



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**FELIPE ROVANI BONI**

**APLICAÇÃO DE DUAS TÉCNICAS DE POLIMERIZAÇÃO RADICALAR POR  
DESATIVAÇÃO REVERSÍVEL PARA A SÍNTESE DE PS-*b*-PMMA**

**CAMPINAS**

**2019**

FELIPE ROVANI BONI

APLICAÇÃO DE DUAS TÉCNICAS DE POLIMERIZAÇÃO RADICALAR POR  
DESATIVAÇÃO REVERSÍVEL PARA A SÍNTESE DE PS-*b*-PMMA

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

Orientadora: Liliane Maria Ferrareso Lona

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À  
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO  
DEFENDIDA POR FELIPE ROVANI  
BONI E ORIENTADA PELA PROF. DR.  
LILIANE MARIA FERRARESO LONA.

Campinas  
2019

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

B641a Boni, Felipe Rovani, 1990-  
Aplicação de duas técnicas de polimerização radicalar por desativação reversível para a síntese de PS-b-PMMA / Felipe Rovani Boni. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

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

1. Poliestireno. 2. Polimetil metacrilato. 3. Copolímeros em bloco. 4. Esterificação (Química). 5. Polimerização. 6. Polimerização radicalar. 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:** Application of two reversible deactivation radical polymerization techniques for the synthesis of PS-b-PMMA

**Palavras-chave em inglês:**

Polystyrene

Poly(methyl methacrylate)

NMP

Block copolymers

Esterification

Polymerization

Radical polymerization

**Área de concentração:** Engenharia Química

**Titulação:** Mestre em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Liliane Maria Ferrareso Lona [Orientador]

Marcelo Alexandre de Farias

Gustavo Doubek

**Data de defesa:** 29-03-2019

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

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

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0003-4304-7725>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/1226884252271325>

Folha de Aprovação da Dissertação de Mestrado defendida por Felipe Rovani Boni e aprovada em 29 de março de 2019 pela banca examinadora constituída pelos seguintes doutores:

Profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona

FEQ / UNICAMP

Prof. Dr. Gustavo Doubek

FEQ / UNICAMP

Dr. Marcelo Alexandre de Farias

Laboratório Nacional de Nanotecnologia

(LNNano)

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

Aos meus pais Boni e Débora, ao meu irmão  
Rafael e a minha noiva Laís.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Luz por estar sempre iluminando meus caminhos e me atendendo em sua infinita generosidade.

Aos meus pais, Boni e Débora e ao meu irmão, Rafael, por me apoiar e me aconselhar em todas as minhas decisões.

A minha noiva Laís pelo companheirismo durante minha caminhada pela vida acadêmica e pelo enorme amor recíproco.

A professora Liliane pela oportunidade de realizar este trabalho e pelo apoio durante todas as etapas de realização desta obra. Muito obrigado!

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos concedida durante a realização deste mestrado.

Aos colegas de moradia Marcelo, Luís, Luiz, Victor e Diego.

Aos meus colegas do Laboratório de Simulação e Síntese de Processos Químicos (LASSPQ) Joice, Filipe, Ana, Guilherme, Emerson e Telma.

Ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) e ao Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) pelas análises lá realizadas.

Aos professores e funcionários da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP pelo suporte e disponibilidade.

A UNICAMP pela infraestrutura, organização e competência dos funcionários.

A todos que, de alguma maneira, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

*"O sucesso é ir de fracasso em fracasso sem  
perder o entusiasmo"*

Winston Churchil

## RESUMO

A síntese de poliestireno-*b*-poli(metacrilato de metila) (PS-*b*-PMMA) é reportada por meio de uma reação de acoplamento livre de compostos metálicos capaz de gerar copolímeros em bloco com pureza e eficiência satisfatórias. PS funcionalizado com grupamento carboxílico foi sintetizado a partir da técnica de polimerização mediada por nitróxido (NMP), enquanto que PMMA funcionalizado com grupamento hidroxílico foi preparado via polimerização radicalar por transferência atômica (ATRP). A fim de unir covalentemente os dois homopolímeros foi empregada a esterificação de Steglich usando N,N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC) como agente de acoplamento e 4-dimetilaminopiridina (DMAP) como catalisador. As amostras foram caracterizadas pela combinação de diferentes técnicas e os resultados mostraram uma dependência entre a massa molar com os correspondentes coeficientes de difusão das amostras. O copolímero em bloco apresentou um menor coeficiente de difusão quando comparado com o PS, com o PMMA e com a mistura entre os dois homopolímeros, o que foi relacionado com o aumento da massa molar em virtude da reação de acoplamento. Ainda, quando as espécies homopoliméricas foram misturadas foi observada a existência de uma difusividade parcial entre elas, afetando tanto as propriedades térmicas como o coeficiente de difusão do material. Desse modo, o trabalho aqui apresentado fornece uma estratégia eficiente para a síntese do PS-*b*-PMMA e complementa o campo de estudo de difusão entre polímeros.

**Palavras-chave:** Poliestireno-*b*-poli(metacrilato de metila), ATRP, NMP, copolímeros em bloco, esterificação de Steglich.



## ABSTRACT

The synthesis of polystyrene-block-poly(methyl methacrylate) (PS-*b*-PMMA) is reported via a metal free coupling reaction which generates block copolymers with satisfactory purity and efficiency. Functionalized PS with carboxylic end group was synthesized via nitroxide mediated polymerization (NMP), while functionalized PMMA with OH end group was prepared via atom transfer radical polymerization (ATRP). Steglich esterification was used to link carboxylic terminated PS and hydroxyl end functionalized PMMA chains employing N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) as coupling agent and 4-dimethylaminopyridine (DMAP) as catalyst. The samples were well characterized by the combination of different techniques and the results showed a dependence of the molecular mass with the corresponding diffusion coefficients. The copolymer showed lower diffusion coefficient when compared to the coefficients of PS, PMMA and to the mixture PS/PMMA, which is related to increased molecular mass due to coupling reaction. Moreover, when the polymers PS and PMMA were mixed a partial diffusion of the polymers was observed, affecting both the thermal behavior and the diffusion coefficient of the material. The study here presented provides an efficient strategy for the synthesis of PS-*b*-PMMA and new insights into the diffusion of polymers.

**Keywords:** Polystyrene-*block*-poly(methyl methacrylate), ATRP, NMP, .block copolymers, Steglich esterification

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b>	- Exemplos das diferentes estruturas poliméricas obtidas a partir de composições monoméricas distintas.....	21
<b>Figura 2</b>	- Separação microfásica em copolímero em bloco fundido.....	22
<b>Figura 3</b>	- Representação esquemática da fabricação de nanofios de alta densidade em uma matriz polimérica.....	25
<b>Figura 4</b>	- Imagem por microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras de PS- <i>b</i> -PMMA.....	26
<b>Figura 5</b>	- Diagrama de fases determinado experimentalmente para o copolímero em bloco PS- <i>b</i> -PI.....	27
<b>Figura 6</b>	- Dependência de $\ln([M]_0/[M])$ com o tempo para diferentes situações reacionais.....	33
<b>Figura 7</b>	- Esquema da NMP, na qual o controlador atua como radical persistente.....	36
<b>Figura 8</b>	- Estrutura de três espécies nitrogenadas usadas na NMP.....	37
<b>Figura 9</b>	- Equação de equilíbrio da ATRP.....	39
<b>Figura 10</b>	- Mecanismo da ATRP ARGET.....	42
<b>Figura 11</b>	- Estratégias gerais para a síntese de polímeros telequéricos por meio das técnicas de ATRP e NMP.....	44
<b>Figura 12</b>	- Mecanismo de acoplamento de ácidos carboxílicos com alcoóis utilizando a DCC e a DMAP.....	51
<b>Figura 13</b>	- Reação de esterificação de Steglich empregada na síntese do PS- <i>b</i> -PMMA.....	59
<b>Figura 14</b>	- Cromatograma de permeação em gel dos polímeros sintetizados.	63
<b>Figura 15</b>	- Espectro no infravermelho das amostras.....	65
<b>Figura 16</b>	- Análise de microscopia de força atômica via radiação do infravermelho.....	66
<b>Figura 17</b>	- Espectro de ressonância do PS.....	68
<b>Figura 18</b>	- Espectro de ressonância do PMMA.....	68

<b>Figura 19</b>	- Espectro de ressonância da mistura PS/PMMA.....	69
<b>Figura 20</b>	- Espectro de ressonância do PS- <i>b</i> -PMMA.....	69
<b>Figura 21</b>	- Curvas de DSC dos polímeros.....	71
<b>Figura 22</b>	- Espectro de NMR ordenada pela difusão das amostras.....	72

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	- Trabalhos reportados na literatura envolvendo a síntese de copolímeros em bloco a partir de reações de acoplamento.....	50
<b>Tabela 2</b>	- Lista de reagentes usados na NMP do estireno.....	53
<b>Tabela 3</b>	- Lista de reagentes utilizados na ATRP do metacrilato de metila.....	54
<b>Tabela 4</b>	- Lista de reagentes usados na reação de acoplamento.....	54
<b>Tabela 5</b>	- Massas molares e dispersidades dos polímeros fabricados.....	62

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$^1\text{H NMR}$	- Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
B ACVA	- 4,4'-azobis(4-ácido cianoaléxico)
AFM-IR	- Microscopia de força atômica por infravermelho
ATR-FTIR	- Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier por refletância total atenuada
ATRP	- Polimerização radicalar por transferência atômica
ATRP ARGET	- Polimerização radicalar por transferência atômica via regeneração do ativador por transferência de elétron
CRP	- Polimerização radicalar controlada
$\bar{D}$	- Dispersidade
DCC	- N,N'-díciclohexilcarbodiimida
DMAP	- 4-dimetilaminopiridina
DOSY	- Espectroscopia de NMR ordenada pela difusão
DSC	- Calorimetria exploratória diferencial
$f$	- Eficiência do iniciador
FRP	- Polimerização radicalar livre
GPC	- Cromatografia de permeação em gel
$[I]$	- Concentração do iniciador na reação de polimerização
$k_a$	- Constante de ativação
$k_d$	- Constante de desativação
$k_p$	- Constante de propagação
$k_t$	- Constante de terminação
$[M]$	- Concentração do monômero na reação de polimerização
MMA	- Metacrilato de metila
$M_n$	- Massa molar numérica média

$M_w$	-	Massa molar média ponderada
MW	-	Massa molar de uma molécula pequena (monômero ou iniciador)
NMP	-	Polimerização mediada por nitróxido
PS	-	Poliestireno
PMDETA	-	N,N,N',N'',N''-pentametil dietilenotriamina
PMMA	-	Poli(metacrilato de metila)
PRE	-	Efeito do radical persistente
PS- <i>b</i> -PMMA	-	Poliestireno- <i>b</i> -poli(metacrilato de metila)
$[R \bullet]$	-	Concentração das cadeias macrorradicalares em crescimento
RDRP	-	Polimerização radicalar por desativação reversível
$R_p$	-	Taxa de propagação da reação de polimerização
TBE	-	Tribromoetanol
TEMPO	-	2,2,6,6-tetrametil-1-oxipiperidinil

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>20</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>21</b>
<b>3.1 Copolímeros em bloco e suas aplicações</b> .....	<b>21</b>
<b>3.2 Desenvolvimento das técnicas de polimerização em cadeia via radical livre</b> .....	<b>29</b>
<i>3.2.1 Polimerização radicalar livre</i> .....	<i>30</i>
<i>3.2.2 Polimerização Radicalar por Desativação Reversível</i> .....	<i>31</i>
<b>3.3 Técnicas usadas na polimerização radicalar por desativação reversível dos blocos individuais</b> .....	<b>34</b>
<i>3.3.1 Polimerização mediada por nitróxido</i> .....	<i>34</i>
<i>3.3.2 Polimerização radicalar por transferência atômica</i> .....	<i>38</i>
<b>3.4 Cadeias poliméricas funcionalizadas</b> .....	<b>43</b>
<b>3.5 Síntese de copolímeros em bloco via reações de acoplamento</b> .....	<b>44</b>
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>53</b>
<b>4.1 Reagentes empregados</b> .....	<b>53</b>
<i>4.1.1 Purificação dos monômeros</i> .....	<i>53</i>
<i>4.1.2 NMP do estireno</i> .....	<i>53</i>
<i>4.1.3 ATRP do metacrilato de metila</i> .....	<i>54</i>
<i>4.1.4 Reação de copolimerização</i> .....	<i>54</i>
<i>4.1.5 Demais reagentes</i> .....	<i>55</i>
<b>4.2 Equipamentos empregados</b> .....	<b>55</b>
<b>4.3 Metodologia Experimental</b> .....	<b>55</b>
<i>4.3.1 Purificação dos monômeros</i> .....	<i>55</i>
<i>4.3.2 NMP do estireno</i> .....	<i>56</i>
<i>4.3.3 ATRP do metacrilato de metila</i> .....	<i>57</i>
<i>4.3.4 Reação de copolimerização</i> .....	<i>58</i>
<b>4.4 Técnicas de caracterização</b> .....	<b>59</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>62</b>
<b>5.1 Cromatografia de permeação em gel</b> .....	<b>62</b>
<b>5.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier</b> .....	<b>64</b>
<b>5.3 Microscopia de força atômica por meio de radiação no infravermelho</b> ....	<b>65</b>

<b>5.4 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio .....</b>	<b>68</b>
<b>5.5 Calorimetria exploratória diferencial .....</b>	<b>71</b>
<b>5.6 Espectroscopia de NMR ordenada pela difusão .....</b>	<b>72</b>
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>76</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>78</b>
<b>8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>79</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Devido à imiscibilidade intramolecular inerente aos copolímeros em bloco, estes materiais ganharam muito destaque, principalmente durante a última década, em virtude de sofrerem um processo de auto-organização (*self-assembly*) em escala nanométrica, tornando-se ideais em aplicações de nanotecnologia (LUPI et al., 2014; SEIAD et al., 2017). Em 2007, por exemplo, a empresa de tecnologia IBM anunciou o primeiro avanço na aplicação de estruturas copoliméricas em bloco auto-organizáveis voltadas para a fabricação de *chips*, permitindo a criação de nanofios com até 20 nm de diâmetro, representando uma miniaturização cerca de cinco vezes menor daquela alcançada por técnicas anteriores (IBM, 2007).

O copolímero empregado pela empresa americana, a fim de obter a estrutura padronizada desejada, foi o poliestireno-*b*-poli(metacrilato de metila) (PS-*b*-PMMA), que é um material promissor para ser aplicado em técnicas de nanolitografia em virtude das energias superficiais associadas aos blocos constituintes. Estas características permitem, em um segundo momento, o processamento relativamente rápido e barato do material final (SEIAD et al., 2017).

De uma maneira geral, as principais rotas químicas usadas para fabricar cadeias copoliméricas em bloco são a polimerização aniônica e a polimerização radicalar por desativação reversível (RDRP), e estas duas técnicas são conduzidas via adição sequencial de diferentes unidades monoméricas à cadeia em formação (LEE et al., 2015). Esta cinética de macroiniciação, como também é conhecida, funciona de modo que o primeiro bloco homopolimérico formado apresenta uma terminação ativa que age como macroiniciador para a formação do segundo bloco da cadeia, dando origem ao copolímero. Durante a troca monomérica, contudo, há a possibilidade de formação de subprodutos a partir dos ânions ou radicais do primeiro bloco de tal maneira que reações de terminação inadvertidas podem ocorrer (LEE et al., 2015), além do fato de que a completa formação do copolímero final pode ser de difícil caracterização (OPSTEEN; HEST, 2005).

Uma alternativa para contornar este problema é por meio de uma abordagem modular, onde os diferentes blocos que compõem o copolímero são produzidos separadamente e apresentam funcionalizações terminais reativas entre si

(OPSTEEN; HEST, 2005). Novamente, as polimerizações aniônica e radicalar por desativação reversível podem ser empregadas a fim de suprir essa demanda, uma vez que ambas são capazes de fabricar cadeias poliméricas funcionalizadas. No entanto, a RDRP é uma alternativa mais versátil e econômica em relação à polimerização aniônica, além do fato de ser menos sensível a umidade e impurezas (GALHARDO; LONA, 2009).

A literatura descreve, de forma majoritária, três rotas para a produção de polímeros controlados via RDRP: a Polimerização Mediada por Nitróxido (NMP), a Polimerização Radicalar por Transferência Atômica (ATRP) e a Polimerização Radicalar via Transferência Reversível de Cadeia por Adição-Fragmentação (RAFT). Neste projeto de pesquisa, cadeias de poliestireno (PS) funcionalizadas com grupamentos carboxílicos e cadeias de poli(metacrilato de metila) (PMMA) funcionalizadas com grupamentos hidroxílicos foram fabricadas por meio da NMP e da ATRP, respectivamente, conforme procedimentos já realizados em nosso grupo de pesquisa. A partir daí, o copolímero em bloco foi obtido por meio da reação de esterificação de Steglich entre os grupamentos funcionais, o que, segundo extensa revisão de literatura, é algo inédito no meio científico até o momento para a síntese do PS-*b*-PMMA.

Como as funcionalidades terminais de ambas as cadeias foram introduzidas por meio das espécies iniciadoras, diz-se que elas são  $\alpha$ -funcionalizadas, ou semi-telequéticas (TASDELEN; KAHVECI; YAGCI, 2011).

A fim de confirmar a produção efetiva do copolímero, os materiais sintetizados foram analisados pela técnica de ressonância magnética nuclear de hidrogênio ( $^1\text{H}$  NMR) e por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier usando a técnica de refletância total atenuada (ATR-FTIR). Ainda, foi empregada a técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC) para determinar as massas molares (numérica média e média ponderal) e as dispersidades ( $\text{Đ}$ ) dos materiais envolvidos, e esses resultados foram discutidos em conjunto com imagens de microscopia de força atômica por meio de radiação no infravermelho (AFM-IR) e espectroscopia de NMR ordenada pela difusão (DOSY). Por fim, os polímeros foram analisados por calorimetria de varredura diferencial (DSC) com o intuito de identificar suas propriedades térmicas. De posse de todos os resultados, foi possível confirmar

a ocorrência da reação de acoplamento com a consequente produção do PS-*b*-PMMA, demonstrando a viabilidade da rota proposta.

## 2 OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho é sintetizar o poliestireno-*b*-poli(metacrilato de metila) a partir das cadeias homopoliméricas previamente funcionalizadas com grupamentos carboxílicos e hidroxílicos. Para que seja possível obter o material final com as características desejadas (e.g., baixa dispersidade e massa molar predeterminada a partir das espécies de partida), destacam-se os seguintes objetivos específicos:

1. Determinação das condições adequadas que permitam a produção controlada do poliestireno funcionalizado com terminação carboxílica via polimerização mediada por nitróxido (NMP);
2. Determinação das condições adequadas que permitam a produção controlada do poli(metacrilato de metila) funcionalizado com terminação hidroxílica via polimerização radicalar por transferência atômica (ATRP);
3. Determinação das condições adequadas que promovam o acoplamento efetivo entre as cadeias homopoliméricas por meio de reação de esterificação de Steglich.
4. Caracterização dos materiais sintetizados por técnicas capazes de sugerir a formação de um copolímero em bloco.

Por condições adequadas destacam-se: estequiometria apropriada entre os reagentes envolvidos na produção dos homopolímeros e a posterior combinação em quantidades satisfatórias entre estes homopolímeros para a produção do copolímero; massas molares dos blocos que favoreçam a reação de acoplamento; temperaturas de todos os sistemas reacionais; tempos das reações; condições nas quais as reações serão conduzidas e etc.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Copolímeros em bloco e suas aplicações

Os materiais copoliméricos são polímeros que apresentam mais de um tipo de unidade monomérica em suas composições, de modo que tais unidades monoméricas são chamadas comonômeros. A depender do modo como os comonômeros estão dispostos na cadeia, é possível classificar os copolímeros das seguintes maneiras: estatísticos (não há uma sequência definida das diferentes unidades de repetição), em gradiente (os comonômeros se repetem na cadeia com determinada periodicidade), enxertados (sobre a cadeia de um homopolímero, a outra cadeia homopolimérica liga-se covalentemente) e, por fim, em bloco (formação de grandes sequências de um comonômero alternando com outras grandes sequências do outro comonômero) (CANEVAROLO JR., 2006). A Figura 1 ilustra bem cada tipo de cadeia polimérica mencionada.

**Figura 1. Exemplos das diferentes estruturas poliméricas obtidas a partir de composições monoméricas distintas.**

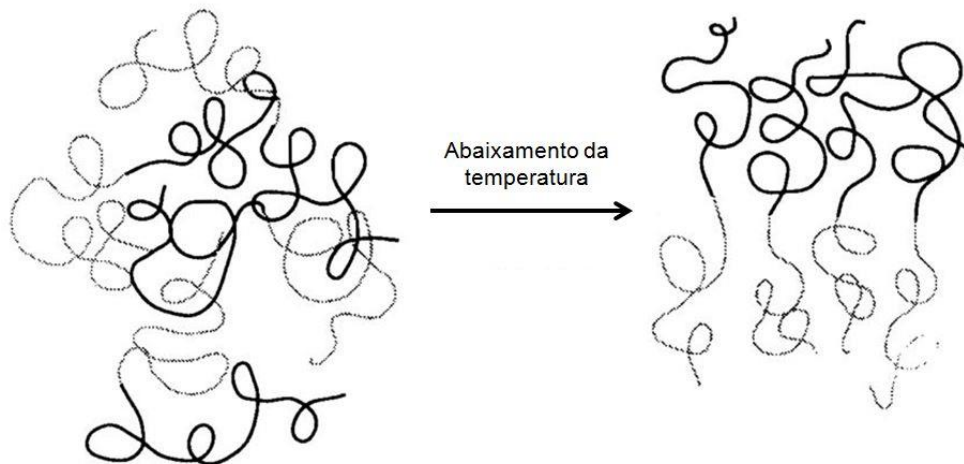


Fonte: Adaptado de Matyjaszewski e Spanswick, 2005.

