



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

MONIQUE ROSOLEM CHINELATTO

**SÍNTESE DO POLIMETACRILATO DE METILA VIA
POLIMERIZAÇÃO RADICALAR CONTROLADA UTILIZANDO 2,2,2 –
TRIBROMOETANOL COMO INICIADOR**

CAMPINAS

2016

MONIQUE ROSOLEM CHINELATTO

**SÍNTESE DO POLI METACRILATO DE METILA VIA POLIMERIZAÇÃO
RADICALAR CONTROLADA UTILIZANDO 2,2,2 – TRIBROMOETANOL COMO
INICIADOR**

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

Orientadora: Dr.^a Liliane Maria Ferrareso Lona

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DE DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA
ALUNA MONIQUE ROSOLEM CHINELATTO, E
ORIENTADA PELA Prof.^a DR.^a LILIANE MARIA
FERRARESO LONA.

CAMPINAS

2016

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CNPq, 131244/2014-0

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Elizangela Aparecida dos Santos Souza - CRB 8/8098

C441s Chinelatto, Monique Rosolem, 1990-
Síntese do poli (metacrilato de metila) via polimerização radicalar controlada utilizando 2,2,2 Tribromoetanol como iniciador / Monique Rosolem Chinelatto. – Campinas, SP : [s.n.], 2016.

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

1. ATRP. 2. Funcionalização. 3. Polimetil metacrilato. 4. 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: Synthesis of poly (methyl methacrylate) by controlled radical polymerization using 2,2,2 tribromoethanol as initiator

Palavras-chave em inglês:

ATRP

Functionalization

Polymethylmethacrylate

Radical polymerization

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Liliane Maria Ferrareso Lona [Orientador]

Roselena Faez

Ana Rita Morales

Data de defesa: 04-02-2016

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

FOLHA DE APROVAÇÃO

Dissertação de Mestrado defendida pela aluna Monique Rosolem Chinelatto e aprovada em 04 de fevereiro de 2016 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof.^a Dr.^a Liliane Maria Ferrareso Lona

Prof.^a Dr.^a Roselena Faez

Prof.^a Dr.^a Ana Rita Morales

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

AGRADECIMENTOS

À Professora Liliane Maria Ferrareso Lona, pela qualificada orientação e relacionamento, por confiar este trabalho a mim, superando desafios diários da pesquisa. Pelo conhecimento dividido e pelo inestimável apoio técnico e científico.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

Aos laboratórios: LASSPQ, LRAC, Central Analítica e Lab-MPB pelo auxílio na execução das análises.

À Débora França pelo apoio na execução de alguns ensaios e discussão dos resultados.

À Professora Roselena Faez pela prontidão em ceder seu laboratório para análises químicas.

Ao Professor Ronaldo Pelegrini por ser o pioneiro em acreditar em mim e sempre me apoiar na vida acadêmica.

Ao Roniérik Pioli Vieira pelo apoio na técnica de ATRP.

Aos Professores da Engenharia Química e Instituto de Química da Unicamp pela excelência e competência em transmitir o conhecimento.

À minha mãe Cristina, meu irmão Renan e meu noivo Renato, minha amada família, que sempre me apoiaram e juntos dividimos as vitórias da vida.

Ao meu pai Alcir, que sempre valorizou a educação, me inspirando a sempre seguir estudando.

RESUMO

A polimerização radicalar controlada via transferência de átomo (ATRP) é uma técnica eficaz para preparação de materiais poliméricos com diferentes arquiteturas e funcionalidades terminais, resultando em um vasto potencial de aplicação em diferentes áreas tecnológicas. Esta técnica ocorre através de uma reação reversível entre um sal de metal de transição complexado e um derivado halogenado, obtendo-se polímeros com terminações funcionais, os quais são comumente chamados de macroiniciadores. O uso de materiais poliméricos funcionais está em constante desenvolvimento, e isto motivou este trabalho a sintetizar um polímero com funcionalidades terminais, através da técnica de polimerização radicalar controlada, que posteriormente possa ser aplicado em um campo tecnológico. As futuras perspectivas na utilização desta técnica para funcionalização demonstram ser promissoras, principalmente para obtenção de macromoléculas e polímeros reativos.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho é sintetizar poli (metacrilato de metila) através da ATRP para obter um macroiniciador, utilizando como iniciador bifuncional, 2,2,2 Tribromoetanol (TBE), que apresenta hidroxila em uma extremidade da molécula e bromo em outra. O catalisador utilizado nesta síntese é brometo de cobre (CuBr) e N,N,N',N'',N'' pentametildietilenotriamina (PMDETA) como ligante. Este sistema reacional utilizando TBE como iniciador é inédito na literatura. A metodologia desenvolvida neste trabalho utiliza vials de 20 mL como reator, temperatura de 80°C em banho de silicone, agitação magnética constante e purga de nitrogênio na vazão de 0,08 kgf/cm² em todo tempo reacional. A caracterização estrutural foi realizada por ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (RMN ¹H e ¹³C) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), indicando a síntese do macroiniciador Br-PMMA-OH. A cromatografia de permeação em gel (GPC) indicou dispersidade de 1,1, caracterizando uma polimerização controlada.

Palavras chaves: Funcionalização; ATRP; Macroiniciador; TBE.

ABSTRACT

The Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) is an effective technique to produce polymeric material with multi functionalities, allowing a lot of application in different technological area. This technique occurs through a reversible reaction between a transition metal species that abstracts the halogen atom from the organic halide, to the oxidized form, resulting in polymer with end functional, called of macro initiator. The high efficiency of the transition metal occurs when the copper is used. The future prospects in using ATRP for polymer functionalization show to be promising, especially to obtain macromolecules and reactive and multifunctional polymers.

In this context, the main goal of this work is to synthesize poly methyl methacrylate (PMMA) by ATRP to obtain a macro initiator, using a bifunctional initiator, called 2,2,2 tribromoethanol (TBE), which has a hydroxyl group in one of the molecule extremities and a bromide in the other extremity. In this synthesis it is utilized bromide copper as catalyst and N,N,N',N'',N''' pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) as complexing ligand. The method developed in this work uses vial of 20 ml as reactor, temperature of 80 °C in silicone bath, magnetic stirring and nitrogen bleeding in a flow of 0,08kgf/cm² during the reactional time. In order to show the production of macro initiator Br-PMMA-OH, the structural characterization was made by nuclear magnetic resonance of hydrogen and carbon (NMR ¹H and ¹³C) and Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR). The Gel Permeation Chromatography (GPC) indicated a polydispersity of 1.1, showing a controlled polymerization.

Key Words: Functionalization. ATRP. Macroinitiator. TBE

LISTA DE ABREVIATURAS

ATRP – *Atom Transfer Radical Polymerization* / Polimerização radicalar por transferência de átomo.

Bpy – Bpiridina

CDCl₃ – Clorofórmio deuterado

CRP – Polimerização Radicalar Controlada

CuBr – Brometo de cobre I

EBiB – α – bromoisobutirato de etila

FT-IR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

GPC – Cromatografia de permeação em gel

HMTETA – 1,1,4,7,10,10 – Hexametiltrietilenotetramina

k_i – Constante de iniciação

k_p – Constante de propagação

k_{tc} – Constante de terminação por combinação

k_{td} – Constante de terminação por desproporcionamento

Me₆TREN – Tris (2-dimetilaminoetil)-amina

MMA – Metacrilato de metila

M_n – Massa molar numérica média

M_w – Massa molar ponderal média

M_w/M_n - Dispersidade

M_z – Massa molar média

NaOH – Hidróxido de Sódio

NMRP – *Nitroxide mediated polymerization* / Polimerização mediada por nitróxido

DI – Índice de Dispersidade

PMDETA - *N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylenetriamine* / Pentametildietilenotriamina

PMMA – Poli (metacrilato de metila)

PLA – Poli (ácido lático)

PS-b-PLA – Poliestireno-b-Poli (ácido lático)

PS-OH – Macro iniciador de poliestireno

RAFT – *Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer* / Polimerização por transferência de cadeia por adição-fragmentação reversível

RP – Polimerização Radicalar

RMN ¹H – Ressonância magnética nuclear de ¹H

TBE – 2,2,2 Tribromoetanol

TEMPO - 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil

THF–Tetrahidrofurano

w– Fração Mássica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	8
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
2.1 POLIMERIZAÇÃO RADICALAR (RP).....	10
2.2 POLIMERIZAÇÃO RADICALAR CONTROLADA (CRP)	13
2.3. POLIMERIZAÇÃO RADICALAR VIA TRANSFERÊNCIA DE ÁTOMO (ATPR)	16
2.4 – FUNCIONALIDADES OBTIDAS VIA ATRP.....	20
2.5 POLIMERIZAÇÃO DO MMA VIA ATRP	23
3 OBJETIVOS GERAIS	28
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	28
4 MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1 MATERIAIS.....	29
4.2 PURIFICAÇÃO DO METACRILATO DE METILA	29
4.3 DEFINIÇÃO DO TIPO DE REATOR.....	29
4.3.1 REATOR DE AMPOLAS	29
4.3.2 REATOR DE VIDRO.....	31
4.3.3 REATOR EM VIAL	32
4.4 SÍNTESE DO POLI (METACRILATO DE METILA) VIA ATRP.....	34
4.5 CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO.....	36
4.5.1 ESPECTROCOPIA DE INFRAVERMELHO (FT-IR).....	36
4.5.2 – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (RMN ¹ H)....	37
4.5.3 - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE CARBONO (RMN ¹³ C).....	37
4.5.4 – CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL (GPC).....	37
4.5.5 – ÍNDICE DE REFRAÇÃO.....	38
4.5.6 – CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	38
4.5.7 CONVERSÃO POR GRAVIMETRIA.....	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1 CONDIÇÕES OPERACIONAIS USADAS	40
5.2 RESULTADOS	41
5.2.1 – ANÁLISES DE GPC	41
5.2.2 – MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO	46
5.2.3. – ANÁLISES DE FTIR	49
5.2.4 - ANÁLISES DE RMN ¹ H	53
5.2.5 – ANÁLISE DE RMN ¹³ C	56

5.2.6 – ANÁLISES ADICIONAIS PARA PROSPECÇÃO DE PROPRIEDADES.....	60
6 CONCLUSÕES	65
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	66
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
9 APÊNDICE	70
9.1 APÊNDICE A.....	70
9.2 APÊNDICE B	70
10 ANEXOS.....	72
10.1 ANEXO A.....	72

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A descoberta e utilização dos polímeros já somam mais de cinquenta anos, e com o acelerado desenvolvimento tecnológico, uma grande quantidade de materiais foi desenvolvida com diferentes arquiteturas poliméricas, garantindo sua vasta aplicabilidade.

A variedade de polímeros e suas aplicações abrangem uma abundância deste material distribuído mundialmente. Sendo assim, a escolha da estrutura do material para uma determinada aplicação é uma estratégia que concilia custo e benefício. Em termos de aplicações técnicas, polímeros funcionais são importantes para diversas áreas. Por exemplo, nos campos da óptica, atualmente são utilizados polímeros para fabricação do núcleo da fibra óptica, na eletrônica, os polímeros são modificados e utilizados como condutores elétricos, sendo aplicados na fabricação de placas para celulares, computadores, músculos artificiais, entre outros. Sendo assim, o uso de materiais poliméricos funcionais está em constante desenvolvimento, e isto motivou este trabalho a sintetizar um material polimérico funcional, através da técnica de polimerização radicalar controlada, o qual é comumente chamado de macroiniciador funcional, que posteriormente possa ser aplicado em um campo tecnológico.

