno via polimerização mediada por nitróxidos com o iniciador ACVA e o controlador Carboxi-TEMPO.....	56
Figura 35 - Conversão da reação de polimerização mediada por nitróxidos de estireno com o iniciador ACVA e o controlador Carboxi-TEMPO a uma temperatura de 135° C com [I]=0,036 M e R=1,3.....	57
Figura 36 - Massas molares médias numéricas de polimerização via NMP de estireno com o iniciador ACVA e o controlador Carboxi-TEMPO a uma temperatura de 135° C com [I]=0,036 M e R=1,3.....	58
Figura 37 - Logaritmo da razão entre a concentração inicial de monômero pela concentração final da polimerização via NMP de estireno com o iniciador ACVA e o controlador Carboxi-TEMPO a uma temperatura de 135° C com [I]=0,036 M e R=1,3.	58
Figura 38 - Dispersidades da polimerização via NMP de estireno com o iniciador ACVA e o controlador Carboxi-TEMPO a uma temperatura de 135° C com [I]=0,036 M e R=1,3.....	58
Figura 39 – Evolução da massa molar do polímero com o tempo de reação da polimerização via NMP de estireno com o iniciador ACVA e o controlador Carboxi-TEMPO a uma temperatura de 135° C com [I]=0,036 M e R=1,3.....	59
Figura 40 - Amostras utilizadas para as análises de RMN e FT-IR.	60
Figura 41 – Curvas de GPC obtidas para as amostras analisadas: Polimerização radicalar convencional usando o iniciador Luperox TBEC (Amostra 1) e usando o iniciador ACVA (Amostra 2).....	61
Figura 42 - Curvas de GPC obtidas para as amostras analisadas: Polimerização mediada por nitróxidos com o par TBEC/TEMPO (Amostra 3) e com o par ACVA/Carboxi-TEMPO (Amostra 4).....	62
Figura 43 - Espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) da polimerização radicalar convencional usando o iniciador Luperox TBEC (Amostra 1).	63
Figura 44 - Espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) da polimerização radicalar convencional usando o iniciador ACVA (Amostra 2).	63
Figura 45 - Espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) da polimerização mediada por nitróxidos com o par TBEC/TEMPO (Amostra 3).....	64
Figura 46 - Espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) da polimerização mediada por nitróxidos com o par ACVA/Carboxi-TEMPO (Amostra 4).	64

Figura 47 - Espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) ampliado das amostras: Amostra 1 - polimerização radicalar convencional usando o iniciador Luperox TBEC, Amostra 2 - polimerização radicalar convencional usando o iniciador ACVA, Amostra 3 - NMP com o par TBEC/TEMPO e Amostra 4 - NMP com o par ACVA/Carboxi-TEMPO.....	65
Figura 48- Espectro de H ¹ RMN do poliestireno (adaptado de [47]).....	66
Figura 49- Espectro de H ¹ RMN da Amostra 1 - polimerização radicalar convencional usando o iniciador Luperox TBEC (CDCl ₃ - frequência de análise 600 MHz).....	66
Figura 50 - Espectro de H ¹ RMN da Amostra 2 - polimerização radicalar convencional usando o iniciador ACVA (CDCl ₃ - frequência de análise 600 MHz).	67
Figura 51 - Espectro de H ¹ RMN da Amostra 3 - NMP com o par TBEC/TEMPO (CDCl ₃ - frequência de análise 600 MHz).....	67
Figura 52 - Espectro de H ¹ RMN e Amostra 4 - NMP com o par ACVA/Carboxi-TEMPO (CDCl ₃ - frequência de análise 600 MHz).....	68
Figura 53 - Espectro de H ¹ RMN ampliado na faixa de 07 a 1,3 ppm das amostras: (a) Polimerização radicalar via NMP com ACVA/Carboxi-TEMPO e Polimerização radicalar convencional com ACVA e (b) Polimerização radicalar via NMP com TBEC/TEMPO e Polimerização radicalar convencional com TEMPO.....	69
Figura 54 – Estrutura do TEMPO com a marcação dos prótons nele presentes.	70
Figura 55 – Espectro de H ¹ RMN ampliado na faixa de 2 a 3 ppm das 4 amostras analisadas nesta seção.	70
Figura 56 - Espectro de C ¹³ RMN da Amostra 4 - NMP com o par ACVA/Carboxi-TEMPO em CDCl ₃ (frequência de análise 600 MHz).....	71
Figura 57 - Espectro de C ¹³ RMN do poliestireno (adaptado de [47]).....	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACVA – Ácido 4,4 azobis 4- cianoaléxico

AGET ATRP (*Activators Generated by Electron Transfer*) – Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo com geração do ativador via transferência de elétrons.

ARGET ATRP (*Activator ReGenerated by Electron Transfer for Atom Transfer Radical Polymerization*) – Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo com regeneração do ativador via transferência de elétrons.

ATRP (*Atom Transfer Radical Polymerization*) – Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

GPC (*Gel Permeation Chromatography*) – Cromatografia de permeação em gel

ICAR ATRP (*Initiators for Continuous Activator Regeneration*) – Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo como iniciadores para a regeneração contínua dos iniciadores

\overline{Mn} – Massa molar média numérica

\overline{Mw} – Massa molar média ponderal

NMP (*Nitroxide-Mediated Radical Polymerization*) – Polimerização Radicalar Mediada por Nitróxidos PRDR

PE – Polietileno

PP – Polipropileno

PRDR (*Reversible-Deactivation Radical Polymerization*) – Polimerização radicalar com desativação reversível

PS – Poliestireno (PS)

PVC – Cloreto de Polivinila (PVC)

RAFT (*Reversible Addition-fragmentation Chain-Transfer Polymerization*) – Transferência de Cadeia Reversível por Adição-fragmentação

RMN – Ressonância magnética nuclear

TBEC – terc-butilperóxido-2-etilhexil carbonato

TEMPO – 2,2,6,6-Tetrametilpiperidina 1-oxil

SUMÁRIO

AGRADECIMENTO	5
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	8
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	12
1. INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVOS.....	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 Polimerização Radicalar via Desativação Reversível (RDRP).....	17
3.2 Polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP)	21
3.3 Transferência de cadeia Reversível por adição-fragmentação (RAFT)....	22
3.4 Polimerização via radical livre mediada por nitróxidos (NMP)	24
3.5 Polímeros funcionalizados	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
4.1 Materiais	31
Equipamentos	31
Reagentes	31
4.2 Metodologia	32
Purificação do monômero.....	32
Cálculo das quantidades e preparo dos reagentes.....	33
Polimerização em ampolas	35
Polimerização em vial.....	37
4.3 Cálculo da conversão por gravimetria	38
4.4 Caracterização das amostras	38
Cromatografia de Permeação em Gel.....	38
Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	39
Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	39

5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1	Validação da metodologia experimental.....	41
5.2	Polimerização via Radical livre utilizando o ACVA e TBEC	46
5.3	Obtenção dos polímeros funcionalizados Via NMP	53
	Poliestireno mono funcionalizado	53
	Poliestireno carboxi telequérico.....	55
	Caracterização das amostras	59
6.	CONCLUSÃO.....	73
6.1	Trabalhos Futuros	73
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74
8.	APÊNDICE	79

1. INTRODUÇÃO

A funcionalização de moléculas poliméricas tem sido alvo de um crescente interesse por parte da comunidade científica. Isso porque, polímeros funcionalizados apresentam propriedades diferenciadas atendendo a variadas demandas tecnológicas em constante expansão no mundo contemporâneo. Estes materiais possuem um grande potencial de aplicação em diversas áreas dentre as quais podem-se citar: liberação controlada de medicamentos, membranas, revestimentos, catálise, surfactantes e copolímeros de blocos. [1], [2]

Uma das rotas de síntese aplicadas para a obtenção de cadeias poliméricas funcionalizadas é a polimerização radicalar com desativação reversível (PRDR). Além da funcionalização, a PRDR permite a obtenção de polímeros com estruturas complexas, de arquitetura bem definida, monodispersos e de massa molar controlada. Por este motivo a descoberta desta rota no início da década de 90 foi um marco na ciência de materiais, impulsionando o desenvolvimento de novos materiais. Dentre as técnicas de PRDR pode-se destacar a Polimerização Mediada por Nitróxidos, (NMP – *Nitroxide Mediated Polymerization*).

A NMP foi a primeira polimerização radicalar com desativação reversível a ser reportada na literatura[3] e se destaca por ter um mecanismo menos complexo quando comparado às demais. Por isso, possui um grande potencial para a aplicação em escala industrial. A funcionalização terminal de cadeias poliméricas através da NMP pode ser realizada pela seleção de iniciadores e controladores portando grupos funcionais de interesse. Desta forma, a NMP apresenta uma alternativa simples para a síntese de polímeros telequéricos, isto é, polímeros com grupos funcionais nas porções terminais das cadeias. E devido a um grande esforço científico realizado nas últimas décadas, hoje já estão disponíveis comercialmente iniciadores e controladores que contêm diferentes grupos funcionais como amina, epóxi, carboxila, carbonila, grupos ciano e bromo entre outros.[1]

A introdução de grupos carboxílicos pode ser extremamente vantajosa, uma vez que estes grupos podem ser transformados em outras funções químicas, usadas no preparo de copolímeros (como, por exemplo, através do uso de reações de abertura de anel) e no processo reativo de formação de blendas.[4] A síntese de polímeros carboxi-telequéricos já foi reportada na literatura através de diversas rotas de síntese: polimerização aniônica e reação com dióxido de carbono,[5] polimerização radicalar em condições DEP (*Dead-End Polymerization*),[6] polimerização via metátese por abertura de anel ROMP,[7] entre outros. No entanto, nenhuma

destas polimerizações combinam, simultaneamente, versatilidade com o bom controle sobre os parâmetros reacionais proporcionados pela PRDR. Em especial a NMP, que diferentemente da ATRP (*Atom Transfer Radical Polymerization*) não necessita de grupos protetores na funcionalização e não deixa resíduos no polímero final, além de usar compostos com menor toxicidade se comparados com os reagentes normalmente empregados nas polimerizações via RAFT (*Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer Polymerization*).

2. OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho foi a síntese de poliestireno carboxi-telequérico através da rota da polimerização mediada por nitróxidos, de forma a se obter cadeias de poliestireno funcionalizadas, com tamanhos bem definidos e com um alto grau de funcionalização. Tal funcionalização do poliestireno foi obtida através do uso do iniciador ácido 4,4 azobis-cianoaléico (ACVA) e do controlador carboxi-TEMPO.

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- Verificar se a reação ocorreu respeitando o mecanismo esperado em uma reação PRDR, isto é, respeitando as características: cinética de primeira ordem interna com relação ao monômero, aumento linear do grau de polimerização com a conversão, estreita distribuição de massa molar, funcionalização das porções terminais das cadeias.
- Investigar se a funcionalização terminal da cadeia polimérica ocorreu com sucesso nas duas porções terminais da cadeia.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polimerização Radicalar via Desativação Reversível (RDRP)

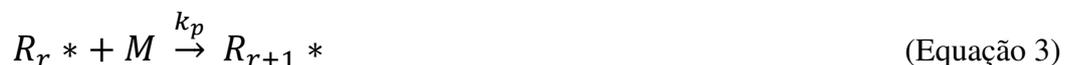
A polimerização radicalar convencional (RP – *Radical Polymerization*) possui grande importância econômica, pois cerca de 50% dos polímeros sintéticos comercializados são produzidos através dela.[8] Podemos citar como exemplos: cloreto de polivinila (PVC), polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), politetrafluoroetileno (Teflon®), entre outros. Apesar de versátil, esta técnica possui desvantagens com relação ao pouco controle que proporciona sobre importantes características estruturais das cadeias poliméricas obtidas.[8]

A RP pode ser dividida em três etapas: a iniciação, propagação e terminação. A iniciação é a etapa na qual o agente iniciador é quebrado, em geral termicamente, formando os primeiros radicais que irão dar início à polimerização e reagir com as moléculas de monômero do meio (Eq. 1 e 2). A propagação consiste no crescimento da cadeia através da reação do centro ativo com as moléculas de monômero dispersas no meio reacional (Eq 3). E a terminação ocorre quando o centro ativo das cadeias em propagação reage com alguma espécie do meio se tornando inativa, ou seja, a molécula do polímero em si (Eq. 4 e 5). Como em seu mecanismo tem-se uma taxa de iniciação lenta e contínua, os polímeros obtidos pela RP possuem uma ampla distribuição de massa molar.[2] As etapas da polimerização via radical livre seguem descritas nas equações abaixo:[9]

Iniciação:



Propagação:



Terminação por desproporcionamento (Equação 4) e combinação (Equação 5):



Sendo que:

I: Iniciador.

R: Radical livre.

k_d : Constante da taxa de decomposição do iniciador.

k_p : Constante da taxa de propagação.

k_{tc} : Constante da taxa de terminação por combinação.

k_{td} : Constante da taxa de terminação por desproporcionamento.

M: Monômero.

R_n : Radical livre com comprimento de cadeia = n.

P_n : Polímero com comprimento de cadeia = n.

Em 1956, Szwarc e seus colaboradores fizeram a descoberta de um mecanismo reacional radicalar que permitiu pela primeira vez a obtenção de polímeros com estreita distribuição de massa molar, a polimerização aniônica.[10] Neste trabalho, viu-se pela primeira vez o conceito da polimerização “viva”, na qual tem-se a redução da incidência a níveis negligenciáveis das etapas de terminação e de transferência de cadeia durante a reação, permitindo que as cadeias cresçam de maneira homogênea e simultânea. Esta descoberta foi o ponto de partida do desenvolvimento de outras técnicas que permitem a produção de polímeros com estruturas bem definidas. No entanto, este desenvolvimento não foi imediato e por mais de uma década a polimerização aniônica foi a única forma de sintetizar polímeros com estreita distribuição de massa molar. [1]

Em 1974 surgiu a polimerização catiônica de abertura de anel (CROP) do tetrahidrofurano que subsequentemente foi estendida para outros monômeros heterocíclicos, permitindo a síntese de copolímeros com estrutura controlada.[11] Entretanto, as técnicas de polimerização aniônica e catiônica possuem duas grandes limitações: (i) é necessário rigor nas condições reacionais e pureza dos reagentes e (ii) não é possível polimerizar vários monômeros devido à incompatibilidade entre os centros ativos e alguns grupos funcionais.[1]

Apenas cerca 40 anos depois da descoberta de Szwarc surgiram as técnicas de polimerização radicalar via desativação reversível. Na PRDR, assim como a polimerização radicalar convencional, tem-se as três etapas: a iniciação, propagação e desativação. Porém ao contrário do que ocorre na polimerização via radical livre convencional, a taxa de iniciação é mais rápida que a taxa de propagação. Isso ocorre devido a existência de um mecanismo de ativação/desativação dos radicais em propagação, fazendo com que haja um número

praticamente constante de cadeias em crescimento durante toda a polimerização. Desta forma as cadeias poliméricas em crescimento apresentam aproximadamente o mesmo tamanho, conferindo uma baixa dispersidade ao material.[2]

As características esperadas em uma PRDR são: cinética de primeira ordem interna com relação ao monômero, aumento linear do grau de polimerização com a conversão, estreita distribuição de massa molar, funcionalização das porções terminais das cadeias (mediante a seleção dos iniciadores e controladores empregados) e radicais em crescimento permanecem “vivos” por um longo período.[12]

A cinética de primeira ordem interna destas reações pode ser evidenciada pelo gráfico do logaritmo natural da concentração de monômero $\ln([M]_0/[M])$ com o tempo, o qual deve apresentar um comportamento linear. Isso é devido à redução da etapa de terminação e ao equilíbrio entre os processos de ativação e desativação, responsáveis por se ter uma concentração de radicais em crescimento constante, já que, conforme dito anteriormente, nestes processos a taxa de iniciação (R_i) é muito maior que a taxa de propagação (R_p).[12]

O fato de que nas PRDR o grau de polimerização médio apresenta um aumento linear com a conversão faz possível estimar o valor do grau de polimerização através da Equação 6. Isso, caso a etapa de iniciação seja rápida o suficiente para garantir que as cadeias irão começar a crescer simultaneamente e de que não se tenha terminação por processos de transferência.[12]

$$DP = \frac{[M]_0}{[I]_0} \cdot \text{conversão} \quad (\text{Equação 6})$$

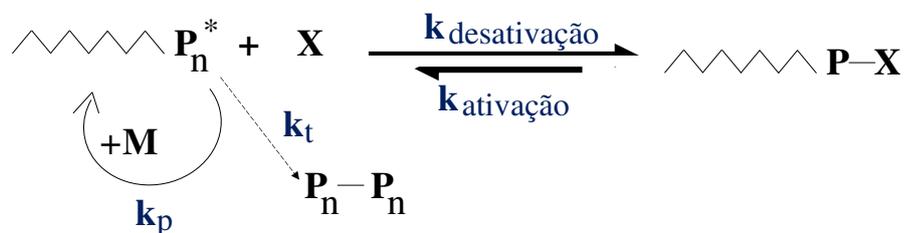
Para que se possa obter distribuições de massa molar estreitas, algumas condições devem ser obedecidas: (i) a reação de polimerização ser irreversível; (ii) a taxa de iniciação ser suficientemente alta; (iii) as taxas de terminação e de transferência de cadeia negligenciáveis; (iv) sistema homogêneo e (v) todos os centros ativos das cadeias em crescimento igualmente suscetíveis a reagir com o monômero.[12]

E por fim, a última característica dos processos de polimerização via desativação reversível /vivo é a existência de radicais poliméricos de “vida longa”. Isso é consequência direta da drástica redução das etapas de terminação, que faz com que todas as cadeias mantenham seu centro ativo até que todo o monômero seja consumido. Desta forma, as cadeias poliméricas podem voltar a crescer caso quantidades adicionais do monômero sejam disponibilizadas. Esta característica pode ser explorada para a obtenção de copolímeros de bloco.[12]

As PRDRs são classificadas mediante seus diferentes mecanismos, dentre eles destacam-se: Polimerização Radicalar Mediada por Nitróxidos, (NMP – *Nitroxide Mediated Polymerization*), Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo (ATRP - *Atom Transfer Radical Polymerization*) e a Transferência de Cadeia Reversível por Adição-Fragmentação (RAFT - *Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer*). A primeira a surgir foi a NMP reportada por Georges e seus colaboradores em 1993.[3] Eles observaram a produção de poliestireno e o copolímero de poliestireno-polibutadieno com estreitas distribuições de massa molar utilizando o iniciador BPO (peróxido de benzoíla) e o controlador TEMPO (2,2,6,6-Tetrametilpiperidina 1-oxil) .

Na década de 90, vários trabalhos foram desenvolvidos buscando a compreensão do mecanismo por trás do controle observado na PRDR.[13]–[15] Estes trabalhos mostraram que na cinética da NMP há o efeito do radical persistente (PRE – *Persistent Radical Effect*), mais tarde observado também na ATRP. O PRE é responsável pelo caráter auto regulatório destes sistemas, no qual um radical estável aprisiona rapidamente os radicais em propagação. Então estas espécies dormentes formadas são reativadas termicamente ou de forma espontânea, podendo passar pela reação de propagação ou terminação. Porém, os radicais persistentes (X^*) reagem apenas com as cadeias em crescimento de maneira reversível. Conforme a reação vai ocorrendo, a terminação de algumas cadeias em crescimento provoca um acúmulo destes radicais persistentes, o que reduz a probabilidade de que ocorra a etapa de terminação com o passar do tempo de reação.[11] Têm-se representado na Figura 1 uma esquematização simplificada do mecanismo reacional acima descrito. A RAFT já apresenta um mecanismo distinto deste apresentado. As três técnicas serão expostas em maiores detalhes separadamente a seguir.

Figura 1– Esquema simplificado do mecanismo de controle das PRDR. (adaptado de [11])

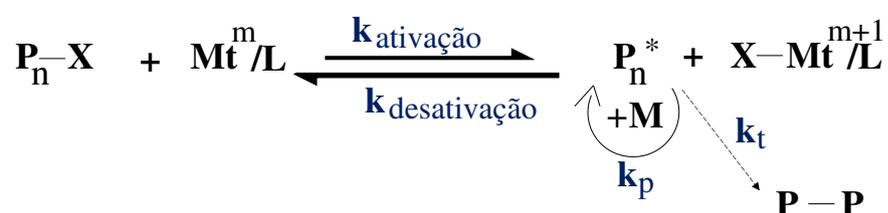


3.2 Polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP)

A ATRP foi reportada pela primeira vez na literatura em 1995 pelos grupos de Kato[16] e Matyjaszewski.[17] Kato e seus colaboradores realizaram a polimerização controlada do metacrilato de metila com sistema de iniciação ternário com CCl_4 , $\text{RuCl}_2(\text{RPh}_3)_3$ e $\text{MeAl}(\text{ODBP})_2$. Eles observaram que os resultados obtidos representavam uma polimerização bem controlada condizentes com o comportamento esperado em polimerizações “vivas” e dispersidades abaixo de 1,5.[16] Alguns meses mais tarde, Matyjaszewski e Wang publicaram resultados de polimerização de estireno com o sistema de iniciação 1-PeCl/CuCl/BPY, nos quais obtiveram também polímeros de distribuição de massa molar estreita e de valores de massa molar lineares com a conversão. Os autores apontaram que a reação de adição radicalar via transferência de átomo (ATRA), amplamente utilizada na síntese de compostos orgânicos, pode ser utilizada com sucesso para o controle em reações de polimerização.[17] Ela é a base da técnica que hoje conhecemos como ATRP.

No mecanismo da ATRP temos três elementos chave: um complexo ligante (L), um metal de transição (Mt^n) que possa expandir sua esfera de coordenação e aumentar seu número de oxidação e um contra íon que possa formar uma ligação covalente ou ligação iônica com o centro metálico. O processo é controlado por uma reação reversível entre o complexo metálico (Mt^n/L) com um derivado halogenado (P_nX) que contém a cadeia polimérica (Pn). O complexo do metal de transição é responsável pela quebra homolítica da ligação alquil-halogênio da espécie P_nX , resultando em um sal do complexo do metal de transição e um radical orgânico que pode reagir com o monômero, proporcionando o crescimento da cadeia polimérica.[11] Este mecanismo foi representado na Figura 2.

Figura 2- Mecanismo reacional da ATRP. (adaptado de [8])

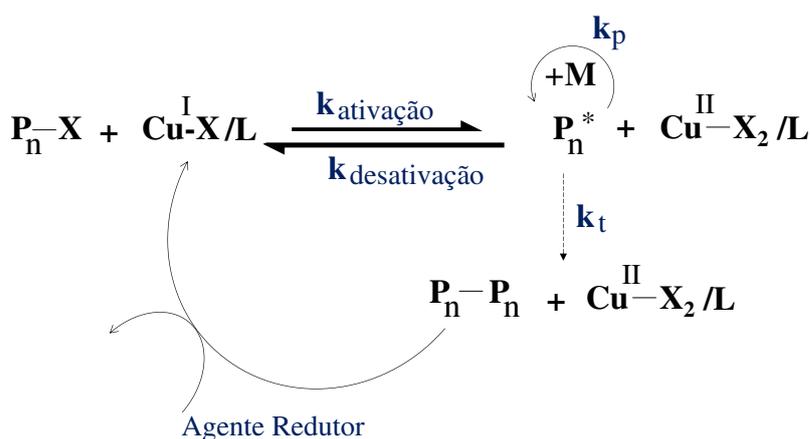


A ATRP é uma técnica bastante versátil e robusta para a obtenção de polímeros funcionalizados e de arquitetura bem definida. Como vantagens deste processo podemos destacar: pode ser utilizada para polimerizar praticamente todos os monômeros com dupla

ligação e possui uma ampla faixa de temperatura de reação que pode ser utilizada de 30 – 150 °C. Sua principal desvantagem recai sobre o fato de que requer um processo adicional de purificação para retirar o metal de transição catalítico do polímero após a reação.[18]

Para reduzir este metal de transição residual várias técnicas foram desenvolvidas para sua retirada do polímero final como: absorção, extração ou imobilização. Outra abordagem para a solução deste problema foi a redução da quantidade de metal de transição empregado. Matyjaszewski e colaboradores propuseram um mecanismo de iniciação na qual os ativadores são gerados por transferência de elétrons AGET ATRP (*Activators Generated by Electron Transfer*). Neste mecanismo, os complexos dos metais de transição são ativados através de uma reação de redução de agentes como ácido ascórbico[19] e 2-etiletaxonoato de estanho[20]. Há, também, mecanismos propostos na busca de regenerar os ativadores da reação como: ARGET ATRP (*Activator ReGenerated by Electron Transfer for Atom Transfer Radical Polymerization*) e o ICAR ATRP (*Initiators for Continuous Activator Regeneration*). A regeneração do ativador (espécies Cu^{I}) dos complexos metálicos através do uso de agentes redutores, representado na Figura 3, permite uma significativa redução da quantidade do metal de ligação[21]. Além das técnicas citadas outras estão sendo desenvolvidas com o objetivo de reduzir a quantidade de cobre empregado.