No que se refere aos copolímeros em bloco, geralmente, quando submetidos acima da temperatura de fusão, as cadeias se misturam de forma homogênea, como ocorre com qualquer polímero fundido. A medida que a temperatura é reduzida, no entanto, existe uma tendência crescente para que os diferentes blocos se separem, isto é, o processo entálpico de segregação é favorecido. Ainda, este processo é, necessariamente, acompanhado de uma diminuição da entropia do sistema, uma vez que a mobilidade das cadeias diminui. Esta tendência de segregamento conforme há a diminuição da temperatura é

conhecida como separação microfásica, e a separação dos componentes ocorre em domínios de escala nanométrica (HAMLEY, 1998), conforme é ilustrado pela Figura 2.

**Figura 2. Separação microfásica em copolímero em bloco fundido.**



Fonte: Adaptado de Hamley, 1998.

Esta incompatibilidade termodinâmica existente entre os blocos poliméricos dá origem a uma ampla variedade de estruturas auto-organizáveis (*self-assembled*) bem definidas tanto no estado sólido como em solventes específicos, e a partir desta característica é possível aplicar estes materiais em diversas áreas tecnológicas (THEODOSOPOULOS; PITSIKALIS, 2015).

O emprego mais importante e popular dos copolímeros em bloco é o uso destes materiais como elastômeros termoplásticos (TPEs). Em temperatura ambiente estes compostos exibem as propriedades químicas de elastômeros com ligações cruzadas mas, sob altas temperaturas, se comportam como termoplásticos. Devido à ampla aplicabilidade e ao processamento relativamente simples, empresas como Kraton, BASF, du Pont etc., por exemplo, desenvolveram TPEs a base de poliésteres, de poliamidas e, principalmente, a base de blocos estirênicos (HADJICHRISTIDIS; PISPAS; FLOUDAS, 2003).

Além dos TPEs, os copolímeros em bloco encontram, de uma maneira geral, aplicações em diversos setores do mercado. Devido à separação microfásica existente entre os blocos do copolímero, estes materiais podem se rearranjar de tal modo que se organizam em estruturas com tamanhos previsíveis. A natureza da morfologia destas estruturas (células esféricas, cilíndricas, giroidais ou lamelares) depende de muitos fatores como a arquitetura dos blocos poliméricos, o grau de polimerização de cada bloco, as interações existentes entre os blocos e entre os blocos e o ambiente e, por fim, o modo como as amostras são processadas (SCHACHER; RUPAR; MANNERS, 2012). Assim, o contínuo interesse pelo processo de auto-organização promovido pelos copolímeros em bloco - bem como a resposta destes materiais a estímulos externos - abriu precedente para que vários grupos de pesquisa ao redor do mundo conduzissem estudos sobre estes materiais (THEODOSOPOULOS; PITSIKALIS, 2015).

Robbins et al. (2016) exploraram estas estruturas morfológicas adquiridas pelos materiais copoliméricos com o objetivo de criar suportes (*templates*) que são, posteriormente, usados na síntese de produtos inorgânicos. Basicamente, os pesquisadores fabricaram nitreto de nióbio (NbN) - um composto supercondutor - a partir de copolímeros de poliisopreno-*b*-poliestireno-*b*-polietilenoglicol. Após passar por um processo de recobrimento (*casting*), a solução que continha o copolímero e óxido de nióbio (V) (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) - um precursor sol-gel - teve o solvente evaporado e as cadeias copoliméricas removidas por calcinação a 450°C. Uma vez que o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> adquiriu a estrutura giroidal termodinamicamente estável do copolímero, este óxido passou por sucessivos tratamentos térmicos a base de amônia para que, por fim, fosse convertido a NbN.

Em outro estudo, Saleem et al. (2017) fizeram uso da capacidade de auto-organização dos copolímeros em bloco para a síntese de membranas anfifílicas assimétricas com boa regularidade de poros orientados hexagonalmente. A partir da hidrólise do poliestireno-*b*-poli(metacrilato de solketila) (PS-*b*-PSMA) foram produzidas membranas de poliestireno-*b*-poli(metacrilato de glicerina) (PS-*b*-PGMA) por meio da técnica de separação de fases induzida por não-solvente, a qual permite a formação das células unitárias características destes materiais copoliméricos. A fim de testar a membrana sintetizada, os autores a submeteram sob um constante fluxo de água ao longo do tempo, e os resultados indicaram o inchamento dos poros

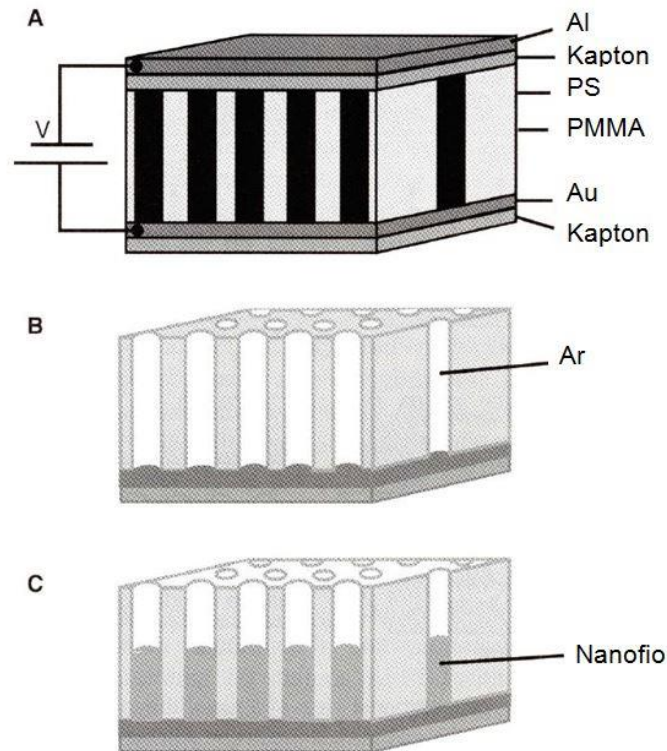
presentes no bloco hidrofílico, impedindo o fluxo depois de algumas horas. O teste mostrou, portanto, o bom desempenho da membrana como barreira física em sistemas aquosos.

Dependendo da estrutura final adquirida pelas cadeias do copolímero, ainda é possível aplicar estes compostos como carreadores de substâncias para a liberação controlada de drogas. Washington et al. (2017) reportaram a síntese de micelas esféricas bem definidas a partir de copolímeros em bloco com formato estrelar de seis braços a base de  $\epsilon$ -caprolactona. Segundo os autores, os resultados indicaram, sobretudo, boa capacidade de assimilação das micelas pela droga testada (doxorubicina), excelentes biocompatibilidade e biodegradabilidade sob condições fisiológicas e temperatura crítica inferior de solução ( $39,8^{\circ}\text{C}$ ) maior que a temperatura média do corpo humano ( $37^{\circ}\text{C}$ ), resultando em micelas mais estáveis na corrente sanguínea quando abaixo de  $40^{\circ}\text{C}$ . A aplicação de uma fonte externa de calor permite, posteriormente, a liberação da carga micelar em local desejado.

Em relação aos copolímeros em bloco de estireno e metacrilato de metila (PS-*b*-PMMA) (objeto de estudo deste trabalho), uma das aplicações mais comuns deste material se dá no campo da nanolitografia para a fabricação de nanofios de alta densidade usados em materiais semicondutores. Conforme pode ser visto na Figura 3, a matriz de poliestireno pode conter domínios cilíndricos de poli(metacrilato de metila) orientados normalmente à superfície condutora, que é a morfologia termodinamicamente estável alcançada por este material após ser submetido a determinado tratamento termoeletrico acima da temperatura de transição vítrea (A). Depois de resfriado, é possível degradar o PMMA a fim de obter um filme praticamente transparente de poliestireno com boa homogeneidade entre os nanocilindros (B) e, finalmente, os nanofios do material condutor são eletrodepositados no interior dos poros da matriz de PS (C) (HADJICHRISTIDIS; PISPAS; FLOUDAS, 2003).



**Figura 3. Representação esquemática da fabricação de nanofios de alta densidade em uma matriz polimérica.**

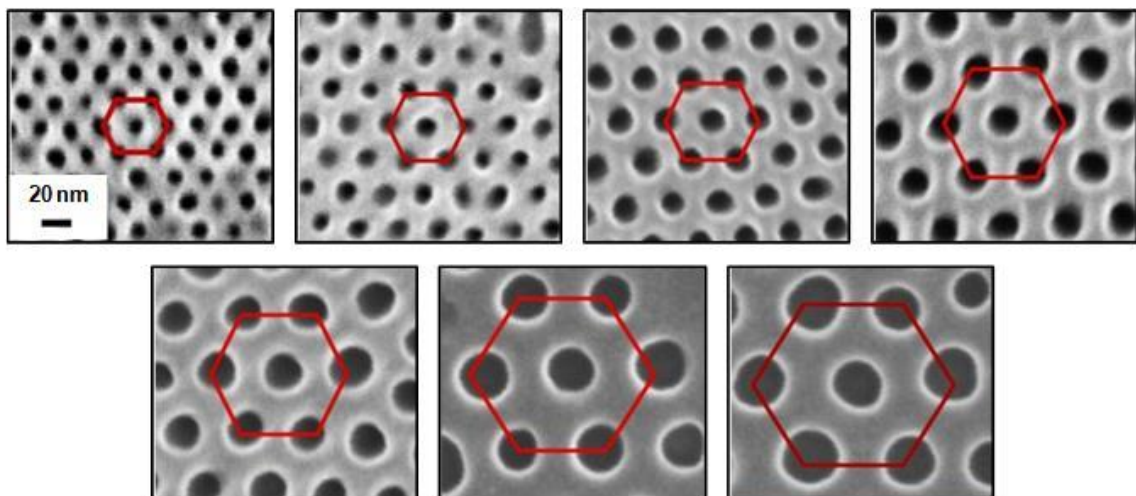


Fonte: Adaptado de Hadjichristidis; Pispas; Floudas, 2003.

Tendo em vista esta promissora aplicação do PS-*b*-PMMA na nanolitografia, vários trabalhos já foram reportados com o objetivo de mapear as melhores condições que favorecem a formação destes domínios cilíndricos. Seiad et al. (2017) estudaram a influência de quatro fatores que interferem na estruturação do copolímero: o tempo de recozimento, a temperatura de recozimento, a espessura do filme formado e, por fim, a periodicidade na qual os blocos homopoliméricos estão dispostos. Os resultados dos pesquisadores indicaram que, quando há um aumento do tempo e da temperatura de recozimento, a mobilidade das cadeias também aumenta, o que torna a separação microfásica mais eficiente. Os procedimentos adotados pelos pesquisadores mostraram que a espessura do filme não exerce basicamente nenhuma influência na arquitetura final do material; o efeito da periodicidade dos blocos poliméricos (mantendo-se a fração mássica PS/PMMA igual a aproximadamente 70/30), por fim, indicaram que os copolímeros de menor massa molar apresentaram um maior número de domínios cilíndricos com maior esfericidade.

Lupi et al. (2014) investigaram a auto-organização do PS-*b*-PMMA para diferentes valores de massa molar (entre 29,4 e 205 kg/mol) por meio da técnica de processamento térmico rápido. Usando blocos copolímeros com baixa dispersidade ( $\bar{D} < 1,5$ ), os pesquisadores foram capazes de provar a formação de domínios cilíndricos com até 12 nm de diâmetro (técnicas anteriores de fotolitografia, além de se mostrarem mais caras, mal chegavam ao dobro deste valor) para uma matriz copolímera composta inicialmente por 70-75% de poliestireno. À medida que a massa molar dos copolímeros aumentou, verificou-se o progressivo aumento da temperatura de recozimento e do próprio diâmetro dos domínios cilíndricos, conforme é possível observar pela Figura 4.

**Figura 4. Imagem por microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras de PS-*b*-PMMA.** Partindo da imagem superior esquerda: 39, 54, 67, 82, 102, 132 e 205 kg/mol.

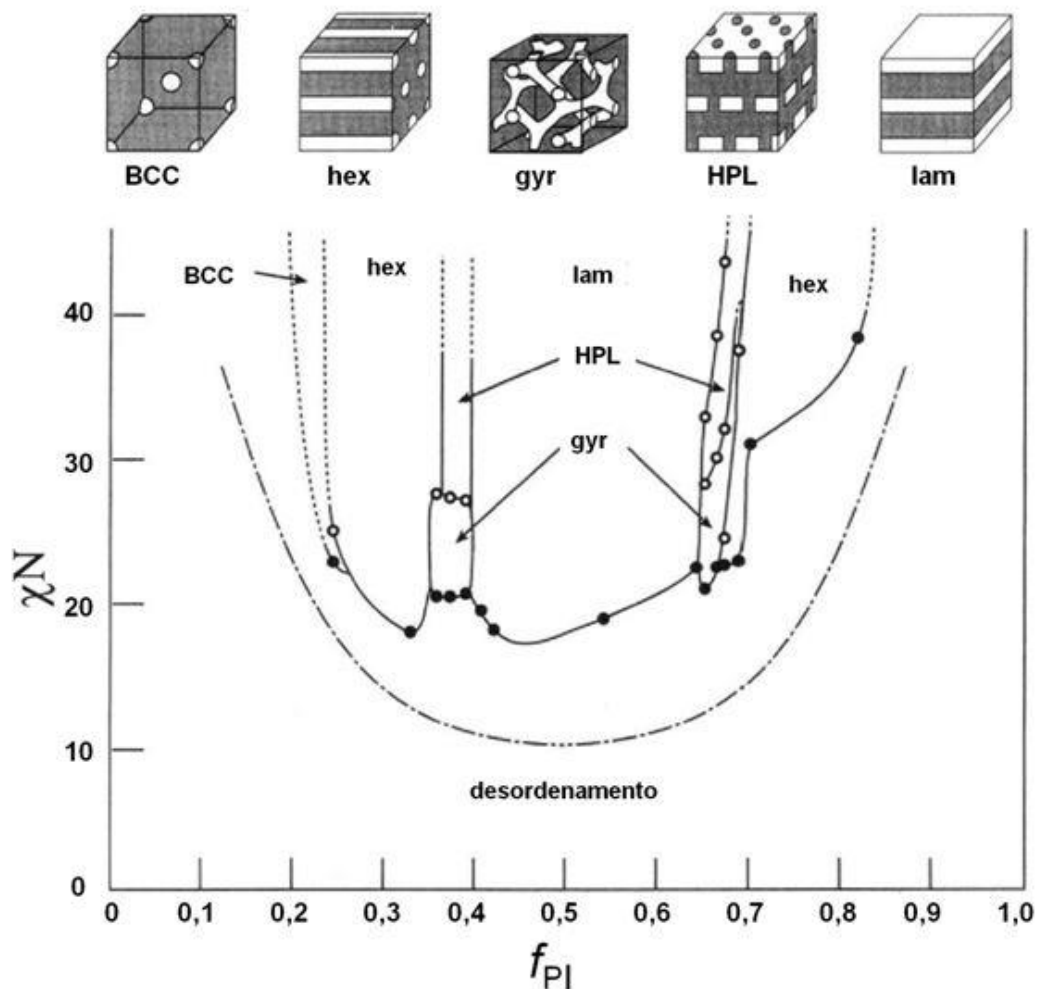


Fonte: Adaptado de Lupi et al., 2014.

No entanto, existem algumas limitações inerentes ao processo de auto-organização dos materiais copolímeros. A menor dimensão alcançável pelos domínios geométricos, por exemplo, é limitada pelo produto  $\chi N$ , onde  $\chi$  é o parâmetro de Flory entre os segmentos e  $N$  é o número de monômeros na cadeia. Para  $\chi N < 10,49$ , o copolímero é basicamente uma mistura de fases quando a fração mássica ( $f$ ) dos blocos é igual. A maior dimensão alcançável, por sua vez, é ditada pela cinética de ordenamento, a qual é excessivamente baixa para cadeias copolímeras de

elevada massa molar (XU et al., 2001). De acordo com Hamley (1998), o comportamento das fases em um copolímero em bloco pode ser sumarizado em um diagrama de fases parametrizado por  $f$  e  $\chi N$ , conforme é exemplificado pela Figura 5. Nela, é representado um diagrama de fases construído a partir de dados experimentais de uma série de amostras de poliestireno-*b*-poliisopreno (PS-*b*-PI), no qual é possível observar as diferentes condições que favorecem a formação de cada domínio geométrico, onde os termos BCC, hex, gyr, HPL e lam correspondem à geometria cúbica de corpo centrado, cilíndrica com empacotamento hexagonal, giroidal, de camadas perfuradas hexagonalmente e lamelar, respectivamente.

**Figura 5. Diagrama de fases determinado experimentalmente para o copolímero em bloco PS-*b*-PI.**



Fonte: Adaptado de Khandpur et al., 1995.

Uma vez que o parâmetro de Flory independe do tamanho das cadeias, o produto  $\chi N$  aumenta com o aumento da massa molar e, conseqüentemente, há uma maior força motriz induzindo a separação microfásica. Após ocorrida a separação, o processo difusivo que comanda a estruturação dos domínios geométricos normais à superfície acontece lentamente, e esta lentidão também aumenta com o aumento da massa molar (XU et al., 2001).

Diante do que foi dito, percebe-se a importância do controle da massa molar - e da distribuição da massa molar - das cadeias poliméricas na aplicação final do material fabricado. O valor de  $N$  deve compreender toda a população de cadeias e, caso a dispersidade seja muito alta, a representação do sistema torna-se complexa.

Até meados da década de 90, a produção de materiais (co)poliméricos com estreita distribuição de massa molar ocorria basicamente por meio das técnicas de polimerização iônica. Apesar de ser capaz de sintetizar cadeias com estruturas bem definidas e valores de dispersidades bastante baixos (1,1-1,2), as reações de polimerização aniônica devem ser conduzidas sob um elevado grau de pureza e na ausência de inibidores, tornando esta técnica onerosa e não muito prática do ponto de vista industrial. Desta maneira, o surgimento da polimerização radicalar controlada (mais recentemente denominada de polimerização radicalar por desativação reversível) apareceu como uma alternativa promissora para a produção de cadeias com arquiteturas precisas, uma vez que é mais robusta a impurezas, em relação à polimerização aniônica, e permite a obtenção de dispersidades próximas a 1 (GALHARDO; LONA, 2009).

### 3.2 Desenvolvimento das técnicas de polimerização em cadeia via radical livre

A descoberta da polimerização iônica "viva" por Michael Szwarc foi imprescindível para o desenvolvimento das modernas técnicas de polimerização. De acordo com Braunecker e Matyjaszewski (2007), os trabalhos de Szwarc promoveram tanto avanços na morfologia nano estrutural das cadeias poliméricas como na geração de polímeros com arquiteturas moleculares bastante precisas.

Em 1956, Szwarc publicou seu primeiro artigo sobre o tema, intitulado *"Living" Polymers*. Nele foi constatada a interessante situação na qual as cadeias poliméricas se propagavam na ausência de reações de terminação, sendo caracterizadas, portanto, como cadeias "vivas". Segundo o cientista, tais cadeias não cresciam indefinidamente, uma vez que este crescimento era limitado pela disponibilidade dos monômeros presentes no meio reacional (SZWARC, 1956).

No início dos seus experimentos, Szwarc concluiu que a reação de transferência de elétrons existente entre o ânion radicalar de naftaleno e as moléculas de estireno - em solução de tetraidrofurano - não produziam o ânion radicalar de estireno como esperado, mas sim um material polimérico avermelhado e "desarrumado". Com a ajuda de seus colaboradores, Szwarc provou que, apesar de a reação de transferência de elétrons ocorrer de fato, o ânion radicalar de estireno sofria rápida dimerização, de modo a formar um carbânion dimérico. Este material rapidamente adicionava mais estireno à cadeia para formar o que Szwarc chamou de polímero "vivo" em ambas as extremidades (SMID, 2002).

Durante mais de uma década desde a sua descoberta, a polimerização iônica (principalmente no que se refere aos monômeros vinílicos) foi o primeiro e único processo "vivo" existente. De fato, enquanto a polimerização aniônica estava sendo descoberta e se desenvolvendo, a polimerização radicalar convencional já estava próspera, e é importante ressaltar que Michael Szwarc também esteve envolvido em estudos sobre os processos radicalares ao longo dos anos 50 (BRAUNECKER; MATYJASZEWSKI, 2007).

### 3.2.1 Polimerização radicalar livre

A Polimerização Radicalar Livre (FRP), pelo fato de não necessitar de rigorosas condições operacionais, apresenta muitas vantagens em relação a outros processos, além de poder ser usada na (co)polimerização de uma vasta gama de monômeros vinílicos. Ela é a principal rota usada para a produção em larga escala dos materiais homopoliméricos, e o baixo custo das matérias primas é bastante compensador. Para se ter uma ideia, aproximadamente 50% de todos os polímeros sintéticos comercializados são produzidos via FRP, fornecendo uma grande variedade de materiais para diferentes tipos de mercados (MATYJASZEWSKI; SPANSWICK, 2005).