Atualmente, o crescimento da nanotecnologia compreende o uso de macromoléculas complexas, e com esta demanda, o controle da estrutura da cadeia pode permitir uma interface entre polímeros sintéticos e naturais através da copolimerização. (LUTZ; BORNER; WEICHENHAN, 2005) Um exemplo desta interface entre polímeros sintéticos e naturais são os copolímeros obtidos através de macroiniciadores funcionais sintetizados por mecanismos de polimerização controlada unidos a polímeros naturais, como a sacarose e ácido láctico, podendo ser aplicados em diversos campos tecnológicos da medicina.

A inserção das funcionalidades nas cadeias poliméricas (grupos associados às extremidades das cadeias) é algo clemente ao polímero, uma vez que estes grupos podem ser utilizados para modificar a estrutura e aplicação, como adsorção de polímeros nas superfícies, conjugação de macromoléculas, além de poderem reiniciar a polimerização.

As técnicas que descrevem a preparação de polímeros funcionais englobam a Polimerização Radicalar Controlada (CRP), a qual possibilita o controle de massa molar e se controla a dispersidade. Entre as CRP's estão: ATRP (*Atom-Transfer Radical Polymerization*), NMRP (*Nitroxide-Mediated Radical Polymerization*) e RAFT (*Reversible-Addition –*

Fragmentation Chain Transfer), destacando a ATRP por apresentar a melhor eficiência no controle cadeias e funcionalizações terminais. (LUTZ; BORNER; WEICHENHAN, 2005) A ATRP é utilizada para todos os monômeros vinílicos e pode ser conduzida em baixa temperatura (60 °C) além de ser resistente a impurezas.

Diante disto este trabalho visa sintetizar poli (metacrilato de metila) (PMMA) por ATRP utilizando um composto chamado de 2,2,2-Tribromoetanol (TBE), que é amplamente utilizado na medicina como anestésico, mas pouco difundido na técnica de ATRP utilizando-o como iniciador, tendo apenas um trabalho publicado utilizando TBE para polimerização do PMMA em massa. Este composto (TBE) foi utilizado como iniciador multifuncional, pois em sua estrutura existe uma hidroxila proveniente da função álcool e três bromos acoplados à molécula, resultando em uma dupla funcionalidade. Posteriormente, o macroiniciador sintetizado pela técnica de ATRP pode ser utilizado para copolimerização ou ser destinado a outras aplicações tecnológicas devido as extremidades funcionais da molécula. Brometo de cobre (CuBr) foi utilizado como catalisador e PMDETA (*N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylenetriamine*) como ligante, a fim de obter um macroiniciador funcionalizado.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta seção irá abordar os principais conceitos sobre polimerização radicalar, polimerização radicalar controlada (CRP) e uma visão geral de cada técnica que compõe as CRP's como: NMRP (Polimerização Radicalar Mediada por Nitróxido), RAFT (Polimerização Radicalar de Transferência de Cadeia Reversível) e ATRP (Polimerização Radicalar de Transferência de átomo), sendo a ATRP mais detalhada, pois foi a técnica utilizada neste trabalho.

2.1 POLIMERIZAÇÃO RADICALAR (RP)

A síntese de polímeros é um campo explorado quando se diz respeito à obtenção de novos produtos, e a técnica mais utilizada para a síntese é a polimerização via radical livre. O radical livre pode ser definido com uma molécula que possui um elétron não emparelhado capaz de reagir facilmente com outros componentes. O radical livre pode se tornar um centro altamente reativo quando age na cisão de ligações duplas em outras moléculas abstraindo um elétron, transferindo o caráter radicalar para a outra molécula. Os radicais livres são gerados pela cisão homolítica de uma molécula de iniciador (compostos químicos altamente reativos que iniciam uma polimerização através da geração de um radical).

A polimerização via radical livre se baseia na propriedade de substâncias que apresentam insaturações ativas, que reagem em cadeia por via radicalar, formando macromoléculas: os polímeros. (FLORENZANO, 2008)

A polimerização radicalar apresenta etapas de iniciação, propagação e terminação com cinéticas independentes.

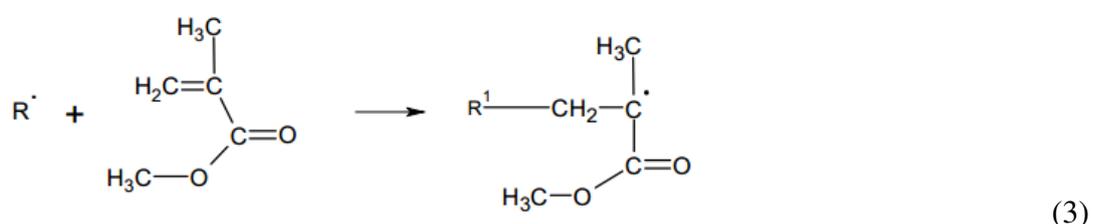
A iniciação envolve a aquisição de um sítio ativo pelo monômero, um processo que ocorre através da absorção de calor, luz ultravioleta, alta energia de irradiação ou uso de iniciadores, substâncias químicas como peróxidos, compostos azo, ácido de Lewis e reagentes organometálicos. (EBEWLE, 1996) Os iniciadores podem ser decompostos termicamente ou por irradiação para produzir radicais livres.

Na iniciação ocorrem duas etapas: a produção de radicais livres iniciais (1) e a adição do radical inicial ao monômero (2), formando o radical primário (M_1). Na etapa (1) ocorre a decomposição do iniciador gerando uma espécie reativa, podendo esta decomposição ser térmica, fotoquímica ou método redox. (ODIAN, 2004)



Na etapa (2), a espécie reativa inicial age na cisão homolítica da ligação π do monômero para formar um novo radical. A espécie ativa ataca imediatamente o monômero gerando um novo radical iniciador de cadeia (2).

A equação (3) a seguir apresenta uma exemplificação da equação (2), considerando-se como monômero o metacrilato de metila (monômero considerado neste trabalho).



A propagação consiste no crescimento do monômero (M_1) pela adição de moléculas de monômeros, produzindo os chamados radicais em propagação, conforme a equação (4). (ODIAN, 2004) Isto envolve a adição de um radical livre na dupla ligação do monômero, e o centro ativo é continuamente realocado no final do crescimento da cadeia no polímero (EBEWELE, 1996):



Generalizando



Em que há uma constante de velocidade cinética de propagação da cadeia polimérica k_p . A propagação se dá até o crescimento ser desativado por uma terminação da cadeia ou transferência de cadeia.

A transferência de cadeia na polimerização radicalar é a reação de um radical em propagação com um agente de transferência (T) para se obter um polímero morto e um pequeno radical. (VIEIRA, 2013) São reações em que se observa a transferência do centro ativo da

molécula de polímero em crescimento para outra molécula, ou seja, neste processo, termina-se a cadeia em crescimento e gera-se um radical novo.



A terminação do polímero é o rompimento do crescimento de uma cadeia por aniquilação de dois radicais. A terminação pode ocorrer de dois modos: por combinação ou desproporcionamento.

A terminação por combinação (7) ocorre quando há estacado o crescimento do polímero devido a elétrons desemparelhados de cadeias crescentes formando então uma única cadeia.



A terminação por combinação possui uma constante da taxa de reação, k_{tc} .

A terminação por desproporcionamento (8) ocorre quando na reação de propagação um radical abstrai um átomo de hidrogênio de uma cadeia ativa. Uma ligação dupla carbono-carbono toma o lugar do hidrogênio perdido. São formadas duas novas moléculas pelos radicais: uma por reação do radical com o átomo de hidrogênio, e a outra pela formação da dupla através da união do elétron desemparelhado já existente no radical, com o elétron deixado pela saída do hidrogênio. (FERREIRA,2003)



A terminação por desproporcionamento possui uma constante da taxa de reação, k_{td} .

A técnica de polimerização radicalar livre é eficiente e conveniente para produção de homopolímeros em larga escala, pois engloba uma grande variedade de monômeros além de várias condições reacionais e baixo custo.

Esta técnica limita o produto polimérico formado, pois esta não garante o controle da massa molar, além da dispersidade ser alta. Sendo assim, a necessidade de criar polímeros com massas moleculares controladas, com baixa dispersidade, além da síntese de copolímeros em bloco e funcionalização nos extremos da cadeia polimérica foi suprida pela técnica de polimerização radicalar controlada, que permite um controle muito maior dos produtos.

2.2 POLIMERIZAÇÃO RADICALAR CONTROLADA (CRP)

O controle das CRP's ocorre devido a polimerização radicalar com baixas taxas de terminação, fazendo com que o crescimento das cadeias seja uniforme. Com isso, praticamente todas as cadeias crescem ao mesmo tempo, diminuindo a dispersidade, pois a probabilidade de as cadeias crescerem é igual para todas. Deste modo, a massa molar média do polímero cresce com o grau de conversão.

Os polímeros formados por CRP possuem uma funcionalidade terminal que os torna passíveis de nova polimerização, agindo como macroiniciadores.

A polimerização controlada viabiliza a síntese de praticamente qualquer morfologia imaginável de copolímeros, sempre com baixa dispersidade. A produção de materiais poliméricos sob medida, com as mais diferentes estruturas e para diversas aplicações potenciais, é extremamente promissora, sendo, talvez, a fonte principal de matérias-primas para a era da nanotecnologia. (FLORENZANO, 2008)

A polimerização radicalar controlada se baseia na inclusão de um reagente capturador, capaz de capturar as cadeias em crescimento, tornando-as, temporariamente, dormentes. Isso faz com que a concentração de radicais diminua, diminuindo, conseqüentemente, a terminação das cadeias em crescimento. As cadeias dormentes voltam a crescer, pois o processo de captura é reversível. Desta forma, as cadeias em propagação sofrem reações de ativação-desativação. (VIEIRA, 2013)

A desativação é conhecida como estado dormente das cadeias, e como sugere o nome, as cadeias não estão em crescimento, mas podem ser ativadas (cadeias em crescimento) para iniciar a polimerização. Isso faz com que as cadeias sejam geradas durante um curto período inicial da reação, crescendo homogeneamente, apresentando uma estreita distribuição de massas molares. (VIEIRA, 2013); (CAMILO, 2015)

Durante a reação há um equilíbrio entre as espécies dormentes e ativas. O deslocamento do equilíbrio entre a espécie ativa e dormente é que determina o controle da reação, pois se o equilíbrio estiver deslocado no sentido das espécies dormentes, há poucos radicais livres, resultando em baixas terminações, e espécies no estado de dormência, eliminando os polímeros "mortos". (CAMILO, 2015) Isso faz com que as cadeias sejam geradas em baixas taxas de crescimento, devido ao equilíbrio das espécies dormentes e ativas. O controle da reação permite

a síntese de diferentes arquiteturas poliméricas, além de poder gerar grupos funcionais terminais que possuem diversas aplicações.

A iniciação das CRPs é rápida, fazendo com que todas as cadeias se iniciem nesta etapa, crescendo homoganeamente em seguida, diminuindo as terminações e transferências de cadeias. (CAMILO, 2015).

A CRP apresenta diferentes técnicas para síntese dos polímeros. Uma das técnicas que descrevem a polimerização radicalar controlada é a Polimerização Mediada por Radicais Nitróxido (NMRP), que emprega monômero, iniciador, e um radical nitróxido estável, para capturar o radical em crescimento. Este radical age como agente controlador, dentre os quais o mais utilizado é o TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil), o qual não inicia a polimerização, mas transforma as cadeias em crescimento em espécies que se propagam de maneira reversível. (GALHARDO, 2012) A Figura 1 descreve este mecanismo:

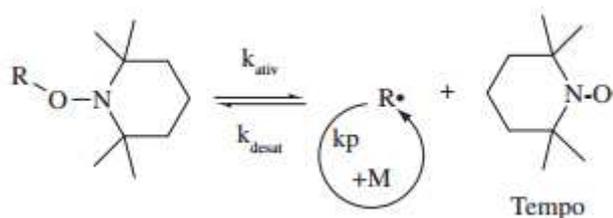


Figura 1 – Mecanismo de equilíbrio na NMRP – Fonte: Florenzano, 2008.