Figura 3- Mecanismo reacional da ARGET ATRP. (adaptado de [21])



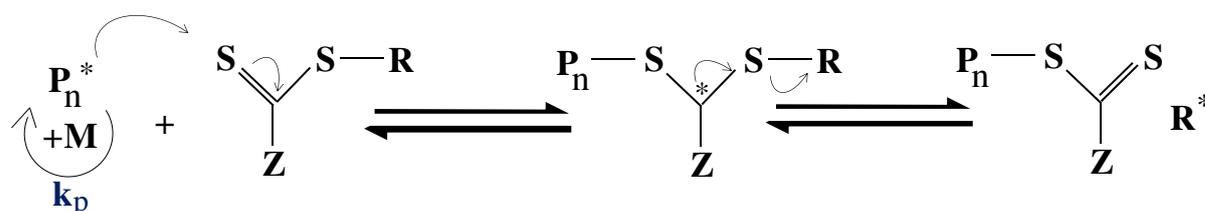
3.3 Transferência de cadeia Reversível por adição-fragmentação (RAFT)

A polimerização via transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação foi desenvolvida na CSIRO (*The Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation*) uma agência federal do governo australiano na década de 90.[22] A RAFT é uma reação de transferência de cadeia degenerativa e não obedece ao efeito de radical permanente.

O mecanismo se assemelha à taxa de polimerização da RP convencional com as etapas de iniciação e terminação rápidas[11], só que ao invés de se ter um agente de transferência de cadeia comum, adiciona-se o agente RAFT no lugar. Nele o processo de transferência ocorre seguindo duas etapas: (i) transferência de cadeia ao agente RAFT, criando novas cadeias com fragmentos do agente de transferência em ambos os fragmentos e (ii) transferência para as cadeias recém-criadas, contribuindo para seu crescimento (isso é, transferência entre uma espécie dormente e uma ativa). A quantidade de agente RAFT adicionada deve ser maior que a de iniciador, garantindo que as espécies dormentes irão predominar. Como a velocidade de transferência é bem superior à de propagação, o grau de polimerização aumenta linearmente com conversão.[14] O mecanismo reacional descrito segue apresentado na Figura 4 e na Figura 5 temos um exemplo de um agente RAFT com a função tiocarbonila.

Figura 4 - Mecanismo reacional da RAFT. (adaptado de [23])

Transferência de Cadeia



Equilíbrio

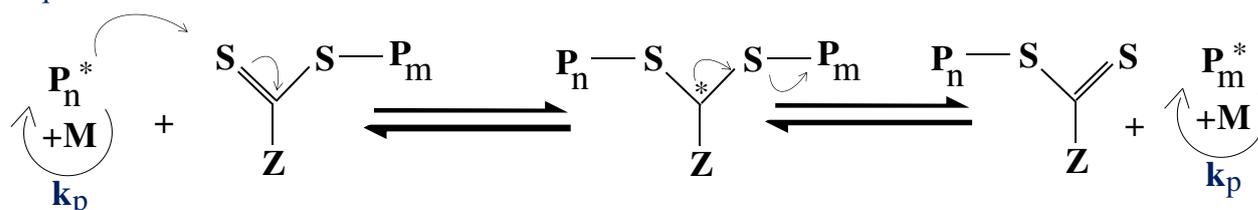
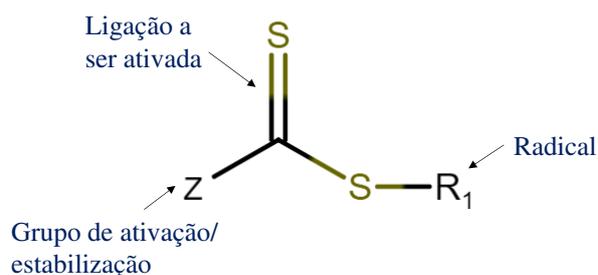


Figura 5 - Agente RAFT tipicamente empregado. (adaptado de [23])

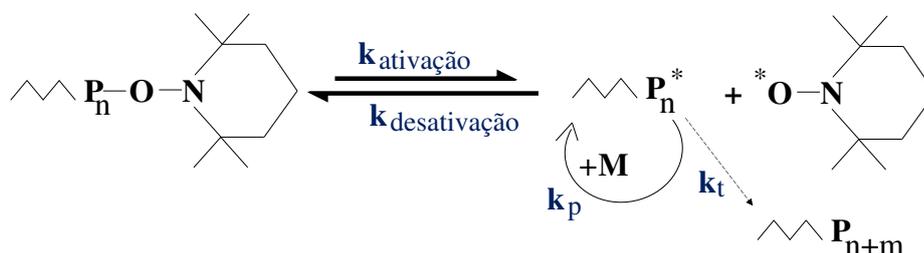


Este método, dentre as PRDRs, é o mais versátil com relação à variedade de monômeros que consegue polimerizar. No entanto, um dos maiores obstáculos para o aumento de escala é devido ao fato de que a maioria dos agentes RAFT não estão disponíveis comercialmente, pois a síntese de tais compostos envolve uma série de reações e procedimentos complexos que dificultam sua obtenção. Além disso, outra preocupação dos polímeros obtidos por esta rota é com relação à toxicidade dos agentes RAFT, principalmente pensando-se em aplicação na área biológica e biomédica. Os polímeros finais possuem, geralmente, uma coloração e odor deixada pelos reagentes.[24]

3.4 Polimerização via radical livre mediada por nitróxidos (NMP)

A técnica de polimerização via radical livre mediada por nitróxidos baseia-se em um mecanismo reversível da etapa de terminação. Os nitróxidos funcionam como agentes controladores e interagem com as espécies em crescimento tornando-as dormentes, conforme representado na Figura 6.[1]

Figura 6 – Mecanismo reacional da NMP.(adaptado de [2])



A estabilidade termodinâmica dos compostos nitróxidos tem papel fundamental para que se consiga obter o resultado esperado ao final da polimerização via NMP. Segundo relatado por Nicolas e seus colaboradores[1], tradução do autor “Os radicais nitróxidos são compostos orgânicos que contém um grupo aminoxil caracterizados por um par de elétrons deslocados na ligação formada por três elétrons: π_{N-O} . Isso resulta na sobreposição dos orbitais 2pz dos átomos de nitrogênio e oxigênio. Desta forma, a ligação N-O tem uma ordem de ligação de 1,5 como indicado pela sua energia de ligação de $100 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e seu comprimento de $1,25\text{-}1,30 \text{ \AA}$, que está entre os valores das ligações N-OH (53 kcal.mol^{-1} ; $1,43 \text{ \AA}$) e N=O ($145 \text{ kcal.mol}^{-1}$; $1,2 \text{ \AA}$). Este grupo aminoxil pode ser visto como a combinação de duas estruturas mesoméricas (mostradas na Figura 7) que conferem estabilidade a estas espécies.”

Figura 7 – Estruturas mesomérica dos nitróxidos. (adaptado de [1])



A reação NMP pode ser iniciada de duas formas: bimolecular ou monomolecular. Os primeiros trabalhos reportados na literatura utilizavam o método bimolecular, no qual são adicionados ao monômero o iniciador e um agente controlador. É de grande importância encontrar a razão entre controlador/iniciador ideal para o sistema reacional, pois o excesso de nitróxidos livre no meio pode retardar a polimerização, possibilitando rearranjos e fragmentação dos radicais iniciadores. Isso impacta diretamente na funcionalização das cadeias poliméricas. A razão molar [nitróxidos]₀/[iniciador]₀ empregada originalmente nos primeiros trabalhos publicados sobre o assunto foi de 1,3.[1] Buscando otimizar as condições reacionais e aumentar a velocidade reacional alguns trabalhos desenvolveram experimentos variando as condições reacionais, dentre elas a razão molar [nitróxidos]₀/[iniciador]₀ dada sua importância.

Em 2006, Gonçalves[24] verificou a influência dos fatores: tipo de iniciador (peróxido de di-benzoíla (BPO) e terc-butilperóxido-2-etilhexil carbonato (Luperox TBEC)), temperatura, concentração de iniciador e razão controlador/iniciador na velocidade reacional e no tamanho das cadeias obtidas. Ela verificou também os impactos de tais fatores no controle da dispersidade das cadeias para a reação de polimerização mediada por nitróxidos bimolecular de poliestireno (reação conduzida em massa). Das condições reacionais testadas pelo planejamento experimental montado, a que mostrou uma maior velocidade para a polimerização de estireno foi a nos níveis superiores de temperatura (135°C) e de concentração de iniciador (0,036M). Mas isto resultou em polímeros com massas molares numéricas médias menores (de 12.000 – 14.000). Com relação à razão controlador/iniciador, a autora concluiu que este parâmetro influencia principalmente na dispersidade do polímero obtido, de forma que quanto maior a quantidade de radicais nitróxidos presentes, maior será a taxa de reação entre espécies ativas e dormentes, de forma que se obtém um menor índice de dispersidade.

Também buscando reduzir o tempo reacional e reduzir o consumo de reagentes, Dollin e colaboradores[25], desenvolveram um estudo modificando diversas condições reacionais da polimerização de estireno utilizando o par TEMPO/BPO. Dentre as condições que eles exploraram constava a proporção controlador/ iniciador no meio reacional. Eles concluíram que para obter polímeros de baixa massa molar a razão TEMPO/BPO pode ser

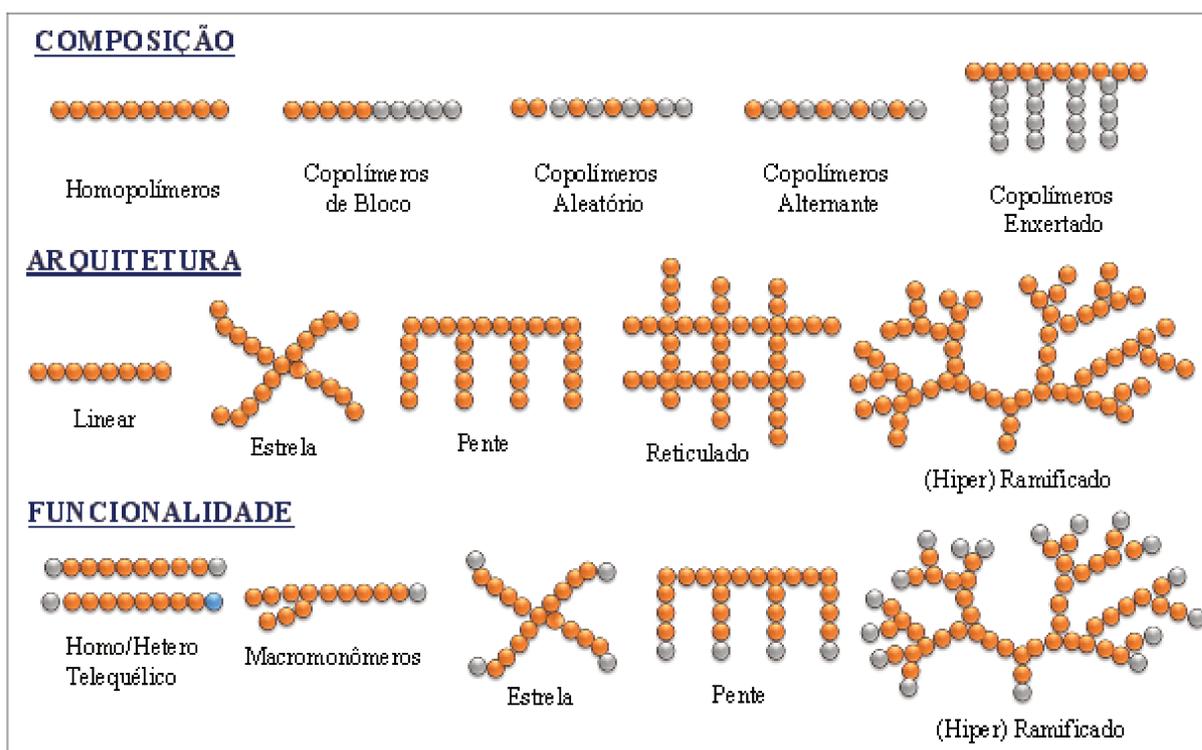
ajustada a valores menores que 1,3. Já para obtenção polímeros de massa molar alta (adição de uma menor quantidade de iniciador), deve-se ajustar tal razão para valores maiores, podendo-se chegar a valores próximos de 2.

Com o passar do tempo, novas moléculas foram sendo desenvolvidas e, com o surgimento das alquociaminas, pôde-se utilizar a iniciação monomolecular, na qual os radicais responsáveis pela iniciação e o agente controlador encontram-se na mesma molécula. Grande esforço foi colocado no desenvolvimento de nitróxidos e alquociaminas de maneira a sintetizar moléculas que tivessem terminações químicas que pudessem funcionalizar as cadeias poliméricas.

3.5 Polímeros funcionalizados

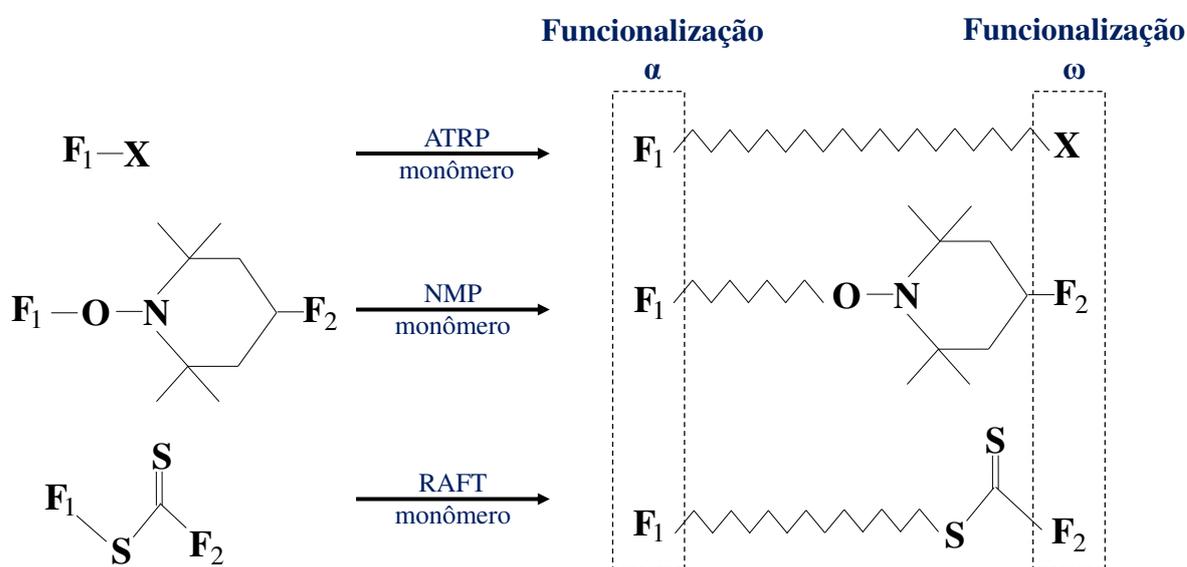
A polimerização radicalar via desativação reversível permite a obtenção de polímeros de diversas topologias, funcionalidades e composições, dando origem a moléculas de arquiteturas complexas e bem definidas, exemplificadas na Figura 8.[8] Dentre as arquiteturas complexas possíveis têm-se: estrela[26]–[28], dendrímeros[29], copolímeros de bloco e enxertados[30]–[35].

Figura 8 – Exemplos de diferentes polímeros que podem ser sintetizados através da PRDR. (adaptado de [8])



A funcionalização das cadeias pode-se dar nas porções terminais formando polímeros telequélcos. Pensando-se em polímeros telequélcos, existem as funcionalizações α e ω da cadeia polimérica. A funcionalização α ocorre através da incorporação de grupos funcionais em segmentos dos iniciadores utilizados nas RDPR; e a funcionalização ω , através dos segmentos finais dos iniciadores, ou através de controladores funcionalizados.[36] Na Figura 9 tem-se uma esquematização simplificada de como se dá a funcionalização das porções terminais das cadeias através das reações de RDPR.

Figura 9– Estratégias da síntese de polímeros telequélcos através das técnicas NMP, ATRP e RAFT. (adaptado de [36])



Tasdelen e seus colaboradores [36] em sua revisão sobre o tema apontam diversas aplicações para polímeros telequélcos demonstrando o grande potencial deste desenvolvimento para o avanço da ciência de materiais. Segundo os autores, polímeros telequélcos podem ser empregados para: reticular cadeias poliméricas (*cross-linkers*), como extensores de cadeia, precursores para copolímeros de bloco e enxertados, polímeros com diferentes topologias (estrela, (hiper) ramificados, dendrímeros ou em rede). Eles apontaram ainda um crescente interesse industrial nestes polímeros estimulados pelo desenvolvimento de elastômeros termoplásticos, já que polímeros telequélcos no estado líquido são a base das reações de moldagem por injeção. Isso porque eles podem ser utilizados na formação de redes poliméricas com melhores propriedades mecânicas e maior facilidade de processamento. Como exemplo, as funções químicas álcool e ácido carboxílico podem ser utilizadas para a formação de

poliésteres através de reações de condensação. [36] Como exemplos de elastômeros termoplásticos podemos citar: PEBAX (polieter-bloco-amido sintetizado pela Atofina) utilizado para a confecção de materiais esportivos e utensílios médicos como tubos, catéteres e HYTREL (poli-butadienol-tereftalato da Dupont de Nermours) utilizado em diversas aplicações como em cabos robóticos, cabos multicondutores, embarcações, trens, automóveis, etc.[6] Abaixo temos os exemplos de alguns trabalhos que exploram a síntese de cadeias poliméricas com funcionalização nas porções terminais.

Feng e seus colaboradores [37] obtiveram copolímeros de bloco de poliestireno-poli(etilenoglicol) através da síntese de poliestireno carboxi-telequérico e posterior reação de condensação entre estas cadeias com as de poli(etilenoglicol). Segundo os autores, o interesse neste copolímero advém do amplo leque de aplicações dos copolímeros de bloco anfífilos, como exemplo pode-se citar: emulsificantes, estabilizantes de dispersões, compatibilizantes e modificadores de cristalização. Para a síntese do poliestireno carboxi-telequérico foi empregada a polimerização radicalar do estireno com a utilização do ACVA como iniciador e posteriormente fizeram a reação de esterificação entre o PEG e o PS-COOH. A formação dos copolímeros de PS-PEG foi confirmada pelas análises de FT-IR e H^1 RMN.

Também interessados na produção de copolímeros de bloco anfífilos, Shoaieifar e colaboradores [38] fizeram a síntese do copolímero de bloco monometoxi-poli(etileno glicol)-poliestireno (MPEG-PS) utilizando a técnica NMP. Eles prepararam um macroiniciador MPEG-TEMPO para ser utilizado como controlador na polimerização do poliestireno. O macroiniciador foi obtido através da cloração de um derivado do MPEG e posterior reação deste composto com o TEMPO-OH. Eles comprovaram a produção do MPEG-PS através de análises de FT-IR, H^1 RMN e cromatografia de permeação em gel (GPC).

Fazendo uso do bom controle sobre as propriedades das cadeias poliméricas proporcionado pela NMP, Baumert e colaboradores [39] sintetizaram poliestireno mono-carboxi funcionalizados e copolímeros de poliestireno-co-acrilonitrila. Para as reações de polimerização eles utilizaram o iniciador ACVA e o controlador TEMPO. Eles conseguiram realizar com sucesso a síntese dos polímeros que foi comprovada pelas análises de FT-IR, H^1 RMN, C^{13} RMN. Além disso, as análises de GPC observaram baixas polidispersidades do PS-COOH e aumento linear dos valores de massa molar médios.

Hegenwald e colaboradores [4] também demonstraram interesse na funcionalização do poliestireno com a função ácido carboxílico. Os autores citaram em seu trabalho que grupos ácido carboxílico são de grande interesse, pois podem ser facilmente transformados em outros

ou podem ser utilizados para a preparação de copolímeros de bloco ou blendas poliméricas. Desta forma, a funcionalização terminal pode ser empregada para fazer uma reação *in situ* assumindo uma função de compatibilizante para blendas imiscíveis. No trabalho em questão, os autores sintetizaram poliestireno α amino e carboxi funcionalizados pela escolha do iniciador contendo grupos amino e com o iniciador ACVA para a funcionalização com ácido carboxílico. A rota de síntese empregada foi a ATRP utilizando grupos protetores nas funcionalidades. Mas isso fez com que fosse necessária a adição de uma etapa que é a hidrólise, para a desproteção destas ao final do processo.

Karavia e colaboradores [40] também fizeram uso da técnica ATRP para a produção de poliestirenos funcionalizados nas porções terminais e subsequente enxertia em copolímeros de polietileno. Para isso, utilizaram na obtenção de poliestireno com baixas dispersidades iniciadores de haloésteres disponíveis no mercado, que depois foram transformados em ácido carboxílico pela hidrólise dos grupos ésteres. O PS-COOH formado foi submetido ao processo de formação de blenda no estado fundido com polietileno-glicidilmetacrilato (PE-GMA). Como resultado, os autores conseguiram a síntese de copolímeros de poliestireno-polietileno que foram utilizados com sucesso para a compatibilizar a blenda imiscível de poliestireno-polietileno.

Em outros trabalhos, ATRP foi empregada visando a produção de polímeros com ácido carboxílicos nas porções terminais, nos quais verificou-se que ácidos α -halocarboxílicos tinham uma baixa eficiência como iniciador. Uma possível explicação para isso advém da reação intramolecular após a adição de estireno. O uso de iniciadores de ácido carboxílicos com halogênios remotos tiveram melhores eficiências, no entanto, as melhores eficiências de iniciação foram conseguidas com iniciadores com a proteção do grupo carboxílico por terc-butil, terc-butil, dimetilsilil e trimetil-silil.[37], [41]

David e colaboradores [6], [42] realizaram a síntese de oligômeros de poliestireno carboxi-telequélícos utilizando a polimerização radicalar em condições *Dead-End Polymerization* (DEP). Eles utilizaram o iniciador ACVA e a reação foi conduzida a uma temperatura de 90°C em solução com propionitrila. Foi observada a formação de subprodutos do iniciador ACVA nas análises de GPC. Os autores realizaram a purificação dos oligômeros monitorando a perda de massa dos oligômeros no processo. A funcionalização pôde ser provada pelas análises de H^1 RMN, MALDI-TOF e titulação condutométrica, que chegaram a valores de funcionalidade das cadeias próximos a 2. Eles fizeram também o estudo cinético da reação para melhor entendimento do mecanismo reacional para a polimerização radicalar em DEP.

Utilizando a NMP, Cai e colaboradores [43] realizaram a síntese do copolímero de metacrilato de metila e estireno com a hidroxila em uma das extremidades e carboxila na outra. Isso foi alcançado utilizando-se a iniciação com ACVA e TEMPO-OH. Os autores utilizaram o copolímero para a enxertia em um substrato de silicone para promover a modificação das propriedades da superfície deste material. Os resultados foram comprovados pelas análises de H^1 RMN, AFM e XPS.

Assim, pode-se ver que a funcionalização de polímeros apolares como o poliestireno com a função ácido carboxílico tem sido explorada na pesquisa científica, sendo a NMP uma alternativa eficaz para a produção de polímeros telequéricos. Com algumas vantagens sobre as demais técnicas utilizadas na literatura, a NMP fornece o controle sobre as estruturas das cadeias poliméricas produzidas, o que não ocorre nas polimerizações radiculares convencionais. Têm-se também que a funcionalização terminal por esta rota não necessita da proteção dos grupos funcionais ou da adição de uma etapa de purificação do polímero formado, como visto em trabalhos que utilizaram a ATRP. E é possível retomar a polimerização das cadeias formadas pela reativação do equilíbrio com o controlador através da adição de monômero, podendo-se utilizar o polímero como um macroiniciador.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais e a metodologia empregada para a síntese e caracterização dos polímeros.

4.1 Materiais

Equipamentos

- Balança analítica OHAUS ($\pm 0,0001\text{g}$)
- Banho de óleo aquecido com agitação CINTEC CT-268H
- Bomba de vácuo EDWARDS RV3
- Bomba de vácuo TECNAL
- Chapa de aquecimento e agitação IKA C-MAG HS 7
- Cromatógrafo de permeação em gel
- Deiozinador e Destilador de água PERMUTION
- Lavadoras Ultrassônicas UNIQUE USC-2800
- Secadora (ou estufa) a vácuo TECNAL TE-395

Reagentes

Estireno Sigma-Aldrich >99%, ácido 4,4 azobis 4- cianoaléxico Sigma-Aldrich, Luperox TBEC (terc-butilperóxido-2-etilhexil carbonato) Sigma-Aldrich, álcool etílico absoluto Synth P.A., Tetrahidrofurano Sigma-Aldrich >99,9%, 4-Carboxi TEMPO Sigma-Aldrich, TEMPO (2,2,6,6-Tetrametilpiperidina 1-oxil) Sigma-Aldrich.

Apenas o estireno foi submetido a processo de lavagem para a retirada de inibidores, os demais reagentes foram utilizados sem purificação prévia. Nas Figuras 10-12 temos representados as estruturas químicas dos reagentes listados.

Figura 10 – Estrutura molecular do estireno.

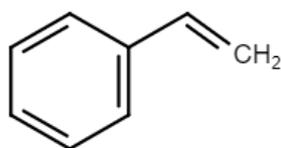


Figura 11 – Estrutura molecular dos iniciadores empregados (a) ACVA e (b) Luperox TBEC.