A cinética geral da reação de polimerização convencional pode ser descrita de acordo com a equação 1, onde a taxa de polimerização ( $R_p$ ) é função da constante de propagação ( $k_p$ ), da concentração de monômero ( $[M]$ ), da eficiência ( $f$ ), da constante de decomposição ( $k_d$ ) e da concentração do iniciador  $[I]$  e, por fim, da constante de terminação ( $k_t$ ).

$$R_p = k_p[M] \left( \frac{2fk_d[I]}{k_t} \right)^{1/2} \quad (1)$$

Como em qualquer processo de reação em cadeia, a polimerização radicalar convencional é composta por basicamente quatro reações elementares: iniciação, propagação, transferência e terminação. Considerando um sistema reacional operando em estado estacionário em relação as espécies radicalares, no qual a taxa de iniciação é igual à taxa de terminação que, por suas vezes, são muito menores do que a taxa de propagação, o tempo médio de vida de uma cadeia que cresce sob cinética radicalar convencional é igual a aproximadamente 1 segundo, o que se traduz em 1000 atos de propagação neste intervalo de tempo. Desse modo, é de se esperar que a etapa de propagação seja tão curta que impossibilite qualquer manipulação sintética, como funcionalização terminal ou adição de um segundo monômero para a formação de um copolímero em bloco, por exemplo (BRAUNECKER; MATYJASZEWSKI, 2007).

Estas altas taxas de propagação, aliadas as frequentes reações de terminação radicalar bimoleculares por combinação/desproporcionamento, explicam a falta de controle sobre algumas variáveis da cinética das cadeias radicalares.

A maior limitação da FRP se refere, justamente, ao fato de apresentar baixo controle sobre fatores considerados fundamentais, e.g., massa molar, dispersidade, composição, arquitetura da cadeia e funcionalidade de sítio específico (MATYJASZEWSKI; SPANSWICK, 2005).

Geralmente, a elevada distribuição de massa molar, por exemplo, pode não ser considerada uma característica crucial, o que justifica a produção majoritária dos materiais poliméricos via cinética radicalar livre, conforme citado anteriormente. No entanto, para alguns materiais mais sofisticados o controle da dispersidade e da massa molar são desejáveis e, algumas vezes, considerados imprescindíveis (STUDER; SCHULTE, 2005).

Desse modo, o aprimoramento da ciência dos polímeros, da própria polimerização radicalar e da polimerização iônica - principalmente na década de 1990 - juntamente com a crescente demanda por materiais poliméricos com propriedades específicas propiciaram avanços na Polimerização Radicalar por Desativação Reversível (RDRP), amplamente conhecida também como Polimerização Radicalar Controlada (CRP). Com isso, as limitações inicialmente impostas pela FRP começaram a ser superadas e o campo de estudo dos materiais poliméricos assumiu novas perspectivas (MATYJASZEWSKI; SPANSWICK, 2005).

### *3.2.2 Polimerização Radicalar por Desativação Reversível*

Para diminuir a taxa de propagação durante a reação de polimerização (característica inerente ao processo controlado), deve haver um equilíbrio dinâmico (i.e., desativação reversível) entre a baixa concentração das cadeias radicalares em crescimento e a quantidade predominante de cadeias dormentes, as quais são incapazes de sofrer propagação e/ou terminação (MATYJASZEWSKI; SPANSWICK, 2005).

Em um processo "vivo" ideal, todas as cadeias são iniciadas no mesmo instante, crescem sob a mesma taxa de propagação e sobrevivem durante a reação de polimerização (não há terminação) (MOAD; RIZZARDO; THANG, 2005). Devido ao fato de que as reações de terminação são minimizadas na RDRP, é possível assumir que a concentração das cadeias em crescimento durante a etapa de propagação seja praticamente constante. Isto nos permite escrever a taxa de propagação da seguinte maneira:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][R \bullet] = K[M] \quad (2)$$

onde  $[R \bullet]$  é a concentração dos macrorradicais em crescimento e  $K$  é o produto de  $k_p$  e  $[R \bullet]$ , que deve ser, conforme mencionado, um valor praticamente constante durante o processo controlado (MATYJASZEWSKI POLYMER GROUP, 2001) .

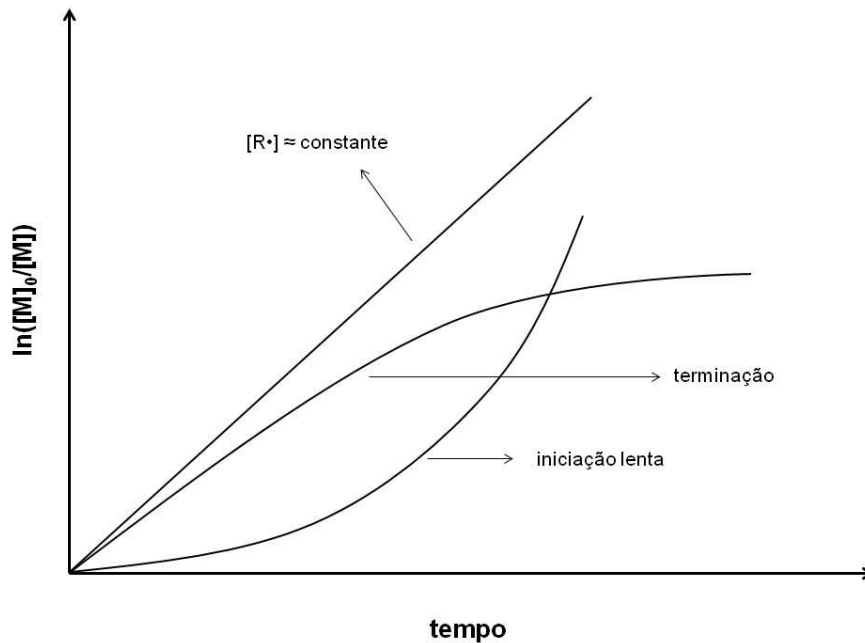
Integrando-se a equação (2) entre  $t = 0$  e  $t = t$ , quando  $[M] = [M]_0$  e  $[M] = [M]$ , respectivamente, chega-se à equação (3):

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = Kt \quad (3)$$

Portanto, espera-se que, durante uma reação de polimerização radicalar por desativação reversível, o valor de  $\ln \frac{[M]_0}{[M]}$  apresente um comportamento linear em função do tempo, conforme é ilustrado pela Figura 6.



**Figura 6. Dependência de  $\ln([M]_0/[M])$  com o tempo para diferentes situações reacionais.**



Fonte: Adaptado de Matyjaszewski Polymer Group, (2001).

Apesar das semelhanças existentes entre a FRP e a RDRP (e.g., mesmos mecanismos radiculares, seletividades similares e polimerização dos mesmos monômeros), Braunecker e Matyjaszewski (2007) listaram algumas diferenças importantes entre estas técnicas:

1. O tempo de vida das cadeias em crescimento é estendido de aproximadamente 1 segundo na FRP para mais de 1 hora na RDRP, e este aumento ocorre por meio da participação das espécies dormentes mencionadas anteriormente;
2. A FRP apresenta lenta etapa de iniciação. Na RDRP, a maioria das cadeias são rapidamente iniciadas e crescem praticamente sob a mesma velocidade;
3. Quase todas as cadeias sofrem terminação na FRP, enquanto que na RDRP a proporção de cadeias terminadas é geralmente menor que 10%;
4. A polimerização na RDRP é mais lenta do que na FRP. No entanto, as taxas podem ser comparadas em alguns casos (e.g., quando a massa molar desejada na RDRP é relativamente baixa);
5. A concentração radicalar em estado estacionário é estabelecida, na FRP, para taxas similares de iniciação e terminação. Na RDRP, por sua vez, o estado

estacionário é atribuído ao balanço existente entre as taxas de ativação e desativação da espécie dormente;

6. As reações de terminação na FRP geralmente ocorrem entre cadeias longas e cadeias que estão sendo constantemente geradas. As cadeias que crescem sob a cinética da RDRP são pequenas durante os estágios iniciais e se tornam progressivamente longas, de modo que a ocorrência das reações de terminação diminui com o tempo.

O ponto central da RDRP, que confere todas essas vantagens e/ou diferenças em relação à FRP, é o estabelecimento do equilíbrio dinâmico entre os radicais propagantes e as cadeias dormentes. A depender da técnica de polimerização radicalar por desativação reversível empregada no sistema, estes radicais propagantes podem participar de sucessivas etapas de ativação/desativação reversível ou podem estar envolvidos em um processo de "transferência reversível" (BRAUNECKER; MATYJASZEWSKI, 2007). Um dos pré-requisitos para a espécie responsável pela formação destas cadeias dormentes (chamada também de controlador de reação) é a sua capacidade em sofrer reações de terminação reversíveis com as cadeias em propagação, mas sem que aja como agente iniciador (HAWKER et al., 2001).

Com base no que foi dito, a próxima sessão irá abordar com maiores detalhes as duas técnicas de polimerização radicalar por desativação reversível que foram usadas para sintetizar os blocos homopoliméricos empregados na construção do PS-*b*-PMMA.

### **3.3 Técnicas usadas na polimerização radicalar por desativação reversível dos blocos individuais**

#### *3.3.1 Polimerização mediada por nitróxido*

O desenvolvimento de radicais nitrogenados estáveis pode ser considerado o ponto de partida da NMP. O primeiro radical usado por esta técnica - conhecido como TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-oxipiperidinil) - foi descoberto em 1960 por

Lebedev e Kazarnovskii e usado pela primeira vez como controlador reacional somente em 1979, por Rizzardo e Solomon (KERMAGORET; GIGMES, 2016).

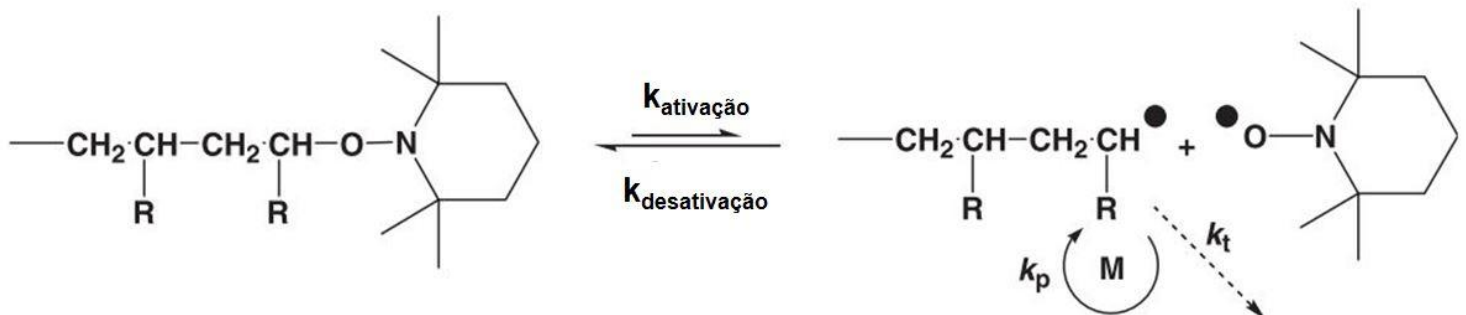
O primeiro caso de sucesso comercial que teve o emprego da NMP pertence à empresa química CIBA, responsável pela produção de copolímeros acrílicos - chamados de EFKA - usados como pigmentos dispersantes para revestimentos (NICOLAS et al., 2013).

A NMP se destaca por sua simplicidade, uma vez que a polimerização pode se iniciar termicamente na ausência de uma fonte radicalar externa ou de catalisador metálico. A homólise térmica do peróxido de benzoíla, por exemplo, pode gerar espécies radicalares que são capazes de promover a iniciação de monômeros vinílicos, como é o caso do estireno. A propagação continua com a formação das cadeias poliméricas juntamente com terminações reversíveis que envolvem reações com radicais nitrogenados de modo a permitir a existência de alcoxiâminas termicamente lábeis, mediando, portanto, a disponibilidade dos radicais reativos e o controle reacional. Desse modo, é importante que o radical nitrogenado seja capaz de sofrer reações reversíveis de terminação, mas que seja incapaz de iniciar a polimerização (SIGMA-ALDRICH, 2012).

Um aspecto fundamental da polimerização mediada por nitróxido - também presente em outras técnicas controladas - é a existência de um fenômeno cinético conhecido como Efeito do Radical Persistente (PRE). De acordo com o mecanismo ilustrado pela Figura 7, no início da polimerização uma pequena fração dos primeiros radicais formados pode se unir dois a dois, com a consequente produção de uma cadeia curta (oligômero) terminada e a eliminação de dois radicais do meio reacional. Este processo é bastante comum nos primeiros estágios da polimerização, já que os radicais difundentes ainda apresentam baixo congestionamento estérico e o meio se encontra pouco viscoso. Contudo, o radical controlador - ou persistente - ainda não se uniu a nenhuma espécie, por isso sua concentração tende a aumentar em relação aos radicais em propagação/iniciação. Este aumento de concentração, no entanto, é autolimitado, pois uma alta concentração do controlador torna mais suscetível a formação da espécie dormente e, por conseguinte, reduz a taxa de terminação decorrente da união de dois radicais. Esta ação combinada entre terminação/mediação das espécies radicalares leva a uma ligeira quantidade em

excesso da espécie controladora livre, o que dá origem ao efeito do radical persistente e, eventualmente, aumenta o controle do processo de polimerização (HAWKER et al., 2001).

**Figura 7. Esquema da NMP, na qual o controlador atua como radical persistente.**



Fonte: Adaptado de Braunecker e Matyjaszewski, 2007.

A temperatura também apresenta fundamental importância na polimerização via NMP, haja vista que os monômeros utilizados por esta técnica podem passar por um processo de auto-iniciação quando esta variável de processo tem seu valor aumentado. Segundo Nabifar et al. (2009), a formação de radicais termicamente iniciados é uma fonte de desvio em relação aos processos radicalares que ocorrem via desativação reversível, pois há uma maior perda de radicais por terminação. Contudo, a auto-iniciação também ajuda a manter constante a taxa reacional, uma vez que esta perda de radicais por terminação é compensada pelo maior número de espécies ativas formadas.

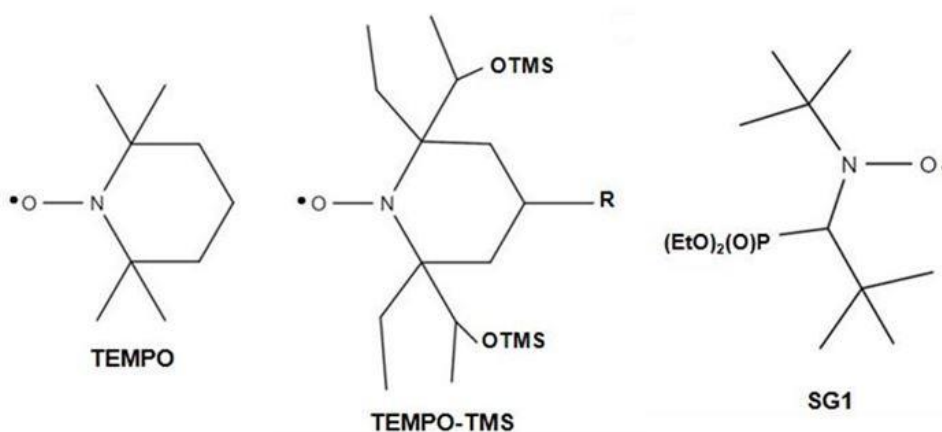
Apesar da potencial simplicidade inerente à NMP, uma das suas maiores limitações se refere ao fato de ser uma técnica muito restrita aos monômeros vinílicos, principalmente aos estirênicos. Diante disso, é de se imaginar que o desenvolvimento de alcoxiaminas que consigam se formar durante a RDRP de uma vasta gama de monômeros é bastante desejado (BENOIT et al., 1999).

Sabe-se que o TEMPO é capaz de mediar, de maneira eficiente, a polimerização do estireno e de seus derivados. A alcoxiamina resultante a partir deste controlador, por exemplo, apresenta constante de equilíbrio bastante baixa, i.e.,  $k_d/k_a$

=  $K_{eq} \approx 2,1 \times 10^{-11}$  a 120°C para o estireno (GOTO; FUKUDA, 2004). Este pequeno valor de  $K_{eq}$  justifica tanto o deslocamento do equilíbrio no sentido da formação desta espécie nitrogenada como as altas temperaturas sob as quais geralmente a NMP é conduzida.

A ligação C–O é a principal responsável pela atividade da alcóxiamina presente no sistema reacional: quanto mais forte for esta ligação maior será a concentração da espécie dormente, o que diminui  $K_{eq}$ . Nesse sentido, vários derivados nitrogenados, além do TEMPO, foram empregados a fim de diminuir a energia desta ligação, tornando possível não só a NMP do estireno, mas também de outros monômeros, como os acrílicos. A Figura 8 mostra algumas espécies nitrogenadas comumente usadas na NMP, dentre elas o TEMPO. Estas espécies apresentam grupos laterais responsáveis por conferir impedimento estérico às cadeias radiculares propagantes, tornando mais difícil a formação da ligação e, conseqüentemente, aumentando a proporção destes radicais no meio reacional (BRAUNECKER; MATYJASZEWSKI, 2007).

**Figura 8. Estrutura de três espécies nitrogenadas usadas na NMP.**



Fonte: Própria.

O composto derivado do TEMPO substituído nas posições 2,2,6,6 com *trans*-2,6-dietil-2,6-bis(1-trimetilsilanoxietil)-1-(1-feniletóxi)piperidina-N-oxil (TEMPO-TMS), por exemplo, se mostrou capaz de reduzir a energia da ligação C–O com tamanha eficiência a ponto de ser possível realizar a polimerização do acrilato de n-

butila mantendo-se a temperatura do meio igual a 70°C. Porém, não se deve empregar controladores muito volumosos de maneira indiscriminada uma vez que o impedimento estérico proporcionado por algumas destas espécies pode ser tão grande que praticamente inviabiliza a formação da alcoxiamina, reduzindo tanto o controle da polimerização como a taxa de associação das espécies propagantes (BRAUNECKER; MATYJASZEWSKI, 2007; STUDER et al., 2004).

O radical nitrogenado N-tertbutil-N-(1-(dietoxifosforil)-2,2-dimetilpropil)-N-oxil nítróxido (SG1), por sua vez, está próximo de ser considerado um controlador universal da NMP, pois ele permite o controle de uma variedade de monômeros com diferentes reatividades. Uma alcoxiamina produzida a partir do SG1, comercialmente conhecida como BlocBuilder® (ARKEMA), é largamente empregada em processos de polimerização via NMP (KERMAGORET; GIGMES, 2016).

A formação das alcoxiaminas nas polimerizações radicalares por desativação reversível, contudo, não se restringe apenas à etapa de propagação. Elas podem ser previamente preparadas com o intuito de serem usadas como iniciadores unimoleculares, onde a ligação C–O, que é termicamente instável, se rompe, gerando a espécie radicalar (iniciadora) e o agente controlador. Hawker et al. (1996) estudaram uma variedade de iniciadores unimoleculares derivados de compostos benzílicos e concluíram que a estabilidade do radical iniciador tem forte influência na polimerização, e que substituintes  $\alpha$ -metílicos são fundamentais para que o caráter "vivo" seja mantido. Ainda, os autores verificaram que as taxas de polimerização são praticamente as mesmas quando iniciadores uni ou bimoleculares são empregados, mas que os primeiros são capazes de promover um maior controle sobre a massa molecular e sobre a dispersidade, sugerindo que a estabilidade da alcoxiamina realmente tem papel fundamental no processo.

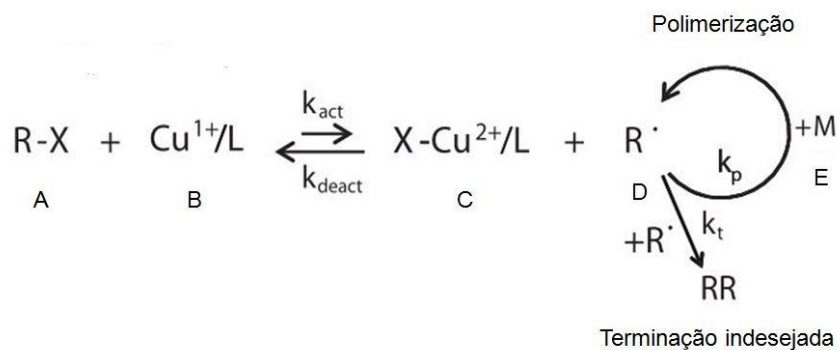
### *3.3.2 Polimerização radicalar por transferência atômica*

A ATRP foi reportada pela primeira vez em 1995 pelos grupos de Matyjaszewski (WANG; MATYJASZEWSKI, 1995) e Sawamoto (KATO et al., 1995).

O processo de polimerização via ATRP utiliza como agente controlador um complexo metálico, no qual o metal de transição (geralmente o cobre) deve existir sob dois estados de oxidação. O complexo metálico de menor estado de oxidação (espécie B da Figura 9) reage com o iniciador da ATRP (A), um haleto de alquila, de modo a gerar o radical correspondente (D) e o complexo de maior estado de oxidação (C). Este é o processo de ativação, que ocorre com constante reacional  $k_{act}$ . Os radicais formados durante a ativação podem, por suas vezes, participar de três reações: propagação com as espécies monoméricas (E), gerando as cadeias poliméricas com constante de propagação  $k_p$ ; desativação com o próprio complexo metálico gerado na ativação com constante  $k_{deact}$  ou, por último, terminação com outros radicais com constante  $k_t$  (SIGMA-ALDRICH, 2012), onde  $k_{deact} \gg k_p \gg k_t$ .

Tipicamente, não mais de 5% do total das cadeias propagantes sofre terminação durante os estágios iniciais, curtos e não-estacionários da polimerização, dando origem às espécies persistentes (MATYJASZEWSKI; XIA, 2001)

**Figura 9. Equação de equilíbrio da ATRP.**



Fonte: Adaptado de Jakubowski e Matyjaszewski, 2006.