O radical polimérico propaga até ser desativado pelo radical nitróxido (TEMPO). O equilíbrio é deslocado para as espécies dormentes, conforme Figura 1, deixando o polímero no estado dormente, diminuindo a concentração de radicais na solução e a probabilidade da terminação, controlando a massa molar do polímero.

A polimerização por transferência de cadeia reversível (RAFT) é também uma das técnicas da polimerização controlada. Na RAFT não são formados radicais intermediários estáveis, mas ocorre uma transferência da funcionalidade radicalar das cadeias nascentes, que reagem com um agente de transferência e geram um novo radical, que continua se propagando (FLORENZANO, 2008). Esta técnica ocorre na presença de agentes de transferência de cadeia do tipo ditiocarbônicos. (CAMILO, 2015) A Figura 2 demonstra este mecanismo de reação.

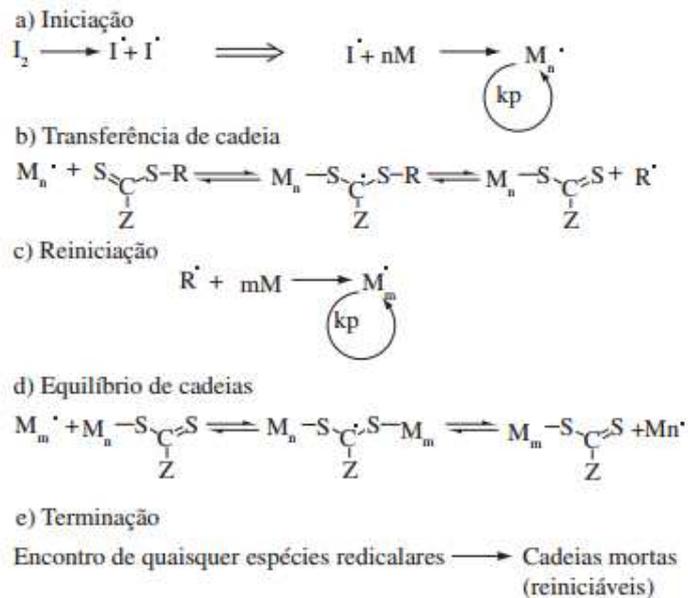


Figura 2 – Etapas do mecanismo RAFT – Fonte: Florenzano, 2008.

Na Figura 2 é possível observar, na etapa de iniciação, a decomposição do iniciador e posteriormente a reação como monômero para gerar radicais que irão se ligar ao agente de transferência de cadeia (compostos ditiocarbônicos), formando um intermediário radicalar, que é estabilizado pelo grupo ligado ao carbono tiocarbônico (grupo Z). A etapa (b) é incapaz de reiniciar a propagação, sendo denominada pelas espécies dormentes. Há a possibilidade de ocorrer a clivagem do intermediário através da liberação do grupo ligado ao segundo enxofre (conhecido como grupo R), capaz de reiniciar a polimerização (etapa c). Na etapa (d) é possível observar o equilíbrio entre as espécies ativas e dormentes, via adição e fragmentação. (FLORENZANO, 2008); (CAMILO, 2015) O equilíbrio das cadeias é o responsável pelo controle da polimerização, resultando em baixa dispersidade e massa molar controlada.

Na Polimerização Radicalar via Transferência de Átomo (ATRP), metais de transição são utilizados como agentes controladores. Dentre eles o mais utilizado é o cobre – Cu, que reage com os haletos orgânicos, gerando uma espécie radicalar, conforme figura 3:

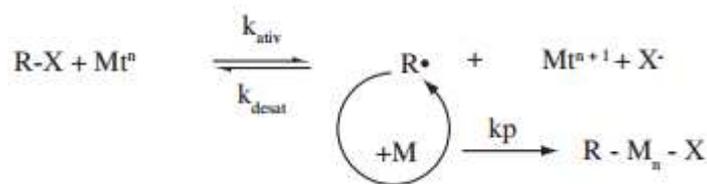


Figura 3 – Mecanismo de reação ATRP – Fonte: Florenzano, 2008.

Neste esquema, é possível observar a formação do radical juntamente com o metal de transição com um elétron a menos e acoplado ao haleto na forma de ânion. O equilíbrio da reação se desloca no sentido da desativação, ou seja, na produção de espécies dormentes (baixa concentração de radicais, evitando a terminação).

A ATRP se mostrou eficaz no controle da polimerização e permite a síntese de copolímeros em blocos, estrelas, triblocos, entre outros. Esta técnica chamou a atenção pela facilidade na arquitetura dos polímeros, variedade em utilizar todos os monômeros vinílicos, ser conduzida em baixas temperaturas (cerca de 60 °C) além de ser resistente a impurezas, sendo assim, esta técnica foi escolhida para este trabalho.

2.3. POLIMERIZAÇÃO RADICALAR VIA TRANSFERÊNCIA DE ÁTOMO (ATPR)

A polimerização radicalar via transferência de átomo é uma das técnicas mais importantes da polimerização controlada. Wang e Matyjaszewski (1995) foram os pioneiros a desenvolver o processo de polimerização radicalar via ATRP. Os autores afirmam que esta técnica é um eficiente caminho para a polimerização controlada. (VIEIRA, 2013)

A descoberta da técnica teve grande impacto na síntese de macromoléculas por ser uma rota simples para obtenção de polímeros complexos, além disto, facilita a incorporação de grupos funcionais nas extremidades ou ao longo da cadeia polimérica. (GRASSI, 2013) A Figura 4 exemplifica a possibilidade de se obter polímeros com várias diversidades.

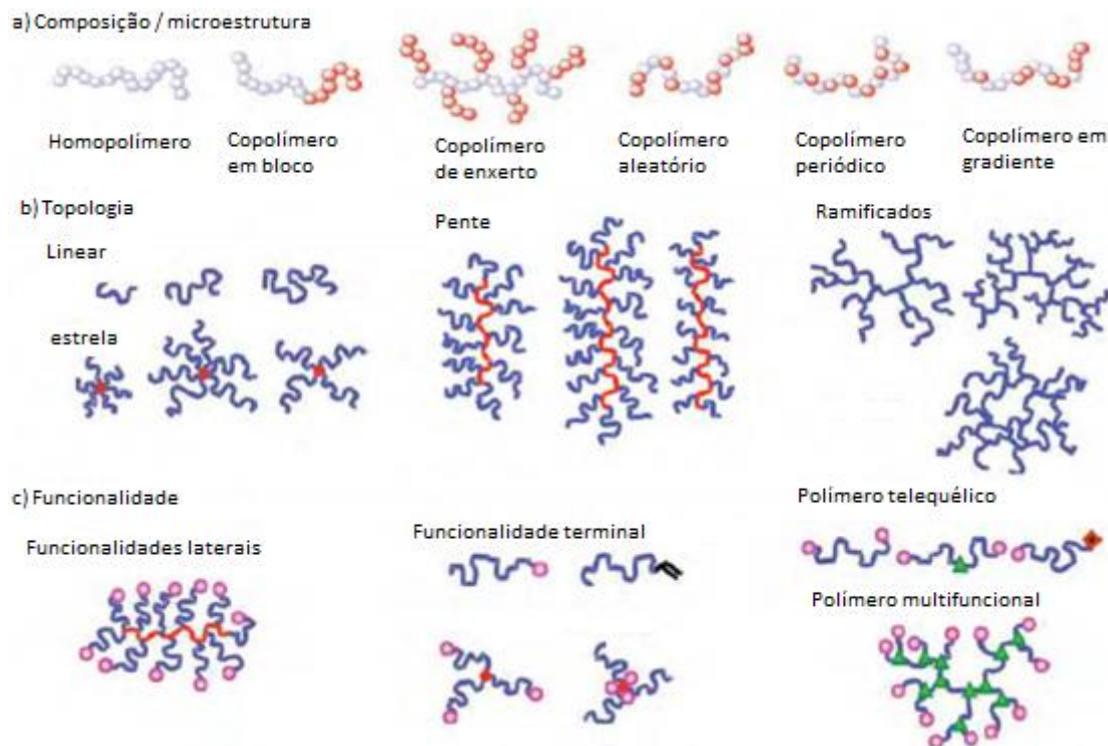


Figura 4 – Possibilidades na obtenção de polímeros via ATRP - Fonte – Grassi 2013

Nesta figura é possível observar diferentes arquiteturas poliméricas que a técnica permite, como utilizar o polímero formado como macroiniciador e copolimerizar através da abertura de anel, alterar a topologia do polímero e inserir funcionalidades terminais ao polímero.

O mecanismo da ATRP é controlado por um equilíbrio entre a propagação e as espécies de radicais dormentes, predominantemente sob a forma de iniciadores haletos de alquila / espécies macromoleculares (R-X).

Este processo (ATRP) consiste na geração de um radical através de uma reação reversível entre um sal de metal de transição complexado (geralmente brometos ou cloretos de cobre) ($Mt^n Y/L$) e um derivado halogenado (geralmente um haleto derivado do monômero ou do iniciador a ser usado) (R-X). O sal do metal de transição é responsável pela clivagem homolítica do derivado halogenado. Isto faz com que haja um aumento do número de oxidação do metal para o estado ($X-Mt^{n+1} - Y/L$) em virtude da transferência do átomo de halogênio (X), a partir da espécie dormente para o complexo. A propagação ocorre por inserção de monômeros (M) às cadeias ativas. (MATYJASZEWSKI, 2012); (VIEIRA, 2013); (GRASSI, 2013)

A transferência de átomo ocorre via um mecanismo reversível de transferência de elétron por esfera interna. Em função do efeito do radical dormente, o equilíbrio se desloca no

sentido das espécies dormentes, resultando em uma baixa concentração de radicais, aumento do crescimento da cadeia e diminuição da terminação biomolecular. (GRASSI, 2013) A técnica ATRP é um sistema de multicomponentes, composto de monômeros, iniciador com transferência de halogênio e um catalisador (composto de uma espécie de metal de transição com um ligante qualquer adequado). (MATYJASZEWSKI; XIA, 2001)

Os monômeros típicos de ATRP são: estirenos, (meta) acrilatos, (meta) acrilamidas, e acrilonitrila, os quais contêm substituintes que podem estabilizar os radicais de propagação. Sob as mesmas condições de temperatura, agitação e pressão, usando o mesmo catalisador, cada monômero possui a própria constante de equilíbrio para a sua espécie dormente e ativa, isto ocorre se houver ausência de quaisquer outras reações secundárias colaterais de terminação do radical.

ATRP é um processo catalítico, onde o equilíbrio não depende apenas do radical e das espécies dormentes, mas pode ser ajustado pela quantidade e reatividade do metal de transição. (MATYJASZEWSKI; XIA, 2001)

Os iniciadores determinam o número de cadeias de polímero em crescimento. Se a iniciação é rápida, então o número de cadeias em crescimento é constante e igual à concentração de iniciador. Para se obter rápida iniciação com polímeros bem definidos e estreita distribuição da massa molar, o halogênio, X, deve rapidamente migrar entre o crescimento da cadeia e o complexo de metal de transição. Estudos indicam que, quando o halogênio, X, é bromo ou cloro, o controle da massa molar apresenta melhores resultados. (MATYJASZEWSKI; XIA, 2001)

O componente mais importante da ATRP é o catalisador. Para se obter um catalisador eficaz é preciso determinar a posição de equilíbrio do átomo de transferência e a dinâmica da troca entre espécies dormentes e ativas. O metal central deve ter pelo menos dois estados de oxidação acessíveis separados por um elétron, e deve ter uma afinidade razoável com um halogênio. A coordenação em torno da esfera do metal deve ser expansível para acomodar seletivamente um (pseudo) halogênio.