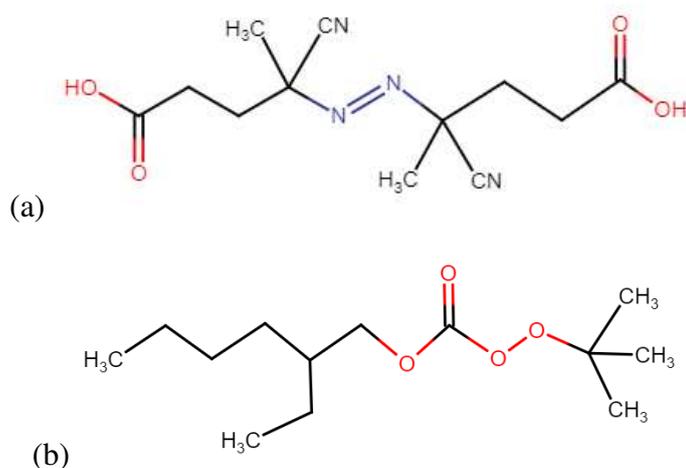
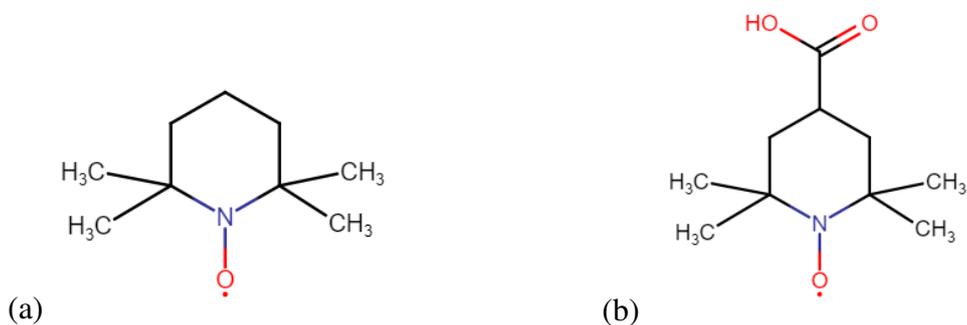


Figura 12 – Estrutura molecular dos controladores empregados (a) TEMPO e (b) Carboxi-TEMPO.



4.2 Metodologia

As etapas para a realização da polimerização foram: (i) purificação do monômero, (ii) cálculos das quantidades e preparo dos reagentes, (iii) expulsão de oxigênio do meio reacional e polimerização. No presente trabalho as polimerizações foram realizadas em ampolas. Apenas uma reação foi feita também em *vial* para permitir a avaliação da influência de agitação no meio reacional. Todas as etapas enumeradas acima foram descritas em detalhes a seguir.

Purificação do monômero

O estireno foi lavado com uma solução de hidróxido de sódio 10% (m/v). O preparo da solução de hidróxido de sódio foi realizado em um balão volumétrico. Pesaram-se 10 g de

hidróxido de sódio em um balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com água destilada. Agitou-se o balão até completa dissolução.

Em um funil de separação colocou-se o estireno e a solução de hidróxido de sódio em uma proporção volumétrica de 10:1, respectivamente. O funil foi agitado vigorosamente e colocado no suporte até que houvesse uma nítida separação de fase. A fase aquosa foi, então, retirada e devidamente descartada. Esse procedimento foi repetido três vezes. Seguindo os mesmos passos anteriormente descritos, o estireno foi lavado também com água destilada. Sendo que na última lavagem esperou-se um tempo maior antes da coleta da fase aquosa, para garantir uma maior separação das fases.

O estireno foi transferido para um frasco com tampa, no qual foi adicionado cloreto de cálcio peletizado para a retirada de possíveis traços de água no monômero. Após a sua lavagem, o monômero foi mantido sob refrigeração por uma semana antes do uso, podendo ser armazenado desta forma por no máximo 3 meses. O monômero não foi destilado, pois em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa notou-se que não havia diferença nos resultados obtidos com ou sem a destilação do monômero.

Cálculo das quantidades e preparo dos reagentes

A quantidade de iniciador utilizada foi calculada a partir do produto da concentração de iniciador desejada com sua massa molar e o volume de estireno a ser adicionado, conforme mostrado abaixo na Equação 7. A concentração de iniciador empregada foi de 0,036 mol/L em todas as reações.

$$m_i = [I] \cdot MM_i \cdot V \quad (\text{Equação 7})$$

Sendo: m_i : massa de iniciador (g), $[I]$: concentração de iniciador (mol/L), MM_i : massa molar do iniciador (g/mol), V : volume de estireno (L).

A massa de controlador foi calculada de maneira similar a partir das Equações 8 e 9. O valor de concentração do controlador foi determinado mediante a razão molar empregada ($R=1,0$ ou $R=1,3$).

$$[C] = R \cdot [I] \quad (\text{Equação 8})$$

$$m_c = [C] \cdot MM_c \cdot V \quad (\text{Equação 9})$$

Considerando-se: m_c : massa de controlador (g), $[C]$: concentração do controlador (mol/L), MM_c : massa molar do controlador (g/mol), V : volume de estireno (L).

Após a pesagem, os iniciadores e controladores foram transferidos para um balão volumétrico e o monômero foi adicionada até completar o volume desejado. Os dados de massa molar das substâncias utilizadas neste trabalho estão mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Dados de massa molar e massa específica dos reagentes.

Quantidade	Valor
Massa Molar do ACVA (g/mol)	280,28
Massa Molar do TBEC (g/mol)	246,34
Massa Molar do Carboxi-TEMPO (g/mol)	200,25
Massa Molar do TEMPO (g/mol)	156,25
Massa específica do Estireno (g/mL)	0,909

Utilizou-se dois iniciadores no trabalho: o ACVA e o Luperox TBEC. O ACVA é o iniciador que possui o grupo ácido carboxílico de interesse para a funcionalização das cadeias. Já o Luperox TBEC foi empregado por dois motivos: (i) para reproduzir reações vistas na literatura contribuindo para a validação experimental e (ii) para a produção de polímeros sem a função química ácido carboxílico. Desta forma, comparando-se os resultados dos espectros de FT-IR e RMN do polímero sem funcionalização com o funcionalizado ficaria mais clara a presença dos grupos carboxílicos nos polímeros obtidos com o ACVA.

Como o ACVA é um iniciador sólido e pouco solúvel em estireno, dois procedimentos distintos foram adotados para a homogeneização dos reagentes antes de serem transferidos para as ampolas, um para as reações com o ACVA e outra para as reações com o Luperox TBEC.

Seguem abaixo as etapas para as reações de polimerização com Luperox TBEC:

- As quantidades de iniciador e controlador (quando necessário, pois nas reações de polimerização radicalar convencional utilizou-se apenas o iniciador e o monômero) foram pesadas e adicionadas em um balão volumétrico;
- Em seguida foi adicionado o volume desejado de estireno;
- Os reagentes foram homogeneizados por 10 minutos com o auxílio de agitador magnético. Depois disso, o conteúdo do balão volumétrico foi distribuído nas

ampolas de vidro através de uma micropipeta. Cada ampola recebeu por volta de 2 a 3 mL da solução.

Já quando o iniciador empregado era o ACVA realizaram-se as seguintes etapas:

- Reduziu-se o número de aglomerados do iniciador com o auxílio de um almofariz;
- Os reagentes foram adicionados a um balão volumétrico;
- O balão foi mantido por 10 minutos na lavadora ultrassônica modelo UNIQUE USC-2800 para melhor separação das partículas sólidas do iniciador;
- A mistura foi colocada sob agitação com a ajuda de um agitador magnético por mais 10 minutos;
- A mistura foi então distribuída com uma micropipeta nas ampolas de vidro, cerca de 2 a 3 mL por ampola, mantendo-se a agitação até o final da transferência.

Polimerização em ampolas

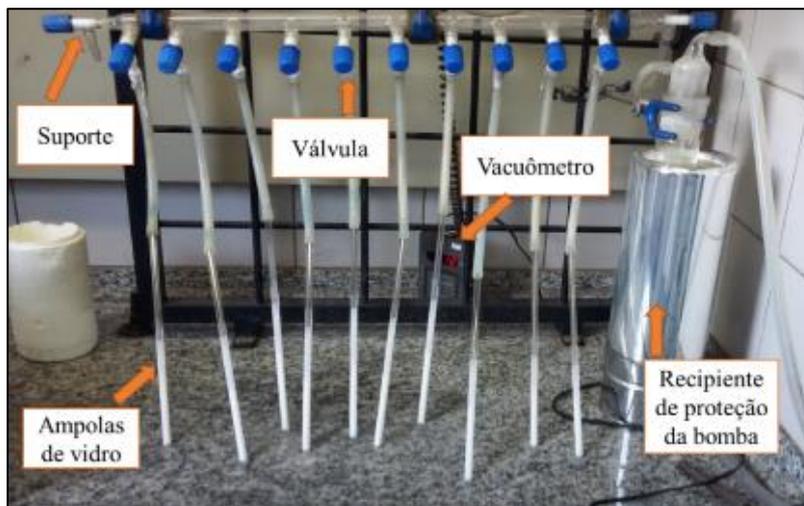
As reações de polimerização foram feitas em massa utilizando ampolas de vidro. As ampolas de vidro possuem 30 cm de altura e cerca de 5 mm de diâmetro. A escolha da reação em massa, e não em solução, foi feita para evitar a formação de possíveis subprodutos. Além disso, para evitar a possível formação de subprodutos como reportado por David e colaboradores.[6]

Após a homogeneização, as ampolas foram acopladas ao aparato experimental mostrado na Figura 13 para a retirada do oxigênio presente nelas. O aparato consiste em mangueiras conectadas em um suporte que por sua vez encontra-se ligado a uma bomba de vácuo. Entre as mangueiras e o suporte têm-se válvulas para permitir que o bombeamento do ar para fora das ampolas se dê apenas quando as amostras estiverem congeladas. Também ligado ao suporte tem-se um vacuômetro.

Primeiramente, colocou-se nitrogênio líquido no reservatório de proteção da bomba para evitar que líquidos fossem acidentalmente sugados e danificassem o equipamento. As ampolas, então, foram colocadas em um recipiente de isopor contendo nitrogênio líquido. Quando as amostras estavam completamente congeladas, as válvulas foram abertas permitindo o bombeamento do ar para fora das ampolas. Permaneceu-se assim até que o valor medido pelo

vacuômetro se estabilizasse. Depois disso, as válvulas foram fechadas e as ampolas foram descongeladas utilizando pissetas de álcool etílico. Este ciclo foi repetido três vezes para garantir que expulsão do oxigênio das ampolas.

Figura 13 – Aparato experimental utilizado para a retirada de oxigênio das ampolas.



As ampolas foram seladas utilizando um maçarico alimentado por tanques de GLP e de gás oxigênio. Em seguida, elas foram colocadas no banho maria CIENTEC contendo óleo de silicone na temperatura que se desejava fazer a polimerização. O tempo de reação foi controlado com um cronômetro e as ampolas foram retiradas em intervalos pré-estabelecidos.

As ampolas retiradas do banho foram colocadas imediatamente em um banho com gelo para que a reação fosse interrompida. O cálculo de conversão das ampolas foi feito por gravimetria, por isso, após o banho com gelo, limpavam-se as ampolas para a retirada de óleo de silicone. Elas foram pesadas e quebradas em béqueres de massa conhecida. Para solubilizar o conteúdo das ampolas adicionou-se tetrahidrofurano nos béqueres, que foram tampados e deixados em repouso. Quando todo o polímero presente nas ampolas foi dissolvido, os pedaços de vidro das ampolas foram retirados de dentro dos béqueres e colocados para secar na capela.

Adicionou-se etanol nos béqueres para que houvesse a precipitação do polímero e eles foram mantidos na capela sob circulação de ar forçada para a evaporar os solventes. Depois as amostras foram levadas para uma estufa a vácuo para evaporar o restante dos solventes e de monômero não reagido ali presentes, sendo mantidas a 60 °C e -500 mmHg (pressão manométrica) até que sua massa não sofresse mais alterações significativas. As amostras foram pesadas e armazenadas para análises posteriores.

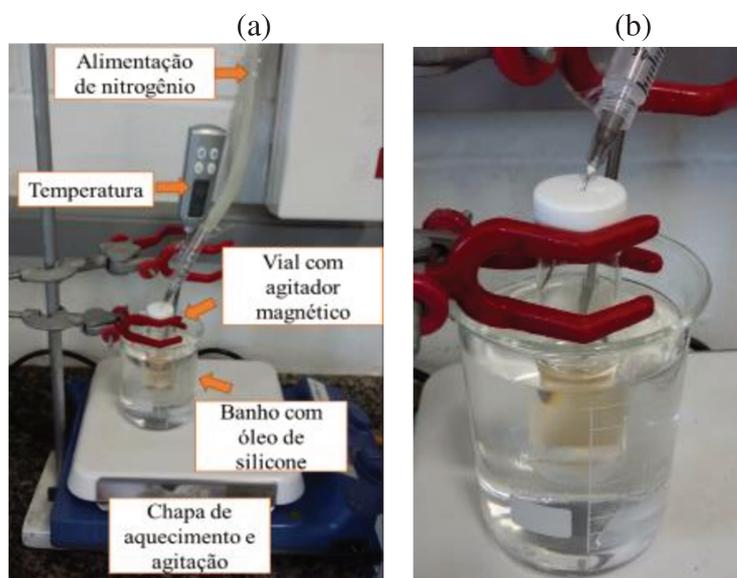
Polimerização em vial

Para a síntese em vial o preparo da mistura reacional foi feito conforme descrito no item “Cálculo das quantidades e preparo dos reagentes” modificando-se apenas que, após a homogeneização, os reagentes foram transferidos para um *vial* de vidro contendo um agitador magnético.

Para a retirada de oxigênio do meio reacional bombeou-se gás nitrogênio no *vial* com um auxílio de uma seringa inserida na tampa. Primeiramente, manteve-se o *vial* entreaberto para possibilitar a saída do ar enquanto alimentava-se o nitrogênio pela seringa. Depois a tampa foi fechada e manteve-se a alimentação de nitrogênio até o fim da reação.

O aparato experimental foi mostrado na Figura 14. Ele consiste em uma chapa de aquecimento sobre a qual colocou-se um béquer com óleo de silicone e um agitador magnético dentro. O agitador magnético promove a homogeneização do fluido para evitar gradientes de temperatura em seu interior. A temperatura do óleo de silicone foi medida por um termômetro inserido no béquer e controlada manualmente manipulando-se a chapa de aquecimento.

Figura 14 – Aparato experimental para a polimerização no vial.



Quando o banho teve sua temperatura estabilizada, o vial foi inserido nele ancorado por garras. Alíquotas foram retiradas nos tempos de reação desejados com a ajuda de uma seringa e transferidos para béqueres de peso conhecido. De forma similar à polimerização em ampolas, as amostras foram solubilizadas em tetrahidrofurano, precipitadas com etanol e levadas para a evaporação dos solventes em uma capela com fluxo forçado de ar. Por fim as

amostras foram colocadas na secadora a vácuo para a vaporização do monômeros e solventes ainda presentes até que seu peso não sofresse mais alterações significativas.

4.3 Cálculo da conversão por gravimetria

As conversões das reações de polimerização ao longo do tempo foram calculadas por gravimetria, segundo a Equação 10.

$$\eta(\%) = \frac{m_{final} - m_{inicial}}{m_{inicial}} * 100 \quad (\text{Equação 10})$$

Sendo: η : conversão, m_{final} : massa de polímero seco, $m_{inicial}$: massa da mistura reacional.

Para a síntese em ampolas o valor de $m_{inicial}$ é encontrado subtraindo-se a dos vidros quebrados após a secagem na capela da massa das ampolas após a selagem (vidro + mistura reacional). E a m_{final} é determinada pelo valor da massa final do béquer após secagem na estufa a vácuo menos a massa do béquer limpo.

4.4 Caracterização das amostras

Cromatografia de Permeação em Gel

As distribuições de massa molar dos polímeros sintetizados foram obtidas através da técnica de cromatografia de permeação em gel. O equipamento é composto por:

- Bomba de vácuo WATERS 510
- Degaseificador VISCOTEK VE7510
- Injetor RHEODYNE 7725i
- Triplo detector VISCOTEK TDA 302, com refratômetro, viscosímetro e espalhamento de luz (*light scattering*) 90° (RALS);
- 1 pré-coluna Viscogel da Viscotek e 2 colunas Viscogel I-MBHMW-30783 de 300 x 7,8 mm (comprimento x diâmetro interno) preenchidas com poliestireno de 10 µm de diâmetro;

As amostras foram preparadas através da solubilização de aproximadamente 50 mg de polímero em 25 mL de tetrahydrofurano, ou seja, uma concentração de 2 mg/mL. Tetrahydrofurano foi utilizada como fase móvel e os dados foram tratados utilizando o *software* OminiSEC 4.1.

Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Amostras dos polímeros foram caracterizados por ressonância magnética nuclear de próton e carbono 13. As análises foram feitas pela central analítica do Instituto de Química da UNICAMP. As análises foram feitas em solução utilizando clorofórmio deuterado a temperatura ambiente no equipamento RMN Inova 500MHz. Os resultados foram analisados utilizando o programa Top Spin da Bruker.

Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Espectros de infravermelho foram feitos para a determinação da composição dos polímeros obtidos. As análises foram realizadas no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) no equipamento Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) da marca Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700 (Madison/USA). As medidas foram feitas no modo TRANSMITÂNCIA utilizando o acessório SNAP-IN BASEPLATE (método KBr) na faixa de 4000-400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} .

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo foram mostrados e discutidos os resultados experimentais dos ensaios para a produção do poliestireno carboxi-telequérico. Até a obtenção deste polímero de interesse, foram realizadas algumas sínteses adicionais segundo as seguintes etapas:

- **Validação experimental da metodologia em duas partes:** comparação com um trabalho publicado cuja autora era do mesmo grupo de pesquisa[24], comprovando reprodutibilidade dos resultados; e em seguida fez-se a comparação com um trabalho externo ao grupo[39]. Esta última comparação auxiliou na validação tanto do método de síntese, já que o autor utilizou aparato experimental diferente do empregado no presente trabalho, quanto na validação do cálculo de conversão do monômero, que foi feito pelo autor através de RMN e não gravimetria.

- **Sínteses de poliestireno através da polimerização radicalar convencional:** Uma síntese utilizando o iniciador que contém o grupo funcional carboxila (ACVA) e a outra com um iniciador peróxido sem esta função química (TBEC). Isso foi feito visando-se obter o poliestireno carboxi-telequérico para o primeiro caso e amostras de poliestireno sem funcionalização com ácido carboxílico para o último. Tais polímeros foram utilizados para auxiliar na caracterização das amostras de poliestireno via NMP utilizando o ACVA e o Carboxi-TEMPO por comparação dos sinais de RMN e as bandas de FT-IR entre as moléculas. Além disso, fizeram-se polimerizações com e sem agitação do meio reacional usando o iniciador ACVA para verificar a possível formação de gradientes do iniciador sólido e seu impacto no polímero obtido.

- **Obtenção dos polímeros funcionalizados via NMP:** realizou-se a funcionalização das moléculas, primeiramente a funcionalização α com a polimerização do estireno via NMP com o par ACVA/TEMPO e depois a produção em si do poliestireno carboxi-telequérico via NMP com ACVA/Carboxi-TEMPO.

Na Tabela 2 temos um resumo das reações descritas acima e como elas se encaixam nesta discussão. As condições reacionais estabelecidas para a síntese dos polímeros bem como a concentração de iniciador utilizados foram definidas tomando-se como base o trabalho de Gonçalves.[24] Conforme mencionado anteriormente, Gonçalves verificou a influência dos fatores: tipo de iniciador, temperatura, concentração de iniciador e razão controlador/iniciador na velocidade reacional e no tamanho das cadeias obtidas. Das condições reacionais testadas, a que mostrou uma maior velocidade, mantendo-se as características de polimerização

controlada, foram a uma temperatura de 135°C, concentração de iniciador igual a 0,036 M e razão molar [TEMPO]/[TBEC] de 1,3. Apesar de o presente trabalho utilizar diferentes iniciador e controlador, estas condições reacionais foram utilizadas para a produção do poliestireno telequérico, podendo em trabalhos futuros serem otimizadas.

Tabela 2. Reações de polimerização realizadas neste trabalho indicando a técnica de polimerização empregada, os reagentes e a as condições experimentais.

Seção	Técnica de Polimerização	Iniciador	Controlador	Condições
5.1 Validação da metodologia experimental	NMP	TBEC	TEMPO	T= 135 °C [I]=0,036 e R=1,3
	NMP	ACVA	TEMPO	T= 135 °C [I]=0,036 e R=1,0
5.2 Polimerização via Radical livre utilizando o ACVA e TBEC	RP	ACVA	----	T= 135 °C [I]=0,036
	RP	TBEC	----	T= 135 °C [I]=0,036
5.3 Obtenção dos polímeros funcionalizados Via NMP	NMP	ACVA	TEMPO	T= 135 °C [I]=0,036 e R=1,3
	NMP	ACVA	Carboxi-TEMPO	T= 135 °C [I]=0,036 e R=1,3

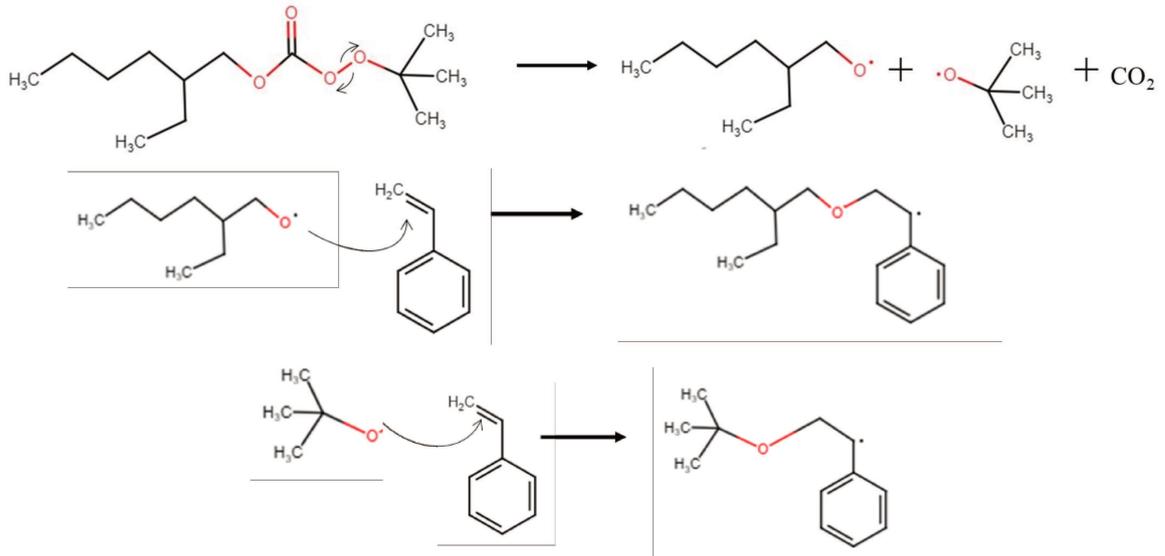
5.1 Validação da metodologia experimental

A metodologia experimental de polimerização em ampolas utilizada tem sido empregada neste grupo de pesquisa por mais uma década. Mesmo assim, primeiramente verificou-se a reprodutibilidade dos resultados realizando a polimerização do estireno nas mesmas condições de Gonçalves.[24] O iniciador da reação utilizado foi o Luperox TBEC e o controlador TEMPO, as condições reacionais foram apresentadas na Tabela 2.

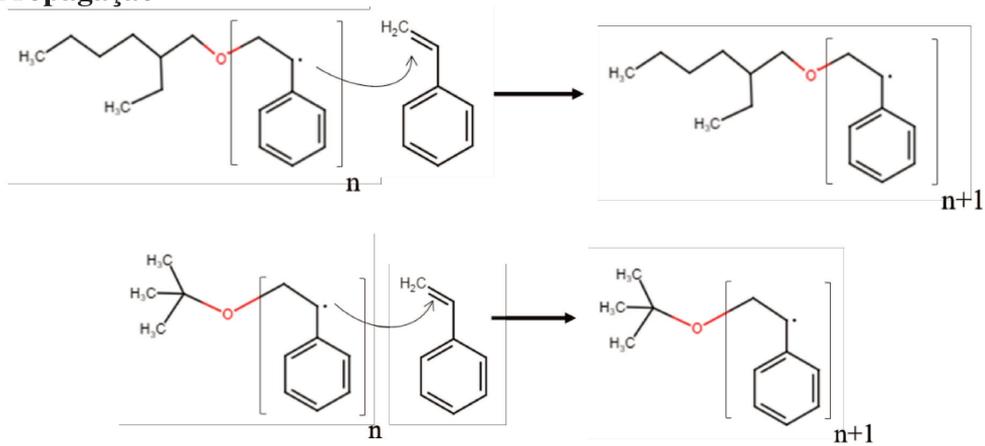
O mecanismo reacional esperado nesta polimerização foi representado na Figura 15. Nela pode-se ver que o iniciador TBEC é um peróxido que gera dois radicais distintos em sua decomposição. Ou seja, temos na etapa de desativação reversível a formação de polímeros com porções terminais distintas na parte referente ao fragmento do iniciador.