Conforme foi dito, as RDRPs têm como característica fundamental o equilíbrio dinâmico existente entre as espécies dormentes e as espécies ativas. De acordo com a Figura 7, foi mostrado que a espécie dormente da NMP é uma alcoxiamina. No caso da ATRP, a Figura 9 mostra que o haleto orgânico (A) desempenha o papel de espécie dormente, o qual originará os radicais livres após sofrer cisão homolítica.

O radical propagante da ATRP, como em todas as RDRPs, não pode ser estável, caso contrário ele irá aumentar sua concentração no meio reacional, fazendo com que a polimerização perca seu caráter "vivo". Porém, deve apresentar relativa espontaneidade na sua formação de modo a tornar possível a reação. Dessa maneira, em virtude destas particularidades, nem todos os compostos orgânicos halogenados podem ser usados como iniciadores da ATRP, razão pela qual compostos fluorados e iodados são geralmente péssimos iniciadores. A ligação carbono-flúor, por exemplo, é tão forte que impossibilita a cisão da ligação e, no que diz respeito à ligação carbono-iodo, o caráter "vivo" da polimerização pode ser perdido por conta de sua labilidade (MATYJASZEWSKI; XIA, 2001).

Segundo Matyjaszewsky e Xia (2001), talvez o componente mais importante da ATRP seja o sistema catalítico, pois ele determina a posição do equilíbrio de transferência atômica entre as espécies dormentes e ativas. Os autores listam uma série de pré-requisitos que o metal catalisador deve apresentar com o objetivo de tornar a polimerização mais eficiente:

1. O íon metálico deve apresentar dois estados de oxidação facilmente alcançáveis, os quais estão separados por um elétron;
2. O metal deve apresentar afinidade razoável pelo halogênio;
3. A esfera de coordenação ao redor do metal deve ser expansível na oxidação para que possa acomodar seletivamente o halogênio;
4. O ligante deve complexar o metal de modo relativamente forte.

O metal de transição usado como carreador de halogênio na ATRP, no entanto, apresenta baixa solubilidade em meio orgânico, sendo necessária a existência de uma espécie capaz de solubilizá-lo. Ligantes de coordenação bi e tridentados a base de nitrogênio são geralmente os mais utilizados quando se trabalha com cobre, por exemplo, e eles são capazes de promover não só o aumento da solubilização do metal, mas também podem afetar a posição do equilíbrio de oxirredução de modo a facilitar a abstração do átomo de halogênio a partir do iniciador (WANG; MATYJASZEWSKI, 1995).

Uma das principais limitações da ATRP é justamente o emprego de metais de transição, os quais ficam normalmente convertidos - de maneira irreversível - ao estado de maior oxidação do complexo metálico devido ao efeito da espécie



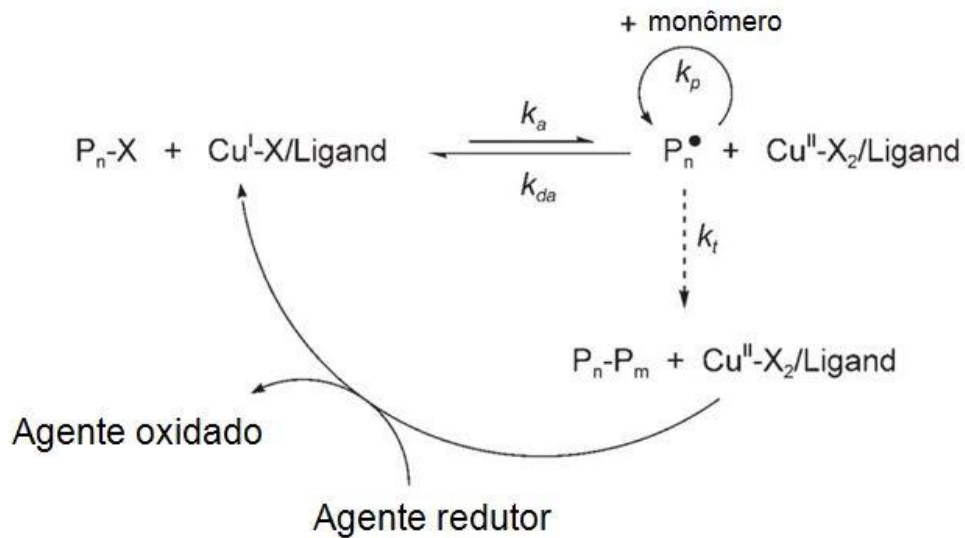
persistente. Uma consequência direta deste fato é a purificação tediosa pela qual o polímero resultante deve passar a fim de remover o catalisador (SIGMA-ALDRICH, 2012).

Inicialmente, seria de se esperar que a simples redução da quantidade de catalisador fosse suficiente. Contudo, caso esta concentração fosse alterada por um fator de  $10^3$ , por exemplo, a polimerização simplesmente não ocorreria devido às reações de terminação e ao processo de oxidação irreversível sofrido pelo complexo metálico (todo  $\text{Cu}^+$  seria convertido a  $\text{Cu}^{2+}$  com a terminação de menos de 1% das cadeias propagantes). Ainda, algumas impurezas, como oxigênio ou alguns inibidores radiculares, têm a capacidade de desativar as pequenas quantidades de catalisador metálico, de modo que processos de purificação são indispensáveis (JAKUBOWSKI; MATYJASZEWSKI, 2006).

Estas limitações podem ser contornadas por meio de agentes redutores que consigam promover a redução do  $\text{Cu}^{2+}$  que se acumula por causa das terminações irreversíveis, tornando possível a restauração do  $\text{Cu}^+$  necessário para a etapa de ativação das cadeias. Neste processo, as espécies ativadoras são constantemente regeneradas por transferência eletrônica, o que ainda permite que o processo seja iniciado pela espécie oxidada mais estável do cobre (JAKUBOWSKI; MATYJASZEWSKI, 2006).

Desse modo, com o objetivo de permitir uma significativa redução na concentração do catalisador metálico empregado durante a polimerização, a técnica de polimerização radicalar por transferência atômica via regeneração do ativador por transferência eletrônica (ATRP ARGET) surgiu em 2006 pelo grupo de pesquisa de Matyjaszewski como uma promissora opção para produzir compostos controlados de uma vasta gama de monômeros sem a necessidade de operações de purificação. A Figura 10 ilustra o esquema reacional desta técnica de polimerização.

**Figura 10. Mecanismo da ATRP ARGET.**



Fonte: Adaptado de Jakubowski e Matyjaszewski, 2006.

Na ATRP ARGET uma pequena quantidade de catalisador metálico é usada com excesso do agente redutor, o qual não é responsável somente pela redução do  $Cu^{2+}$  a  $Cu^+$ , mas também tem a capacidade de capturar oxigênio e inibidores radiculares do meio reacional. Em algumas aplicações, a ARGET permite que a concentração de cobre residual seja tão baixa a ponto de deixar a solução polimérica final livre da coloração típica deste metal (JAKUBOWSKI; MATYJASZEWSKI, 2006).

Para se ter uma ideia quantitativa da eficiência da ARGET, no que diz respeito à concentração do catalisador empregado, a ATRP convencional consome em torno de 10000 ppm do metal, enquanto que na ARGET este valor pode ser reduzido a 10 ppm. Quando foi reportada pela primeira vez, Jakubowski et al. (2006) promoveram a ATRP ARGET do estireno e obtiveram dispersidades tão baixas quanto 1,28 com apenas 5 ppm de cobre.

Alguns dos agentes redutores da ARGET já reportados na literatura são exemplificados pelo 2-etilhexanoato de estanho (II) ( $Sn(EH)_2$ ), por alguns açúcares, como a glucose, e até mesmo pelo ácido ascórbico (BRAUNECKER; MATYJASZEWSKI, 2007), (JAKUBOWSKI; MIN; MATYJASZEWSKI, 2006).

### 3.4 Cadeias poliméricas funcionalizadas

Os primeiros trabalhos em literatura sobre polimerização radicalar "viva" focavam, principalmente, na obtenção de cadeias poliméricas de tamanhos uniformes, com baixos valores para a dispersidade. Ao longo do tempo, os trabalhos científicos nesta área buscavam, além de polímeros com baixa dispersidade, cadeias poliméricas com algum tipo de funcionalidade. Isto foi alcançado, majoritariamente, por meio da síntese de iniciadores e agentes controladores específicos, que continham grupamentos funcionais como hidroxila, carboxila, aminas etc.

O uso de cadeias poliméricas com terminações funcionais apresenta potencial aplicabilidade em diversas áreas tecnológicas (e.g., modificação de superfície, adesão e compatibilização de blendas poliméricas). Tais terminações permitem a combinação das propriedades físicas dos materiais poliméricos com as propriedades químicas dos grupos funcionais terminais. Desse modo, cadeias que possuem grupamentos funcionais mutuamente reativos fazem com que o processo de mistura reacional seja uma estratégia efetiva na combinação de polímeros inicialmente imiscíveis entre si (KARAVIA; DEIMEDE; KALLITSIS, 2004).

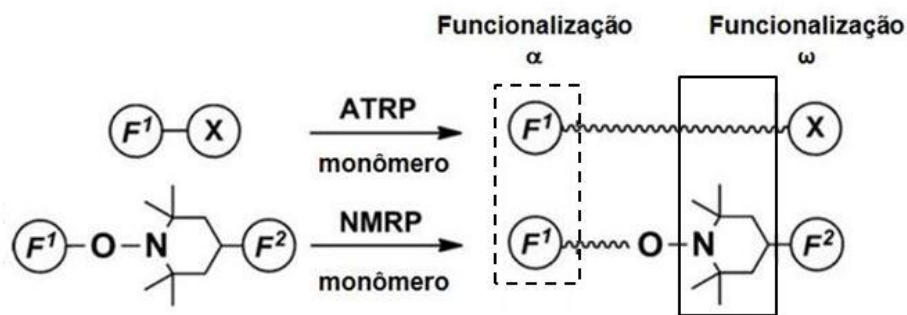
Tradicionalmente, cadeias poliméricas funcionalizadas eram sintetizadas via polimerização iônica "viva". No entanto, este processo exige rigorosos requerimentos sintéticos e, em alguns casos, pode apresentar sensibilidade em relação aos grupamentos funcionais incorporados. Portanto, a fim de compensar este fato, a produção com a consequente funcionalização de cadeias poliméricas por meio das RDRPs (e.g., ATRP e NMP) se mostrou bastante eficaz para lidar com tais problemáticas. A partir das RDRPs foi possível produzir, de maneira bem definida, cadeias poliméricas funcionalizadas em uma extremidade (chamadas semi-telequéticas) ou em ambas as extremidades (telequéticas); quando a cadeia sintetizada apresenta as duas extremidades funcionalizadas, mas diferentes entre si, tem-se uma cadeia dita hetero-telequética (TASDELEN; KAHVECI; YAGCI, 2011).

De acordo com a Figura 11, é possível observar como cada técnica de polimerização radicalar por desativação reversível permite a funcionalização  $\alpha$  e/ou  $\omega$  da cadeia sintetizada, evidenciando, assim, a importância do iniciador e da espécie dormente.

Na síntese de polímeros  $\alpha,\omega$ -funcionalizados via polimerização radicalar, os grupamentos terminais são tradicionalmente introduzidos por meio de iniciadores, por meio de agentes de terminação funcionalizados ou por meio da combinação das duas técnicas (LIU et al., 2002).

Neste trabalho de pesquisa, as cadeias copoliméricas foram unidas a partir da reação entre um grupamento carboxila presente nas cadeias de poliestireno e um grupamento hidroxila presente nas cadeias de poli(metil metacrilato), de modo que tais grupamentos foram incorporados por meio das espécies iniciadoras.

**Figura 11. Estratégias gerais para a síntese de polímeros telequéricos por meio das técnicas de ATRP e NMP.**



Fonte: Adaptado de Tasdelen; Kahveci; Yagci, 2011.

### 3.5 Síntese de copolímeros em bloco via reações de acoplamento

Por meio dos macroiniciadores com grupamentos terminalmente ativos - a partir dos quais diferentes unidades monoméricas são sucessivamente incorporadas à cadeia em crescimento - as polimerizações iônica e radicalar por desativação reversível são geralmente as técnicas mais aplicadas para a formação das estruturas copoliméricas. No entanto, as desvantagens existentes devido ao uso destes macroiniciadores se referem ao fato de que uma porção dos polímeros iônicos (ou radicalares) nos primeiros blocos pode sofrer terminações inadvertidas durante o processo de troca monomérica, permanecendo como subprodutos, os quais podem afetar a composição química e a massa molar da cadeia copolimérica (LEE et al., 2015). Ainda, a análise dos copolímeros formados se torna mais complicada,

justificada pela árdua caracterização dos blocos individuais (OPSTEEN; HEST, 2005).

Opsteen e Hest (2005) afirmam que a aplicação de uma abordagem modular para a produção de copolímeros em bloco pode contornar as dificuldades inerentes à cinética de macroiniciação. De acordo com os pesquisadores, cadeias poliméricas contendo grupamentos funcionais podem ser produzidas separadamente e ligadas, por meio de ligações covalentes, a partir das funcionalidades terminais. Esta abordagem permite total análise (e. g., distribuição da massa molecular) dos blocos iniciais antes da ligação. A maior desvantagem deste método, contudo, está relacionada ao fato de que os grupamentos funcionais podem participar de reações paralelas, limitando sua extensão. Ainda, o comprimento dos blocos está limitado as cadeias pequenas, uma vez que a probabilidade de reação nas terminações funcionais fica reduzida nas cadeias de maior comprimento (BERNAERTS; DU PREZ, 2006)

Diante de todas estas características, vários trabalhos que exploraram grupamentos funcionais para a fabricação de cadeias copoliméricas já foram reportados na literatura.

Em 2002, Goldbach et al. promoveram a formação do PS-*b*-PMMA por meio da reação de acoplamento entre grupamentos de antraceno presentes nas duas cadeias homopoliméricas. Para isso, uma solução de tetrahidrofurano contendo os dois polímeros funcionalizados (produzidos por polimerização aniônica) foi exposta à radiação ultravioleta de modo a permitir a formação do fotodímero [4+4] de antraceno ligando as cadeias, dando origem ao copolímero em bloco. Ao final, a mistura polimérica, constituída de homo e de copolímeros, foi submetida a sucessivos ciclos de extração de Soxhlet para obter o PS-*b*-PMMA puro.

Song e Cho (2012), em outro estudo, sintetizaram PS-*b*-PMMA a partir da reação de acoplamento *click* pela cicloadição azida-alcino 1,3-dipolar catalisada por cobre (CuACC). As cadeias de PS foram fabricadas, inicialmente, por polimerização aniônica e depois foram submetidas à outra etapa reacional para a inserção do grupamento terminal de acetileno. As cadeias de PMMA, por outro lado, foram fabricadas via ATRP a partir de iniciador específico contendo grupamento azida, de modo que as cadeias formadas foram do tipo azida-PMMA-Br. Apesar da reação de acoplamento ocorrer de fato, os pesquisadores notaram a formação de um terceiro

pico inesperado no cromatograma de permeação em gel com estreita distribuição de massa molar: o primeiro referente às cadeias de PS remanescentes no meio reacional, o segundo referente às cadeias de PS-*b*-PMMA e um terceiro pico possivelmente relativo às reações de combinação radicalar por transferência atômica (ATRA) entre as moléculas de bromo terminais nas cadeias do PMMA. A fim de confirmar esta suposição, os pesquisadores promoveram uma reação de debrominação das cadeias de PMMA e concluíram que reações paralelas entre as cadeias de PMMA estavam ocorrendo, gerando cadeias copoliméricas do tipo PS-*b*-PMMA-PMMA-*b*-PS. Por fim, o copolímero dibloco produzido foi purificado por meio de resina de Merrifield funcionalizada com grupamentos azida, os quais reagiram com o excesso de PS funcionalizado com grupamentos alcinos terminais e, em um segundo momento, o material passou por sucessivas etapas de precipitação em clorofórmio/n-hexano.

É interessante ressaltar que a reação de cicloadição azida-alcino 1,3-dipolar catalisada por cobre, introduzida pela primeira vez por Sharpless et al. (2002), se tornou a reação *click* mais empregada não só na química dos polímeros, mas também na química médica, na química dos materiais e, em particular, na química orgânica (MANSFELD et al., 2010).

Em 2013, Temel et al. partiram do ponto de acoplamento do PS-*b*-PMMA para sintetizar um complexo copolimérico do tipo ABCBD em formato H. Inicialmente, homopolímeros de PS e PMMA  $\alpha$ -funcionalizados com benzofenona (BP) (BP-PS e BP-PMMA) foram preparados independentemente via ATRP. Uma vez de posse das duas espécies homopoliméricas funcionalizadas, a etapa seguinte consistiu na associação radical-radical promovida pela foto-excitação da benzofenona na presença de uma espécie doadora de hidrogênios (trimetilamina - TEA), de modo que as cadeias homopoliméricas ficassem unidas pela estrutura do benzopinacol, o qual permite a posterior formação do complexo copolimérico em formato H. Copolímeros do tipo PS-*b*-PS, resultantes de reações paralelas entre polímeros do mesmo tipo, foram posteriormente removidos por precipitação em ciclohexano, gerando o copolímero de PS-*b*-PMMA com traços de cadeias de PMMA-*b*-PMMA que não foram removidas.

Sabe-se que materiais copoliméricos com arquiteturas complexas do tipo ABCBD, por exemplo, se tornaram importantes devido às propriedades físicas, mecânicas e visco elásticas bastante incomuns (TEMEL et al., 2013).

Lee et al. (2015) relataram a síntese do PS-*b*-PMMA a partir da reação *click* entre um alcino terminal, presente nas cadeias de PS, e uma azida terminal, presente nas cadeias de PMMA. Neste estudo, ao contrário daquele reportado por Song e Cho (2012), as cadeias poliméricas de PS foram fabricadas via ATRP e as cadeias de PMMA via polimerização aniônica. Além da fabricação do material, os pesquisadores focaram, de maneira detalhada, no fracionamento do copolímero dibloco uma vez que, somados às cadeias homopoliméricas que podem permanecer no material final, alguns subprodutos de reações paralelas podem se formar a partir dos grupamentos funcionais, conforme já mencionado anteriormente por Opsteen e Hest (2005). Desse modo, a partir da fragmentação do material polimérico por cromatografia líquida de alta performance (HPLC) em duas etapas (uma etapa para a remoção de cada cadeia homopolimérica), os pesquisadores conseguiram obter o PS-*b*-PMMA livre de homopolímeros, conforme os resultados de GPC apresentados. Ainda, foi possível concluir que o uso de reações *click* para a síntese de cadeias copoliméricas em bloco pode produzir muitos subprodutos indesejáveis, como cadeias de PS com o dobro da massa molar do homopolímero inicial (devido às reações de acoplamento de Glaser entre os alcinos terminais) e cadeias de PMMA também com o dobro do valor inicial (devido às reações de acoplamento entre os grupamentos de bromo). Após cada etapa de fracionamento, os cromatogramas das espécies homopolimérica mostraram, de fato, o aparecimento de curvas bimodais referentes tanto às cadeias iniciais de homopolímeros como às cadeias com massa molar provenientes destas reações de acoplamento paralelas.

Taskin et al. (2015) sintetizaram PS-*b*-PMMA a partir dos homopolímeros - ambos produzidos via ATRP - funcionalizados com benzofenona e benzidrol, funcionalidades estas que reagem entre si quando fotoinduzidas. A reação de acoplamento ocorre devido à abstração de um átomo de hidrogênio das moléculas de benzidrol a partir das moléculas de benzofenona, gerando radicais estáveis. Apesar da possibilidade de dois radicais do mesmo homopolímero reagirem entre si, os autores argumentaram que, uma vez que cada processo de abstração de hidrogênio gera apenas dois radicais com estruturas diferentes, a contribuição deste homo-

acoplamento é reduzida. De qualquer maneira, após a reação de acoplamento as cadeias copoliméricas sintetizadas foram precipitadas em ciclohexano e em metanol, respectivamente, com o objetivo de remover os respectivos homopolímeros.

Outras vias de produção de copolímeros em bloco a partir de espécies homopoliméricas foram reportadas não só para o PS-*b*-PMMA, mas para uma variedade de cadeias copoliméricas. A reação de acoplamento de Suzuki, por exemplo, foi explorada por Gu et al. (2011) e Shi et al. (2013) durante a síntese de poli(3-hexiltiofeno)-*b*-polietilenoglicol (P3HT-*b*-PEO), o qual foi usado como compatibilizador interfacial entre cadeias de P3HT e nanopartículas de ZnO para aplicação em placas solares fotovoltaicas. A formação deste copolímero foi realizada por meio da reação entre P3HT com grupamento bromo terminal (P3HT-Br) (sintetizado pela polimerização metátese de Grignard) e PEO contendo um grupamento de éster borônico terminal (PEO-BE). A reação de acoplamento foi realizada com excesso de PEO-BE, o qual foi posteriormente removido por reprecipitação em metanol.

Apesar da variedade de rotas existentes para a produção de compostos copoliméricos a partir de cadeias funcionalizadas, o acoplamento via esterificação - reagindo-se um grupamento carboxila terminal de um homopolímero com um grupamento hidroxila terminal de outro - é a rota química mais empregada para a síntese de copolímeros em bloco quando se aplica a abordagem modular de produção destes materiais (SOUZA, 2016). Talvez este fato seja explicado devido ao processo ser livre de catalisadores metálicos (empregados nas reações *click*) e de homopolímeros gerados por homoacoplamento (gerados nas reações fotoinduzidas), os quais poderiam afetar a performance final dos produtos.