Para metacrilatos, o cobre é o metal de transição que possui superioridade em relação aos outros metais, pois gera polímeros bem definidos, com baixa dispersidade e de menor custo, sendo assim, é o mais utilizado na técnica ATRP. O desempenho superior do cobre na ATRP é

devido à rápida desativação do crescimento dos radicais acrílicos pelo haleto de cobre. (MATYJASZEWSKI; XIA, 2001)

O ligante é outro componente utilizado na técnica ATRP, e deve complexar o metal relativamente forte, sendo sua principal função solubilizar o sal do metal de transição no meio orgânico. A Figura 5 apresenta exemplos de ligantes empregados em ATRP. (MATYJASZEWSKI; XIA, 2001)

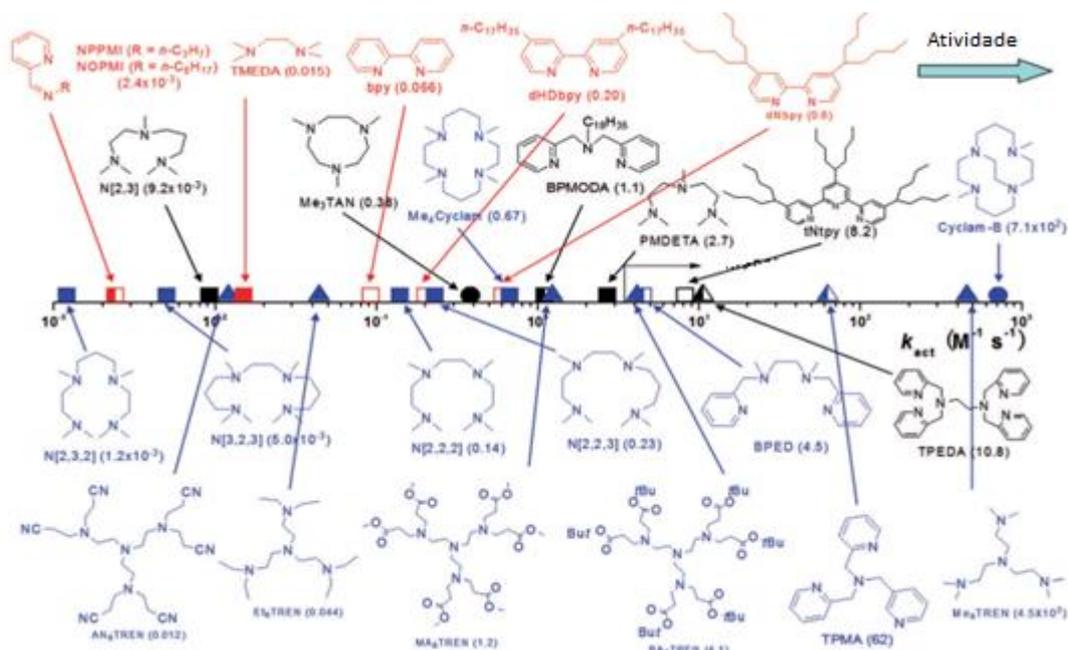


Figura 5 – Constantes de ativação ATRP para vários ligantes na presença de CuBr à 22°C – Fonte: MATYJASZEWSKI, 2012

Os ligantes atuam na ativação da espécie radicalar, afetando o potencial redox do metal, controlando a solubilidade no meio reacional e a estabilidade dos complexos. (MATYJASZEWSKI; XIA, 2001)

A Figura 5 representa ligantes com suas respectivas constantes de ativação em sistemas mediados por cobre. Geralmente os ligantes são compostos nitrogenados como aminas aromáticas ou alifáticas, pois estes apresentam importantes desempenhos na atividade dos complexos de cobre, em contrapartida, enxofre, oxigênio e ligantes fósforos são menos efetivos na ativação. (MATYJASZEWSKI; XIA, 2001)

Outra função dos ligantes é atuar no processo de transferência de elétron do metal de transição, afetando diretamente na constante de ativação da espécie radicalar, podendo aumentar ou diminuir o potencial redox. Devido a este processo, a estabilidade dos complexos

em diferentes monômeros, solventes e temperaturas é garantida pelos ligantes, devido ao fato de complexarem fortemente os metais de transição. (CAMILO, 2015)

Os efeitos eletrônico e estérico do ligante são importantes. A eficiência da atividade catalítica diminui quando o ligante tem elétrons fortemente retirados, ou seja, quando o número de nitrogênio no ligante é reduzido e também, quando há excesso de efeitos estéricos em torno do centro do cobre. O ligante Me₆TREN é 10000 vezes mais reativo que um complexo bpy, conforme Figura 5, pois o efeito estérico do Me₆TREN é menor no centro do cobre, sendo assim, a atividade aumenta. (MATYJASZEWSKI; XIA, 2001)

Quando há um ligante mais reativo, ou seja, que possui uma constante de ativação alta, a reação pode ocorrer em temperaturas mais baixas (cerca de 60 °C), pois sua alta ativação faz com que a polimerização seja iniciada sem o uso de elevadas temperaturas (80 °C), além de utilizar menor quantidade de cobre (MATYJASZEWSKI; XIA, 2001), porém, estes ligantes de alta ativação apresentam elevados custos. O PMDETA apresenta uma ativação relativamente alta (2,7) e custos bem abaixo, 25 vezes menor, quando comparado ao Me₆TREN, sendo altamente empregado em ATRP.

Alguns estudos indicam que o ligante pode participar da reação quando há polímeros com baixa massa molar e alta concentração de ligante no meio reacional.

2.4 – FUNCIONALIDADES OBTIDAS VIA ATRP

O desenvolvimento do método de polimerização iônica permitiu a síntese de polímeros com terminações funcionais, copolímeros em blocos e uma estrutura controlada. Contudo, esta técnica é conduzida a baixas temperaturas (frequentemente abaixo de 25 °C), sendo assim, poucos monômeros podem ser utilizados, além da presença de funcionalidades nos monômeros poder causar reações secundárias indesejáveis. (MATYJASZEWSKI; COESSENS; PINTAUER, 2001)

A possibilidade de se poder utilizar uma gama maior de monômeros na técnica ATRP tornou-a muito mais viável do que as polimerizações iônicas. Isto aumenta o número de moléculas insaturadas que podem ser polimerizadas ou copolimerizadas. Esta técnica é simples quando mediada por haleto de cobre e compostos nitrogenados como ligantes, além de ser possível sintetizar novos materiais com diferentes topologias. Neste processo é possível obter a funcionalidade por meio de diferentes técnicas, conforme Figura 6, através de monômeros

funcionais, iniciadores e introduzir facilmente a funcionalidade terminal. (MATYJASZEWSKI; COESSENS; PINTAUER, 2001)

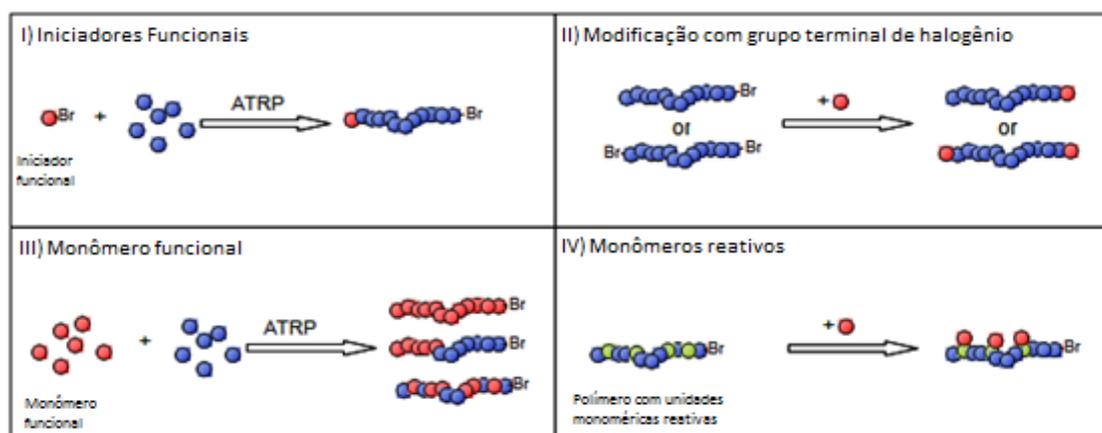


Figura 6 – Métodos de incorporação de funcionalidades em polímeros via ATRP – Fonte: Sigma Aldrich, 2015

A funcionalidade via iniciadores funcionais (vide esquema I, da Figura 6), os quais apresentam funcionalidade nas extremidades do iniciador, quando reagido com monômero, se aloca nas terminações do polímero. Este processo (I) é viável, pois a funcionalização é direta, não há modificação após a polimerização e há maior número de funcionalidades, quando comparadas às substituições nucleofílica. (Sigma Aldrich, 2015)

A obtenção de funcionalidade terminal por iniciadores funcionais vem sendo estudada em ATRP, pois diferentes estruturas moleculares dos iniciadores irão produzir polímeros com diversas arquiteturas estruturais, podendo ser copolimerizados e produzir diferentes produtos e aplicações.

Geralmente, a estrutura do iniciador é análoga à estrutura final do polímero, devido à incorporação da molécula do iniciador nas terminações da cadeia polimérica. Para o MMA via ATRP, iniciadores contendo grupos funcionais terminais não interferem na polimerização, apenas ao final, o polímero carrega a funcionalidade em sua extremidade, ou seja, não há reações secundárias. Funcionalidades do tipo hidróxido são largamente obtidas utilizando-se 2-hidróxidoetil-2-bromoisobutirato (EBiB) como iniciador. Funcionalidades do tipo ésteres e sulfonados também foram relatados em ATRP com alta eficiência, pois se agregam rapidamente à cadeia do polímero e possuem baixa tendência em formar dímeros. (MATYJASZEWSKI; COESSENS; PINTAUER, 2001)

A substituição do átomo de halogênio terminal (vide esquema II da Figura 6) também é um exemplo de funcionalização. Neste caso o halogênio terminal do polímero é substituído pela inserção de um composto funcional.

O uso de monômeros funcionais (vide esquema III da Figura 6) é uma técnica que também resulta em um polímero funcional. Estes monômeros são estruturas moleculares que apresentam grupos terminais funcionais na extremidade, conforme exemplificado na Figura 7.