Figura 15 – Mecanismo reacional da polimerização de estireno via NMP com o iniciador Luperox TBEC e o controlador TEMPO.

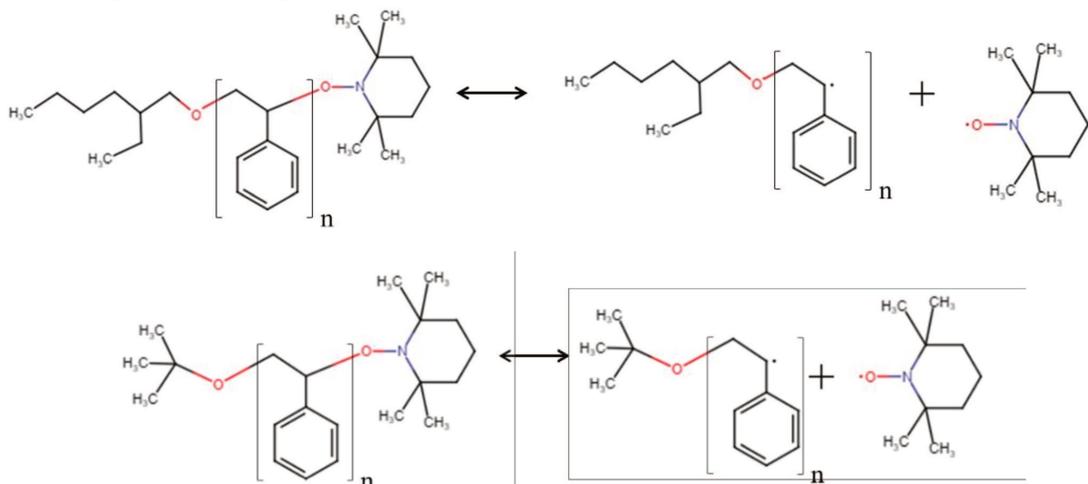
Iniciação



Propagação

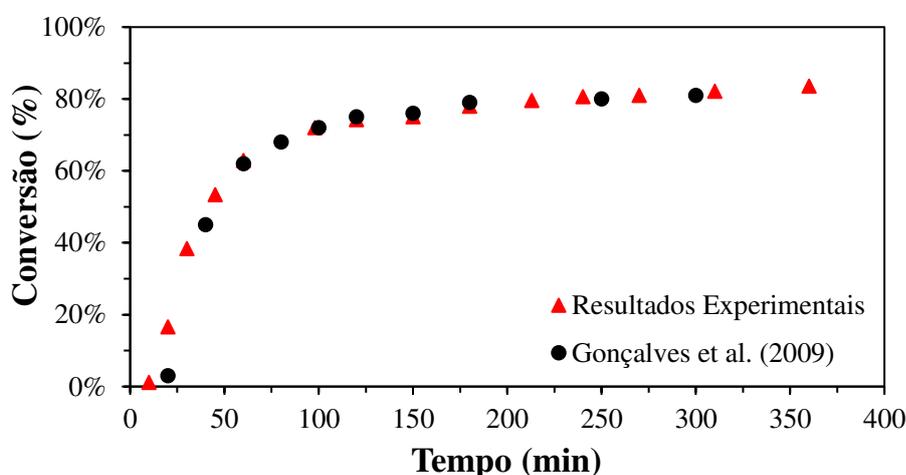


Reação de Ativação e Desativação



Na Figura 16 têm-se os dados de conversão obtidos em comparação com os dados de Gonçalves.[24] Os valores de conversão foram retirados dos gráficos apresentados na dissertação de Gonçalves, havendo, portanto, um erro de leitura associado. Porém, acredita-se que este erro não seja suficientemente grande para atrapalhar a análise. Nota-se que os valores representados na Figura 16 são muito próximos dos obtidos experimentalmente indicando a reprodutibilidade de resultados almejada.

Figura 16 - Conversão da reação de polimerização mediada por nitróxidos de estireno com o iniciador Luperox TBEC e o controlador TEMPO a uma temperatura de 135° C com $[I]=0,036$ M e $R=1,3$. (Dados também apresentados na Tabela A.1 do Apêndice)

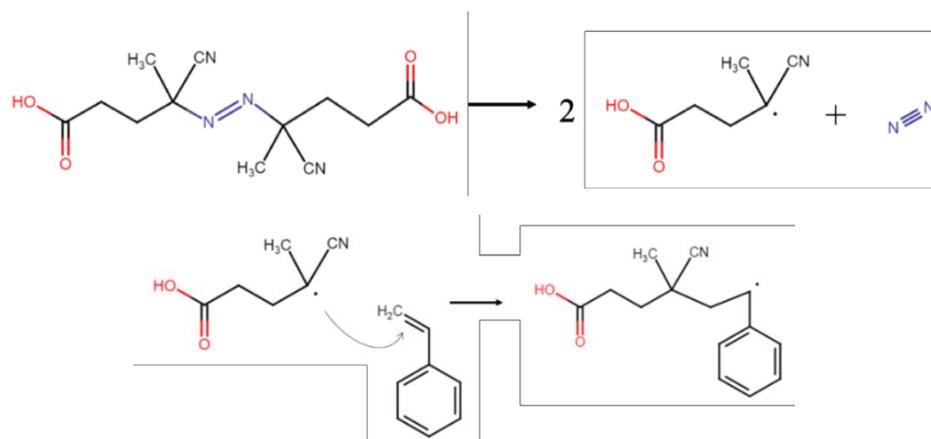


Para finalizar a validação experimental do procedimento adotado, reproduziu-se também uma reação observada na literatura realizada por Baumert e colaboradores.[39] Esta reação foi conduzida via NMP para polimerizar o estireno utilizando o ACVA como iniciador e o TEMPO como agente controlador.

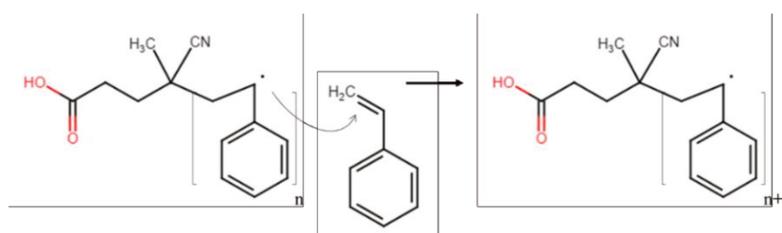
O mecanismo reacional esperado nesta síntese encontra-se representado na Figura 17 abaixo. Nela conseguimos ver que o iniciador ACVA é um azo iniciador que gera dois radicais iguais em sua decomposição e há a liberação do gás nitrogênio, observada durante os primeiros instantes da reação. O polímero final obtido tem a funcionalização α da cadeia polimérica com um grupo carboxila e na porção ω da cadeia tem-se o nitróxido.

Figura 17 – Mecanismo reacional da polimerização de estireno via NMP com o iniciador ACVA e o controlador TEMPO.

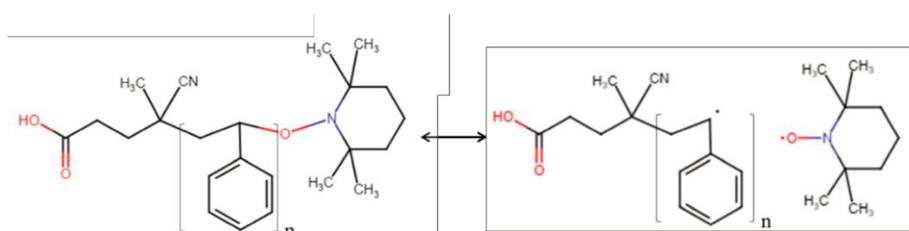
Iniciação



Propagação



Reação de Ativação e Desativação



Na Figura 18 foram mostrados os resultados de conversão obtidos comparando-se com os reportados na literatura indicada.[39] Observou-se que os perfis de conversão possuem um comportamento semelhante mesmo utilizando-se técnicas distintas, RMN de próton pelos autores do artigo e gravimetria no presente trabalho, de forma a comprovar a validação do método adotado. A comparação dos dados obtidos também foi realizada para as massas molares médias numéricas (Figura 19) e para os dados de dispersidade obtidos (Figura 20). Nas Figuras 18-20 podemos observar que os resultados chegaram a valores próximos dos encontrados na literatura. Os resultados de conversão e das análises de massa molar foram disponibilizados também na Tabela A.2 do Apêndice.

Figura 18 - Conversão da reação de polimerização mediada por nitróxidos de estireno com o iniciador ACVA e o controlador TEMPO a uma temperatura de 135° C com $[I]=0,036$ M e $R=1,0$.

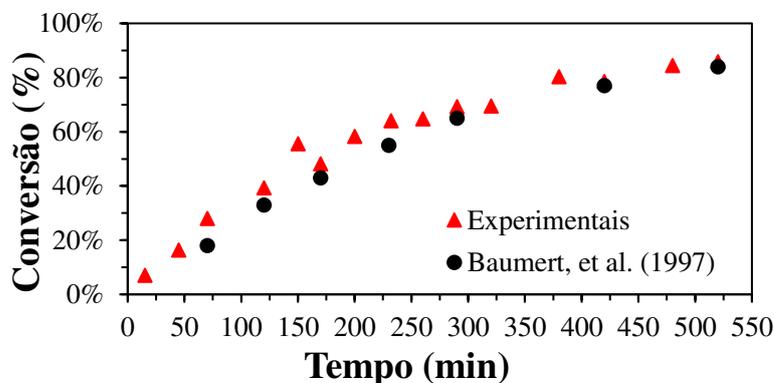


Figura 19 - Massas molares médias numéricas de polimerização via NMP de estireno com o iniciador ACVA e o controlador TEMPO a uma temperatura de 135° C com $[I]=0,036$ M e $R=1,0$.

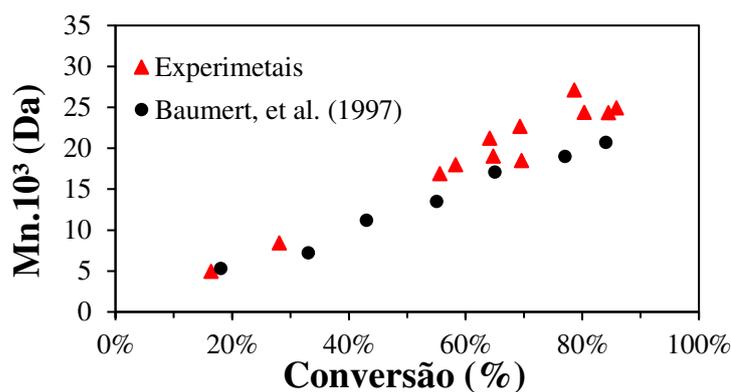
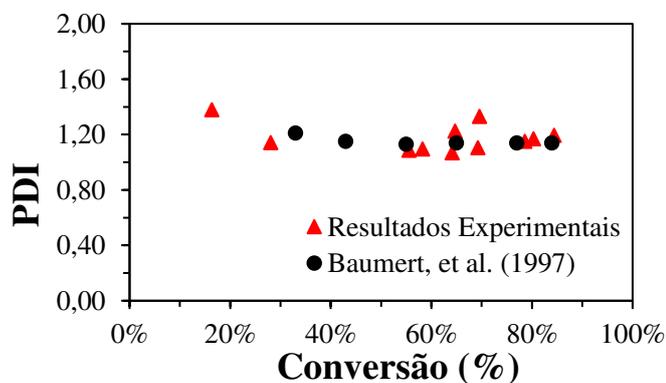


Figura 20- Dispersidades da polimerização via NMP de estireno com o iniciador ACVA e o controlador TEMPO a uma temperatura de 135° C com $[I]=0,036$ M e $R=1,0$.



Uma das preocupações que se tinha com relação à utilização da polimerização em ampolas era relacionada com a baixa solubilidade do iniciador. Era necessário verificar se haveria problemas na dispersão deste componente no meio reacional com a formação de gradientes de concentração. Poderíamos ter um aumento da concentração de iniciador no fundo da ampola devido à precipitação. Dessa forma, mesmo após o aquecimento e a dissociação térmica do iniciador, poderia haver concentrações distintas no topo e no fundo da ampola, propiciando a formação de cadeias poliméricas menores onde se tem uma maior concentração de iniciador (devido ao alto número de radicais) e maiores no topo. Isso não é desejado principalmente para a realização da polimerização controlada, na qual a uniformidade durante crescimento das cadeias deve ser estabelecida. A comparação com o trabalho de Baumert e colaboradora[39] é importante à medida que o procedimento empregado no trabalho deles contava com um agitador magnético para a homogeneização do meio. Os resultados de dispersidade mostrados na Figura 20 são fortes indícios de que não houve a formação de gradiente do iniciador no meio, pois caso isso tivesse ocorrido teríamos uma maior heterogeneidade dos tamanhos de cadeia, gerando amostras de dispersidades maiores. Pode-se observar que a maioria dos valores de dispersidade obtidos foram abaixo de 1,3.

Desta forma, com os resultados obtidos nesta seção, considerou-se que o procedimento adotado para a síntese deste trabalho possui uma boa reprodutibilidade e mostrou-se que a ausência de um sistema de agitação não prejudicou sínteses com o iniciador ACVA via polimerização radicalar com desativação reversível.

5.2 Polimerização via Radical livre utilizando o ACVA e TBEC

A polimerização via radical livre foi empregada para produzir o polímero carboxi-telequérico com o ACVA e o polímero sem funcionalização ácida com o Luperox TBEC. Eles foram utilizados posteriormente para a comparação com o polímero obtido através da NMP para facilitar a identificação da presença das funções nitróxido e ácido carboxílico. As duas reações foram conduzidas a 135 °C e utilizando uma concentração do iniciador de 0,036 M.

Primeiramente descrevendo a reação com o iniciador ACVA, na Figura 21 tem-se o mecanismo esperado para a reação radicalar convencional do poliestireno com este iniciador. Apesar dos fortes indícios encontrados na seção de validação experimental do presente trabalho de que a baixa solubilidade em estireno deste iniciador não atrapalharia a reação controlada a temperatura de 135 °C, mais alguns testes foram realizados. Por este motivo a reação de polimerização com o iniciador ACVA foi realizada de duas formas: em ampolas e em um vial

com agitação. Figura 22 mostra as ampolas preparadas para a reação com o iniciador sólido depositado no fundo.

Figura 21 – Mecanismo reacional da polimerização de estireno via polimerização radicalar convencional com o iniciador ACVA.

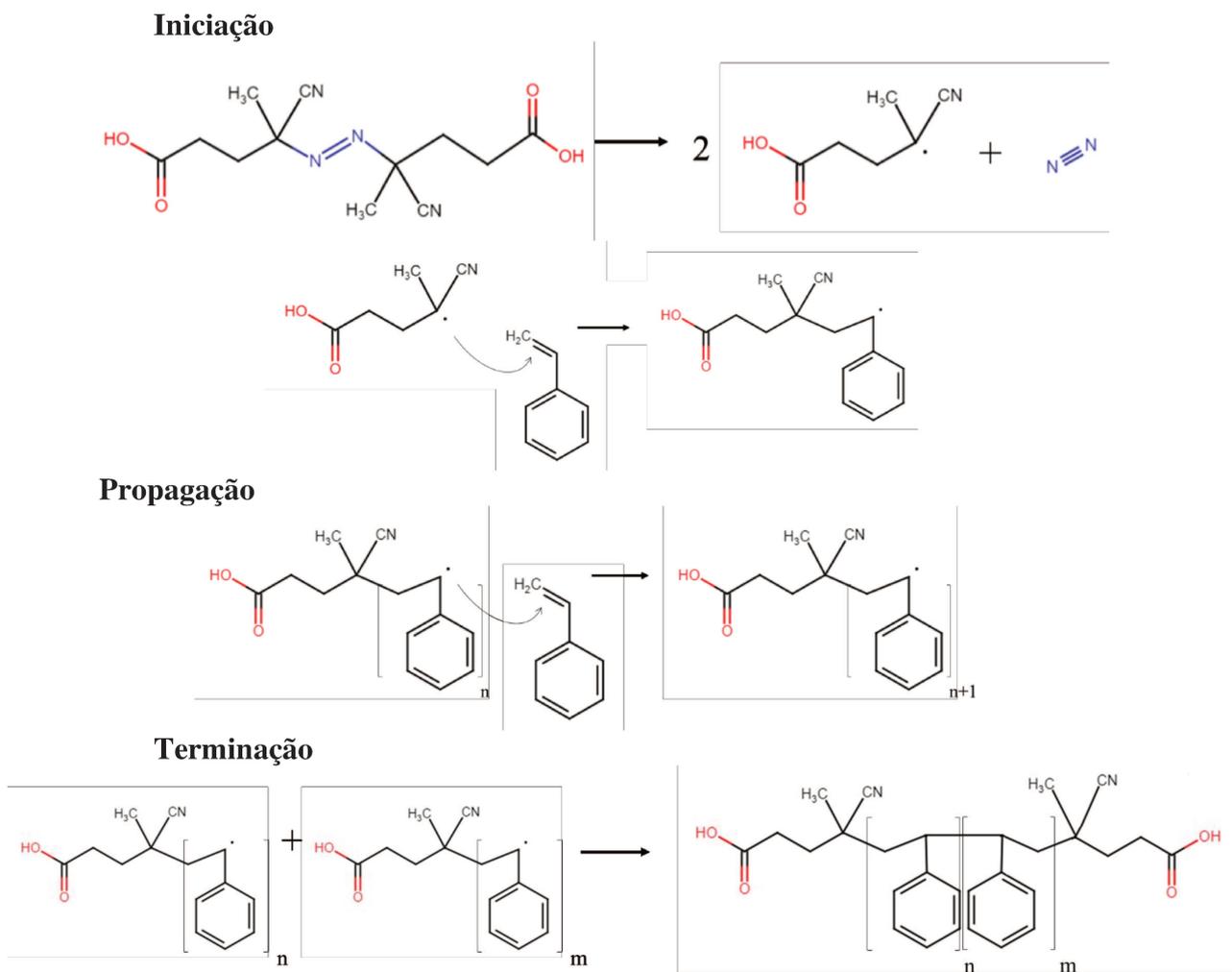


Figura 22 - Ampolas de vidro contendo a mistura reacional composta por estireno e ACVA.



Através das Figuras 23 e 24 pôde-se comparar os dados de conversão, massa molar numérica e ponderal obtido em ampolas e no vial. Foi possível observar durante a reação, tanto nas ampolas quanto no vial, que após aproximadamente 5 minutos não se consegue observar mais as partículas do iniciador no meio reacional, indicando que ele foi totalmente solubilizado ou dissociado. A máxima conversão na qual foi possível recolher uma alíquota do vial foi de 54%, depois deste ponto a viscosidade do meio reacional foi muito alta para se conseguir retirar as amostras com a seringa. Mesmo assim foram colhidas 5 amostras para se fazer a comparação de resultados. (Resultados obtidos das duas corridas encontram-se nas Tabelas A.3 e A.4 do Apêndice)

Figura 23- Conversão da reação de polimerização radicalar convencional de estireno com o iniciador ACVA a uma temperatura de 135° C com $[I]=0,036$ M em ampolas e no vial.

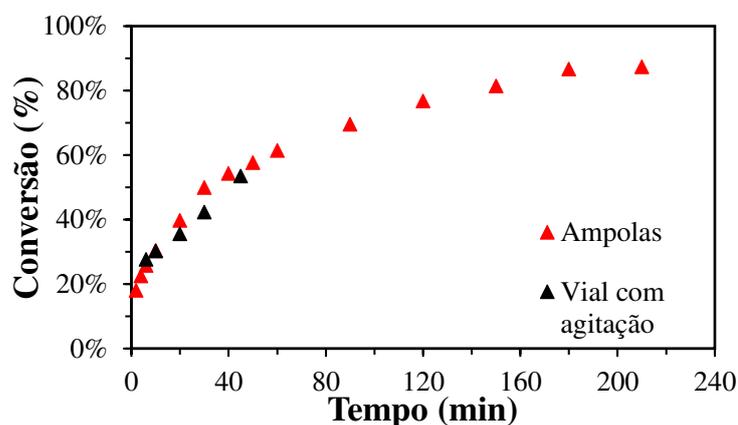
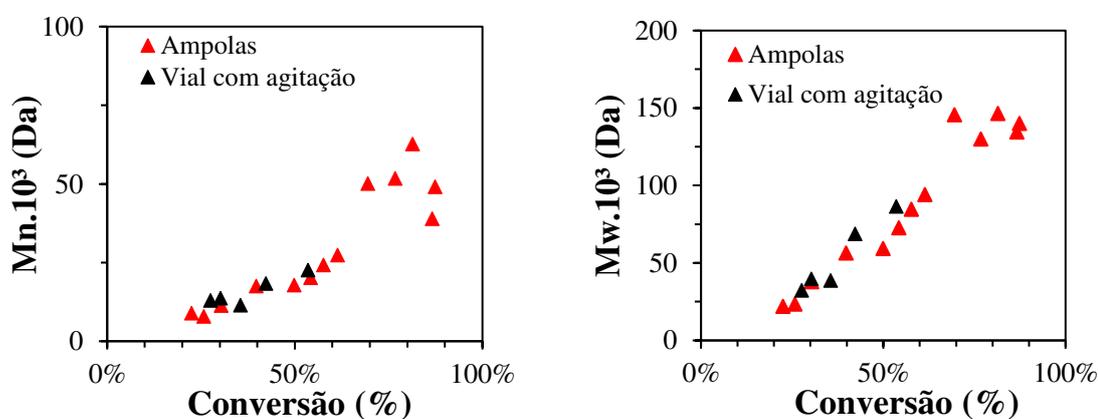


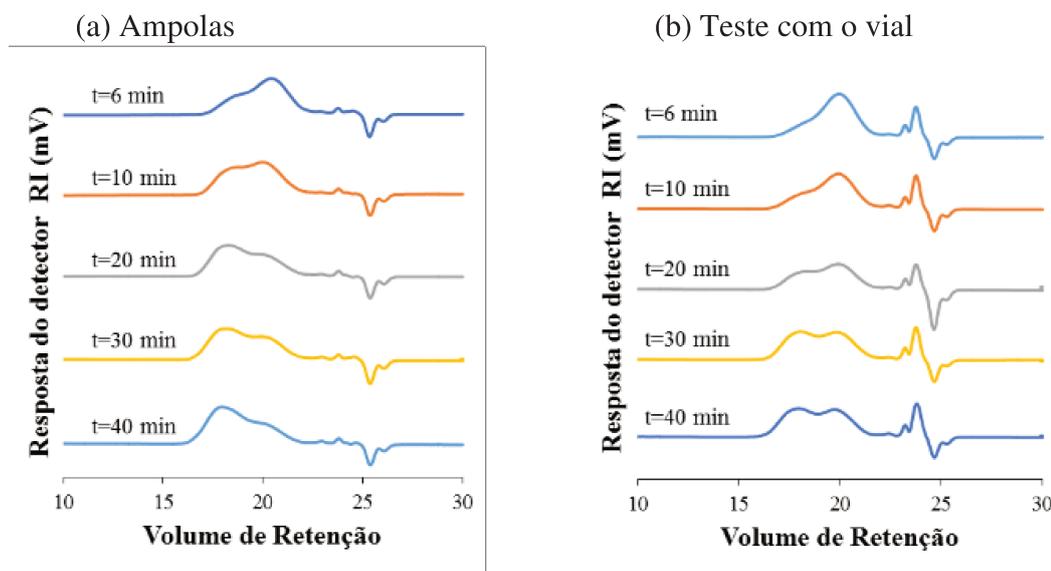
Figura 24- Massa molar média numérica (Mn) e ponderal (Mw) da reação de polimerização radicalar convencional de estireno com o iniciador ACVA a uma temperatura de 135° C com $[I]=0,036$ M em ampolas e no vial.



Pôde-se notar que os valores de massa molar e conversão foram muito próximos, indicando que a ausência de agitação nas ampolas não comprometeu o resultado. Uma possível explicação para que a ausência de agitação não interfira nos resultados de forma significativa pode ser atribuída ao fato de que o iniciador é completamente solubilizado/dissociado minutos após ser submetido à temperatura reacional, de maneira que a formação de gradientes de concentração do iniciador é negligenciável nas condições adotadas.

Apesar de os resultados das massas molares estarem bastante próximas, elas são valores médios do que se tem nas amostras, sendo interessante para a análise verificar como se deu tal distribuição de massa molar nos dois casos. Pôde-se fazer tal análise através da Figura 25, que tem nela representado os dados obtidos pelo detector de índice de refração do GPC pelo volume de eluição de algumas das amostras sintetizadas no vial e nas ampolas. Observou-se que para os dois casos houve a formação de distribuições de massa molares bimodais.

Figura 25 - Cromatogramas de permeação em gel das amostras da polimerização radicalar convencional de estireno com o iniciador ACVA realizados em (a) ampolas e (b) vial.