Geralmente, as reações de esterificação envolvem o emprego de altas temperaturas e/ou longos tempos reacionais para que seja possível obter rendimentos satisfatórios. No entanto, como o emprego de temperaturas elevadas pode ser um fator limitante em virtude da baixa estabilidade térmica de alguns polímeros, catalisadores e agentes de acoplamento podem ser utilizados de modo a viabilizar as reações de acoplamento pela cinética de esterificação (SOUZA, 2016).

Até 1978, agentes de acoplamento como a N,N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC) eram usados, majoritariamente, apenas na síntese de fenóis e de tiofenóis



devido à tendência em gerar N-aciluréia durante o processo de formação de carboxilatos e tiolatos. Diante disso, Neises e Steglich (1978) verificaram a favorável ação catalítica da piridina em reações de esterificação, e concluíram que a adição de 3-10 % em mol de 4-dimetilaminopiridina (DMAP) acelera a esterificação de ácidos carboxílicos com alcoóis ou tióis ativada por DCC de tal maneira que a formação de subprodutos é suprimida e até mesmo ésteres com altos impedimentos estéricos são formados com bons rendimentos em temperatura ambiente.

A Tabela 1 apresenta alguns trabalhos que fizeram uso da associação entre agentes de acoplamento e catalisadores específicos para a síntese de cadeias copoliméricas em bloco a partir de homopolímeros funcionalizados com grupamentos mutuamente reativos entre si. É interessante ressaltar que, uma vez que algumas cadeias homopoliméricas ainda permanecem desacopladas, vários autores fizeram uso de diferentes técnicas de purificação do copolímero final.

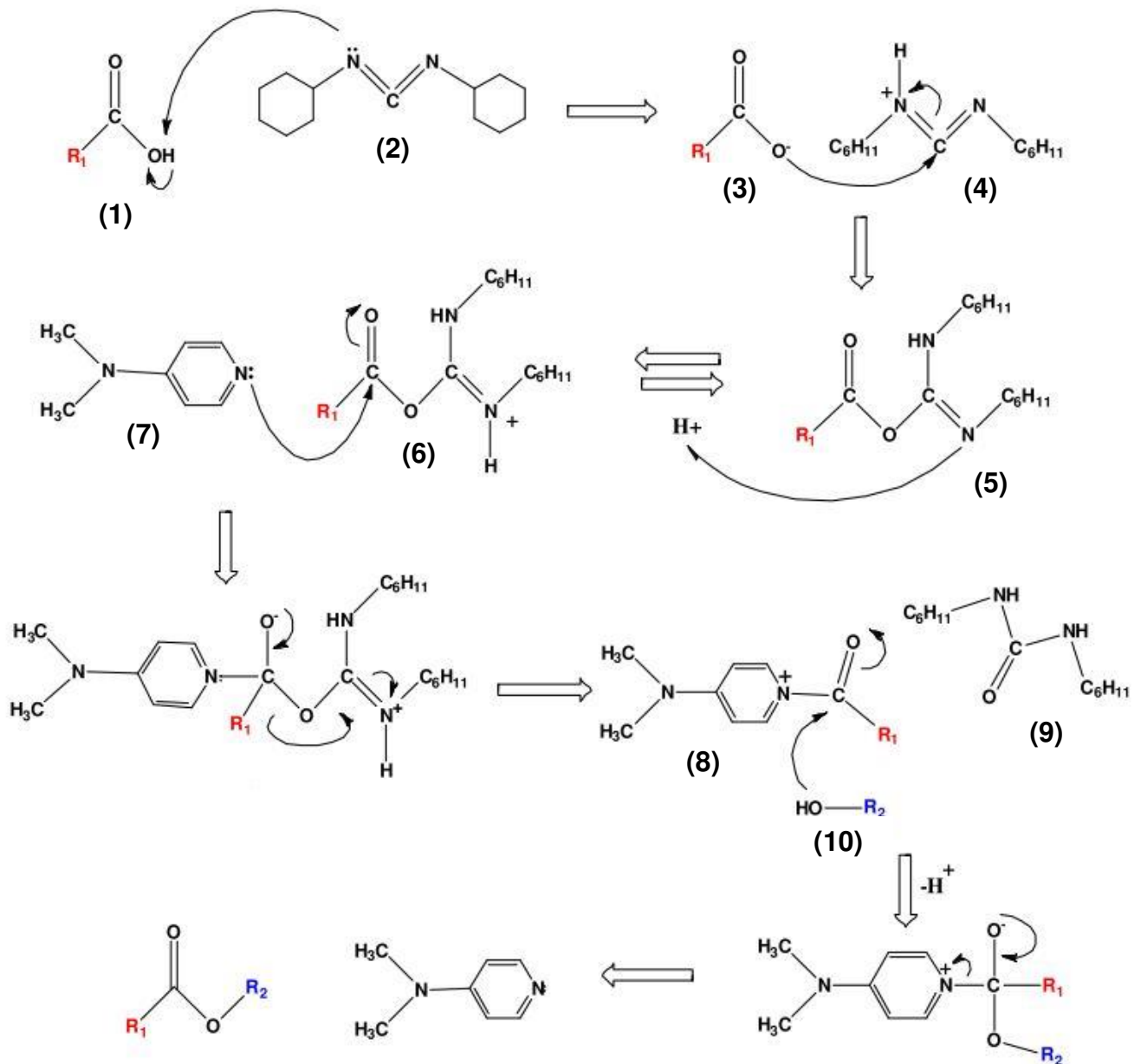
**Tabela 1. Trabalhos reportados na literatura envolvendo a síntese de copolímeros em bloco a partir de reações de acoplamento.**

Polímeros precursores		Polímero/Agente de acoplamento/catalisador	Método de purificação	Referência
P3HT-OH	mPEO-COOH	1/10/8/0,65	Extração por Soxhlet	EROTHU et al., 2013
SPCL	mPEG-COOH	1/1,1/1,5/0,5	Diálise em água destilada e liofilização	GAO et al., 2014
POSS-(PtBA-(PLLA-OH) <sub>4</sub> ) <sub>8</sub>	mPEG-COOH	1/53/104/104	Precipitação em hexano	FAN; WANG; HE, 2015
TPGS-OH	PLA-COOH	1/0,03/0,98/0,53	Diálise em água deionizada	ZENG et al., 2015
PEO PEO	PVP-COOH PS-COOH	1/0,0015/3,2/1,5	Lavagem com THF/hexano/água	PERUMAL et al., 2016
PEG	PNVCL-COOH	1/1,25/2/0,2	Precipitação em hexano	SOUZA, 2016
PEG- <i>b</i> -PLA	PEG-COOH	1/1/1,25/1 <sup>a</sup>	Precipitação em dietil éter e filtração	SONG et al., 2016 HOANG et al., 2017

Fonte: Própria.

O mecanismo completo da reação de esterificação de Steglich é mostrado na Figura 12. Conforme é possível observar, o início ocorre com a deprotonação do ácido carboxílico (1) por um dos nitrogênios presentes na molécula da DCC (2), dando origem a um complexo carboxilado intermediário (3). Em uma etapa seguinte, este intermediário irá atacar o carbono eletrofílico da DCC ligado a um nitrogênio com carga positiva (4), originando o composto O-acil-isouréia (5), o qual é, em seguida, protonado (6) provavelmente a partir de uma outra carboxila de um outro ácido. O DMAP (7) atua de modo a substituir o grupamento O-acil-isouréia como grupamento abandonador, com a geração de uma nova espécie acilante (8) e a diciclohexil-uréia (9), subproduto típico da conversão da DCC. Em uma última etapa, a espécie acilante formada (9) sofre um ataque nucleofílico do álcool, gerando a ligação estérica entre as duas cadeias poliméricas (SOUZA, 2016).

Figura 12. Mecanismo de acoplamento de ácidos carboxílicos com alcoóis utilizando a DCC e a DMAP.



Fonte: Neises e Steglich (1978 apud Souza, 2016).

De acordo com Coulembier e Dubois (2012), o desenvolvimento de rotas eficientes que possam ser aplicadas na modificação de materiais poliméricos com grupamentos funcionais é essencial na química dos polímeros, de modo que a associação harmoniosa e flexível entre DCC e DMAP já pôde ser usada com sucesso

no preparo não apenas de monômeros polimerizáveis, mas também de macromônômeros e, até mesmo, de estruturas funcionais mais complicadas.

O fato de serem comercialmente disponíveis, de apresentarem custos relativamente baixos e manipulação simples quando comparados com outras moléculas orgânicas (COULEMBIER; DUBOIS, 2012) abre precedente para que o emprego do par DCC/DMAP seja uma opção interessante para a síntese de materiais copoliméricos. Estas características, aliadas à dispensabilidade de metais catalisadores que geralmente são utilizados na última etapa de outras reações de acoplamento (EROTHU et al., 2013) e a obtenção de rendimentos reacionais satisfatórios, mesmo sob temperatura ambiente (NEISES; STEGLICH, 1978), conforme já mencionado anteriormente, tornaram a escolha desta rota reacional como sendo preferida dentre outras técnicas de produção modular de cadeias copoliméricas.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, são descritos os reagentes necessários e as metodologias empregadas na produção dos homopolímeros funcionalizados e do copolímero final resultante da reação de acoplamento. Em seguida, são abordadas as técnicas de caracterização que foram utilizadas, a fim de confirmar as propriedades esperadas para os materiais fabricados.

### 4.1 Reagentes empregados

#### 4.1.1 Purificação dos monômeros

Antes de realizar qualquer reação de polimerização, os monômeros foram lavados a fim de remover as espécies inibidoras de polimerização adicionadas pelo fabricante. Foram empregados, além dos monômeros, hidróxido de sódio (NaOH) em escamas puro (97%, Êxodo Científica), cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>) puro granulado (75,0%, ECIBRA) e água destilada.

#### 4.1.2 NMP do estireno

Os reagentes necessários para conduzir a polimerização mediada por nitróxido do estireno estão listados na Tabela 2, bem como o grau de pureza, o fornecedor e a finalidade das espécies.

**Tabela 2. Lista de reagentes usados na NMP do estireno.**

Composto	Finalidade na reação de polimerização	Grau de pureza (%)	Fornecedor
Estireno	Monômero	≥99,0	Sigma
Ácido 4,4'-azobis(4-cianoaléico) (ACVA)	Iniciador	≥98,0	Sigma
2,2,6,6-Tetrametil-1-oxipiperidinil (TEMPO)	Controlador	98,0	Sigma

Fonte: Própria.

#### 4.1.3 ATRP do metacrilato de metila

Da mesma maneira como os reagentes da NMP do estireno foram mostrados na Tabela 2, as espécies químicas necessárias para a síntese do poli(metacrilato de metila) via ATRP estão mostrados na Tabela 3.

**Tabela 3. Lista de reagentes usados na ATRP do metacrilato de metila.**

Composto	Finalidade na reação de polimerização	Grau de pureza (%)	Fornecedor
Metacrilato de metila	Monômero	99,0	Sigma
2,2,2-Tribromoetanol	Iniciador	97,0	Sigma
Brometo de cobre (I)	Catalisador	98%	Sigma
N,N,N',N'',N'''-pentametil dietilenotriamina (PMDETA)	Ligante tridentado: solubilização do catalisador	99,0	Sigma
Anisol	Solvente	99,7	Sigma

Fonte: Própria.

#### 4.1.4 Reação de copolimerização

Com exceção dos homopolímeros funcionalizados, as espécies químicas empregadas na reação de acoplamento estão listadas na Tabela 4.

**Tabela 4. Lista de reagentes usados na reação de acoplamento.**

Composto	Finalidade na reação de polimerização	Grau de pureza (%)	Fornecedor
DCC	Agente de acoplamento	99,0	Sigma
DMAP	Catalisador	>99,0	Sigma
Clorofórmio	Solvente	99,8	Vetec
Ciclohexano	Remoção do PS não reagido	≥99,7	Sigma

Fonte: Própria.

#### 4.1.5 Demais reagentes

Além de todos os compostos já mencionados - a maioria dos quais atuando diretamente em alguma etapa das reações de polimerização e/ou acoplamento - outras espécies químicas necessárias foram: tetrahidrofurano (THF) ( $\geq 99,9\%$ , Sigma), álcool etílico absoluto (99,5%, Synth) e óleo de silicone 350 cps (Synth).

### 4.2 Equipamentos empregados

Para que fosse possível realizar a síntese das cadeias (co)poliméricas, os seguintes equipamentos foram utilizados no Laboratório de Simulação e Síntese de Processos Químicos:

- Agitador magnético FISATOM 752A;
- Balança de precisão OHAUS AR2140;
- Compressor de alto vácuo EDWARDS RV3;
- Banho com agitação CIENTEC CT-268H;
- Rotoevaporador BÜCHI R-114;
- Estufa a vácuo TECNAL TE-395;
- Banho termostaticado TECNAL TE-184;
- Centrífuga 3-16P SIGMA.

### 4.3 Metodologia Experimental

#### 4.3.1 Purificação dos monômeros

Nesta primeira etapa, uma solução 10% m/v de hidróxido de sódio em água destilada foi preparada e adicionada a um balão de decantação junto com o monômero (estireno ou metacrilato de metila), também na proporção 10% solução de NaOH/monômero. A mistura contida no balão de decantação foi, então, agitada de maneira vigorosa por aproximadamente 3 minutos e, após este tempo, o sistema foi

deixado em repouso em suporte universal para que ocorresse a separação bifásica da solução de tal modo que a solução de hidróxido de sódio (junto com o inibidor) fosse retirada pela parte inferior do balão. Este procedimento foi repetido três vezes com a solução 10% m/v de NaOH e mais três vezes com água destilada para garantir a completa remoção da espécie inibidora. Feito isto, a solução monomérica, livre de inibidor, foi destilada a vácuo em um rotoevaporador com o objetivo de separar as moléculas de monômero de quaisquer moléculas de oligômeros que eventualmente possam ter sido geradas durante o transporte. Por fim, a solução monomérica foi guardada em frasco cotendo cloreto de cálcio e armazenada em local refrigerado envolta por folha de alumínio.

#### *4.3.2 NMP do estireno*

Para a síntese do poliestireno empregaram-se quantidades estequiométricas do monômero, do iniciador e do controlador iguais a 242/1/1,3, respectivamente, conforme trabalho publicado por Baumert e Milhaupp (1997). Depois de aferidos os reagentes, os três componentes foram adicionados a um balão de fundo redondo e a solução foi, inicialmente, borbulhada com gás nitrogênio e agitada por meio de agitador magnético. Depois de 10 minutos, o sistema foi mantido sob purga do mesmo gás até ser observada a completa solubilização do iniciador na solução monomérica. Após a total dissolução do ACVA, alíquotas de 3 mL desta mistura foram adicionadas a ampolas de vidro.

Em um segundo momento, após o enchimento de todas as ampolas, elas foram conectadas a uma linha de vácuo por meio de mangueiras de borracha a fim de que fosse possível realizar a total desoxigenação da solução monomérica de estireno. Para tanto, as ampolas foram submetidas a três ciclos de congelamento em nitrogênio líquido, vácuo e descongelamento com etanol de modo que, depois do último ciclo, elas foram seladas em chama de maçarico para garantir a vedação completa do sistema. Uma vez desoxigenadas e vedadas, as ampolas foram mergulhadas em óleo de silicone mantido a 135°C durante 3 horas.

Decorridas as três horas de reação, todas as ampolas foram abertas e as dez soluções foram adicionadas a um mesmo bécker. Feito isto, foi adicionado etanol



para que ocorresse a precipitação dos polímeros formados e a solução foi posta para secar simplesmente deixando o recipiente aberto para a atmosfera. Depois da completa evaporação do etanol e monômero residual restou apenas polímero dentro do bécker. Por último, as cadeias poliméricas formadas foram finalmente levadas para secar em estufa a vácuo durante aproximadamente 24 horas a 50°C para que qualquer resquício de etanol e monômero não reagido fossem removidos, visando a obtenção de um material completamente seco.

#### *4.3.3 ATRP do metacrilato de metila*

A ATRP do MMA foi conduzida em um balão de Schlenk na proporção de MMA, brometo de cobre (I), PMDETA e TBE iguais a 200/1/1/1.

Inicialmente, o monômero e o PMDETA foram adicionados a um balão de fundo redondo e deixados sob borbulhamento em N<sub>2</sub> durante 30 minutos a fim de desoxigenar a solução. Durante este tempo, CuBr (I) foi adicionado ao balão de Schlenk e o sistema foi submetido a três ciclos de vácuo seguido de purga de N<sub>2</sub> com o objetivo de tornar inerte a atmosfera reacional. Decorridos os 30 minutos de borbulhamento do MMA, esta solução foi transferida, por meio de agulhas desgaseificadas, para o balão de Schenk junto com o catalisador metálico, e esta solução foi deixada sob agitação com purga de N<sub>2</sub> por algumas horas. Este procedimento foi importante para que houvesse a formação do complexo metálico que é, conforme dito anteriormente, o agente responsável pelo equilíbrio dinâmico entre as cadeias dormentes e propagantes desta técnica controlada de polimerização radicalar.

Depois que foi observada a formação de uma solução esverdeada homogênea, o sistema foi então colocado em banho de silicone mantido a 90°C. Assim que a temperatura da mistura reacional atingiu esta temperatura, o iniciador foi adicionado junto com 10 mL de anisol e, após algum tempo, a solução mudou sua coloração para marrom. O tempo total desta reação também foi de três horas e, depois de terminada, a solução polimérica foi diluída em THF e posteriormente purificada em coluna de alumina básica a fim de retirar o catalisador metálico responsável por conferir uma coloração verde-escura à solução.

Depois de purificada, a solução incolor de PMMA diluída em THF foi precipitada em etanol e o sistema foi exposto à atmosfera para que a maior parte do líquido fosse evaporado. Por fim, o polímero foi deixado em estufa a vácuo mantida a 50°C por 24 horas para secá-lo completamente e usá-lo na etapa final de copolimerização junto com o PS.

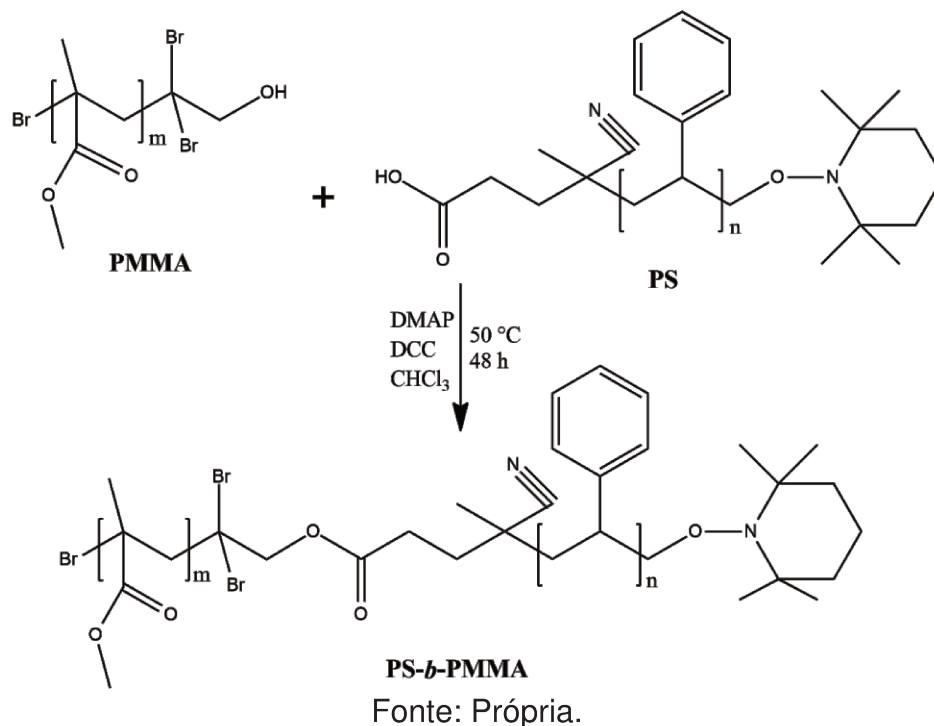
#### *4.3.4 Reação de copolimerização*

A relação estequiométrica entre PS, PMMA, DCC e DMAP foi igual a 1,25/1/2/0,2. Inicialmente, quantidades apropriadas do PMMA e do DMAP foram adicionadas ao sistema reacional junto com 20 mL de clorofórmio, mantendo este sistema sob purga de N<sub>2</sub> e agitação. Em outro recipiente, preparou-se uma solução de mais 20 mL de clorofórmio, de PS e de DCC, e então esta solução foi gotejada ao sistema contendo o PMMA com o DMAP. Feito isto, a reação de acoplamento foi deixada sob agitação a 50°C durante 48 horas e ao sistema foi acoplado um tubo de secagem contendo cloreto de cálcio.

Ao final, a solução contendo o copolímero foi filtrada e precipitada em etanol. O material sólido resultante foi seco em estufa a vácuo a 50°C por 24 horas e então submetido a uma série de lavagens com ciclohexano até a observação de que uma gota da solução sobrenadante não mais precipitava em etanol, significando que todo o PS que foi adicionado em excesso na reação foi removido de fato. É importante lembrar que apenas o PS é solúvel em ciclohexano, de modo que as cadeias de copolímero permaneceram insolúveis no meio durante as lavagens. Para auxiliar esta etapa, uma centrífuga operando em 4000 rotações por minuto foi usada.

O esquema geral da reação de acoplamento entre as cadeias de PS e de PMMA, segundo o mecanismo de esterificação de Steglich, está representado na Figura 13.