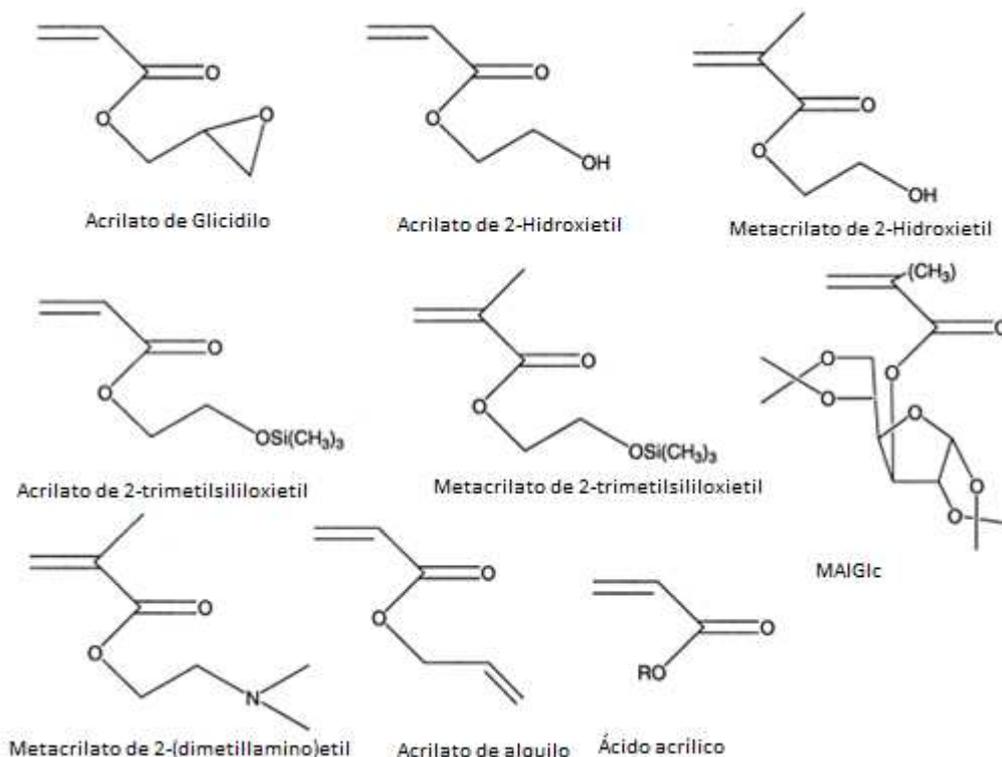


Figura 7 – Metacrilatos funcionais. Fonte: MATYJASZEWSKI; COESSENS; PINTAUER, 2001

Na Figura 7 é possível observar a estrutura do metacrilato, tendo nas extremidades diferentes grupos terminais, como hidróxidos, amins, éteres, etc. A polimerização dos monômeros funcionais via ATRP se dá igualmente pelo mecanismo descrito na seção 2.3, através do equilíbrio entre a propagação e os radicais dormentes, utilizando-se monômero funcional, iniciador, metal de transição e ligante.

Outra alternativa para obter funcionalidade são os monômeros reativos, ou seja, no polímero há unidades monoméricas reativas que podem se ligar com outras unidades funcionais resultando em um polímero com uma estrutura diferenciada e funcional.

Os esquemas I e III são os mais eficazes e utilizados para se obter polímeros funcionais.

Para determinar se a polimerização foi eficaz e verificar qual a funcionalidade agregada na extremidade da cadeia, é preciso realizar a caracterização do polímero, que pode ser feita utilizando-se a técnica RMN (ressonância magnética nuclear - *Nuclear Magnetic Resonance*), onde se pode comparar as integrações do próton do grupo metila no átomo de carbono terminal acrilato, com os prótons do fragmento do iniciador. (MATYJASZEWSK; XIA, 2001)

2.5 POLIMERIZAÇÃO DO MMA VIA ATRP

A polimerização do MMA via ATRP vem sendo estudada desde 1995. Matyjaszewski foi o pioneiro a relatar dados de PMMA com grupos terminais utilizando cloreto de 1- feniletil (1-PECl) como iniciador, cloreto de cobre (CuCl) como catalisador e bipyridina (bpy) como ligante, sintetizado pela técnica de ATRP. A análise dos grupos terminais foi realizada através da ressonância magnética nuclear, confirmando a presença do iniciador agregado ao PMMA.

Em 1997 Haddleton e colaboradores sintetizaram PMMA via ATRP utilizando um iniciador de brometo de alquila, que continha um grupo hidróxido funcional em sua estrutura, brometo de cobre como catalisador e piridina 2- carbaldeído como ligante. O objetivo deste trabalho foi obter polímeros com terminações funcionais de hidróxidos.

Grande parte das publicações sobre a polimerização de MMA via ATRP reportadas na literatura referem-se a funcionalizações terminais halogenadas, provenientes dos iniciadores e monômeros. Outras terminações funcionais reportadas na síntese de PMMA com extremidades de hidróxidos, ésteres, sulfonados, etc, são utilizadas para sintetizar copolímeros, conforme relatado por Coessens, *et al.* (2001), Deng, *et al.* (2008), Yin, *et al.* (2009) e Xiao, *et al.* (2012). A principal rota para esta síntese tem sido o uso de iniciadores funcionais e modificação química do grupamento terminal.

O número de publicações sobre ATRP do MMA apresentou um crescimento significativo entre 1996 e 2015, e desde 2004 se mantêm com mais de 100 publicações por ano, conforme mostra a Figura 8. A pesquisa sobre estas publicações foi realizada no site Scopus (www.scopus.com) com os parâmetros para TITLE-ABS-KEY (ATRP and methylmethacrylate).

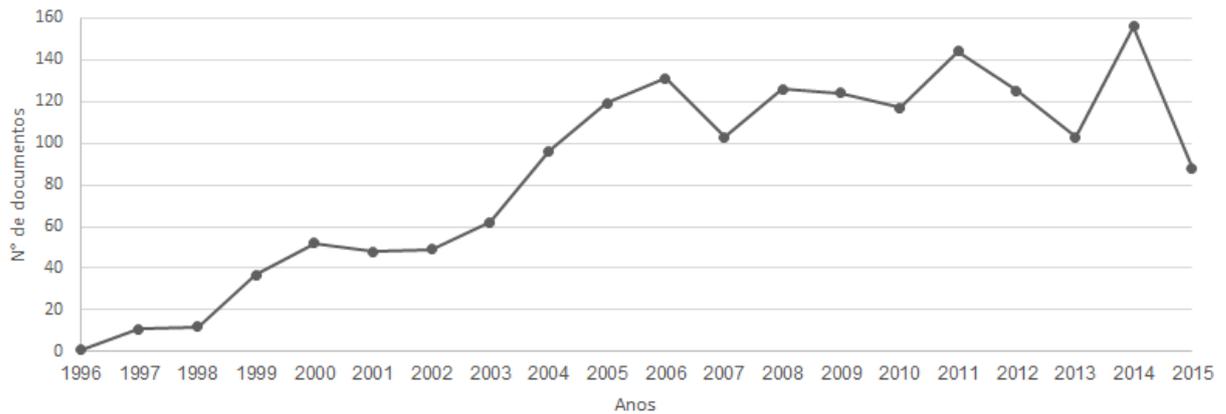


Figura 8 – Publicações sobre ATRP do MMA entre 1996 a 2015 – Fonte Scopus

O principal autor das publicações é o professor Krisztof Matyjaszewski da Carnegie Mellon University (Figura 9), com 140 publicações de ATRP com MMA, sendo considerado o responsável pelo desenvolvimento da técnica.

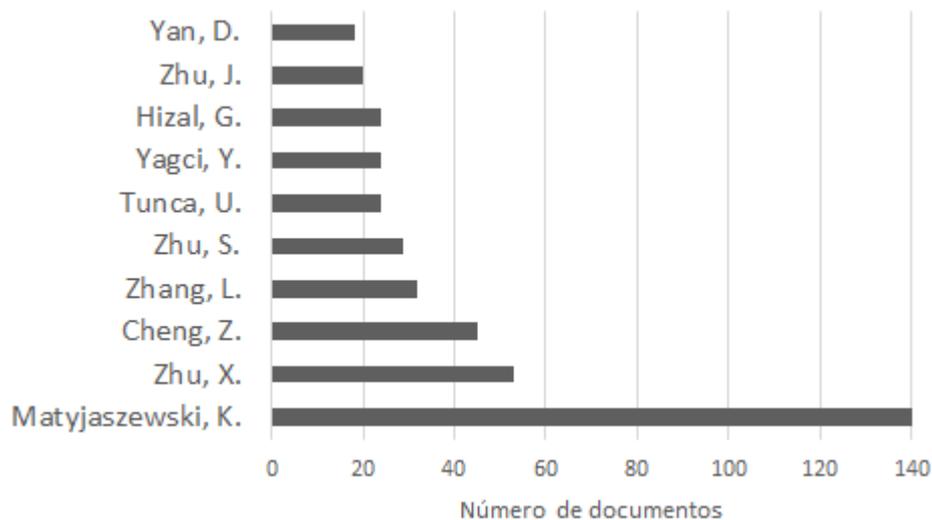


Figura 9 – Publicações por autor sobre ATRP do MMA entre 1996 a 2015 – Fonte Scopus

Em relação aos países com maior número de publicações no período, se destaca a China seguido dos Estados Unidos, conforme Figura 10. O Brasil apresenta apenas 5 publicações, relacionando ATRP em MMA, atribuída neste período.

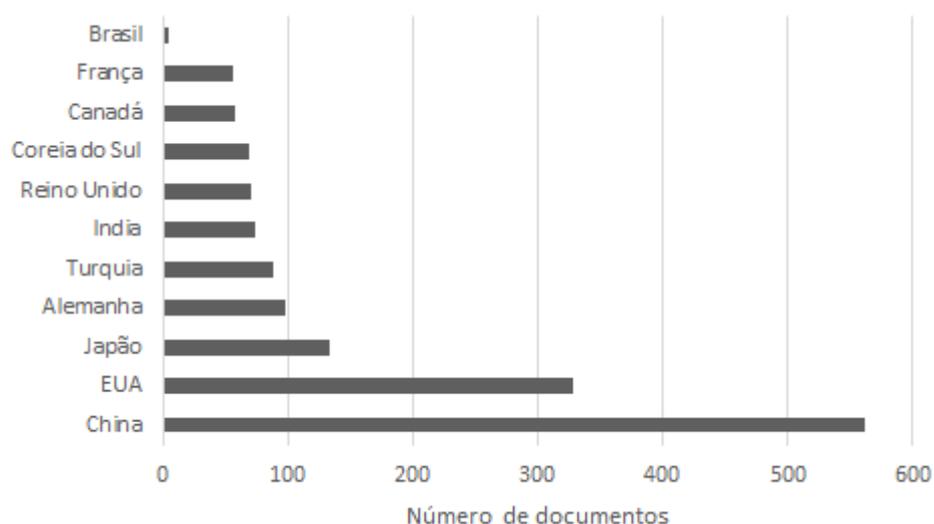


Figura 10 - Publicações por país sobre ATRP do MMA entre 1996 a 2015 – Fonte Scopus

Uma busca mais refinada utilizando as palavras chaves: iniciadores funcionais em ATRP com MMA mostrou cerca de 105 trabalhos, ou seja, uma quantidade reduzida quando comparada com o total de publicações (1704) utilizando palavras chaves: MMA e ATRP. Em virtude de o presente trabalho abordar o uso do iniciador funcional TBE (2,2,2-Tribromoetanol), o qual possui apenas três trabalhos publicados na síntese do PMMA via ATRP, algumas das publicações mais relevantes sobre o tema, envolvendo também outros tipos de iniciadores além do TBE, são citadas a seguir:

O pioneiro a sintetizar PMMA com funcionalidades através de iniciadores funcionais foi Haddleton, *et al.* (1997). O iniciador utilizado foi brometo de alquila, o qual continha um grupo hidróxido funcional em sua estrutura. O resultado deste estudo apresentou polímeros com baixa dispersidade (1,12), massa molar de 2960 e as funcionalidades foram identificadas por RMN de hidrogênio.

Hawker, *et al.* (1998) estudaram a eficácia de um iniciador com dupla funcionalidade na molécula. Inicialmente estudaram a eficiência do iniciador com dupla funcionalidade em monômeros vinílicos. O iniciador 2,2,2-tribromoetanol (TBE) foi utilizado pois este apresenta em sua estrutura a hidroxila proveniente de um composto álcool e três bromos acoplados à cadeia, caracterizando-o como um iniciador com dupla funcionalidade, além de os autores relatarem a disponibilidade e baixo custo do mesmo. O trabalho consistiu na utilização do TBE como iniciador, CuBr como catalisador e bpy como ligante para homopolimerização do estireno. Os resultados obtidos foram polímeros controlados com baixa dispersidade.