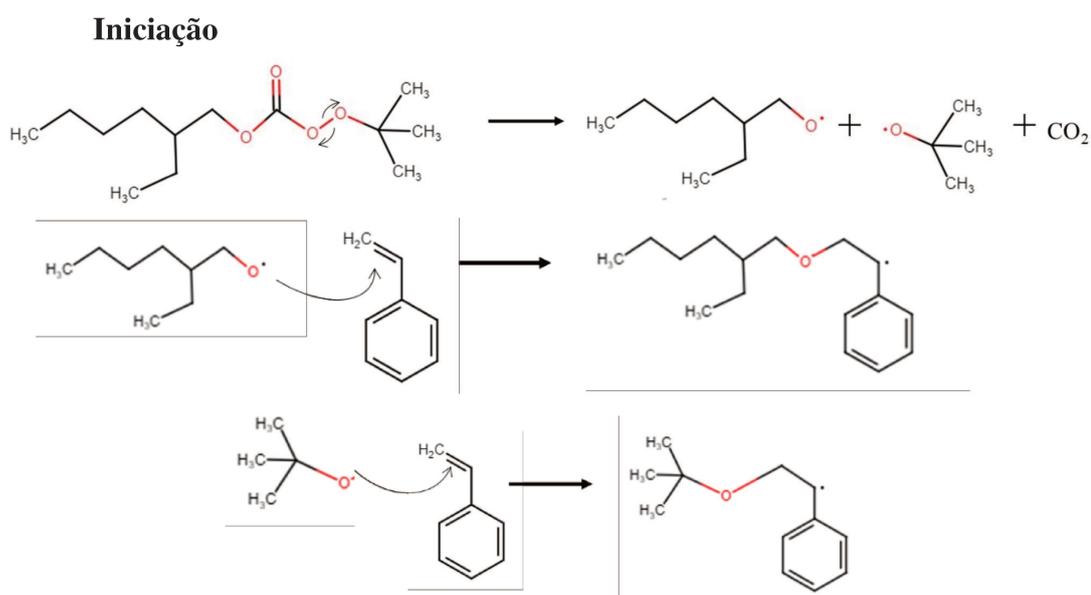
A similaridade observada nas distribuições indica que a bimodalidade não é devido a uma possível melhor distribuição do iniciador no sistema reacional com agitação, pois a polimerização radicalar convencional, nos dois casos, apresenta efeitos difusionais no meio reacional. Um indício disso é que a conversões maiores houve a redução da velocidade de reação, podendo ser associada a desaceleração devido à redução da mobilidade no meio devido ao aumento da viscosidade e redução do volume livre. A Figura 25 também evidencia isso à medida que mostra as distribuições bimodais da massa molar com o tempo, na qual temos a

formação de polímeros de baixa massa molar no início da reação e de massas molares maiores a conversões maiores. Isso pôde ser visto observando-se o sinal obtido mais à esquerda das curvas que são correspondentes às moléculas de maior massa molar, que tem um menor tempo de eluição na coluna. Pôde-se observar que no vial o comportamento da distribuição de massa molar foi um pouco distinto, o que nos leva a inferir que a agitação presente auxilia na redução do impacto destes efeitos difusionais, mas não sendo eficaz a viscosidades maiores. Nas ampolas, entretanto, como o diâmetro é muito pequeno, praticamente inexitem perfis radiais de temperatura, portanto o meio reacional é mais homogêneo, sendo menos evidente a curva bimodal para tempos maiores.

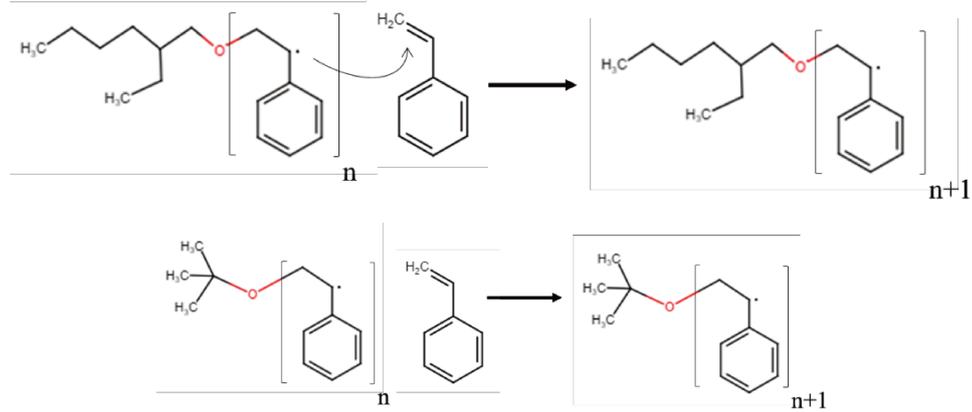
Mas apesar de tal comportamento ter sido observado na polimerização radicalar convencional, foi possível verificar na sessão de validação experimental que para a polimerização via NMP não houve impacto da dispersão do iniciador, pois obteve-se baixos valores de dispersidade.

Realizou-se, então, a produção do poliestireno via radicalar convencional com o iniciador TBEC para a produção do polímero sem a presença dos grupos ácido carboxílico e nitróxidos. O mecanismo esperado para essa reação encontra-se esquematizada na Figura 26 abaixo. Os dados de conversão e massa molar média numérica e ponderal desta reação seguem representados nas Figuras 27-28 e Tabela A.5 do apêndice.

Figura 26- Mecanismo reacional da polimerização de estireno via polimerização radicalar convencional com o iniciador TBEC.



Propagação



Terminação

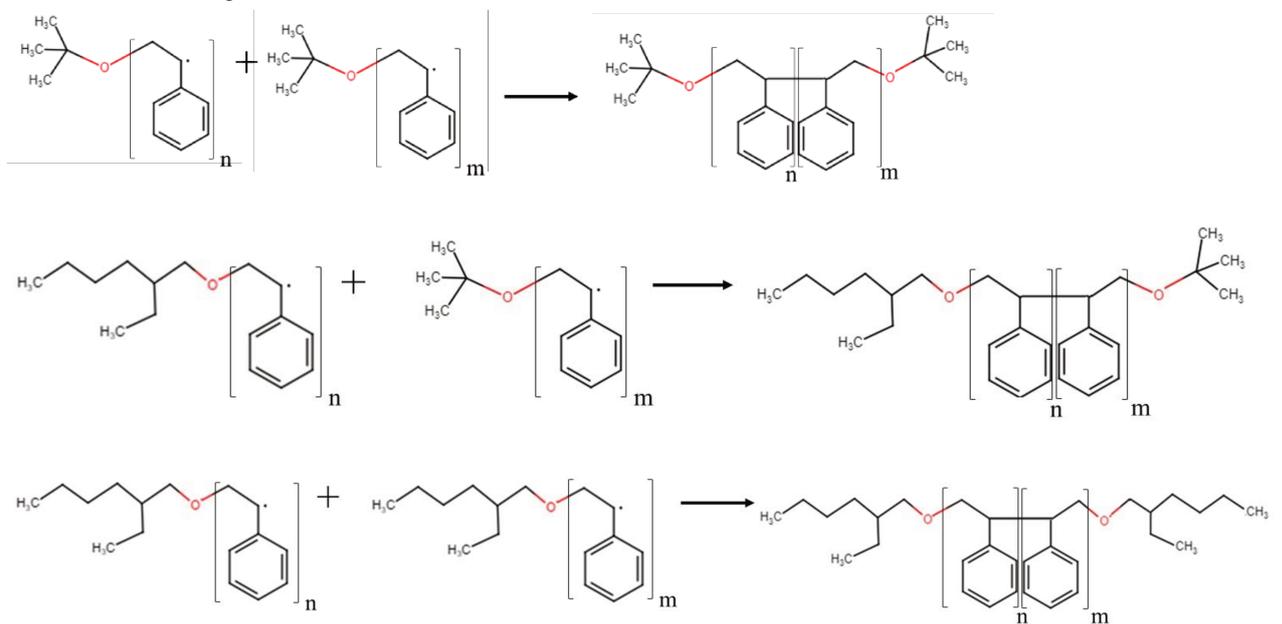


Figura 27- Conversão da reação de polimerização radicalar convencional de estireno com o iniciador TBEC a uma temperatura de 135° C com [I]=0,036 M em ampolas.

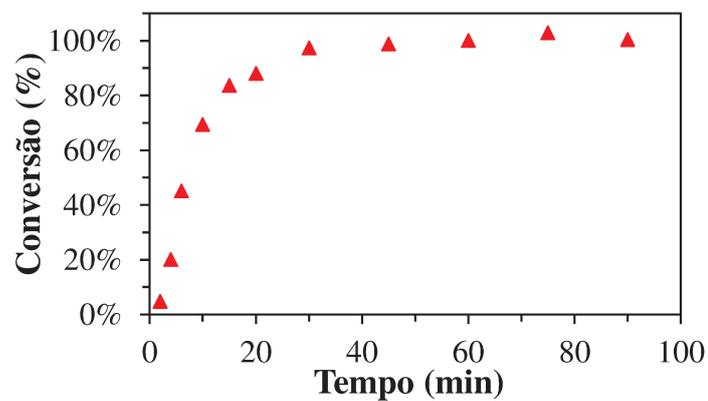
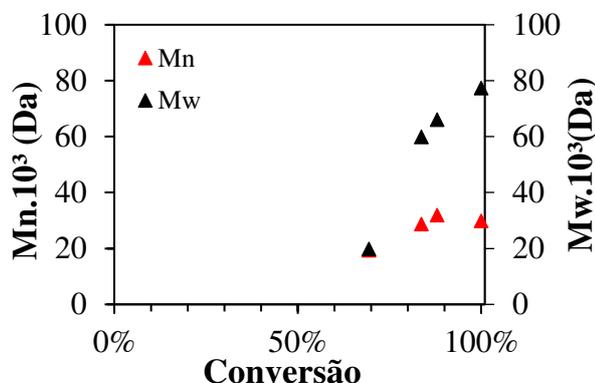


Figura 28- Massa molar média numérica (Mn) e ponderal (Mw) da reação de polimerização radicalar convencional de estireno com o iniciador TBEC a uma temperatura de 135° C com $[I]=0,036$ M em ampolas.



Comparou-se as duas reações desta seção e observou-se que a reação com o TBEC foi mais rápida que a com o ACVA, atingindo 100% de conversão com 1 hora de reação aproximadamente. Isso pôde ser explicado pelo mecanismo cinético, no qual a iniciação utilizando o Luperox TBEC é mais lenta que a com ACVA, de forma que, como o Luperox TBEC se dissocia mais lentamente, tem-se o início de novas cadeias durante um período maior, fazendo com que a polimerização seja mais rápida. Em contrapartida o ACVA dissocia-se mais rapidamente que o Luperox TBEC, portanto, todas as cadeias foram iniciadas nos primeiros minutos de reação, fazendo com que a polimerização ficasse mais lenta à medida que se tem a formação de cadeias maiores. Isso também pôde ser observado pelo fato de que a massa molar média máxima obtida pela reação com ACVA (49.178 g/mol) foi bem superior que a obtida com TBEC (29.858 g/mol). Seguem os parâmetros cinéticos da equação de Arrhenius de decomposição destes iniciadores na Tabela 3. Pode-se observar que, a uma mesma temperatura, o valor de k_d da reação com o ACVA é 100 vezes maior que a com o Luperox TBEC, sendo assim mais rápida. Os dois têm uma energia de ativação parecida, no entanto o fator pré-exponencial é o determinante nesta diferença.

Tabela 3. Parâmetros cinéticos reação de dissociação dos iniciadores ACVA[6] e TBEC[9].

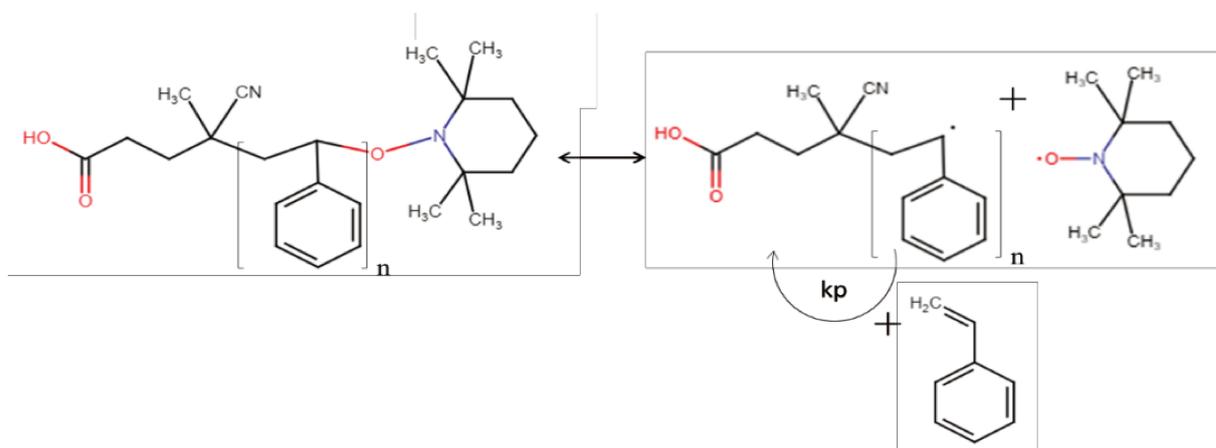
Iniciador	A(1/s)	Ea (kJ/mol)	k_d (1/s) a 90°C
ACVA	6,59E+15	132,5	6,89E-04
TBEC	5,65E+13	131,8	6,02E-06

5.3 Obtenção dos polímeros funcionalizados Via NMP

Poliestireno mono funcionalizado

Poliestireno mono funcionalizado foi obtido a partir da reação via NMP utilizando ACVA e o controlador TEMPO. Esta reação foi realizada mantendo-se as condições propostas pela Tabela 2 que são: temperatura de 135 °C, concentração do iniciador de 0,036 M e razão molar do controlador e iniciador de 1,3. O mecanismo reacional esperado foi o mesmo apresentado na Figura 17 na seção “5.1 Validação da metodologia experimental”. Na Figura 29 tem-se o mecanismo simplificado da reação de ativação/desativação que fornece o controle sobre o crescimento de cadeia.

Figura 29 – Mecanismo de ativação/desativação da reação de polimerização mediada por nitróxidos de estireno com o iniciador ACVA e o controlador.



Nas Figuras 30-32 (Tabela A.6) têm-se, respectivamente, os dados de conversão, médias das massas molares numérica e dispersidades obtidos. Pôde-se observar que a reação ocorreu segundo as características desejadas em uma polimerização controlada, com baixos valores de dispersidade e o aumento linear da massa molar numérica e ponderal com a conversão. Obtiveram-se, assim, polímeros mono funcionalizados na porção α das cadeias.

Figura 30 - Conversão da reação de polimerização mediada por nitróxidos de estireno com o iniciador ACVA e o controlador TEMPO a uma temperatura de 135° C com $[I]=0,036$ M e $R=1,3$.

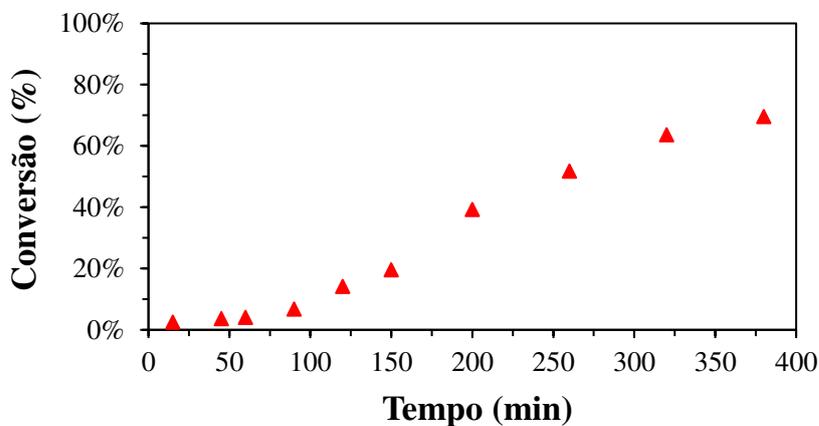


Figura 31 - Massas molares médias numéricas de polimerização via NMP de estireno com o iniciador ACVA e o controlador TEMPO a uma temperatura de 135° C com $[I]=0,036$ M e $R=1,3$

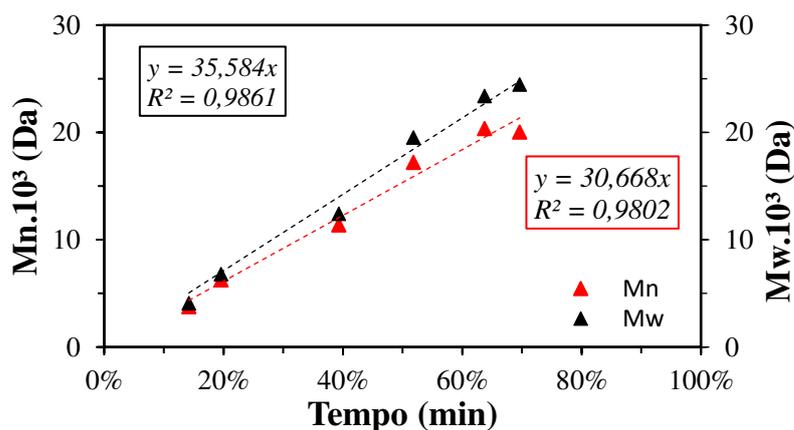
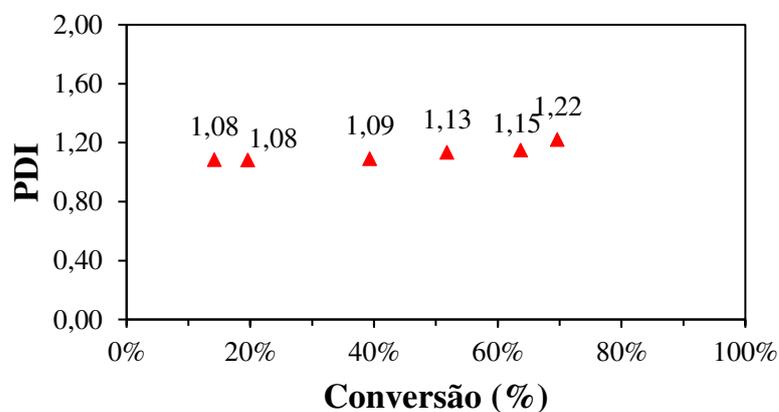


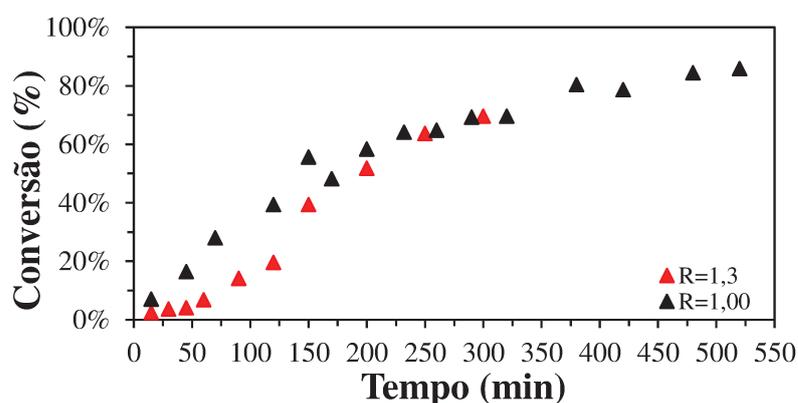
Figura 32 - Dispersidades da polimerização via NMP de estireno com o iniciador ACVA e o controlador TEMPO a uma temperatura de 135° C com $[I]=0,036$ M e $R=1,3$.



O tempo de indução foi abordado por Nabifar e colaboradores[44] para a polimerização de estireno com o par BPO/TEMPO. Eles apontaram que quando se tem a presença de nitróxidos em excesso no meio o que ocorre é que a concentração de radicais produzidas pelo iniciador é menor do que a quantidade de controlador livre. Como um excesso do controlador permanece no sistema, a concentração de radicais em crescimento se torna pequena, e por consequência, tem-se valores baixos de taxa de polimerização especialmente no início da reação, sendo observado o período de indução enquanto o excesso de TEMPO é consumido por radicais termicamente induzidos. Assim, quando quantidades menores de controlador são adicionadas, é possível se obter taxas de polimerização maiores por se ter menores quantidades de radicais dormentes.

Evidência de que este conceito se aplica ao presente trabalho pôde ser vista ao comparar-se os resultados obtidos na Figura 33 com os dados de conversão da reação realizada na sessão “5.1 Validação da metodologia experimental”, cuja razão molar controlador/iniciador era de $R=1,0$. Na reação com o par ACVA/TEMPO com a razão molar de 1,0, não observou-se tempo de indução, no entanto, para as duas reações desta sessão com a razão molar de 1,3, observa-se a presença deste tempo de indução.

Figura 33 – Conversões da polimerização via NMP de estireno com o iniciador ACVA e o controlador TEMPO com as razões molares de 1,0 e 1,3.



Poliestireno carboxi telequérico

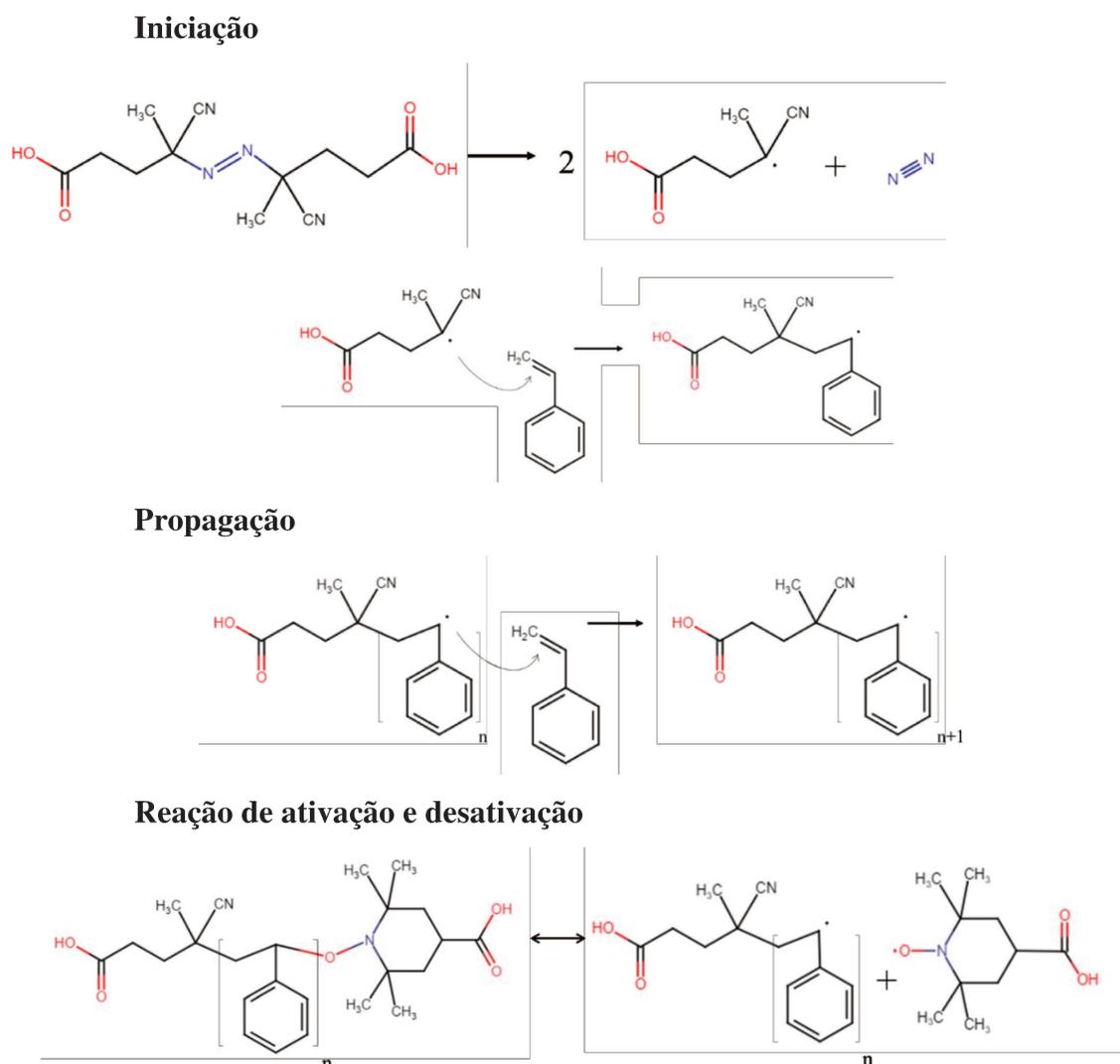
Por fim, fez-se a síntese do poliestireno carboxi-telequérico através da polimerização radicalar mediada por nitróxidos. As quantidades pesadas dos reagentes utilizados foram representadas na Tabela 4. Os tempos para a retirada das amostras foram estimados com base nos resultados da reação de polimerização com o ACVA e o TEMPO

mostrados na seção anterior. Na Figura 34 temos o mecanismo reacional esperado para esta polimerização.

Tabela 4. Quantidades e concentrações molares dos reagentes utilizados na reação de síntese do poliestireno carboxi-telequérico através da polimerização radicalar mediada por nitróxidos.