**Figura 13. Reação de esterificação de Steglich empregada na síntese do PS-*b*-PMMA.**



#### 4.4 Técnicas de caracterização

As análises de GPC foram realizadas em um equipamento Viscotek TDA 302 equipado com detector triplo contendo um medidor de índice de refração, de viscosidade e de espalhamento de luz localizado na Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. As colunas usadas eram do modelo KF 806M Shodex medindo 300 mm de comprimento, e THF foi usado como fase móvel na vazão de 1 mL/min, mantendo a temperatura igual a 30°C e um volume de injeção de 100 µL.

A técnica de FTIR-ATR realizada nas amostras foram conduzidas em um espectrofotômetro Thermo Scientific Nicolet 6700 na região de 4000 a 700 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 40 varreduras. O equipamento estava situado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM).

Os resultados de AFM-IR foram obtidos por meio de um equipamento NanoIR2s Anasys Instrument alocado no LNNano do CNPEM. Primeiramente, cada

amostra foi solubilizada em THF e depois uma gota de cada solução foi adicionada ao substrato de ouro. As amostras foram então submetidas a pulsos de radiação no infravermelho com uma frequência de 180 kHz a partir de uma fonte Quantum Cascade Lasers - Daylight mantendo o comprimento de onda igual a  $1728\text{ cm}^{-1}$  (correspondendo a absorção da ligação C=O) (FERREIRA et al., 2018).

Os espectros de  $^1\text{H}$  NMR foram obtidos em um espectrômetro modelo Agilent DD2 situado no Laboratório Nacional de Biosciências (LNBio), no CNPEM, operando na frequência de Larmor igual a 499,726 Hz equipado com sonda de ressonância tripla. Os deslocamentos químicos dos prótons foram detectados em partes por milhão (ppm) a partir do sinal de tetrametilsilano (TMS, 0  $\delta$ ) e foram referenciados até o próton residual do solvente da NMR ( $\text{CDCl}_3$ : 7,27 ppm). As constantes de acoplamento foram medidas em Hz. A fim de determinar o espectro das amostras, aproximadamente 20 mg de cada foram dissolvidas no solvente deuterado. A partir daí, os espectros foram obtidos de maneira usual pela comparação entre os sinais obtidos e a estrutura molecular dos polímeros. Os parâmetros para a aquisição de dados de  $^1\text{H}$  NMR foram: janela espectral de 13 ppm, tempo de aquisição igual a 4 segundos com 512 leituras e atraso de relaxamento igual a 1,5 segundos.

Em um equipamento DSC1 Metler Toledo localizado no Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC), foi possível obter os dados de DSC. As amostras foram, inicialmente, aquecidas de 25 até 200°C, resfriadas novamente para 25°C e aquecidas novamente para 200°C sob taxas iguais 10, -20 e 10 °C/min, respectivamente, com o intuito de remover a história térmica das amostras. Todas as corridas foram realizadas sob fluxo de  $\text{N}_2$  mantido a 50 mL/min.

Os experimentos de DOSY NMR foram, também no LNBio, conduzidos em um espectrômetro Agilent 500 MHz DD2 equipado com uma sonda tripla de ressonância de 5 mm, a qual gerou campos magnéticos com força máxima igual a 50  $\text{G}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Os coeficientes de difusividade foram obtidos usando *Bipolar Pulse Pair Stimulated Echo* (DBPPSTE) com pulsos sequenciais implementados por Biopack do software VNMRJ, usando um atraso de difusão igual a 50 ms, comprimento de gradiente de difusão igual a 2 ms e atraso do gradiente de estabilização igual a 0,5

ms. Todos os experimentos usaram 10 mg dos polímeros dissolvidos em 700  $\mu\text{L}$  de  $\text{CDCl}_3$  a 298 K.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Cromatografia de permeação em gel

A síntese do copolímero em bloco a partir de cadeias homopoliméricas previamente funcionalizadas foi primeiramente analisada por GPC, a qual fraciona as cadeias de diferentes massas molares em função dos seus volumes hidrodinâmicos (CANEVAROLO JR., 2004). A Tabela 5 mostra os valores das massas molares e das dispersidades das espécies envolvidas.

**Tabela 5. Massas molares e dispersidades dos polímeros fabricados.**

Espécie	$M_n^a$ (g/mol)	$M_{n,teórico}$ (g/mol)	$M_w/M_n^a$
PS	8000	10.400 <sup>b</sup>	1,2
PMMA	11.100	10.600 <sup>b</sup>	1,2
PS- <i>b</i> -PMMA	17.700	21.000	1,1

<sup>a</sup> Medido por GPC.

<sup>b</sup> Teórico:  $[\text{Monômero}] \times MW_{\text{monômero}} \times \text{Conversão}/[\text{Iniciador}] + MW_{\text{iniciador}}$ .

Fonte: Própria.

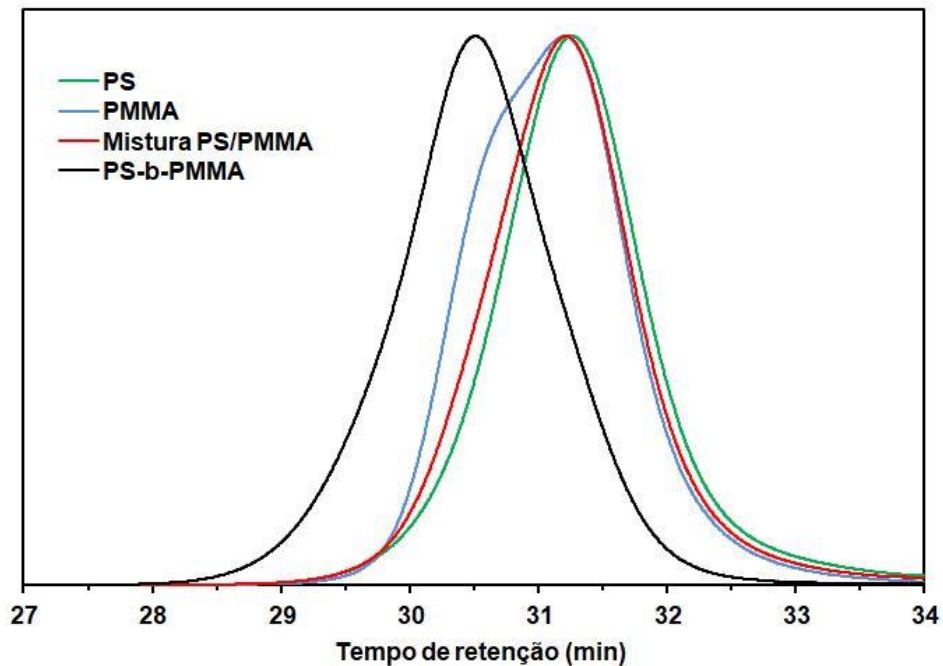
É interessante ressaltar que a massa molar do PS apresentou um valor condizente com aquele obtido por Baumert e Miilhaupp (1997) ao usar a mesma metodologia. No que diz respeito ao PMMA, os valores experimentais e teóricos também estão de acordo quando é considerada uma conversão de aproximadamente 50% (obtida por gravimetria) ao levar em consideração a eficiência do TBE, segundo Dirany et al. (2011). Vale ressaltar que há poucos trabalhos publicados relatando o uso do TBE como iniciador da ATRP e, portanto, dados experimentais que possam ser usados como base de comparação são escassos.

A Figura 14 mostra o cromatograma referente as curvas de eluição do PS, do PMMA, da mistura física entre PS e PMMA e, por fim, do PS-*b*-PMMA. É possível observar uma clara redução no tempo de eluição da curva do copolímero (aproximadamente igual a 30,5 minutos) quando comparada com as outras amostras (em torno de 31,4 minutos), sugerindo um aumento da massa molar resultante do acoplamento dos blocos homopoliméricos individuais. A curva referente à mistura

física entre o PS e o PMMA, por sua vez, apresentou um pico monomodal em posição intermediária às curvas dos homopolímeros. Como o GPC fraciona as moléculas em função dos seus volumes hidrodinâmicos, é possível explicar este comportamento baseado no fato de que o PS e o PMMA apresentaram volumes hidrodinâmicos parecidos, uma vez que as suas massas molares foram da mesma ordem de grandeza.

Ainda, é possível observar a presença de um segundo pico bastante sutil na curva do PMMA, sugerindo uma iniciação lenta durante a ATRP. De acordo com Perrier e Haddleton (2004), um dos picos pode ser associado às cadeias em propagação e o outro se relaciona com as cadeias que foram iniciadas em um momento posterior durante a reação.

**Figura 14. Cromatograma de permeação em gel dos polímeros sintetizados.**



Outro ponto que merece destaque é a suavidade com a qual a crista direita da curva do copolímero se apresenta. Este perfil sugere dois fatores: (i) o rendimento satisfatório apresentado pela reação de acoplamento, uma vez que um pico menor poderia ser associado ao PMMA que atuou como reagente limitante e (ii) o efetivo

processo de lavagem com ciclohexano para a retirada do excesso de PS, já que um eventual pico menor poderia ser associado a esse polímero.

## 5.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

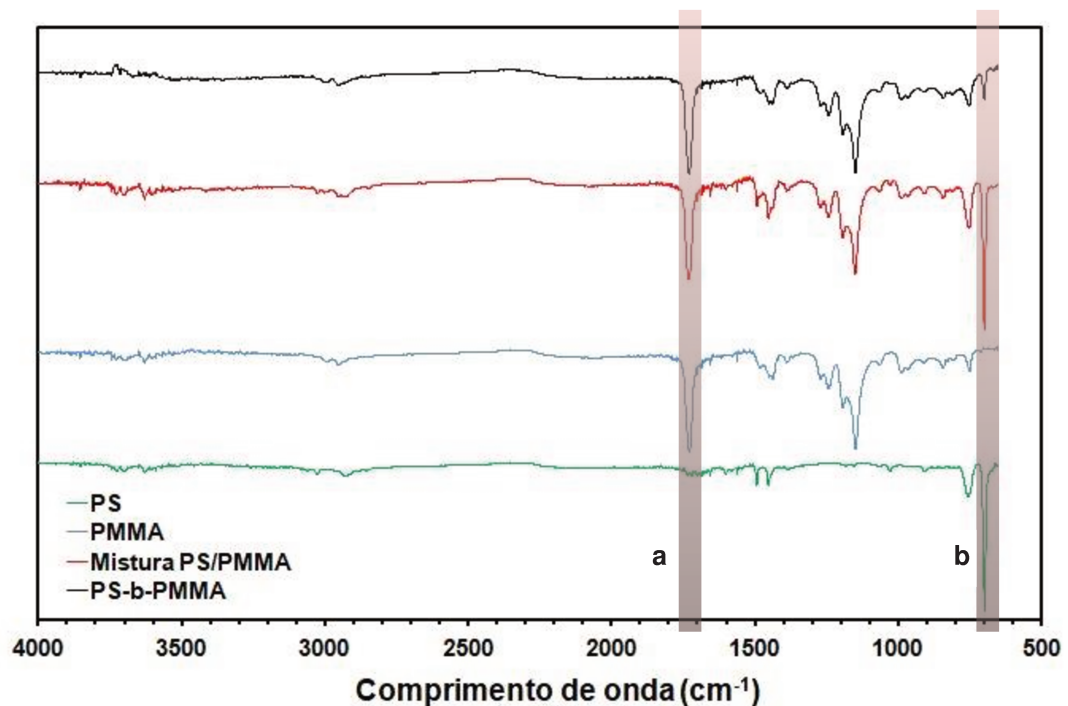
A fim de confirmar ou não o sucesso da reação de acoplamento por meio de análise de espectroscopia no infravermelho foi necessário, em um primeiro momento, identificar picos no espectro do copolímero que fossem característicos apenas do PS e apenas do PMMA. Conforme é possível observar, a região "a" da Figura 15 corresponde ao estiramento da carbonila das moléculas de PMMA tipicamente detectado na região de  $1730\text{ cm}^{-1}$ , espectro este que já foi reportado anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa (CHINELATTO, 2016). No que diz respeito ao espectro do PS, não foi detectado o sinal do estiramento das ligações C=C do anel aromático geralmente localizado em  $1600\text{ cm}^{-1}$  (na realidade ele aparece de forma muito discreta, tornando difícil sua análise com outros picos mais expressivos), mas sim a vibração de deformação do anel em  $700\text{ cm}^{-1}$  (KANIAPPAN; LATHA, 2011), e este sinal é representado na região "b" da Figura 14. Portanto, estes dois sinais foram usados durante o estudo do espectro do PS-*b*-PMMA para confirmar sua síntese.

Como já era de se esperar, o espectro da mistura PS/PMMA apresentou todos os picos presentes tanto no espectro do PS como no espectro do PMMA. Em relação ao espectro do copolímero, mesmo após as sucessivas lavagens durante a etapa de purificação desta amostra com ciclohexano (conforme já descrito anteriormente), é possível observar a permanência do pico em  $700\text{ cm}^{-1}$  atribuído ao anel do PS sugerindo que, de alguma forma, este polímero se manteve ligado à cadeia de PMMA. Vale ressaltar aqui que, após a lavagem do copolímero com ciclohexano, uma pequena fração da amostra foi separada e lavada com acetonitrila com o objetivo inicial de testar a eventual remoção das cadeias de PMMA não reagidas (i.e., da mesma maneira que o ciclohexano é um solvente específico para o PS, a acetonitrila o é para o PMMA). No entanto, foi verificado que uma gota da solução de lavagem sobrenadante nunca precipitava em etanol, indicando que, provavelmente, todas as cadeias de PMMA reagiram para a formação do copolímero, sugerindo uma eficiência



satisfatória durante a reação de acoplamento. Desse modo, diante deste fato, a amostra de PS-*b*-PMMA que foi submetida às análises apresentadas neste trabalho foram submetidas à lavagem apenas com ciclohexano, haja vista que a remoção das cadeias de PMMA com acetonitrila mostrou-se ser um processo dispensável.

**Figura 15. Espectro no infravermelho das amostras.**



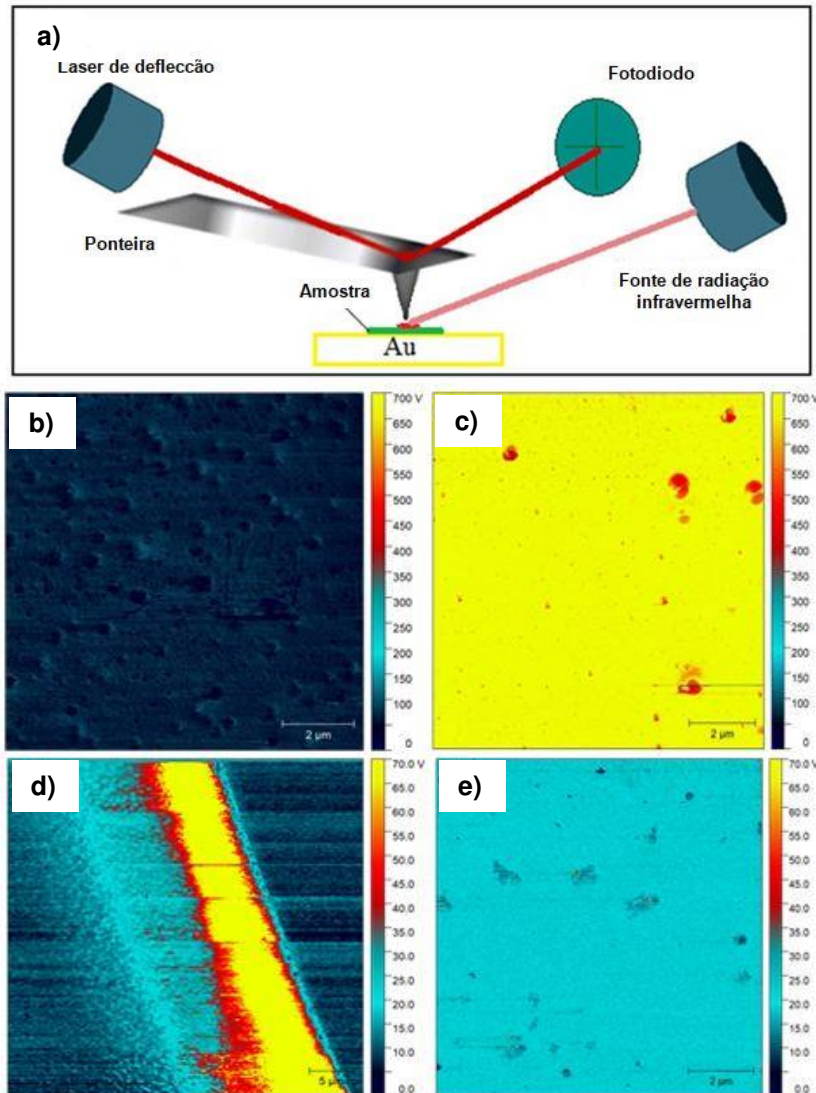
Fonte: Própria.

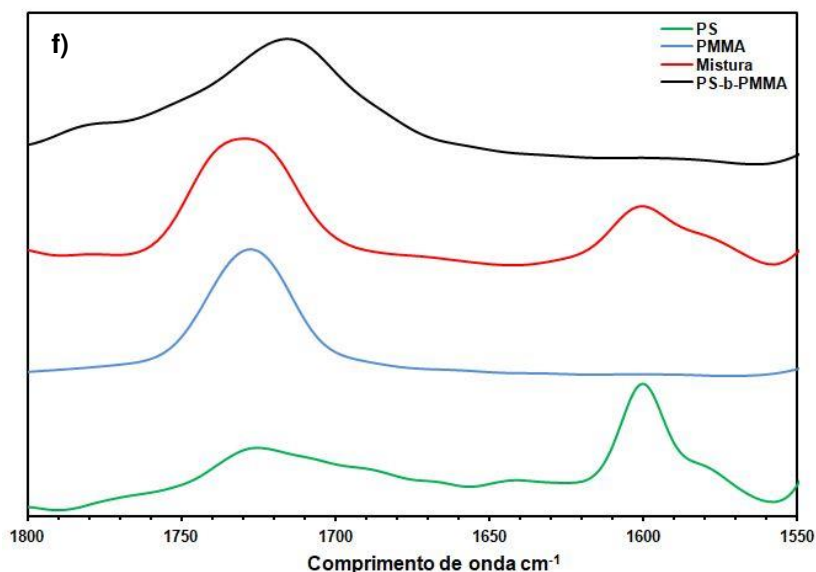
### 5.3 Microscopia de força atômica por meio de radiação no infravermelho

Na técnica de microscopia de força atômica por meio de absorção no infravermelho, inicialmente, as amostras foram analisadas entre 1550 e 1800  $\text{cm}^{-1}$  (limite de varredura do equipamento), de modo a confirmar os picos de absorção. A partir daí, a expansão térmica da região de absorção de cada polímero foi detectada em resposta à radiação incidente, de acordo com a Figura 16a, conforme esquema representativo baseado no trabalho de Dazzi e Prater (2017). As imagens das Figuras 16b-e são baseadas no contraste químico das amostras quando submetidas a radiação em 1728  $\text{cm}^{-1}$  (absorção da carbonila do PMMA, conforme discutido anteriormente) de modo que a região azulada indica baixa absorção de radiação

infravermelha, enquanto que a região amarelada indica área de alta absorção. O espectro completo das quatro amostras é ilustrado na Figura 16f.

**Figura 16. Análise de microscopia de força atômica via radiação de infravermelho.**





a) Esquema ilustrativo da técnica de AFM-IR. Imagem de absorção do b) PS, c) PMMA, d) mistura PS/PMMA e e) PS-*b*-PMMA. f) espectro de absorção no infravermelho das amostras analisadas.

Fonte: Própria.

Ao comparar as imagens, é possível observar uma clara diferença entre as amostras de PS (Figura 16b) e de PMMA (Figura 16c), uma vez que apenas o PMMA absorve energia em  $1728\text{ cm}^{-1}$ . Esse comportamento também é observado na mistura PS/PMMA (Figura 16d) a partir de um terceiro domínio de segregação, identificado em coloração avermelhada, provavelmente relacionado com a interface PS-PMMA (correspondente à difusão parcial entre os polímeros), além das colorações amarelada e azulada relacionadas com o PMMA e com o PS, respectivamente. O copolímero PS-*b*-PMMA (Figura 16e), por sua vez, apresentou apenas uma energia de absorção em aproximadamente  $20\text{ v}$  (coloração azul-clara), e esse decréscimo na energia de absorção da ligação C=O do PMMA sugere que o copolímero foi sintetizado com sucesso por meio da reação de esterificação de Steglich. Ao comparar em conjunto a Figura 16e e a Figura 16f, é possível verificar que a menor absorção de energia está vinculada com o deslocamento do pico da carbonila de  $1728$  para  $1715\text{ cm}^{-1}$ . Segundo Lippincott (1963), quando a massa molar do grupamento funcional ligado à carbonila aumenta, o pico de absorção da ligação C=O é deslocado para menores comprimentos de onda. Desse modo, uma vez que a reação de esterificação aumenta a massa molar do grupamento ligado à carbonila (conforme já discutido a partir da análise de GPC, por exemplo), o deslocamento no pico do PS-*b*-PMMA pode ser

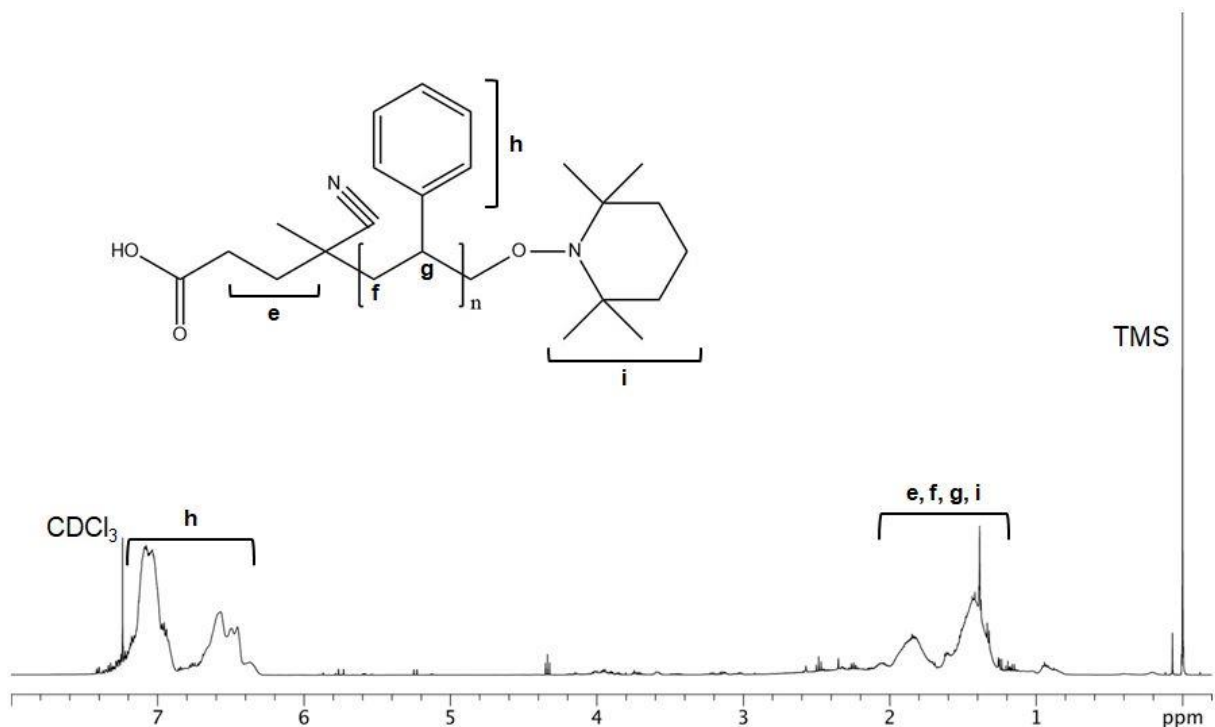
justificado por este fato, ou seja, este fato sugere, também, o sucesso da reação de esterificação de Steglich.