Similarmente, o mesmo procedimento foi realizado para homopolimerização do MMA utilizando TBE como iniciador e dibromobis(trifenilfosfina)níquel II ($\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$) como catalisador. Este estudo demonstrou a eficácia deste iniciador para obter polímeros controlados de PMMA e PS com baixa massa molar e que foram posteriormente usados para a reação por abertura do anel da caprolactona. Este foi o primeiro relato do uso de TBE como iniciador.

O TBE é largamente conhecido na medicina, sendo amplamente utilizado como anestésico. Contudo, em detrimento da sua estrutura, esta substância foi bem-sucedida quando utilizada como iniciador funcional para ATRP, conforme reportou Hawker, *et al.* (1998)

Moineau *et al.* (1999) obtiveram funcionalidades com grupos ácidos e hidróxidos em MMA utilizando ácido 2-bromo-2-metilpropionico e TBE respectivamente. Neste processo os autores obtiveram polímeros funcionalizados e controlados, porém, o tempo reacional foi alto (média 47 horas), pois realizaram a síntese em solução.

Sadhu *et al.* (2004), a fim de obter PMMA com grupo amino terminal, utilizaram a técnica ATRP para sintetizar PMMA na presença de um iniciador contendo brometo de alquila e uma amina terminal, utilizando CuBr como catalisador e PMDETA como ligante.

Os resultados dos trabalhos citados demonstram que o método ATRP, aliado com um iniciador funcional, promovem o controle da polimerização e a formação de um polímero funcionalizado, além da possibilidade de utilizar PMMA com terminação OH para realizar a abertura do anel de um biopolímero (sacarose, lactídeo, etc).

Dirany, *et al.* (2011) sintetizaram poliestireno (PS) com hidroxila nas terminações, com dispersidade inferior a 1,3 por ATRP utilizando TBE como iniciador, em seguida, utilizaram o (PS-OH) como “macroiniciador” para formação do copolímero poli (ácido láctico) via polimerização por abertura de anel.

Como mencionado, a ATRP é a técnica com maior eficácia para produzir polímeros com terminações funcionais. Neste contexto, o TBE possui grande potencial na síntese de PMMA e é capaz de produzir funcionalidades terminais.

Deste modo, TBE surge como um iniciador com grande potencial para a síntese de materiais com grupos funcionais, pois os polímeros obtidos apresentam grupos terminais hidroxila e bromos provenientes do iniciador bifuncional, que podem ser utilizados como “macroiniciadores” para copolimerizar outros monômeros, permitindo a produção de materiais

para aplicações em nanotecnologia. (VIEIRA, *et al.* 2015) Esta característica funcional faz o TBE ser diferente da maioria dos outros iniciadores comuns em ATRP.

Apesar do potencial do TBE, existem poucos trabalhos reportados na literatura utilizando este iniciador em ATRP, sendo assim, o interesse pela utilização do TBE em sínteses de polímeros aumenta a cada dia. Grassi (2013) sintetizou poliestireno via ATRP utilizando TBE como iniciador e posteriormente utilizou este PS-OH como macroiniciador para copolimerizar o poli (ácido lático) (PLA), obtendo PS-*b*-PLA. Após o estudo de Dirany (2011) e Grassi (2013), o TBE vem sendo explorado devido à eficácia deste iniciador e ao custo acessível quando comparado a outros iniciadores.

Camilo (2015) sintetizou poli (metacrilato de metila) com TBE a fim de copolimerizar a sacarose com este macroiniciador e obter novos produtos e aplicações. Este trabalho utilizou TBE como iniciador e HMTETA como ligante. Para o metal de transição utilizou-se cobre, porém em sua síntese utilizou-se agente de ativação e desativação (CuBr₂ e CuBr) respectivamente, o que facilita o equilíbrio químico, resultando em um maior controle da reação desde o início.

Em razão das recentes publicações e do alto potencial do TBE, este trabalho foi motivado a sintetizar PMMA usando TBE como iniciador, CuBr como catalisador e PMDETA como ligante. O que difere este trabalho do de Camilo (2015) é a utilização do ligante PMDETA com menor ativação quando comparado com HMTETA (cerca de 13 vezes menor), o custo dos reagentes empregados nesta síntese (cerca de 5 vezes menor) além de utilizar apenas um componente como agente de ativação, reduzindo reagentes empregados na técnica. Neste trabalho polímeros funcionalizados com dispersidade menor que 1,5 foram conseguidos num custo bastante inferior.

A polimerização via ATRP reportada por Matyjaszewski e colaboradores (2001) quando utilizada com MMA apresenta eficácia empregando EBiB/PMDETA/CuBr. A utilização do iniciador TBE foi reportada para MMA em massa no sistema TBE/bpy/NiBr₂(PPh₃)₂ (HAWKER, *et al.* 1998) e TBE/HMTETA/CuBr/CuBr₂ (CAMILO, 2015). O sistema TBE/PMDETA/CuBr para MMA ainda não foi relatado na literatura. Os reagentes químicos utilizados neste trabalho são de fácil obtenção e apresentam custo mais acessível que outros reagentes utilizados em ATRP.

3 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um macroiniciador funcional (Br-PMMA-OH) a partir da síntese do monômero metacrilato de metila utilizando a técnica de polimerização radicalar via transferência de átomo (ATRP) empregando de uma forma inédita como iniciador o TBE, brometo de cobre (CuBr) como catalisador e PMDETA como ligante.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver a metodologia para sintetizar PMMA funcionalizado a partir do sistema TBE/PMDETA/CuBr.

-Produzir polímeros com propriedades controladas (massas molares estreitas e baixas dispersidades).

-Prospecção de novas propriedades do macroiniciador sintetizado.

-Caracterizar o macroiniciador sintetizado para verificar a formação das funcionalidades nas extremidades da cadeia.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Metacrilato de metila (MMA) 99 %, Brometo de cobre I (CuBr) 98 %, 2,2,2-Tribromoetanol (TBE) 97 %, N,N,N',N'',N'''-pentametildietilenotriamina (PMDETA) 99 %, tetrahidrofurano (THF) 99,999 % (pureza HPLC) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Hidróxido de sódio (NaOH) 50 %, foi adquirido da Synth (LabSynth Brasil).

4.2 PURIFICAÇÃO DO METACRILATO DE METILA

O metacrilato de metila foi purificado a fim de retirar o inibidor de polimerização Metil Eter Hidroquinona. O monômero foi lavado com solução aquosa de NaOH 10 % por 5 minutos, posteriormente foi deixado em repouso até a fase orgânica se separar da aquosa em um funil de separação. Este procedimento foi repetido 5 vezes.

4.3 DEFINIÇÃO DO TIPO DE REATOR

A fim de se definir uma metodologia a ser usada na polimerização controlada de MMA via ATRP, foram testados três diferentes sistemas reacionais. Esta seção detalha estas diferentes tentativas, e finaliza mostrando o sistema mais adequado de polimerização, e que será adotado neste trabalho.

4.3.1 REATOR DE AMPOLAS

A proposta inicial foi utilizar reator em forma de ampolas de vidro, o qual está esquematizado na Figura 11. Este aparato possui baixo volume reacional, cerca de 3 mL, e permite atmosfera inerte durante toda reação.

As ampolas de vidro são uma alternativa interessante, pois permitem trabalhar com pequenas quantidades de amostra e propiciam um sistema reacional homogêneo termicamente. Pelo fato de a ampola ter um raio muito pequeno (por volta de 2,5 mm de raio interno), quando colocada no banho térmico, pode-se desprezar o gradiente de temperatura. Como primeira tentativa, utilizou-se um banho com um suporte fixo para as ampolas, que não permitia agitação.

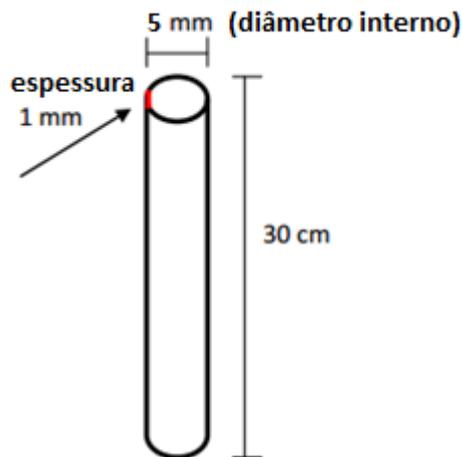


Figura 11 – Esquema do reator em ampola

Este sistema reacional não se mostrou eficaz para a síntese, pois na reação ATRP se utiliza um sal de metal como catalisador, o qual não é solúvel na fase orgânica e, necessariamente, o uso de agitador é indispensável para que, ocorra a homogeneização do meio reacional.

Nesta reação em ampolas foi possível observar claramente duas fases, a primeira com uma coloração amarronzada e a segunda com excesso de cobre acumulado ao fundo (vide Figura 12). Neste aparato não é possível garantir a homogeneidade de composição no polímero, e claramente há polímeros com diferentes composições.



Figura 12 – Reação em ampola ATRP

Para tentar melhorar a homogeneidade do sistema reacional, foi utilizado um banho Maria metabólico Dubnoff, marca Logen, com agitação de 100 rpm, porém o banho utilizado não tinha agitação suficiente para deixar o meio homogêneo, o que não evitou a precipitação do cobre ao fundo da ampola.

Uma segunda alternativa para se tentar homogeneizar o conteúdo reacional da ampola, foi utilizar um agitador de ampolas, marca Fisatom, modelo 774, antes de alimentá-las no banho. Este agitador possui uma velocidade suficiente de agitação, contudo, no aparato de agitação, a ampola precisava ser colocada na posição vertical e, devido à massa do cobre e à ação gravitacional, o meio também não ficou homogêneo.

Uma terceira alternativa para se tentar viabilizar a utilização do sistema em ampolas foi o emprego de ultrassom, no qual as amostras ficariam na posição horizontal e possivelmente não haveria precipitação do cobre devido à força gravitacional. Utilizou-se um ultrassom da marca Unique, modelo Ultra Cleaner, porém, o ultrassom utilizado não possuía ajuste de temperatura, sendo a reação realizada em temperatura de 25°C, ocasionando novamente na falha da reação.

Tendo em vista que a utilização das ampolas de vidro para a realização da ATRP de MMA não se mostrou eficaz, partiu-se para uma segunda tentativa de sistema reacional, que consistia de um reator de vidro de 250 mL, conforme detalha a seção 4.3.2.

4.3.2 REATOR DE VIDRO

Uma alternativa para a síntese do PMMA via ATRP seria utilizar um reator de vidro, ilustrado na Figura 13, o qual é composto de um béquer com volume total de 500 mL acoplado a uma manta de aquecimento. Este sistema possui uma entrada para o gás inerte e uma saída para o oxigênio, além de uma entrada central para o agitador.



Figura 13 – Reator de vidro com manta de aquecimento acoplada

Nesta metodologia a reação ocorreu em cerca de 25 minutos e a análise do GPC indicou uma alta dispersidade, superior a 1,5. A alta dispersão pode ter ocorrido devido à baixa vazão do gás nitrogênio e ao acúmulo de oxigênio no meio reacional, pois o oxigênio oxida o Cu (I) e a acumulação resultante da oxidação ocasiona a perda de controle da reação, polimerizando rapidamente, não formando estruturas com tamanhos definidos. O uso do reator de vidro apresentou grande sensibilidade da técnica quanto à presença do oxigênio, resultando em um aparato ineficiente para ATRP.

Outra desvantagem em se utilizar este aparato experimental é o grande volume do meio reacional, mínimo de 50 mL, visto que os reagentes utilizados nesta técnica apresentam alto custo, além da entrada do gás nitrogênio resfriar o meio reacional e causar gradiente de temperatura, sendo assim, optou-se pela troca do reator de vidro por um aparato com volume menor, conhecido como vial (seção 4.3.3), e manter o meio reacional em atmosfera inerte, utilizando nitrogênio gasoso em toda a reação.