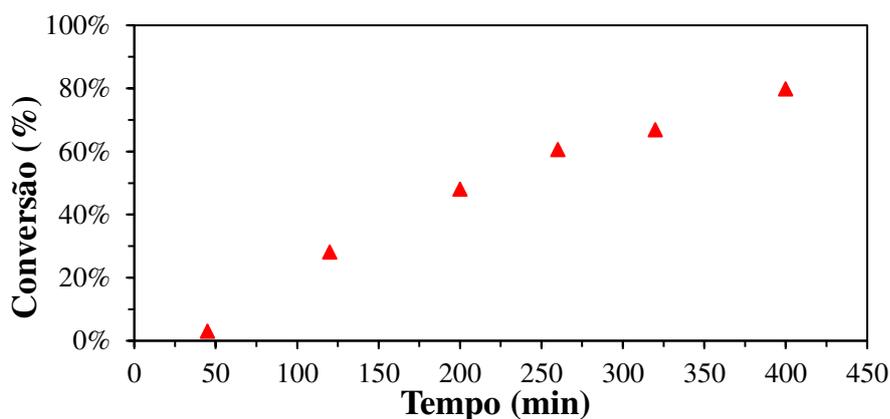
Quantidade	Valores medidos	Concentração
ACVA	0,2686 g	0,036 mol/L
Carboxi-TEMPO	0,2592 g	0,048 mol/L
$R=[\text{Carboxi-TEMPO}]/[\text{ACVA}]$	1,35	-----
Estireno	26,68 mL	-----

Figura 34 - Mecanismo reacional da polimerização de estireno via polimerização mediada por nitróxidos com o iniciador ACVA e o controlador Carboxi-TEMPO.



Os resultados de conversão obtidos por gravimetria foram representados na Figura 35, na qual se observa uma conversão máxima de 80% com 400 minutos de reação. Pela análise da curva, nota-se a presença do tempo de indução para o início da reação assim como na seção anterior, relacionado à desativação dos radicais formados pelos nitróxidos livres no meio.

Figura 35 - Conversão da reação de polimerização mediada por nitróxidos de estireno com o iniciador ACVA e o controlador Carboxi-TEMPO a uma temperatura de 135° C com $[I]=0,036$ M e $R=1,3$.



Os resultados de massa molar numérico e ponderal médios obtidos por cromatografia de permeação em gel foram apresentados na Figura 36. Todas as análises de GPC das amostras foram feitas em triplicata, sendo que os desvios padrão das medidas foram representados na forma de barras de erro. Os resultados também podem ser vistos na Tabela A.7 e A.8 da seção Apêndice. Pôde-se observar que a reação teve uma natureza controlada, pois todas as características esperadas em uma reação de polimerização controlada via nitróxidos estão presentes:

- As massas molares numérica e mássica obtidas pelo GPC têm um aumento linear com a conversão (com a curva partindo da origem), mostradas na Figura 36. A regressão linear foi feita para os dois resultados e a curva se ajustou aos dados com um coeficiente de regressão próximo de 1.
- Pseudo primeira ordem, conforme mostrado na Figura 37, o $\ln(M_0/M_t)$ aumenta de maneira linear com o tempo;
- Distribuição estreita de massa molar evidenciada pelos baixos valores de dispersidades das amostras analisadas pelo GPC. Na Figura 38 e 39 pode-se ver que todos os pontos analisados tiveram dispersidade baixas, entre 1,1 e 1,2.

Figura 36 - Massas molares médias numéricas de polimerização via NMP de estireno com o iniciador ACVA e o controlador Carboxi-TEMPO a uma temperatura de 135° C com $[I]=0,036$ M e $R=1,3$.

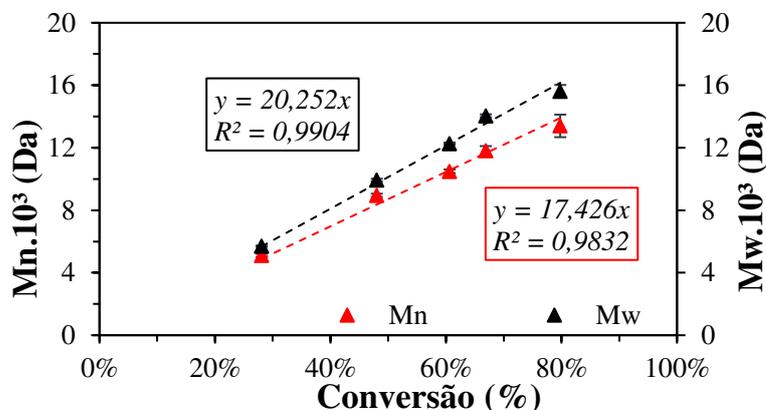


Figura 37- Logaritmo da razão entre a concentração inicial de monômero pela concentração final da polimerização via NMP de estireno com o iniciador ACVA e o controlador Carboxi-TEMPO a uma temperatura de 135° C com $[I]=0,036$ M e $R=1,3$.

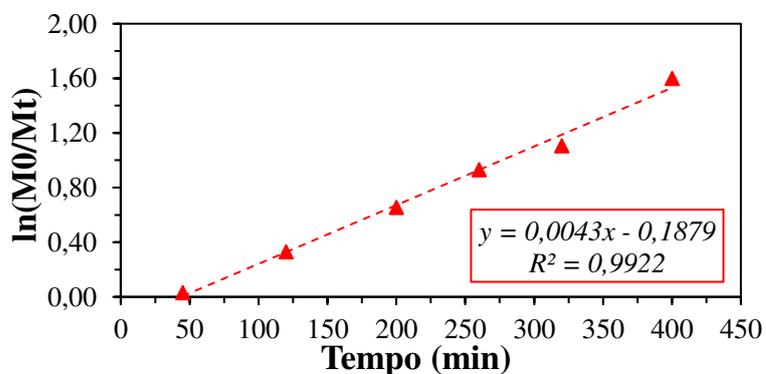


Figura 38 - Dispersidades da polimerização via NMP de estireno com o iniciador ACVA e o controlador Carboxi-TEMPO a uma temperatura de 135° C com $[I]=0,036$ M e $R=1,3$.

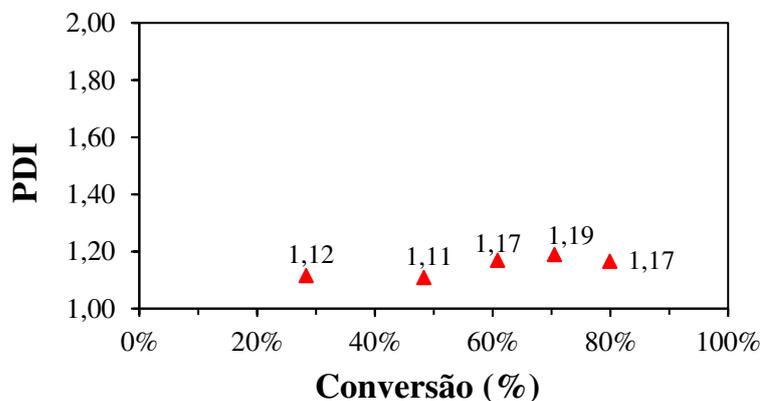
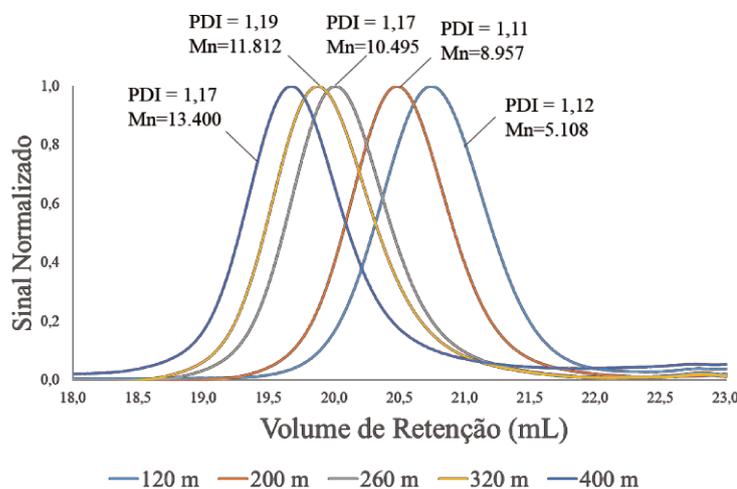


Figura 39 – Evolução da massa molar do polímero com o tempo de reação da polimerização via NMP de estireno com o iniciador ACVA e o controlador Carboxi-TEMPO a uma temperatura de 135° C com $[I]=0,036$ M e $R=1,3$



Outra característica esperada na polimerização controlada é funcionalização das porções terminais das cadeias, por isso a funcionalização das cadeias e a estrutura do polímero obtido foram investigadas através das análises de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e ressonância magnética nuclear de próton e de carbono.

Caracterização das amostras

Realizaram-se as análises de algumas das amostras sintetizadas, a fim de se verificar a funcionalização terminal das cadeias da reação via NMP com o ACVA e o carboxi-TEMPO com a função ácido carboxílico. As amostras utilizadas foram amostras obtidas das reações:

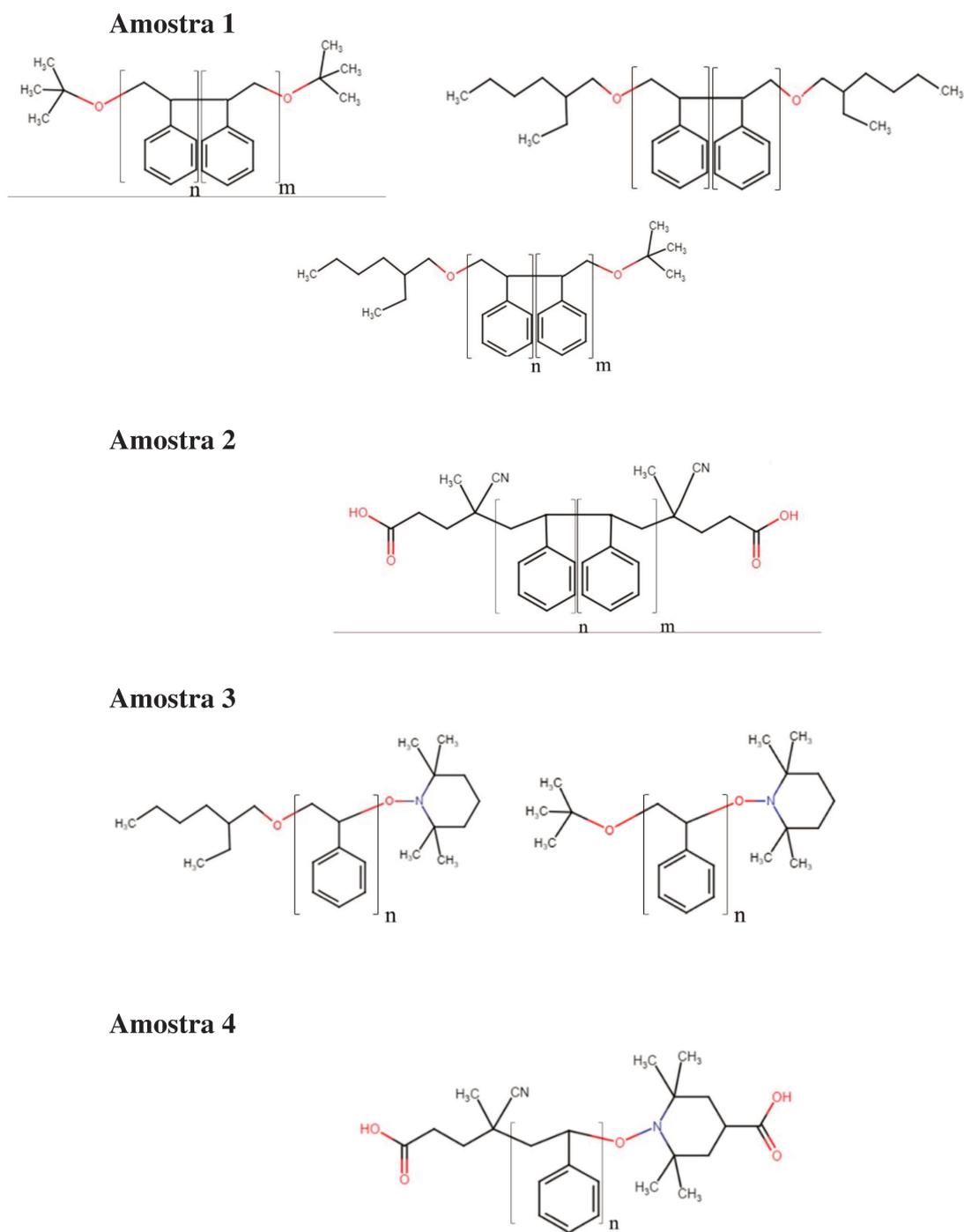
- Polimerização radicalar convencional usando o iniciador Luperox TBEC (Amostra 1),
- Polimerização radicalar convencional usando o iniciador ACVA (Amostra 2);
- Polimerização mediada por nitróxidos com o par TBEC/TEMPO (Amostra 3);
- Polimerização mediada por nitróxidos com o par ACVA/Carboxi-TEMPO (Amostra 4).

As estruturas esperadas de cada uma destas amostras encontram-se mostrados na Figura 40. A escolha destes polímeros foi para se ter a seguinte combinação de estruturas para a análise feita nesta sessão:

- Poliestireno sem os grupos nitróxido ou carboxila (Amostra 1);

- Poliestireno com a presença de carboxila, porém sem o nitróxido (Amostra 2);
- Poliestireno sem a carboxila, mas com o nitróxido (Amostra 3);
- Poliestireno com as duas porções terminais com carboxilas, que é o objetivo do presente trabalho (Amostra 4).

Figura 40 - Amostras utilizadas para as análises de RMN e FT-IR.



Selecionaram-se as amostras com base nas suas massas molares numéricas médias, buscando manter valores baixos e semelhantes entre as amostras. Ou seja, cadeias poliméricas de comprimentos parecidos e com grau de polimerização mais baixos possíveis para auxiliar na identificação da funcionalização terminal (os valores de massas molares de cada amostra foram representados na Tabela 5). As curvas de distribuição obtidas foram mostradas nas Figuras 41 e 42, nelas conseguimos ver as distribuições de massa molar estreitas referentes às polimerizações mediadas por nitróxidos.

Tabela 5 – Amostras utilizadas para as análises de RMN e FT-IR.

Amostra	Descrição	Mn	PDI
1	Polimerização radicalar com o iniciador Luperox TBEC	9.288	1,40
2	Polimerização radicalar com o iniciador ACVA	7.933	2,95
3	Polimerização via NMP com o par Luperox TBEC/TEMPO	4.824	1,33
4	Polimerização via NMP com o par ACVA/Carboxi-TEMPO	5.108	1,12

Figura 41 – Curvas de GPC obtidas para as amostras analisadas: Polimerização radicalar convencional usando o iniciador Luperox TBEC (Amostra 1) e usando o iniciador ACVA (Amostra 2).

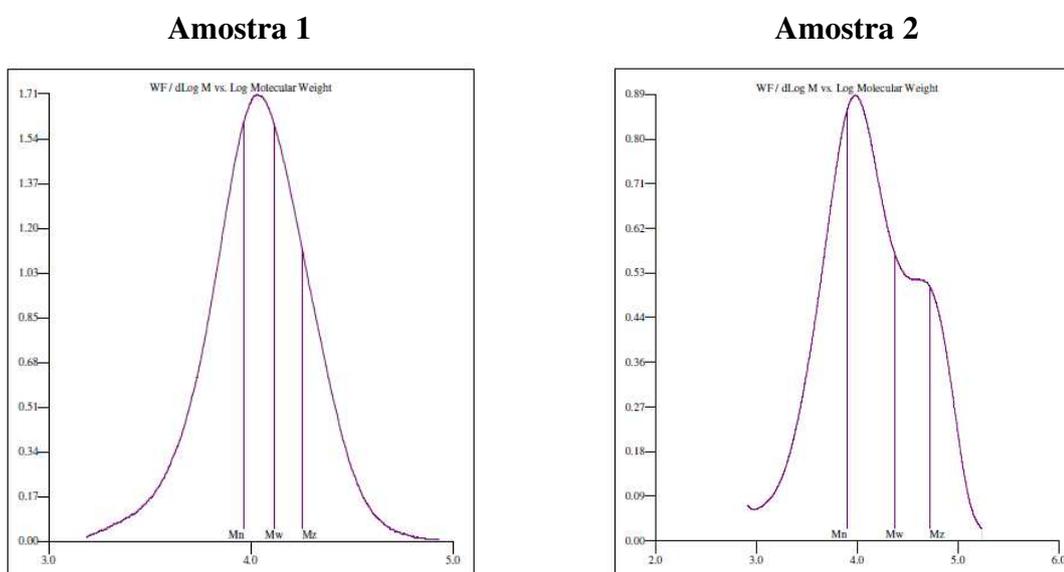
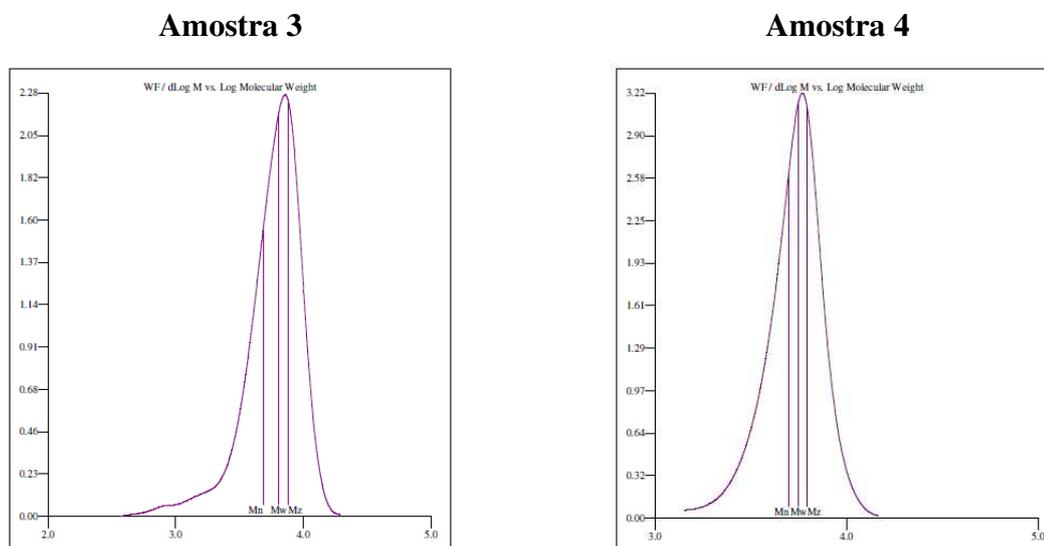


Figura 42 - Curvas de GPC obtidas para as amostras analisadas: Polimerização mediada por nitróxidos com o par TBEC/TEMPO (Amostra 3) e com o par ACVA/Carboxi-TEMPO (Amostra 4).



As Figuras 43-46 mostram os resultados das análises de FT-IR das amostras. Conforme esperado, os espectros obtidos foram muito similares entre si, com a presença das bandas características esperadas na análise de poliestireno.

A Tabela 6 sumariza as principais bandas identificadas nas Figuras 43-46 associando-as às respectivas faixas de comprimento de onda e às vibrações das ligações químicas responsáveis pelas absorções que aparecem no espectro.

Tabela 6 - Bandas identificadas nas análises das amostras associadas às respectivas faixas de comprimento de onda e às vibrações das ligações químicas relacionadas.

Bandas Identificadas comprimento de onda (cm⁻¹)	Região comprimento de onda (cm⁻¹)[45]	Absorções relacionadas [45]
3.000, 3.025, 3.060, 3.080 e 3.100	3100-3000	Alongamento C-H do anel benzênico
1.943, 1.870, 1.802 e 1742	2.000-1650	Bandas harmônicas e combinadas C-H do anel benzênico
1.600, 1.582 e 1.540	1.600-1.550	Alongamento do anel benzênico
1.492 e 1.452	1.500-1.450	Alongamento do anel benzênico
1.374, 1.325 e 1.308	1.300-1.000	Deformação angular no plano da ligação C-H
906, 841, 756, 697, 620 e 538	900-600	Deformação angular fora do plano da ligação C-H
2.921 e 2.848	3.000-2.850	Alongamento ligações C-H de compostos alifáticos
1.710	1.830-1.650	Alongamento C=O

Figura 43 - Espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) da polimerização radicalar convencional usando o iniciador Luperox TBEC (Amostra 1).

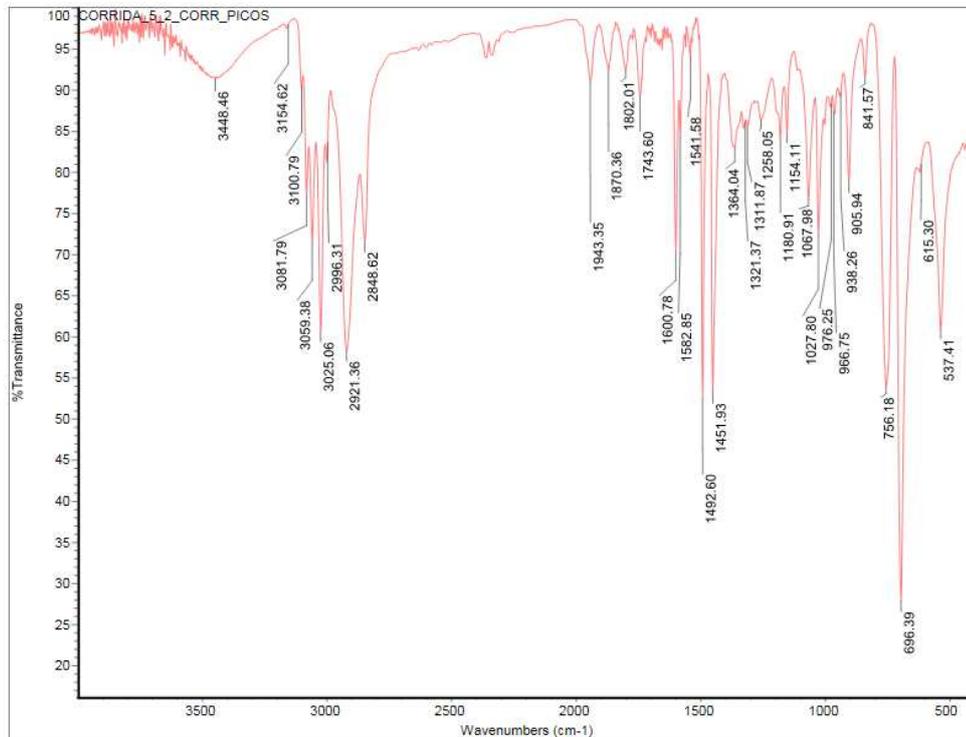


Figura 44 - Espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) da polimerização radicalar convencional usando o iniciador ACVA (Amostra 2).

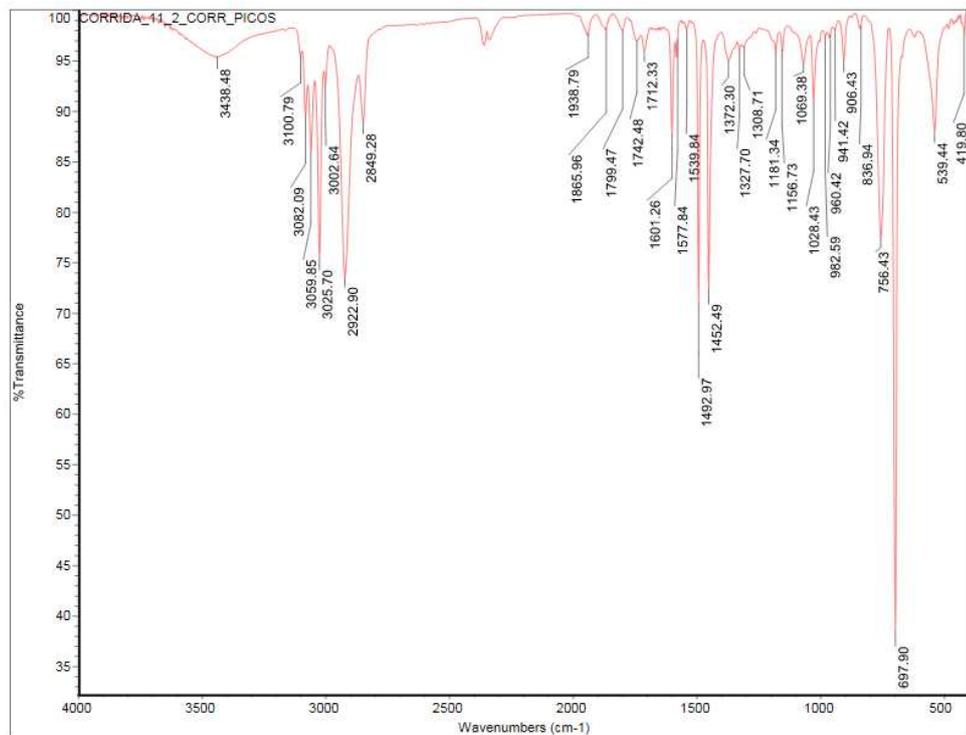


Figura 45 - Espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) da polimerização mediada por nitróxidos com o par TBEC/TEMPO (Amostra 3).