Por fim, vale ressaltar que a análise de AFM-IR foi capaz de detectar o sinal referente ao estiramento das ligações C=C do anel aromático das moléculas de PS que, conforme discutido anteriormente, não foi detectado pelo FTIR. No entanto, apesar deste sinal aparecer no espectro da mistura PS/PMMA, ele desapareceu no espectro do copolímero possivelmente em virtude da maneira na qual as cadeias se arranjaram no material, haja vista que a técnica de AFM-IR se baseia em uma varredura na superfície do composto em análise.

#### 5.4 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio

O acoplamento efetivo entre as cadeias de PS e de PMMA foi verificado por meio da análise de  $^1\text{H}$  NMR, conforme é possível observar pelas Figuras 17-20.

**Figura 17. Espectro de ressonância do PS.**



Fonte: Própria.

Figura 18. Espectro de ressonância do PMMA.

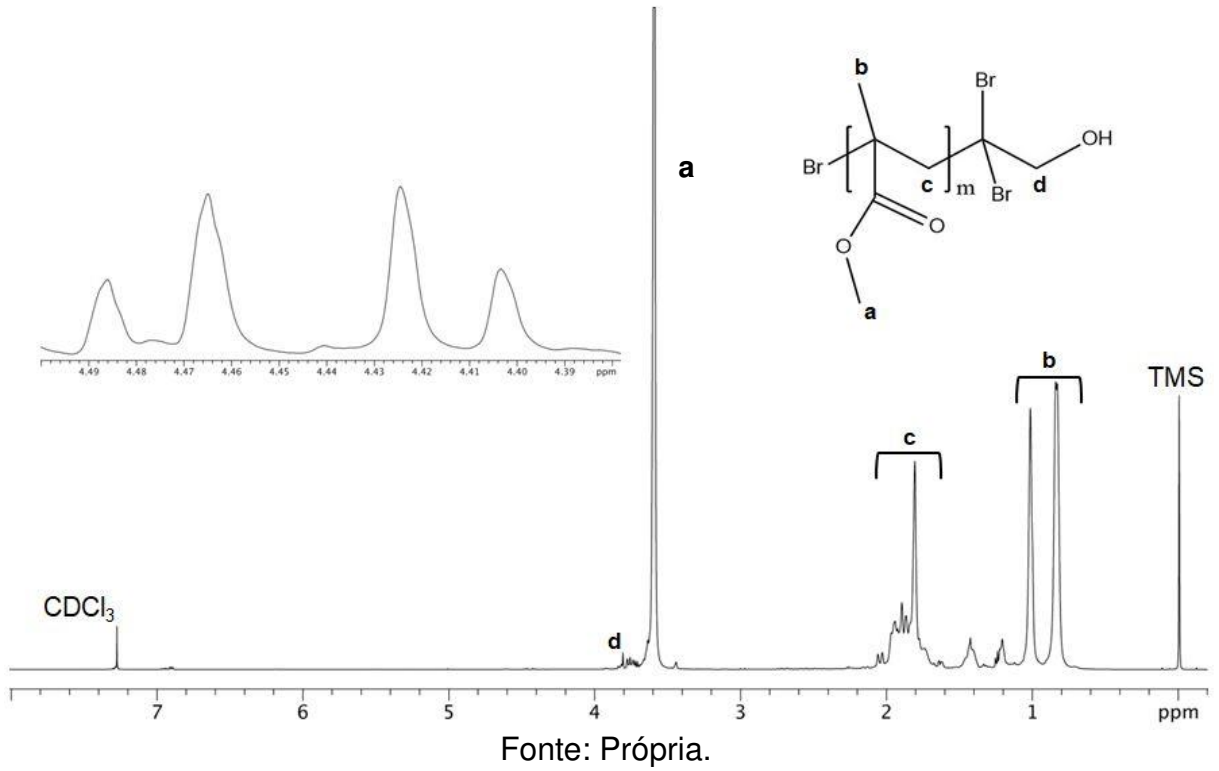
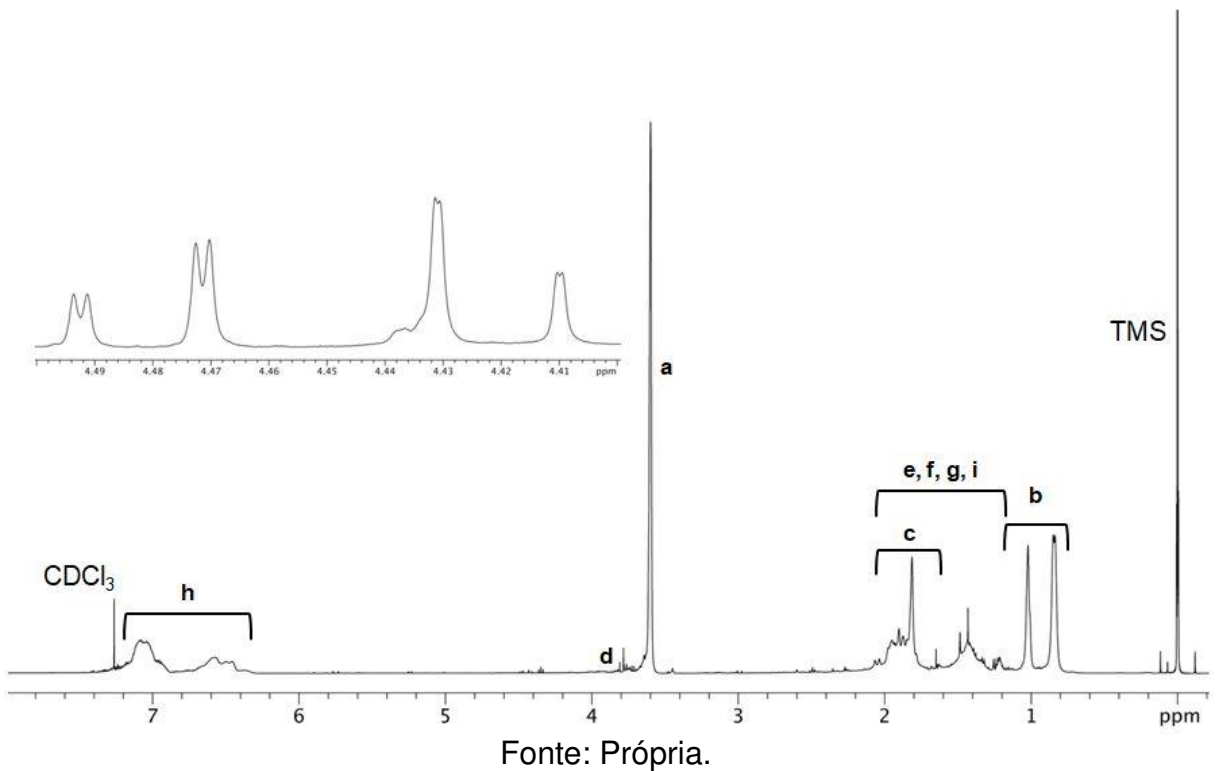
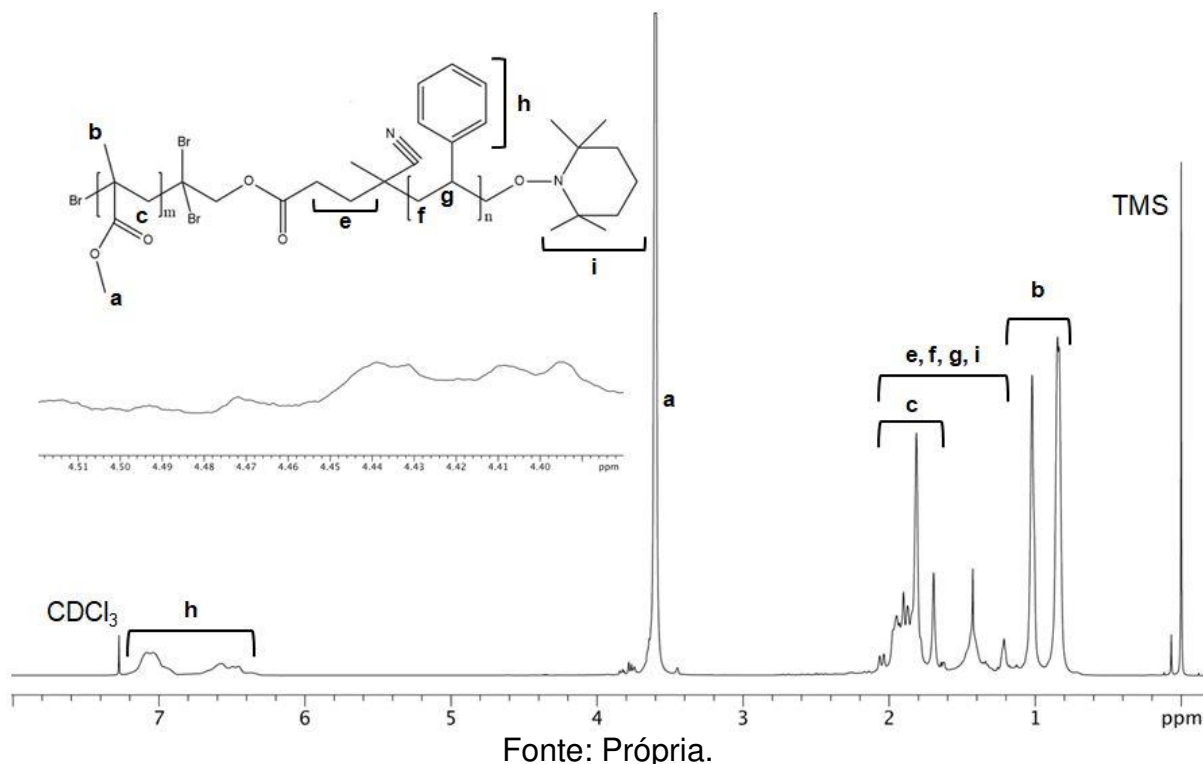


Figura 19. Espectro de ressonância da mistura PS/PMMA.



**Figura 20. Espectro de ressonância do PS-*b*-PMMA.**



O espectro de ressonância do PS (Figura 16) mostrou sinais típicos entre 1,2 a 2,1 ppm devido aos grupamentos -CH-, -CH<sub>2</sub>- e -CH<sub>3</sub>- (designados por e, f, g e i) e também de 6,4 a 7,2 ppm (h) em função dos hidrogênios presentes no anel aromático. Os sinais que vão de 0,78 a 1,06 ppm, de 1,73 a 2,06 e em 3,63, na Figura 17, foram atribuídos aos grupamentos -CH<sub>3</sub>- (b), -CH<sub>2</sub>- (c) e -OCH<sub>3</sub> (a) presentes nas moléculas do PMMA, respectivamente, os quais também foram reportados anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa (CHINELATTO, 2016). A mistura PS/PMMA mostrou sinais típicos de ambos os polímeros (Figura 18), o que já era esperado, uma vez que nenhuma reação química ocorreu durante o preparo desta amostra. Ainda, observa-se, em aproximadamente 3,8 ppm, um pico característico do grupamento metileno terminal (d) presente nas moléculas de PMMA (Figuras 18 e 19) mas que é deslocado - ou tem sua intensidade reduzida - no espectro do copolímero. Este mesmo comportamento já foi constatado por outros pesquisadores durante a síntese de cadeias copoliméricas em bloco via reação de esterificação de Steglich (SOUZA, 2016; GAO et al., 2014; EROTHU et al., 2013), os quais afirmam ser um indicativo do sucesso da formação do copolímero.

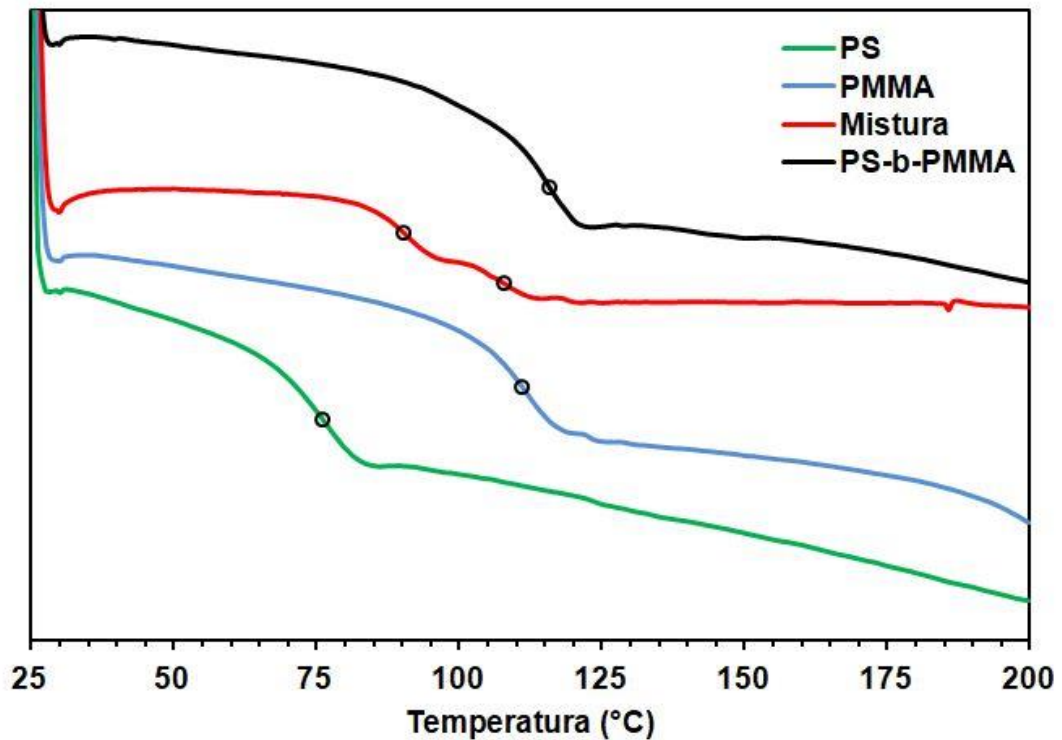
Por fim, um comportamento interessante foi detectado na região de 4,4 a 4,5 ppm, conforme é verificado pelas Figuras 18 e 19, ao ilustrarem a presença de duplo dubletos em 4,47 ppm ( $^2J_{H-H} = 10$  Hz,  $^4J_{H-H} = 1.24$  Hz) e em 4,41 ppm ( $^2J_{H-H} = 10$  Hz,  $^4J_{H-H} = 1.20$  Hz). Não foram encontrados dados na literatura que embasem estes sinais, segundo nossas pesquisas. No entanto, como estes duplo dubletos não aparecem no espectro do PS-*b*-PMMA isto pode ser um indicativo de que houve a esterificação esperada entre os grupamentos do PS e do PMMA.

### 5.5 Calorimetria exploratória diferencial

As temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) das amostras foram investigadas por DSC e as curvas características de cada polímero estão ilustradas na Figura 20.

Conforme é possível observar, a  $T_g$  do PS foi igual a 76,2 °C, menor do que aquela geralmente encontrada para este polímero (por volta de 90 °C). Provavelmente, este baixo valor da  $T_g$  do PS pode ser explicado pela maneira com a qual a amostra foi preparada (talvez por falta de compactação, promovendo uma separação no material responsável por reduzir a  $T_g$ ). No que se refere a  $T_g$  do PMMA, este polímero apresentou um valor igual a 111,1 °C, em conformidade com trabalhos já publicados (BOLTON; RZAYEV, 2014). A mistura PS/PMMA mostrou dois picos distintos que correspondem as  $T_g$ 's de cada polímero constituinte. Contudo, é interessante levar em consideração que o valor da temperatura de transição vítrea do PS na mistura aumentou para 90,1 °C, enquanto que o valor desta grandeza para o PMMA na mistura diminuiu para 107,9 °C. Estes deslocamentos podem ser atribuídos à uma miscibilidade parcial existente entre os dois polímeros, já que os valores de  $T_g$  das espécies na mistura apresentaram valores intermediários aos valores originais dos polímeros puros. Segundo Bolton e Rzayev (2014), o PMMA tende a formar uma blenda parcialmente solúvel quando misturado com o PS. Por fim, a  $T_g$  do copolímero mostrou um valor superior aos valores dos dois polímeros separados (115,8 °C), o que pode ser explicado, provavelmente, pelo fato de que o copolímero em bloco foi realmente sintetizado, evidenciado por um valor de  $T_g$  maior (KREVELEN, 1992).

**Figura 21. Curvas de DSC dos polímeros.**



Fonte: Própria.

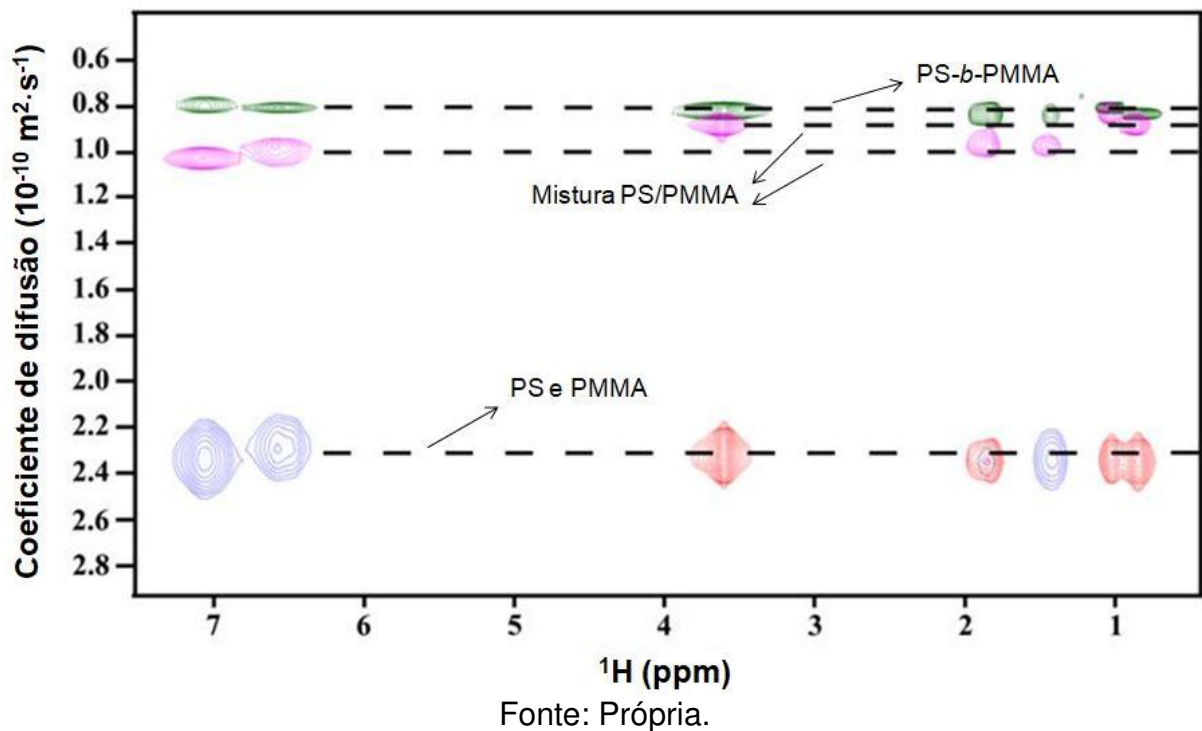
### 5.6 Espectroscopia de NMR ordenada pela difusão

As amostras foram, por fim, analisadas por DOSY NMR a fim de fornecer evidências adicionais que confirmassem tanto a formação do copolímero em bloco como a questão da difusividade parcial existente entre as cadeias de PS e de PMMA. De uma maneira geral, moléculas pequenas que se movem rapidamente em solução são associadas a altos valores de coeficiente de difusão, e os seus sinais de ressonância aparecem parcial ou totalmente atenuados, quando comparados com aqueles das moléculas maiores que se movem mais lentamente. Este comportamento permite, em um segundo momento, a produção de um mapa de correlação bidimensional que mostra os coeficientes de difusão das espécies analisadas em função dos seus deslocamentos químicos (JIMÉNEZ-MARTÍNEZ et al., 2011).