4.3.3 REATOR EM VIAL

O vial é um aparato experimental de vidro, conforme Figura 14, com capacidade total de 20 mL. O vial garante a vedação do sistema, pois possui tampa de rosca e septo de silicone, o qual permite a entrada de gás inerte através de uma seringa. A vantagem deste tipo de vial como reator é devido ao baixo volume de reação (cerca de 10 mL, se a metade da capacidade

do vial for usada), além de se minimizar gradientes de temperatura, quando comparado ao sistema apresentado na seção 4.3.2. Os vials foram agitados usando agitador magnético e equipamento de agitação com aquecimento da marca IKA, modelo C-MAG HS-7, a uma rotação constante.



Figura 14 – Vial de borosilicato de 20 mL com septo de silicone e tampa rosqueável

Numa primeira tentativa, os vials foram colocados diretamente no banho de silicone, e não ficaram suspensos, de modo que o fundo do vial tinha contato direto com a parede do fundo do banho. Nesta primeira tentativa, o fluxo do gás Nitrogênio foi cessado logo após se adicionar o iniciador. Observou-se que o meio reacional não se tornou viscoso, houve gradiente de temperatura, além do conteúdo do vial parecer visualmente queimado no final da reação.

Numa segunda tentativa, os vials ficaram suspensos no banho de silicone para que houvesse um filme do fluido térmico abaixo deles. Dentro do banho de silicone havia um agitador magnético para garantir que não houvesse gradiente de temperatura. O nitrogênio gasoso foi adicionado continuamente a uma vazão de $0,08 \text{ kgf/cm}^2$, através de uma agulha, durante toda a reação.

Este sistema reacional e esta forma de operação foram considerados mais adequados para se trabalhar, e foi a metodologia experimental utilizada em todo o desenvolvimento deste trabalho.

4.4 SÍNTESE DO POLI (METACRILATO DE METILA) VIA ATRP

A reação foi realizada em um vial de vidroborosilicato de 20 mL com septo de silicone e tampa rosqueável (Figura 14).

As condições operacionais utilizadas neste trabalho foram baseadas no trabalho de Grassi (2013), porém, como se trata de outro monômero, as condições foram determinadas com adequações ao ponto de ebulição do monômero e tempo de polimerização, e serão descritas nesta seção.

As condições operacionais utilizadas para a síntese em ampolas e para o reator de vidro de 500 ml são apresentadas no Apêndice A.

A definição da razão molar dos componentes foi baseada na literatura (Matyjaszewski, 2001, Grassi, 2013 e Camilo, 2015) a qual sugere 100:1:1:1 de monômero, catalisador, ligante e iniciador, respectivamente. Entretanto, a síntese utilizando as razões molares sugeridas apresentava excesso de cobre precipitado no reator, sendo assim, a primeira tentativa foi aumentar a razão molar do ligante para que houvesse maior solubilização do cobre no meio orgânico, visto que, o ligante não interfere na reação. Contudo, o cobre ainda precipitava ao final da reação. Optou-se por diminuir em 50 % a quantidade de cobre, resultando ao final da síntese o aproveitamento total do catalisador sem ocorrer a precipitação, portanto, a razão molar ideal para este trabalho foi 100:0,5:2:1 de monômero, catalisador, ligante e iniciador respectivamente.

Como o MMA é armazenado em baixas temperaturas (10 °C), para conduzir esta reação foi preciso esperar o MMA atingir a temperatura ambiente.

Primeiramente foram pesados os reagentes CuBr e PMDETA na razão molar de 0,5:2, conforme mostra as Tabelas 1 e 2.

Pesou-se, nesta ordem, o catalisador (CuBr), pipetou-se o ligante (PMDETA) e adicionou-se em um vial que continha um agitador magnético a temperatura ambiente sem a presença do gás nitrogênio. Após, adicionou-se 80 % de MMA e agitou-se por 20 minutos em atmosfera inerte. Em seguida o vial foi fechado, mantendo a purga de nitrogênio, e este foi submetido ao banho de silicone com temperatura de 80 °C sob agitação. Em seguida, com auxílio de uma seringa, foi adicionado o iniciador TBE diluído em 20 % de MMA e foi acionado o cronômetro. Alíquotas da mistura reacional foram retiradas em tempos pré-determinados

com o auxílio de uma seringa. Após 120 minutos de reação, não foi possível retirar mais alíquotas, devido à elevada viscosidade do meio.

Tabela 1 – Reagentes empregados na polimerização ATRP e razão molar.

Iniciador (I)	Ligante (L)	Catalisador (C)	Monômero (M)	Razão Molar			
				I	L	C	M
TBE	PMDETA	CuBr	MMA	1	2	0,5	100

Tabela 2 – Quantidades de reagentes empregados na polimerização ATRP

Quantidades (massa e volume)			
I (gramas)	L (ml)	C (gramas)	M (mL)
0,2654	0,25	0,0692	10

A Figura 15 mostra o meio reacional sob agitação magnética, com aquecimento e com purga de nitrogênio gasoso. O controle da temperatura no banho de silicone foi realizado através de um termômetro digital, marca Incoterm, resolução de 1 °C.

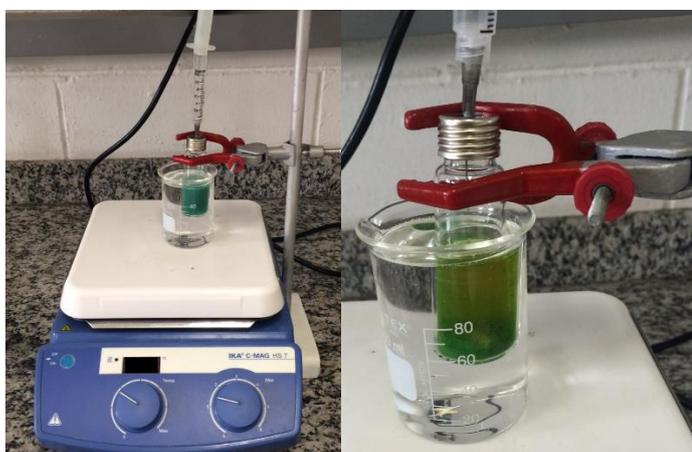


Figura 15 – Meio reacional da polimerização via ATRP

A Figura 15 (a) apresenta um vial de 20 mL, sob agitação e atmosfera de nitrogênio, onde a reação ocorre. A Figura 15 (b) mostra a polimerização do MMA sendo interrompida ao se verificar que a viscosidade do meio era suficiente para impedir a agitação magnética.

O fluxograma do processo de síntese do poli (metacrilato de metila) está apresentado no Apêndice B.

Para estas proporções molares e condições operacionais, o tempo reacional foi de 120 minutos. Após este tempo, o vial foi aberto, e para cessar a reação, o polímero foi despejado em água destilada, conforme mostra a Figura 16.

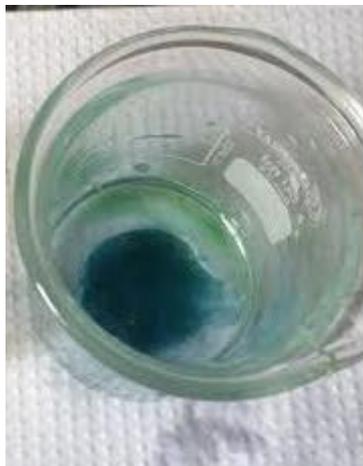


Figura 16 – Polímero sintetizado via ATRP com adição de água destilada

A água destilada nesta reação também é utilizada para retirar o cobre do polímero, pois este é solúvel em meio aquoso. Após precipitar o polímero na água, este é lavado e submetido à filtração comum, utilizando papel filtro e funil, por no mínimo 5 vezes, a fim de retirar o cobre presente no material. Em seguida, o polímero foi submetido à secagem em estufa Tecnal (TE-395) na temperatura de 70 °C e sob vácuo de 400 mm Hg por 10 horas.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO

4.5.1 ESPECTROCOPIA DE INFRAVERMELHO (FT-IR)

O FT-IR (Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier - *Fourier Transform InfraRed*) ou espectroscopia na região do infravermelho (IV) é uma técnica de suma importância na análise orgânica qualitativa, sendo utilizada nas áreas de química de produtos naturais, síntese e transformações orgânicas. (LOPES; FASCIO, 2009) Esta técnica constitui um dos principais recursos para a identificação e elucidação estrutural de substâncias orgânicas.

FTIR se baseia no fato da maioria das moléculas absorvem a luz na região de infravermelho do espectro eletromagnético. Esta absorção corresponde especificamente às ligações presentes na molécula. A gama de frequências é medida como comprimento de onda, tipicamente ao longo de 4000 - 600 cm^{-1} .

FTIR é útil para a identificação de grupos moleculares orgânicos e compostos devido aos grupos funcionais, os quais terão frequências vibratórias características na gama de infravermelhos.

O equipamento utilizado neste trabalho foi o espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), marca ThermoScientific, modelo Nicolet 6700 (Madison/USA). Condição de análise medida feita no modo TRANSMITÂNCIA, utilizando o acessório SNAP-IN BASEPLATE (método KBr), faixa: 4000-400 cm^{-1} , resolução: 4 cm^{-1} , SCAN: 32-64.

4.5.2 – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (RMN ^1H)

As análises de ressonância magnética nuclear de hidrogênio foram utilizadas com a finalidade de determinar a quantidade de grupos funcionalizados e a composição dos homopolímeros. O equipamento utilizado foi o espectrômetro Avance 600 MHz. As amostras foram preparadas em sondas de $\Phi = 5$ mm, dissolvendo cerca de 100 mg de PMMA em 1 mL de CDCl_3 (clorofórmio deuterado).

4.5.3 - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE CARBONO (RMN ^{13}C)

As análises de ressonância magnética nuclear de carbono foram utilizadas com a finalidade de determinar a composição dos homopolímeros e a taticidade. O equipamento utilizado foi o espectrômetro Bruker 500 MHz, adotando o tempo de aquisição de 9 horas, em solvente CDCl_3 (clorofórmio deuterado).

4.5.4 – CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL (GPC)

A cromatografia de permeação e gel é uma técnica que separa moléculas com base no tamanho. À medida que a amostra é separada e eluída da coluna, ela pode ser caracterizada por um ou mais detectores. A GPC é usada para caracterizar polímeros naturais e sintéticos, biopolímeros, proteínas ou nanopartículas.

A dispersidade (distribuição) e a massa molar foram determinadas por GPC, utilizando o equipamento Viscotek composto por um GPCmax VE 2001 e um arranjo de três detectores

TDA 302 contendo um detector de índice de refração, um viscosímetro e um espalhamento de luz de alto ângulo. O solvente utilizado foi THF com pureza para HPLC como fase eluente.

A preparação das amostras foi realizada pesando o polímero e dissolvendo-o em THF de modo que a concentração “mãe” fosse de 50 mg/mL. Posteriormente as amostras foram diluídas em THF nas concentrações de 5,6,7,8 e 10 mg/mL, após, foram filtradas em seringa para GPC e armazenadas em vials de 2 mL.

As amostras foram injetadas no cromatógrafo, com eluição a taxa de 1,0 mL/minuto. Os detectores foram calibrados com um padrão de PS 115K e em seguida foi determinada a massa molar absoluta.

4.5.5 – ÍNDICE DE REFRAÇÃO

A análise do índice de refração permite ampliar as aplicações do material sintetizado dependendo do resultado obtido. O preparo da amostra foi conduzido solubilizando o polímero em tolueno 99,999 % na concentração de 10 mg/mL em um recipiente fechado sob agitação constante por 4 horas e temperatura de 80 °C. A análise foi realizada em temperatura de 20 °C.