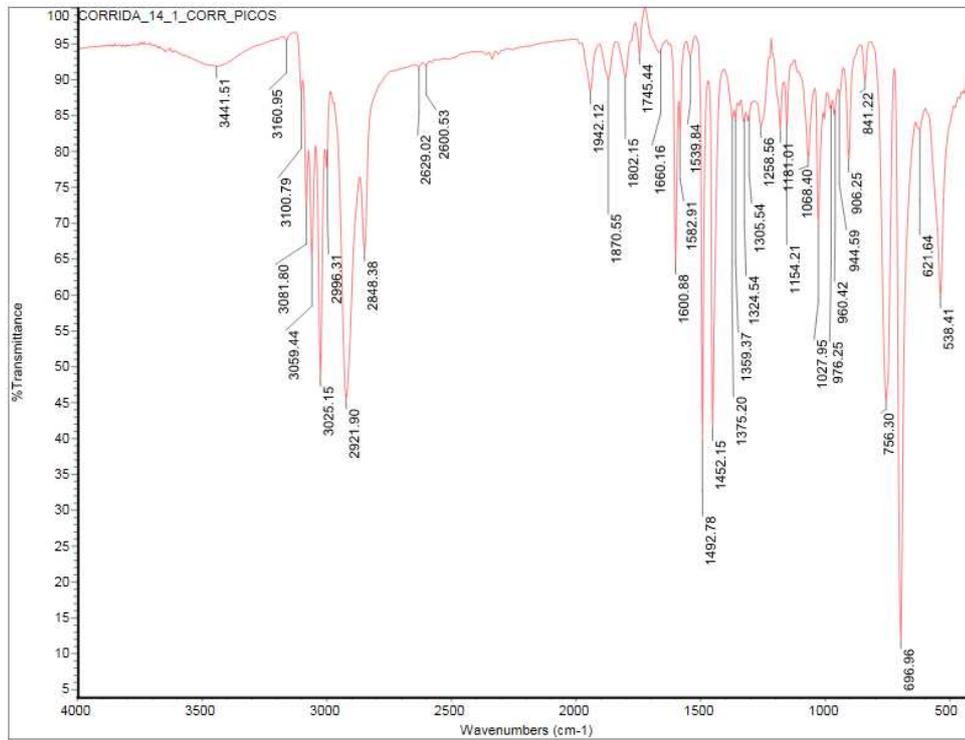
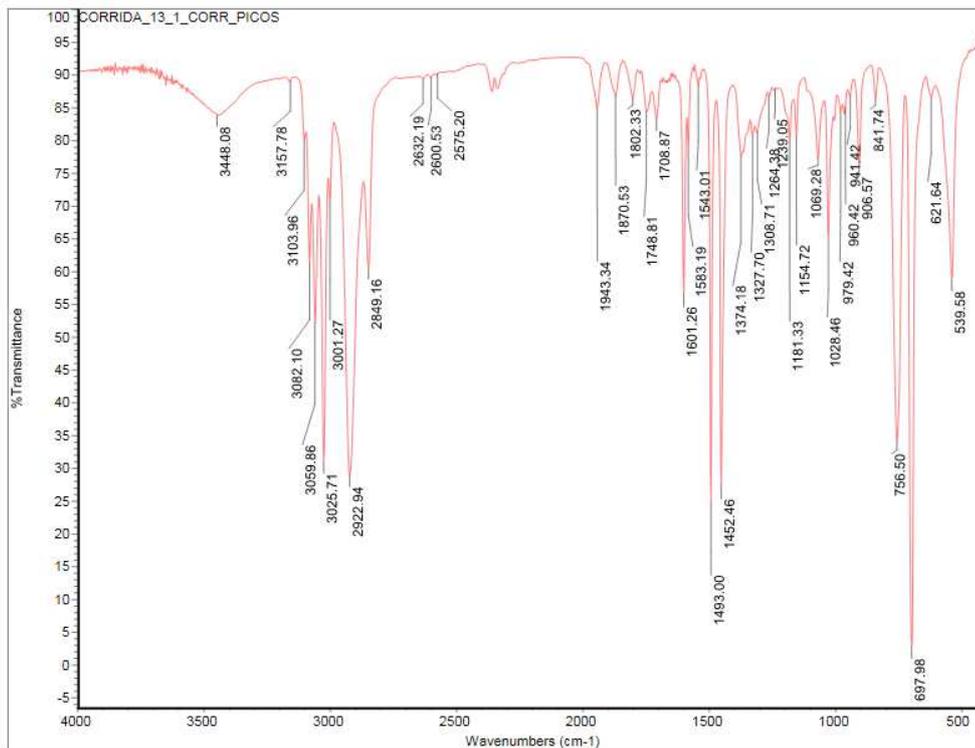
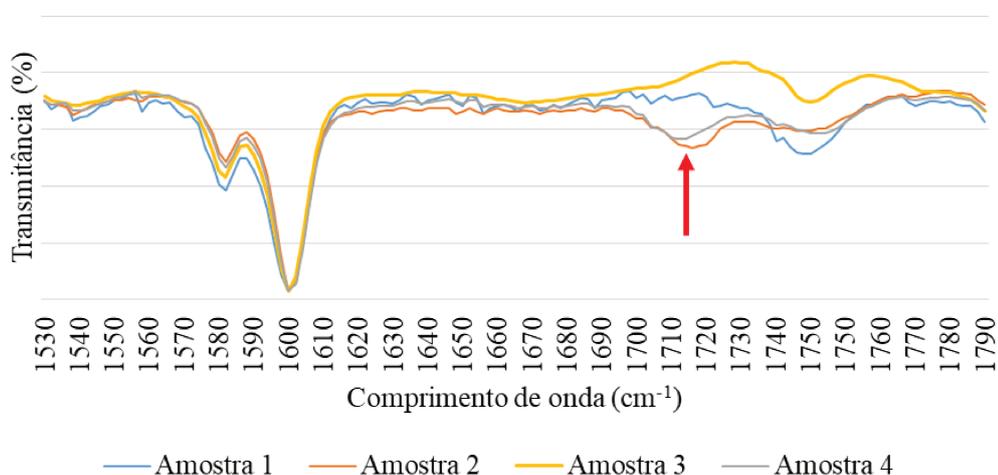


Figura 46 - Espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) da polimerização mediada por nitróxidos com o par ACVA/Carboxi-TEMPO (Amostra 4).



Como buscávamos indícios que a eficácia da funcionalização das moléculas com a função ácido carboxílico, fez-se a comparação dos espectros das reações conduzidas com o iniciador ACVA (Amostras 2 e 4, nas quais se espera a presença deste grupo funcional) com as outras duas amostras nas quais utilizou-se o Luperox TBEC (Amostras 1 e 3). Todos os espectros possuem bandas marcadas similares, excetuando-se uma, identificada pelas absorções na região de comprimento de onda 1.712 cm^{-1} para a Figura 44 e de 1.709 cm^{-1} para a Figura 46. Estas bandas são associadas às vibrações axiais de duplas ligações do grupo C=O de ácidos carboxílicos, geralmente encontrados na faixa de 1.710 cm^{-1} .^[46] Desta forma, podemos comprovar que houve a funcionalização terminal das cadeias com ácido carboxílico para a reação via NMP com o par ACVA/Carboxi-TEMPO. A Figura 47 abaixo mostra uma ampliação do espectro na região na qual temos estas bandas. As bandas foram normalizadas pelo pico de comprimento de onda de 1.600 cm^{-1} para facilitar a visualização.

Figura 47 - Espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) ampliado das amostras: Amostra 1 - polimerização radicalar convencional usando o iniciador Luperox TBEC, Amostra 2 - polimerização radicalar convencional usando o iniciador ACVA, Amostra 3 - NMP com o par TBEC/TEMPO e Amostra 4 - NMP com o par ACVA/Carboxi-TEMPO.



As amostras também foram submetidas à análise de RMN de próton. As Figuras 48 e Tabela 7 mostram a faixa de deslocamentos químicos de cada um dos prótons esperados para uma amostra de poliestireno. As Figuras 49-52 representam os resultados das análises obtidas para as amostras com os sinais relacionados aos prótons de H1 a H5 da Tabela 7.

Figura 48- Espectro de H^1 RMN do poliestireno (adaptado de [47]).

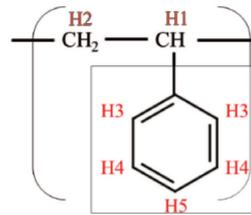


Tabela 7 – Deslocamentos químicos esperados para RMN de próton de uma amostra de poliestireno.[47]

Próton	Deslocamento (ppm)
H1	2,3
H2	1,9
H3	7,0
H4	7,5
H5	7,5

Figura 49- Espectro de H^1 RMN da Amostra 1 - polimerização radicalar convencional usando o iniciador Luperox TBEC ($CDCl_3$ - frequência de análise 600 MHz).

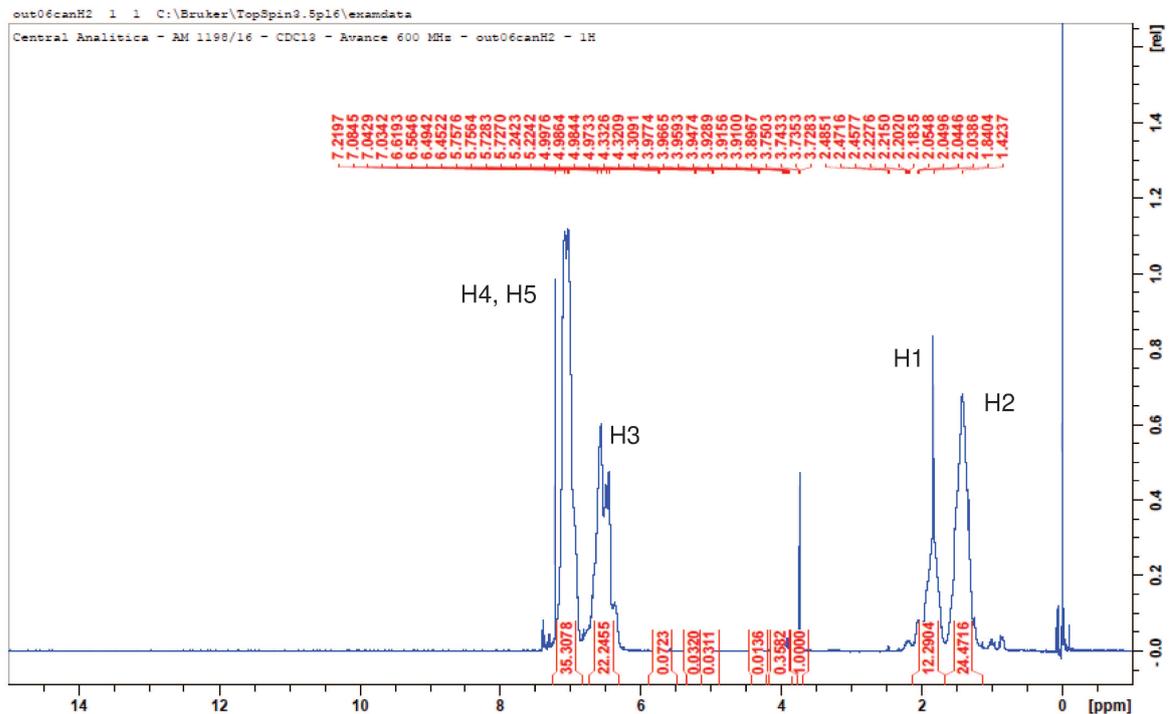


Figura 50 - Espectro de H^1 RMN da Amostra 2 - polimerização radicalar convencional usando o iniciador ACVA ($CDCl_3$ - frequência de análise 600 MHz).

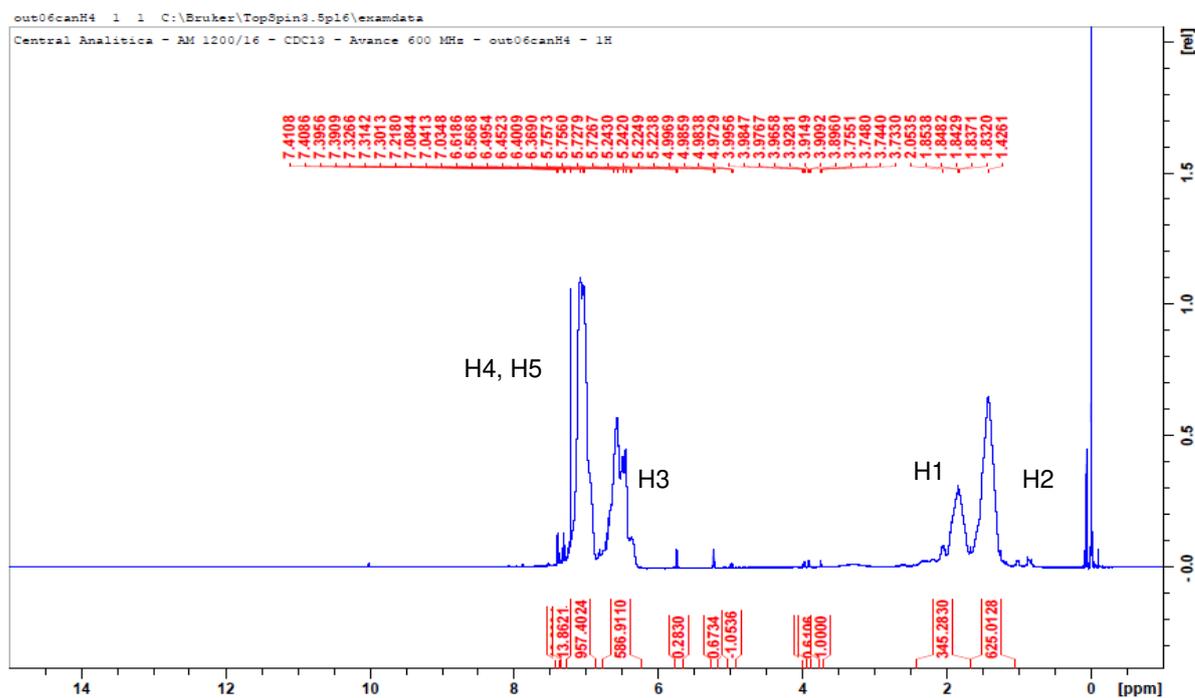


Figura 51 - Espectro de H^1 RMN da Amostra 3 - NMP com o par TBEC/TEMPO ($CDCl_3$ - frequência de análise 600 MHz).

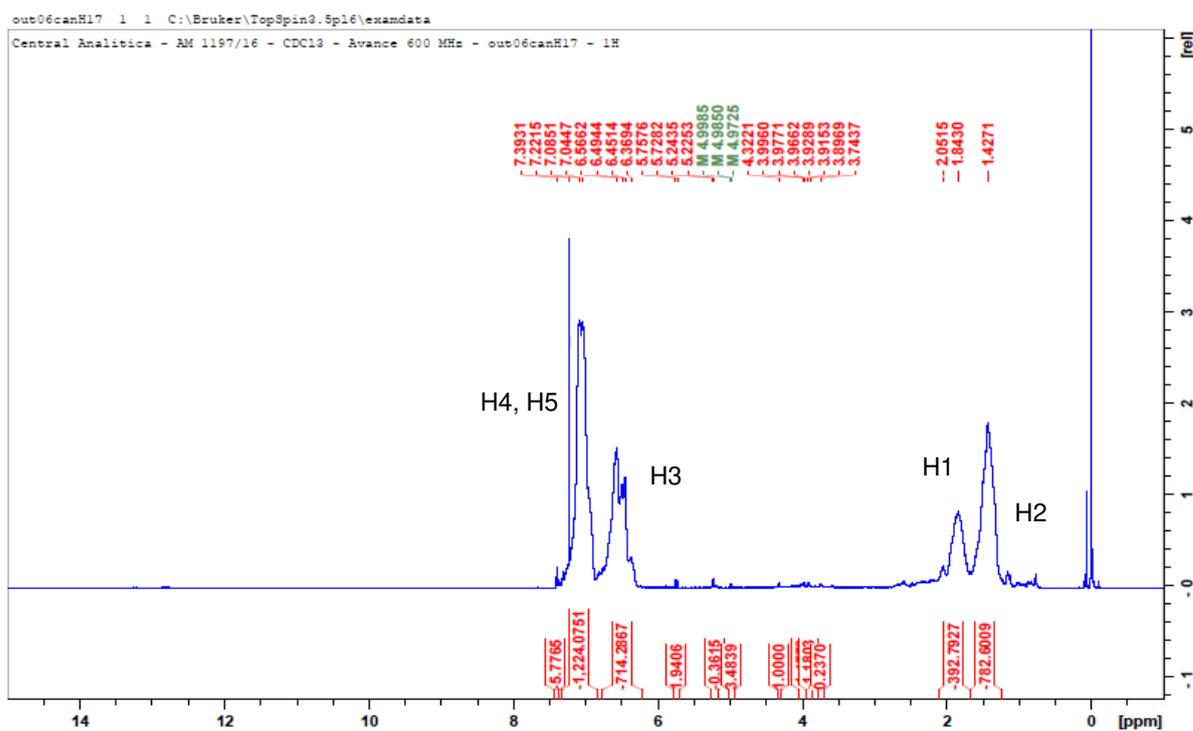
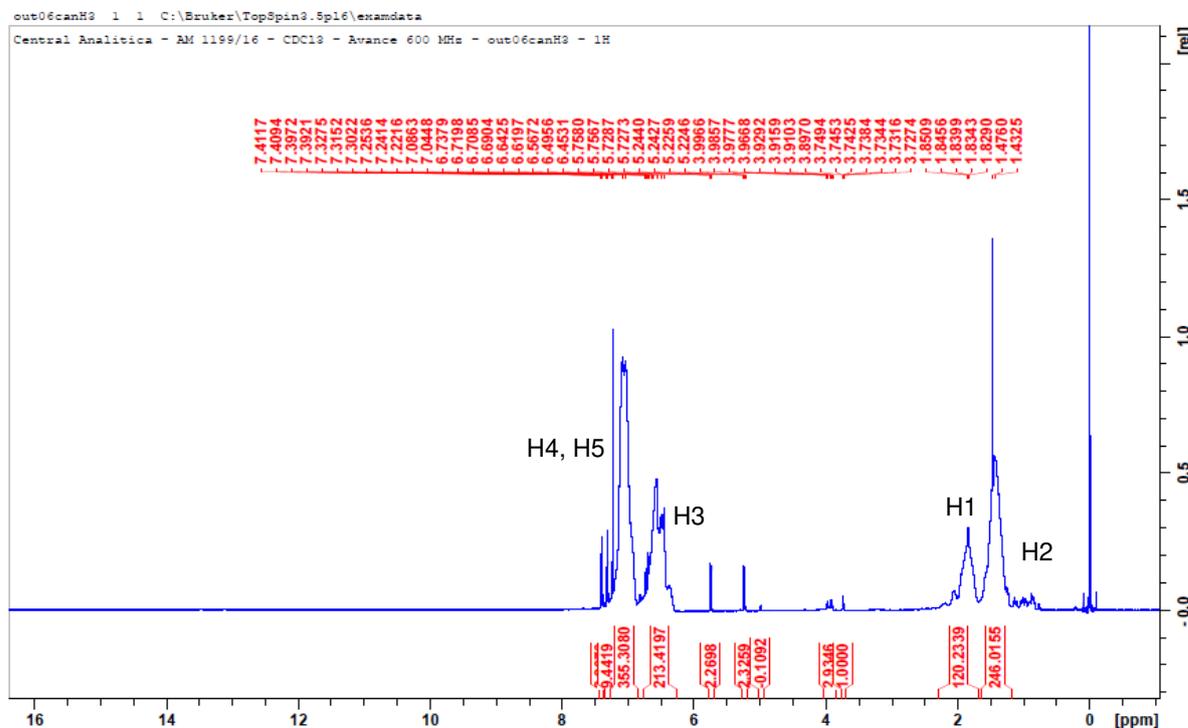


Figura 52 - Espectro de H^1 RMN e Amostra 4 - NMP com o par ACVA/Carboxi-TEMPO ($CDCl_3$ - frequência de análise 600 MHz).



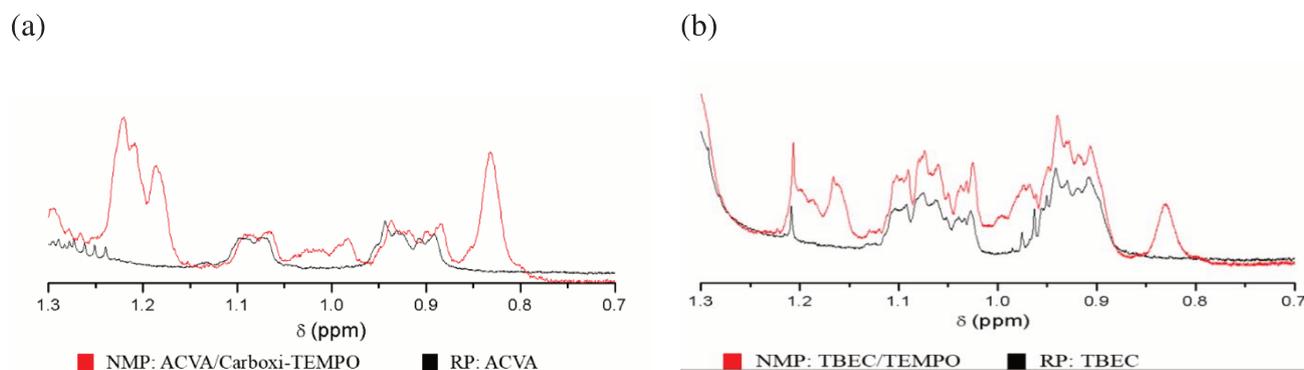
Conforme esperado, identificaram-se claramente os sinais dos prótons relacionados à unidade de repetição do poliestireno. Até mesmo nas integrações dos sinais pôde-se ver que a razão da quantidade H1:H2:H3:H4/H5 foi de aproximadamente 1:2:2:3, correspondendo ao esperado segundo a Figura 48. A espécie H2, que representa os prótons do CH_2 do mero do estireno, por estar mais afastada do anel aromático, sofreu menor desblindagem e seu sinal foi observado na faixa 1,5 ppm. Os prótons H1 referentes ao grupo CH ligado ao anel aromático foram observados nos sinais com deslocamentos químicos próximos a 2 ppm. E os prótons do anel aromático puderam ser identificados na faixa de deslocamento químico de 6 a 8 ppm nas Figuras 49-52.

Analisando-se as bandas que correspondem aos grupos terminais da cadeia, vemos que não foi possível identificar a presença do próton da hidroxila do grupo ácido carboxílico, esperado na região de campo alto numa faixa de deslocamento químico de 12 ppm para H^1 RMN, o mesmo problema foi encontrado no trabalho de Feng e colaboradores.[37]

No entanto, a funcionalização pôde ser identificada procurando-se localizar os demais grupos contidos no ACVA e no controlador Carboxi-TEMPO. Segundo Shoeaifar e

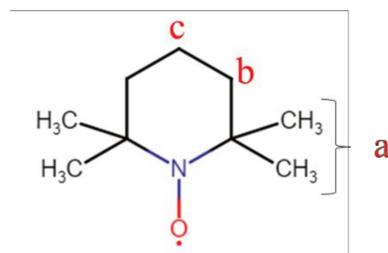
colaboradores[38], o sinal dos prótons do grupo TEMPO podem ser encontrados na faixa 0,87 a 1,24 ppm. Isso foi evidenciado comparando-se as análises das polymerizações com o mesmo iniciador separadamente, ou seja, a polymerização radicalar convencional e a via NMP realizadas com o ACVA entre si e depois fazer a mesma análise para as reações com o TBEC. Por este motivo tem-se na Figura 53 uma ampliação da região do espectro de H^1 RMN na faixa de 0,7 a 1,3 ppm.

Figura 53 - Espectro de H^1 RMN ampliado na faixa de 0,7 a 1,3 ppm das amostras: (a) Polymerização radicalar via NMP com ACVA/Carboxi-TEMPO e Polymerização radicalar convencional com ACVA e (b) Polymerização radicalar via NMP com TBEC/TEMPO e Polymerização radicalar convencional com TEMPO.



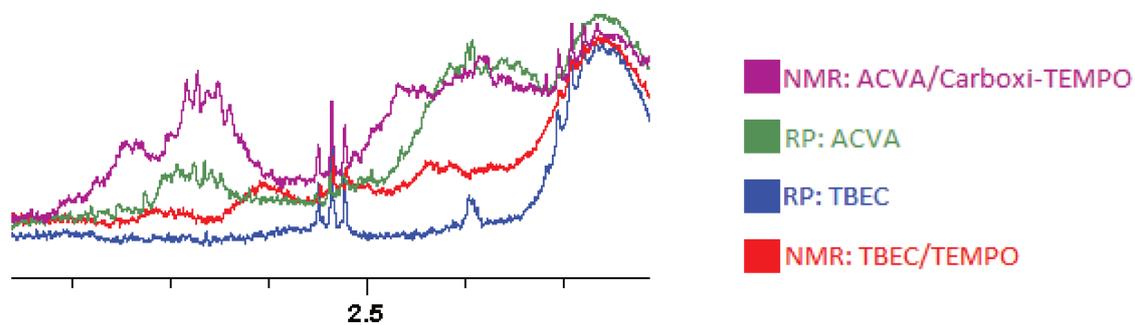
Na Figura 53 foi possível a identificação de três sinais distintos apenas nos espectros das reações de polymerização controlada ($\delta=0,85$; 1,00 e 1,15 ppm), de maneira que a única diferença esperada entre as curvas vermelhas e as pretas é a presença do TEMPO. Assim pode-se concluir que estes sinais identificados nas curvas vermelhas correspondem aos prótons de grupos CH_2 e CH_3 dos nitroxídeos. Na Figura 54 temos a estrutura do TEMPO com a marcação dos prótons. Pela área dos sinais e suas desblindagens esperadas puderam-se associar o sinal em 0,85 ppm com os 4 prótons marcados como “b” na Figura 54, o sinal em 1,00 ppm aos 2 prótons na posição “c” e o sinal em 1,15 ppm aos 12 prótons dos grupos metila ligados no ponto “a”.