A Figura 22 ilustra os espectros obtidos a partir desta técnica, na qual as regiões azuladas correspondem aos picos de ressonância do PS, as regiões avermelhadas correspondem ao PMMA, e as regiões verdes e violetas correspondem ao copolímero e à mistura PS/PMMA, respectivamente.

**Figura 22. Espectro de NMR ordenada pela difusão das amostras.**



No caso das amostras de PS e de PMMA, as quais apresentaram praticamente a mesma massa molar, conforme já discutido a partir da análise de GPC, os resultados de DOSY NMR foram caracterizados pelos próximos valores dos coeficientes de difusão destes polímeros. O espectro da mistura PS/PMMA, por sua vez, apresentou um deslocamento progressivo para menores valores de coeficientes de difusão quando comparados com os coeficientes dos polímeros individuais. Ao analisar as regiões correspondentes à mistura (regiões em violeta da Figura 22), é possível observar que as manchas não estão em uma mesma linha, mas ficaram divididas entre duas linhas em virtude de existirem duas populações de moléculas. Entretanto, identifica-se um valor mediano para o coeficiente de difusividade em torno de  $0,95 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ , o que pode ser um indicativo de que realmente existe certa

miscibilidade entre o PS e o PMMA. Esta miscibilidade provavelmente formou, sobretudo, um certo aglomerado polimérico de volume hidrodinâmico maior que os das espécies separadas que afetou o coeficiente de difusividade de acordo com a equação de Stokes-Einstein (LI et al., 2009):

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (4)$$

na qual  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura,  $\eta$  é a viscosidade do solvente utilizado na análise e  $r$  é o raio hidrodinâmico da molécula. Esse aumento do volume hidrodinâmico, contudo, não foi evidenciado pela análise de GPC, caso contrário a curva referente à mistura PS/PMMA na Figura 14 teria seu pico localizado em uma região correspondente a um menor volume de retenção. Talvez este comportamento possa ser explicado pela forma como cada análise é realizada: no DOSY NMR as moléculas estão livres para se mover e interagir com o solvente, enquanto que no GPC as colunas cromatográficas são preenchidas com um gel poroso, o que talvez possa atrapalhar a miscibilidade entre as cadeias homopoliméricas. Ao estudar a síntese de poli(etilenoimina)-*g*-poli(metacrilato de metila) (PEI-*g*-PMMA), por exemplo, Beckmann e Beginn (2013) relataram que quando os polímeros são analisados em conjunto (i.e., em uma mistura) o valor do coeficiente de difusão de cada espécie é menor em relação ao valor apresentado na situação quando eles são analisados separadamente, de modo que os autores relataram reduções de até 80% nos valores destes coeficientes.

Por fim, o espectro de DOSY NMR adquirido do copolímero em bloco apresentou o menor coeficiente de difusão em relação a todas as amostras, provavelmente em virtude de sua alta massa molar. Ainda, enquanto que o espectro da mistura PS/PMMA pôde distinguir dois valores de coeficiente de difusão, o espectro do copolímero mostrou os sinais de todos os grupamentos seguindo um mesmo padrão de atenuação resultante de apenas um coeficiente de difusão. Portanto, os valores extraídos da caracterização por DOSY NMR representam mais um indício de que a síntese do PS-*b*-PMMA foi realizada com sucesso e, em conjunto com as outras

técnicas aqui apresentadas, reforça o campo de estudo da difusibilidade entre polímeros, importante para o desenvolvimento da ciência dos copolímeros em bloco.

## 6 CONCLUSÕES

A partir das análises realizadas nas quatro amostras produzidas neste trabalho (PS, PMMA, mistura PS/PMMA e PS-*b*-PMMA), foi possível verificar que a rota proposta para a produção do copolímero em bloco foi aplicada com sucesso. O PS-*b*-PMMA foi sintetizado por meio da esterificação de Steglich, uma técnica livre de metais que gerou o copolímero com pureza e eficiência satisfatórias ao ser sintetizado com DCC e DMAP na presença do PMMA em excesso de PS. Primeiramente, cadeias de PS funcionalizadas com grupamentos carboxílicos foram sintetizadas por meio da NMP e, posteriormente, ligadas covalentemente a partir das hidroxilas pertencentes às cadeias de PMMA, as quais foram sintetizadas pela ATRP.

O aumento da massa molar do copolímero em relação às espécies homopoliméricas foi verificado pela análise de GPC, confirmando a reação de acoplamento por meio da observação de um menor tempo de eluição no cromatograma do PS-*b*-PMMA em relação as curvas do PS e do PMMA. Em decorrência deste fato, foi observada, ainda, a diminuição do coeficiente de difusão do copolímero em comparação com os homopolímeros, segundo as análise de DOSY NMR. As presenças dos picos de absorção relativos aos dois blocos homopoliméricos iniciais no espectrograma do PS-*b*-PMMA, obtido por meio da análise de FTIR-ATR, também forneceram mais uma evidência de que o copolímero foi formado.

A análise de  $^1\text{H}$  NMR apresentou um resultado definitivo no que se refere à confirmação da síntese do PS-*b*-PMMA. O pico característico do hidrogênio metilênico terminal presente originalmente nas moléculas de PMMA foi deslocado (ou teve sua intensidade diminuída) nas moléculas do copolímero, em acordo com trabalhos anteriores reportados na literatura ao utilizar a mesma reação de acoplamento para a síntese de outros copolímeros em bloco.

Por fim, foi possível concluir que existe uma relativa miscibilidade entre as espécies homopoliméricas em estudo. Os valores das  $T_g$ 's das espécies na mistura dos dois homopolímeros apresentaram valores intermediários aos valores originais dos polímeros puros, de acordo com os dados de DSC. Este fato recebeu suporte das imagens obtidas pela análise de AFM-IR, as quais indicaram a presença de um terceiro regime de absorção provavelmente referente à região de mistura.

Diante de todos os resultados apresentados, foi possível concluir que as condições empregadas durante as sínteses do PS e do PMMA foram suficientes para produzir cadeias homopoliméricas com baixos valores de dispersidades e massas molares relativamente baixas. A partir daí, verificou-se que tais características permitiram a síntese do PS-*b*-PMMA por meio do acoplamento efetivo entre os dois homopolímeros iniciais se mostrando, portanto, uma rota química capaz de produzir copolímeros em bloco.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A fim de dar continuidade nesta linha de pesquisa sugere-se como principais temas a serem explorados :

- 1 Estudar a influência do aumento das massas molares dos blocos individuais na eficiência de acoplamento;
- 2 Otimizar a relação estequiométrica entre os homopolímeros na reação de acoplamento de modo a diminuir o excesso de PS e, conseqüentemente, tornar a reação mais eficaz;
- 3 Explorar outros arranjos nanométricos decorrentes da separação microfásica do PS-*b*-PMMA que permitam seu uso em outras áreas da ciência;
- 4 Explorar o mecanismo de acoplamento de Steglich em outros sistemas monoméricos;
- 5 Já que ligações com grupamentos ésteres são relativamente sensíveis, seria interessante promover a hidrólise do copolímero a fim de estudar sua cinética de degradação e, em decorrência disto, sugerir novas perspectivas para o campo de liberação controlada de drogas/engenharia de polimerização.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAUMERT, M.; MILHAUPP, R. Carboxy-terminated homo- and copolymers of styrene using dicarboxylic acid-functional azo initiator and 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidyloxy (TEMPO). **Macromolecular Rapid Communication**, v. 18, p. 787–794, 1997.

BECKMANN, R.; BEGINN, U. Synthesis and characterization of new poly(ethyleneimine)-g-poly(methyl methacrylate) star-block copolymers with hyperbranched cationic core. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 51, p. 3700–3715, 2013.

BENOIT, D. et al. Development of a universal alkoxyamine for “ living ” free radical polymerizations. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, p. 3904–3920, 1999.

BERNAERTS, K. V.; DU PREZ, F. E. Dual/heterofunctional initiators for the combination of mechanistically distinct polymerization techniques. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 31, p. 671–722, 2006.

BOLTON, J.; RZAYEV, J. Synthesis and melt self-assembly of PS-PMMA-PLA triblock bottlebrush copolymers. **Macromolecules**, v. 47, p. 2864–2874, 2014.

BRAUNECKER, W. A.; MATYJASZEWSKI, K. Controlled/living radical polymerization: features, developments, and perspectives. **Progress in Polymer Science**, v. 32, p. 93–146, 2007.

CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2004.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros: Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2006.

CHINELATTO, M. R. **Síntese de Polimetacrilato de Metila via Polimerização Radicalar Controlada Utilizando 2,2,2-tribromoetanol como Iniciador**. [s.l.: s.n.].

COULEMBIER, O.; DUBOIS, P. 4-dimethylaminopyridine-based organoactivation: From simple esterification to lactide ring-opening “living” polymerization. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 50, p. 1672–1680, 2012.

DA, E. DE O.; SILVA. **Síntese e caracterização de copolímeros em bloco de estireno com metacrilatos funcionalizados**. [s.l: s.n.].

DAZZI, A.; PRATER, C. B. AFM-IR: Technology and applications in nanoscale infrared spectroscopy and chemical imaging. **Chemical Reviews**, v. 117, p. 5146–5173, 2017.

DIRANY, M. et al. Polystyrene-block-Polylactide Obtained by the Combination of Atom Transfer Radical Polymerization and Ring-Opening Polymerization with a Commercial Dual Initiator. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 122, p. 2944–2951, 2011.

EROTHU, H. et al. Facile synthesis of poly(3-hexylthiophene)-block-poly(ethylene oxide) copolymers via Steglich esterification. **Polymer Chemistry**, v. 4, p. 3652–3655, 2013.

FAN, X.; WANG, Z.; HE, C. “Breathing” unimolecular micelles based on a novel star-like amphiphilic hybrid copolymer. **J. Mater. Chem. B**, v. 3, n. 23, p. 4715–4722, 2015.

FERREIRA, F. V. et al. Functionalized graphene oxide as reinforcement in epoxy based nanocomposites. **Surfaces and Interfaces**, v. 10, n. November 2017, p. 100–109, 2018.

GALHARDO, E.; LONA, L. M. F. Cyclic trifunctional peroxide on living free radical polymerization. **Chemical Engineering Transactions**, v. 17, p. 169–174, 2009.

GAO, C. et al. Resorcinarene-centered amphiphilic star-block copolymers: Synthesis, micellization and controlled drug release. **Chinese Journal of Polymer Science (English Edition)**, v. 32, n. 11, p. 1431–1441, 2014.

GOLDBACH, J. T.; RUSSELL, T. P.; PENELLE, J. Synthesis and thin film characterization of poly(styrene-block-methyl methacrylate) containing an anthracene dimer photocleavable junction point. **Macromolecules**, v. 35, n. 11, p. 4271–4276, 2002.

GOTO, A.; FUKUDA, T. Kinetics of living radical polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 29, p. 329–385, 2004.

GROUP, M. P. **Features of Controlled/“living” radical polymerizations**. Disponível em: <<https://www.cmu.edu/maty/crp/features.html>>. Acesso em: 15 nov. 2017.



GU, Z. et al. Annealing Effect on Performance and Morphology of Photovoltaic Devices Based on poly(3-hexythiophene)-b-Poly(ethylene oxide). **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 49, n. 12, p. 2645–2652, 2011.

HADJICHRISTIDIS, N.; PISPAS, S.; FLOUDAS, G. **Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2003a.

HADJICHRISTIDIS, N.; PISPAS, S.; FLOUDAS, G. *Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications*. 2003b.

HAMLEY, I. W. (UNIVERSITY OF L. OF C. **The Physics of Block Copolymers**. Nova lorque: Oxford University Press, 1998.

HAWKER, C. J. et al. Initiating systems for nitroxide-mediated “living” free radical polymerizations: synthesis and evaluation. **Macromolecules**, v. 29, p. 5245–5254, 1996.

HAWKER, C. J. et al. New polymer synthesis by nitroxide mediated Living radical polymerizations. **Chemical Reviews**, v. 101, p. 3661–3688, 2001.

HOANG, N. H. et al. Characterization of a triblock copolymer, poly(ethylene glycol)-polylactide-poly(ethylene glycol), with different structures for anticancer drug delivery applications. **Polymer Bulletin**, v. 74, n. 5, p. 1595–1609, 2017.

IBM. IBM Brings Nature to Computer Chip Manufacturing. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 86, p. 8, 2007.

JAKUBOWSKI, W.; MATYJASZEWSKI, K. Activators regenerated by electron transfer for atom-transfer radical polymerization of (meth)acrylates and related block copolymers. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 118, p. 4594–4598, 2006.

JAKUBOWSKI, W.; MIN, K.; MATYJASZEWSKI, K. Activators Regenerated by Electron Transfer for Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene. v. 39, p. 39–45, 2006.

JIMÉNEZ-MARTÍNEZ, T. S. et al. DOSY experiments to monitor block copolymer polymerization. **Journal of the Mexican Chemical Society**, v. 55, p. 101–104, 2011.

KANIAPPAN, K.; LATHA, S. Certain Investigations on the Formulation and Characterization of Polystyrene / Poly ( methyl methacrylate ) Blends. **International Journal of chemTech Research**, v. 3, p. 708–717, 2011.

KARAVIA, V.; DEIMEDE, V.; KALLITSIS, J. K. Synthesis of End-Functionalized Polystyrenes Using ATRP and Their Grafting onto Polyethylene Copolymers. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, v. 41, n. 2, p. 115–131, 29 dez. 2004.

KATO, M. et al. 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**, v. 28, p. 1721–1723, 1995.

KERMAGORET, A.; GIGMES, D. Combined nitroxide mediated radical polymerization techniques for block copolymer synthesis. **Tetrahedron**, v. 72, p. 7672–7685, 2016.

KHANDPUR, A. K.; FÖRSTER, S.; BATES, F. S. Polyisoprene-Polystyrene Diblock Copolymer Phase Diagram near the Order-Disorder Transition. **Macromolecules**, v. 28, p. 8796–8806, 1995.

KREVELEN, D. W. VAN. No Title. **Endeavour**, v. 16, p. 97–98, 1992.

LEBEDEV, O. L.; KAZARNOVSKII, S. N. Catalytic oxidation of aliphatic amines with hydrogen peroxide. **Zhurnal Obshchei Khimii**, v. 30, p. 1631, 1959.

LEE, J. et al. Characterization and fractionation of PS-b-PMMA diblock copolymer synthesized via click chemistry. **Polymer**, v. 80, p. 46–51, 2015.

LI, D. et al. Formula weight prediction by internal reference diffusion-ordered NMR spectroscopy (DOSY). **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, p. 5627–5634, 2009.

LIPPINCOTT, E. R. Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, p. 3532, 1963.

LIU, P. et al. Synthesis of telechelic methacrylate oligomers with carboxyl ends through radical polymerization – chemical modification. v. 38, p. 1783–1789, 2002.

LUPI, F. F. et al. High aspect ratio PS-b-PMMA copolymer masks for lithographic

applications. **Applied Materials & Interfaces**, v. 6, p. 21389–21396, 2014a.

LUPI, F. F. et al. Fine Tuning of Lithographic Masks through Thin Films of PS-b-PMMA with Different Molar Mass by Rapid Thermal Processing. **Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 10, p. 7180–7188, 2014b.

MANSFELD, U. et al. Clickable initiators, monomers and polymers in controlled radical polymerizations – a prospective combination in polymer science. **Polym. Chem.**, p. 1560–1598, 2010.

MATYJASZEWSKI, K.; SPANSWICK, J. Controlled/living radical polymerization. **Materials Today**, v. 8, p. 26–33, 2005.

MATYJASZEWSKI, K.; XIA, J. Atom Transfer Radical Polymerization. **Chemical Reviews**, v. 101, p. 2921–2990, 2001.

MOAD, G.; RIZZARDO, E.; THANG, S. H. Living radical polymerization by the RAFT process. **Australian Journal of Chemistry**, v. 58, p. 379–410, 2005.

NABIFAR, A. et al. Thermal polymerization of styrene in the presence of TEMPO. **Chemical Engineering Science**, v. 64, p. 304–312, 2009.

NEISES, B.; STEGLICH, W. Simple Method for the Esterification of Carboxylic Acids. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 17, n. 7, p. 522–524, 1978.

NICOLAS, J. et al. Nitroxide-mediated polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 38, p. 63–235, 2013.

OPSTEEN, J. A.; HEST, J. C. M. VAN. Modular synthesis of block copolymers via cycloaddition of terminal azide and alkyne functionalized polymers. **Chemical Communications**, p. 57–59, 2005.

PERRIER, S.; HADDLETON, D. M. Initiating efficiency of poly(ethylene glycol)-based initiators for transition metal mediated living radical polymerisation. **European Polymer Journal**, v. 40, p. 2277–2286, 2004.

PERUMAL, S. et al. PVP-b-PEO block copolymers for stable aqueous and ethanolic graphene dispersions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 464, p. 25–35, 2016.

RIZZARDO, E.; SOLOMON, D. H. A new method for investigating the mechanism of radical polymerization. **Polymer Bulletin**, v. 1, p. 529–534, 1979.

ROBBINS, S. W. et al. Block copolymer self-assembly – directed synthesis of mesoporous gyroidal superconductors. **Science Advances**, v. 2, p. 1–8, 2016.

SALEEM, S. et al. Block copolymer membranes from polystyrene-b-poly(solketal methacrylate) (PS-b-PSMA) and amphiphilic polystyrene-b-poly(glyceryl methacrylate) (PS-b-PGMA). **Polymers**, v. 216, p. 1–14, 2017.

SCHACHER, F. H.; RUPAR, P. A.; MANNERS, I. Functional block copolymers: nanostructured materials with emerging applications angewandte. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, p. 7898–7921, 2012.

SEIAD, M. L. et al. Dynamic behavior in self-assembly process of cylindrical phase PS-b-PMMA block copolymer. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 66, p. 26–32, 2017.

SHI, Y.; LI, F.; CHEN, Y. Controlling morphology and improving the the photovoltaic performances of P3HT/ZnO hybrid solar cells via P3HT-b-PEO as an interfacial compatibilizer. **New Journal of Chemistry**, p. 236–244, 2013.

SIGMA-ALDRICH. **Controlled Radical Polymerization Guide**. [s.l.: s.n.].

SMID, J. Historical perspectives on living anionic polymerization. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 40, p. 2101–2107, 2002.

SONG, H. T. et al. Development of a new tri-block copolymer with a functional end and its feasibility for treatment of metastatic breast cancer. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 144, p. 73–80, 2016.

SONG, J.; CHO, B. K. Monodisperse PS-b-PMMA copolymers by click chemistry: A Mild dehydrobromination of the PMMA end via tetra-n-butylammonium fluoride. **Macromolecular Research**, v. 20, n. 10, p. 1037–1043, 2012.

SOUZA, B. A. DE C. **Síntese e caracterização de copolímeros em bloco biocompatíveis do tipo poli(N-vinilcaprolactama)-b-poli(etileno glicol) para encapsulação do cetoprofeno utilizando a técnica de secagem por atomização**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2016.

STUDER, A. et al. New sterically hindered nitroxides for the living free radical polymerization : X-ray structure of an R -H-Bearing nitroxide. **Macromolecules**, v. 37, p. 27–34, 2004.

STUDER, A.; SCHULTE, T. Nitroxide-mediated radical processes. **The Chemical Record**, v. 5, p. 27–35, 2005.

SZWARC, M. “Living” polymers. **Nature**, v. 178, p. 1168–1169, 1956.

TASDELEN, M. A.; KAHVECI, M. U.; YAGCI, Y. Telechelic polymers by living and controlled/living polymerization methods. **Progress in Polymer Science**, v. 36, p. 455–567, 2011.

TASKIN, O. S. et al. Synthesis of block copolymers by selective H-abstraction and radical coupling reactions using benzophenone / benzhydrol photoinitiating system. **European Polymer Journal**, v. 62, p. 304–311, 2015.

TEMEL, B. A. et al. Synthesis of H-shaped complex macromolecular structures by combination of atom transfer radical polymerization, photoinduced radical coupling, ring-opening polymerization, and iniferter processes. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 51, n. 21, p. 4601–4607, 2013.

THEODOSOPOULOS, G.; PITSIKALIS, M. Block Copolymers by Anionic Polymerization: Recent Synthetic Routes and Developments. In: HADJICHRISTIDIS, N.; HIRAO, A. (Eds.). . **Anionic Polymerization: Principles, Practice, Strength, Consequences and Applications**. Tóquio: Springer, 2015. p. 541–624.

WANG, J.; MATYJASZEWSKI, K. Controlled/“living” radical polymerization. Atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, p. 5614–5615, 1995.

WASHINGTON, K. E. et al. Thermoresponsive star-like  $\gamma$ -substituted poly(caprolactone)s for micellar drug delivery. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 5, p. 5632–5640, 2017.

XU, T. et al. The influence of molecular weight on nanoporous polymer films. **Polymer**, v. 42, p. 9091–9095, 2001.

ZENG, X. et al. Docetaxel-Loaded Nanoparticles of Dendritic Amphiphilic Block

Copolymer H40-PLA- B -TPGS for Cancer Treatment. **Particle and Particle Systems Characterization**, v. 32, n. 1, p. 112–122, 2015.