Figura 54 – Estrutura do TEMPO com a marcação dos prótons nele presentes.



Segundo Ratvijitvech et al.[48] os grupos etil e metil do iniciador ACVA podem ser encontrados nos sinais próximos a 2,0-2,5 ppm. Esta funcionalização pôde ser verificada através da sobreposição das curvas de todas as amostras na região do deslocamento químico entre 2 e 3 (Figura 55). Observou-se que as amostras sintetizadas com o iniciador ACVA apresentaram dois sinais distintos que não estão presentes nas amostras de poliestireno obtidas pela polimerização com o iniciador TBEC.

Figura 55 – Espectro de H^1 RMN ampliado na faixa de 2 a 3 ppm das 4 amostras analisadas nesta seção.



Realizou-se também a análise de RMN de carbono 13 para a amostra da reação de polimerização do poliestireno com o iniciador ACVA e o controlador Carboxi-TEMPO (Amostra 4), representado na Figura 56. Na Figura 57 tem-se as marcações dos carbonos na estrutura química do poliestireno e na Tabela 8 os deslocamentos químicos esperados para cada conjunto de carbonos.

Figura 56 - Espectro de C^{13} RMN da Amostra 4 - NMP com o par ACVA/Carboxi-TEMPO em $CDCl_3$ (frequência de análise 600 MHz).

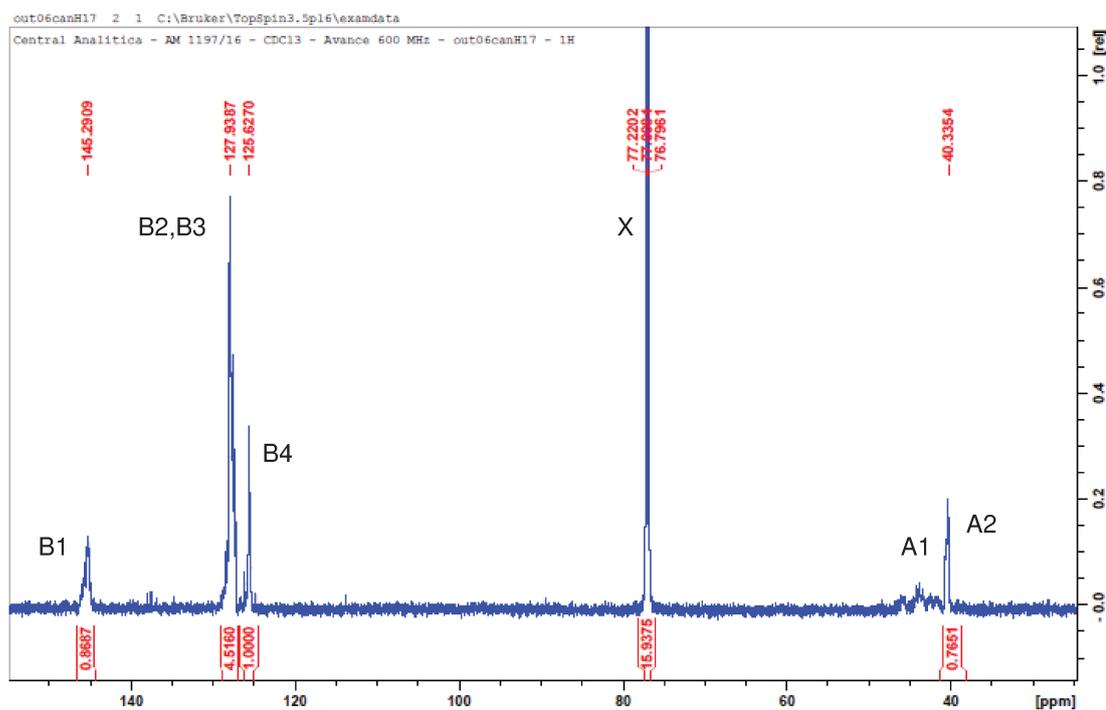


Figura 57 - Espectro de C^{13} RMN do poliestireno (adaptado de [47]).

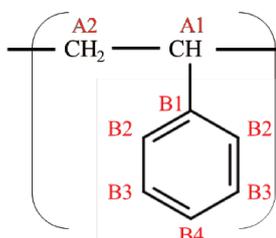


Tabela 8 - Deslocamentos químicos esperados para RMN de carbono de uma amostra de poliestireno.[47]

Próton	Deslocamento (ppm)
A1	41-16
A2	40,5
B1	145,4
B2	128
B3	128
B4	125,7

Na Figura 56 temos marcados os carbonos segundo a nomenclatura mostrada na Figura 57, na qual temos os sinais dos carbonos aromáticos na faixa de deslocamento químico de 125-145 ppm e dos grupos CH e CH₂ próximos de 40 ppm. O sinal marcado como X em 77 ppm está associado ao solvente. Não foi possível verificar os sinais dos grupos terminais de cadeias, pois a relação sinal/ruído para estes grupos está muito parecida, não permitindo uma análise clara. Sendo assim, não foi possível a identificação do carbono do grupo carboxílico esperado em 180 ppm aproximadamente.

Apesar de não ter sido possível identificar os sinais da hidroxila do ácido carboxílico nas análises, as evidências encontradas pelas análises de H¹ RMN e pelo espectro de FT-IR descritas nesta seção foram suficientes para mostrar a funcionalização da amostra de polímero obtido por NMP com o par ACVA/Carboxi-TEMPO. Além disso, como os resultados de conversão e massa molar da reação mostraram características de reações PRDR, sendo indícios que a funcionalização ω das cadeias ocorreu com sucesso. Isto é, a presença do controlador Carboxi-TEMPO na porção terminal das cadeias, comprovada pela presença do sinal do grupo nitróxido no espectro de RMN de próton da amostra 4.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho realizou-se a síntese do poliestireno carboxi-telequérico através da polimerização mediada por nitróxidos. A reação foi conduzida em massa a 135°C em ampolas sob vácuo utilizando o iniciador ACVA e o controlador carboxi-TEMPO numa razão molar de 1:1,35. Foi possível obter um bom controle da reação, comprovado pelos perfis da massa molar média numérica com a conversão e do $\ln(M_0/M_t)$ com o tempo. Os valores de dispersidade das amostras foram inferiores a 1,2, indicando uma alta homogeneidade de cadeias.

A funcionalização das cadeias foi verificada pela técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), na qual observou-se uma banda no comprimento de onda de 1.710 cm^{-1} associada às vibrações axiais de duplas ligações do grupo C=O de ácidos carboxílicos. Por comparação dos espectros das amostras sintetizadas foi possível inferir a presença dos grupos etil e metil tanto do carboxi-TEMPO quanto do iniciador ACVA na amostra sintetizada, podendo-se assim comprovar a funcionalização também através das análises de RMN de próton. Já na análise de C^{13}RMN a relação sinal/ruído para os grupos terminais da cadeia estava muito parecida não podendo ser identificado a funcionalização.

Assim, combinando o bom controle da reação (que é forte indício a presença do carboxi-TEMPO na porção terminal da cadeia) com a análise de FT-IR e H^1RMN , pôde-se concluir que a síntese do poliestireno carboxi-telequérico foi realizada com sucesso.

6.1 Trabalhos Futuros

As cadeias poliméricas sintetizadas podem ser utilizadas em trabalhos futuros para a obtenção de copolímeros de bloco ou para a compatibilização de blendas imiscíveis.

Além disso, pode-se utilizar os dados obtidos neste trabalho para investigação cinética das reações conduzidas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] NICOLAS, J., GUILLANEUF, Y., LEFAY, C., BERTIN, D., GIGMES, D., CHARLEUX, B., “Nitroxide-mediated polymerization,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 1, pp. 63–235, 2013.
- [2] GAO, H., MATYJASZEWSKI, K., “Synthesis of functional polymers with controlled architecture by CRP of monomers in the presence of cross-linkers: From stars to gels,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 34, no. 4, pp. 317–350, 2009.
- [3] GEORGES, M. K., VEREGIN, R. P. N., KAZMAIER, P. M., HAMER, G. K., “Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process,” *Macromolecules*, vol. 26, no. 11, pp. 2987–2988, 1993.
- [4] HEGENWALD, J., PIONTECK, J., HAUBLER, L., KOMBER, H., VOIT, B., “End-Functionalized Polystyrene by ATRP: A Facile Approach to primary Amino and Carboxylic Acid Terminal Groups,” *J. Polym. Sci. Part a-Polymer Chem.*, vol. 46, no. 3, pp. 830–843, 2008.
- [5] MÅNSSON, P., “Reactions of polystyryl anions with carbon dioxide and oxygen. Analysis of products by silica gel chromatography,” *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 18, no. 6, pp. 1945–1956, 1980.
- [6] DAVID, G., BOUTEVIN, B., ROBIN, J. J., LOUBAT, C., ZYDOWICZ, N., “Synthesis of carboxy-terminated telechelic oligostyrenes by Dead End Polymerization,” *Polym. Int.*, vol. 51, no. 9, pp. 800–807, 2002.
- [7] MORITA, T., MAUGHON, B. R., BIELAWSKI, C. W., GRUBBS, R. H., “Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) approach to carboxyl- and amino-terminated telechelic poly(butadiene)s,” *Macromolecules*, vol. 33, no. 17, pp. 6621–6623, 2000.
- [8] MATYJASZEWSKI, K., SPANSWICK, J., “Controlled / living radical polymerization,” *Mater. Today*, vol. 8, no. 3, pp. 26–33, 2005.
- [9] DIAS, R. S., LONA, L. M. F., “Polimerização Via Radical Livre Controlada Por Nitróxidos (NMRP) Utilizando-se iniciadores funcionais,” 2008.
- [10] SZWARC, M., LEVY, M., MILKOVICH, R., “Polymerization initiated by electron transfer to monomer. A new method of formation of block polymers,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 78, no. 11, pp. 2656–2657, 1956.
- [11] BRAUNECKER, W. A., MATYJASZEWSKI, K., “Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 32, no. 1, pp. 93–146,

- 2007.
- [12] QIU, J., CHARLEUX, B., MATYJASZEWSKI, K., "Controlled/living radical polymerization in aqueous media: Homogeneous and heterogeneous systems," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 26, no. 10, pp. 2083–2134, 2001.
- [13] FUKUDA, T., GOTO, A., OHNO, K., TSUJII, Y., "Mechanism and Kinetics of Nitroxide-Controlled Free-Radical Polymerization," *ACS Symp. Ser.*, vol. 685, no. 96, pp. 180–199, 1998.
- [14] JOHNSON, C. H. J., MOAD, G., SOLOMON, D. H., SPURTING, T. H., VEARING, D. J., "The application of supercomputers in modelling chemical reaction kinetics: Kinetic simulation of 'quasi-living' radical polymerization," *Aust. J. Chem.*, vol. 43, no. 7, pp. 1215–1230, 1990.
- [15] GRESZTA, D., MATYJASZEWSKI, K., "Mechanism of controlled/"living" radical polymerization of styrene in the presence of nitroxyl radicals. Kinetics and simulations," *Macromolecules*, vol. 29, no. 24, pp. 7661–7670, 1996.
- [16] KATO, M., KAMIGAITO, M., SAWAMOTO, M., HIGASHIMURA, T., "Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II)/ Methylaluminum Bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization," *Macromolecules*, vol. 28, no. 5, pp. 1721–1723, 1995.
- [17] WANG, J. S., MATYJASZEWSKI, K., "Controlled/'Living' Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of Transition-Metal Complexes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, no. 20, pp. 5614–5615, 1995.
- [18] MATYJASZEWSKI, K., DAVIS, T. P., *Handbook of Radical Polymerization*, vol. 125, no. 11, 2002.
- [19] MIN, K., GAO, H., MATYJASZEWSKI, K., "Preparation of Homopolymers and Block Copolymers in Miniemulsion by ATRP Using Activators Generated by Electron Transfer (AGET)," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 11, pp. 3825–3830, 2005.
- [20] JAKUBOWSKI, W., MATYJASZEWSKI, K., "Activator Generated by Electron Transfer for Atom Transfer Radical Polymerization," *Society*, vol. 38, no. 10, pp. 4139–4146, 2005.
- [21] JAKUBOWSKI, W., MIN, K., MATYJASZEWSKI, K., "Activators regenerated by electron transfer for atom transfer radical polymerization of styrene," *Macromolecules*, vol. 39, no. 1, pp. 39–45, 2006.
- [22] MOAD, G., RIZZARDO, E., THANG, S. H., "RAFT polymerization and some of its

- applications,” *Chem. - An Asian J.*, vol. 8, no. 8, pp. 1634–1644, 2013.
- [23] BARNER-KOWOLLIK, C., PERRIER, S., “The Future of Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization,” *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 46, no. 17, pp. 5715–5723, 2008.
- [24] GONÇALVES, M. C., LONA, L. M. F., “ESTUDO EXPERIMENTAL DA POLIMERIZAÇÃO VIA RADICAL LIVRE CONTROLADA EM PRESENÇA DE RADICAIS NITRÓXIDO (NMRP),” 2006.
- [25] DOLLIN, M., SZKURHAN, A. R., GEORGES, M. K., “Rapid Additive-Free TEMPO-Mediated Stable Free Radical Polymerizations of Styrene,” *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 45, no. 23, pp. 5487–5493, 2008.
- [26] ROBIN, S., GUERRET, O., COUTURIER, J., GNANOU, Y., “Synthesis of Stars and Starlike Block Copolymers from a Trialkoxyamine Used as Initiator,” *Macromolecules*, vol. 35, no. 7, pp. 2481–2486, 2002.
- [27] MIURA, Y., YOSHIDA, Y., “Synthesis of Six-Arm Star Polymer by Nitroxide-Mediated “Living” Radical Polymerization,” *Polym. J.*, vol. 34, no. 10, pp. 748–754, 2002.
- [28] MIURA, Y., DOTE, H., “Syntheses of 12-Arm Star Polymers and Star Diblock Copolymers by Nitroxide-Mediated Radical Polymerization Using Dendritic Dodecafunctional Macroinitiators,” *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 43, no. 16, pp. 5–12, 2005.
- [29] SOMMER, M., WIESNER, U., LANG, A. S., RENE, F., THELAKKAT, M., “Semiconductor Dendritic-Linear Block Copolymers by Nitroxide Mediated Radical Polymerization a,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 30, no. 14, pp. 1243–1248, 2009.
- [30] LEVIT, M., ZASHIKHINA, N., DOBRODUMOV, A., KASHINA, A., TARASENKO, I., “Synthesis and characterization of well-defined poly (2-deoxy-2- methacrylamido- D -glucose) and its biopotential block copolymers via RAFT and ROP polymerization,” *Eur. Polym. J.*, vol. 105, pp. 26–37, 2018.
- [31] SIMULA, A., BALLARD, N., AGUIRRE, M., LEIZA, J. R., ES, S. VAN, “Nitroxide mediated copolymerization of acrylates , methacrylates and styrene : The importance of side reactions in the polymerization of acrylates,” *Eur. Polym. J.*, vol. 110, pp. 319–329, 2019.
- [32] ALSUBAIE, F., LIAROU, E., NIKOLAOU, V., WILSON, P., HADDLETON, D. M., “Thermoresponsive viscosity of polyacrylamide block copolymers synthesised via aqueous Cu-RDRP,” *Eur. Polym. J.*, vol. 114, pp. 326–331, 2019.

- [33] KLIMKEVICIUS, V., MAKUSKA, R., “Successive RAFT polymerization of poly(ethylene oxide) methyl ether methacrylates with different length of PEO chains giving diblock brush copolymers,” *Eur. Polym. J.*, vol. 86, pp. 91–105, 2017.
- [34] DERKAOUI, S. M. *ET AL.*, “Acta Biomaterialia Films of dextran- graft - polybutylmethacrylate to enhance endothelialization of materials,” *Acta Biomater.*, vol. 6, no. 9, pp. 3506–3513, 2010.
- [35] RADZEVICIUS, P., KRIVOROTOVA, T., MAKUSKA, R., “Synthesis by one-pot RAFT polymerization and properties of amphiphilic pentablock copolymers with repeating blocks of poly (2-hydroxyethyl methacrylate) and poly (butyl methacrylate),” *Eur. Polym. J.*, vol. 87, pp. 69–83, 2017.
- [36] TASDELEN, M. A., KAHVECI, M. U., YAGCI, Y., “Telechelic polymers by living and controlled/living polymerization methods,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 36, no. 4, pp. 455–567, 2011.
- [37] FENG, L., GOU, L., YANG, J., LUO, Y., WANG, Y., “Facile Method for the Synthesis of Polystyrene – Poly (ethylene glycol) Block Copolymers,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 118, no. 1, pp. 259–265, 2010.
- [38] SHOAEIFAR, P., ABBASIAN, M., ENTEZAMI, A. A., “A Convenient Method for Preparation of Amphiphilic Monomethoxypoly (Ethylene Glycol) Y Polystyrene Diblock Copolymer by NMRP Technique,” *J. Polym. Res.*, vol. 14, no. 1, pp. 45–52, 2007.
- [39] BAUMERT, M., MULHAUPT, R., “Carboxy-terminated homo- and copolymers of styrene using dicarboxylic acid-functional azo initiator and 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidyloxy (TEMPO).,” *Sect. Title Chem. Synth. High Polym.*, vol. 18, no. 9, pp. 787–794, 1997.
- [40] KARAVIA, V., DEIMEDE, V., KALLITSIS, J. K., “Pure and Applied Chemistry Synthesis of End - Functionalized Polystyrenes Using ATRP and Their Grafting onto Polyethylene Copolymers Synthesis of End-Functionalized Polystyrenes,” *J. Macromol. Sci. Part A*, vol. 41, no. 2, pp. 115–131, 2007.
- [41] ZHANG, X., MATYJASZEWSKI, K., “Synthesis of functional polystyrenes by atom transfer radical polymerization using protected and unprotected carboxylic acid initiators,” *Macromolecules*, vol. 32, no. 22, pp. 7349–7353, 1999.
- [42] DAVID, G., ROBIN, J., BOUTEVIN, B., “Synthesis of Carboxy-Telechelic Oligostyrene by Dead-End Polymerization : Evaluation of Primary Radical Termination,” *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 39, pp. 2740–2750, 2001.
- [43] CAI, J. *ET AL.*, “Synthesis of two-end-functionalized copolymer of styrene and methyl

- methacrylate via living radical polymerization,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 102, no. 4, pp. 3118–3122, 2006.
- [44] NABIFAR, A., “Nitroxide-Mediated Radical Polymerization of Styrene,” 2007.
- [45] STUART, B., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. 2004.
- [46] YU, X. *ET AL.*, “A giant surfactant of polystyrene-(carboxylic acid-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane) amphiphile with highly stretched polystyrene tails in micellar assemblies,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 47, pp. 16741–16744, 2010.
- [47] BRANDOLINI, A. J., HILLS, D. D., *NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives*. 2000.
- [48] RATVIJITVECH, T., BARROW, M., COOPER, A. I., ADAMS, D. J., “Polymer Chemistry hypercrosslinked polystyrene,” *Polym. Chem.*, vol. 6, no. 41, pp. 7280–7285, 2015.

8. APÊNDICE

Tabela A.1 – Dados da reação de polimerização mediada por nitróxidos de estireno com o iniciador Luperox TBEC e o controlador TEMPO a uma temperatura de 135° C com $[I]=0,036$ M e $R=1,3$.

Tempo reacional (min)	Conversão do monômero (%)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI
10	1	----	----	----
20	17	1.740	3.299	1,90
30	38	4.824	6.430	1,33
45	53	6.342	7.655	1,21
60	63	8.018	9.725	1,21
98	72	9.218	10.424	1,13
120	74	9.756	10.876	1,11
150	75	9.753	11.020	1,13
180	78	9.998	11.106	1,11
213	80	10.744	11.996	1,12
240	81	10.709	11.842	1,11
270	81	----	----	----
310	82	10.330	11.681	1,13
360	84	10.415	11.714	1,12

Tabela A.2 – Dados da reação de polimerização mediada por nitróxidos de estireno com o iniciador ACVA e o controlador TEMPO a uma temperatura de 135° C com $[I]=0,036$ M e $R=1,0$.

Tempo reacional (min)	Conversão do monômero (%)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI
15	7	----	----	----
45	16	4.964	6.844	1,38
70	28	8.432	9.623	1,14
120	39	----	----	----
150	56	16.870	18.301	1,08
170	48	----	----	----
200	58	17.989	19.718	1,10
232	64	21.201	22.612	1,07
260	65	19.020	23.277	1,22
290	69	22.647	25.010	1,10
320	70	18.491	24.601	1,33
380	80	24.387	28.507	1,17
420	79	27.119	31.227	1,15
480	84	24.320	29.037	1,19
520	86	24.936	32.570	1,31

Tabela A.3 – Dados da reação de polimerização radicalar convencional de estireno com o iniciador ACVA a uma temperatura de 135° C com [I]=0,036 M em ampolas.

Tempo reacional (min)	Conversão do monômero (%)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI
2	18	----	----	----
4	22	8.944	21.990	2,46
6	26	7.933	23.438	2,95
10	30	11.417	37.837	3,31
20	40	17.578	56.421	3,21
30	50	17.837	59.258	3,32
40	54	20.187	72.721	3,60
50	58	24.265	84.597	3,49
60	61	27.397	94.165	3,44
90	69	50.179	145.674	2,90
120	77	51.740	129.997	2,51
150	81	62.710	146.553	2,34
180	87	38.976	134.434	3,45
210	87	49.178	140.109	2,85

Tabela A.4 – Dados da reação de polimerização radicalar convencional de estireno com o iniciador ACVA a uma temperatura de 135° C com [I]=0,036 M em vial.

Tempo reacional (min)	Conversão do monômero (%)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI
6	28	12.976	32.269	2,49
10	30	13.767	39.727	2,89
20	36	11.522	38.613	3,35
30	42	18.432	68.701	3,73
45	54	22.613	86.564	3,83

Tabela A.5 – Dados da reação de polimerização radicalar convencional de estireno com o iniciador TBEC a uma temperatura de 135° C com $[I]=0,036$ M em ampolas.

Tempo reacional (min)	Conversão do monômero (%)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI
2	5	----	----	----
4	20	----	----	----
6	45	9.288	13.030	1,40
10	69	19.872	31.891	1,60
15	84	28.794	59.860	2,08
20	88	31.899	66.043	2,07
30	97	----	----	----
45	99	----	----	----
60	100	29.858	77.360	2,59
75	103	----	----	----
90	100	----	----	----

Tabela A.6- Dados da reação de polimerização mediada por nitróxidos de estireno com o iniciador ACVA e o controlador TEMPO a uma temperatura de 135° C com $[I]=0,036$ M e $R=1,3$.

Tempo reacional (min)	Conversão do monômero (%)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI
15	2	---	---	---
45	4	---	---	---
60	4	---	---	---
90	7	---	---	---
120	14	3.759	4.077	1,08
150	20	6.262	6.780	1,08
200	39	11.388	12.421	1,09
260	52	17.209	19.514	1,13
320	64	20.373	23.390	1,15
380	70	20.038	24.458	1,22

Tabela A.7 - Dados da reação de polimerização mediada por nitróxidos de estireno com o iniciador ACVA e o controlador Carboxi-TEMPO a uma temperatura de 135° C com $[I]=0,036$ M e $R=1,3$.

Tempo reacional (min)	Conversão do monômero (%)	Mn médios calculados (g/mol)	Mw médios calculados (g/mol)	PDI
45	3	---	---	---
120	28	5.108	5.701	1,12
200	48	8.957	9.933	1,11
260	61	10.495	12.269	1,17
320	67	11.812	14.046	1,19
400	80	13.400	15.623	1,17

Tabela A.8 - Dados da reação de polimerização mediada por nitróxidos de estireno analisados em triplicata com o iniciador ACVA e o controlador Carboxi-TEMPO a uma temperatura de 135° C com $[I]=0,036$ M e $R=1,3$.

Mn (g/mol)			Mw (g/mol)			PDI		
5.266	5.108	5.056	5.768	5.701	5.633	1,14	1,10	1,09
8.817	8.957	8.942	10.059	9.819	9.920	1,18	1,18	1,15
10.473	10.495	10.341	12.362	12.194	12.250	1,22	1,17	1,18
11.369	11.812	12.028	13.904	14.079	14.156	1,17	1,24	1,13
13.468	13.400	11.956	15.795	14.829	15.998	1,10	1,13	1,13