4.5.6 – CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

A condutividade elétrica de um material está relacionada com a propriedade de conduzir corrente elétrica e ter potenciais aplicações. A resistividade elétrica de um material é uma medida da oposição de um material ao fluxo de corrente elétrica. Quanto mais baixa for a resistividade mais facilmente o material permite a passagem de uma carga elétrica.

As análises de condutividade e resistividade elétrica foram realizadas em um medidor de condutividade JANDEL model RM 3 com medidor de quatro pontas de ouro.

O preparo das pastilhas foi realizado macerando o polímero em um almofariz de ágata, após pesado 0,1500 gramas e colocado em um molde para ser prensado em uma prensa Tecnal com uma pressão de 6 toneladas por 5 minutos. Após foi realizada a medição da condutividade em 5 diferentes correntes elétrica por 3 vezes. O resultado foi calculado em uma planilha eletrônica com os dados baseados no artigo da Química Nova de Emerson M. Giroto de 2002. Os Cálculos da condutividade estão relatados no Anexo A.

4.5.7 CONVERSÃO POR GRAVIMETRIA

A análise gravimétrica está baseada na medida indireta da massa de um ou mais constituintes de uma amostra. Por medida indireta deve-se entender converter determinada espécie química em uma forma separável do meio em que esta se encontra, para então ser recolhida. Em um primeiro momento foi pesado o recipiente vazio em que o polímero irá ser despejado e, após o tempo reacional, pesa-se o polímero com o recipiente, para se obter por diferença a massa do polímero viscoso. Após, o polímero com o recipiente são colocados na estufa de modo que ocorra a evaporação dos constituintes voláteis e permaneça apenas a parte sólida. Deve-se pesar diariamente até o momento em que não ocorra mudança de massa na balança analítica (massa do sólido). Procede calculando a fração mássica de sólido na amostra conforme equação 1:

$$w \text{ Sólidos} = \frac{(massa \text{ do becker com polímero seco}) - (massa \text{ becker vazio})}{(massa \text{ do becker + polímero viscoso}) - (massa \text{ becker vazio})} \quad (\text{Eq. 1})$$

Em seguida, de posse do valor de sólido subtrai-se a fração mássica (w) de cada reagente sólido utilizado e divide-se pela fração mássica do monômero, a fim de se obter a conversão, conforme Equação 2.

A fração mássica do monômero foi calculada através do quociente entre a massa do monômero (a qual foi calculada utilizando a densidade do MMA dividido pelo volume utilizado na síntese) e a soma das massas de todos os constituintes da mistura.

$$\text{Conversão} = \frac{w \text{ sólidos} - w \text{ CuBr} - w \text{ TBE} - w \text{ PMDETA}}{w \text{ Monômero}} \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CONDIÇÕES OPERACIONAIS USADAS

A eficiência da polimerização ATRP depende das condições operacionais empregadas (temperatura, tempo e atmosfera inerte) e da combinação de todos os componentes, principalmente catalisador e ligante. Para esta polimerização, a Tabela 1, (seção 4.4), indica os componentes utilizados e a razão molar.

A reação de polimerização via ATRP para o MMA envolvendo o sistema estudado está demonstrada na Figura 17.

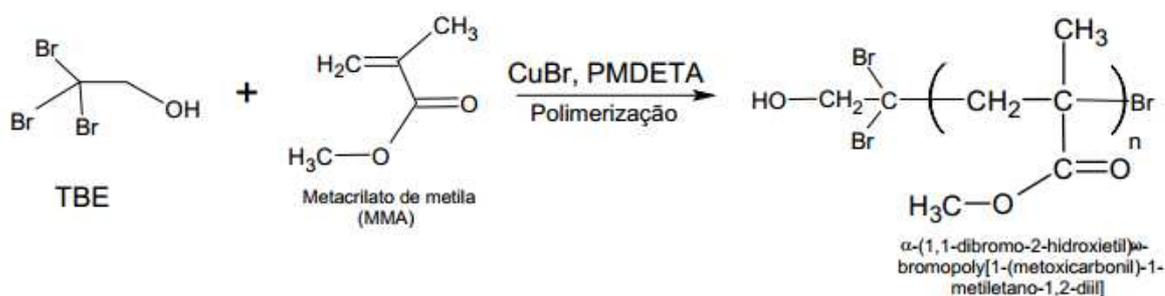


Figura 17– Polimerização ATRP do PMMA para o sistema TBE/PMDETA/CuBr.

Na Figura 17 é possível observar a quebra da dupla ligação do MMA e a inserção da molécula do iniciador à cadeia.

Para a utilização do reator em vial (seção 4.3.3) as condições operacionais são apresentadas na Tabela 3:

Tabela 3 - Condições operacionais para reator em vial

Razão Molar				Agitação	T°C	Volume utilizado no reator (mL)	Tempo de reação (minutos)	Atmosfera inerte
I	L	C	M					
1	2	0,5	100	Sim	80	10	120	Sim

Após este tempo de 120 minutos não foi possível retirar alíquotas do meio reacional, devido à elevada viscosidade.

5.2 RESULTADOS

Na polimerização usando vials, a agitação é indispensável para que ocorra a transferência de elétron pelo cobre. Quando não há agitação, o cobre não solubiliza na fase orgânica, mesmo utilizando ligante para facilitar essa solubilidade, precipitando e acumulando ao fundo do aparato, não garantindo a homogeneidade da composição em todo reator.

A fase exploratória usando vials (seção 4.3.3) indicou bons resultados quando se utiliza temperatura de 80°C e tempo reacional de 120 minutos. Este tempo foi determinado, pois, para garantir que não houvesse entrada de oxigênio no reator, as alíquotas eram retiradas através de uma seringa, e após 120 minutos, o meio apresenta elevada viscosidade, impedindo a retirada de alíquotas com a seringa.

A Tabela 4 indica as três diferentes condições operacionais utilizadas nos resultados.

Tabela 4 – Condições operacionais em diferentes amostras.

Nome	Temperatura	Agitação	Secagem	Purificação cobre
Amostra 1	80°C	2 Mot	Sim	Sim
Amostra 2	80°C	3 Mot	Sim	Sim
Amostra 3	80°C	3 Mot	Sim	Não

As condições operacionais listadas na Tabela 4 são referentes a 120 minutos de reação.

5.2.1 – ANÁLISES DE GPC

Para verificar a eficiência da técnica de polimerização controlada no sistema com vials, foi realizada uma análise por GPC. O cromatograma obtido pelo GPC, conforme Figura 18, indicou a dispersidade do polímero. A amostra referente a esta corrida é a amostra 1 da Tabela 4.

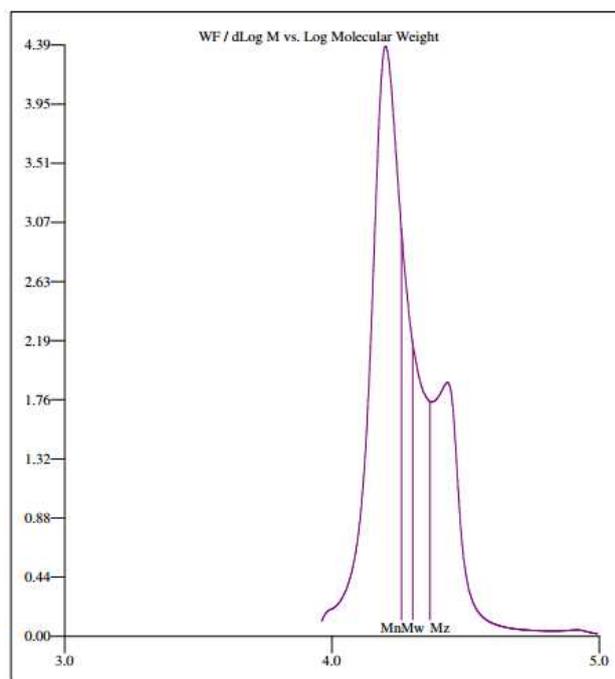


Figura 18- Cromatograma de GPC para PMMA obtido via ATRP

Os valores do cromatograma estão indicados na Tabela 5.

Tabela 5 – Valores obtidos por GPC

Fatores	Massa molar
Mn (Daltons)	18211
Mw (Daltons)	20053
Mz (Daltons)	23295
Mw/Mn	1,101
Recovery (%)	98,370

Os resultados do GPC indicam que a técnica ATRP foi efetiva, apresentando uma dispersidade de 1,1. Este valor indica que as moléculas possuem tamanhos próximos entre si e massa molar definida.

Neste cromatograma é observado uma distribuição estreita de massa molar com uma fração mássica maior à direita, que pode ser consequência da multifuncionalidade do iniciador 2,2,2-Tribromoetanol (TBE), conforme relatado por Grassi (2013) e Camilo (2015), no qual um segundo átomo de bromo pode criar um novo ponto de crescimento da cadeia e participar da polimerização, formando um polímero de maior massa molar. Trabalhos anteriores utilizando

TBE como iniciador também apresentaram distribuição de massa molar estreita e baixa dispersidade de massa molar. Como exemplos podem ser citados o trabalho de Hawker, *et al.* (1998) para polimerização do MMA com TBE e o trabalho de Dirany, *et al.* (2011) para polimerização do estireno com TBE. Camilo (2015) sugeriu que a bifuncionalidade do iniciador é ativada com o meio reacional, porém, não há relatos mais aprofundados sobre isto.

Foi realizado uma análise de GPC para amostra 2, a qual possui uma condição operacional com maior agitação, conforme Figura 19.

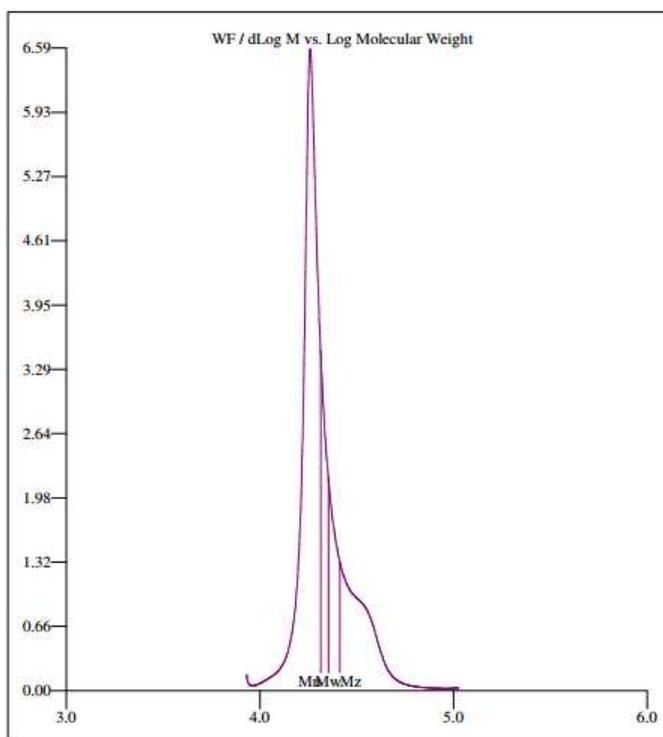


Figura 19 - Cromatograma de GPC para amostra 2 obtido via ATRP

A Figura 19 indica que a polimerização está controlada e com o pico mais definido, apresentando dispersidade de 1,09, massa molar média de 25918, numérica de 20631 e ponderal de 22639 Daltons.

Não foi realizada análise de GPC para amostra 3, pois o equipamento é sensível a componentes inorgânicos podendo danificar o funcionamento do equipamento, uma vez que o cobre não foi retirado.

O cromatograma para a amostra 2, com maior agitação, apresentou-se mais satisfatório, sendo definido como condição operacional ideal para a síntese. Foram realizadas análises de GPC ao longo do tempo reacional para avaliar o comportamento da dispersidade com o tempo.

A Figura 20 apresenta os cromatogramas de GPC obtidos de polímeros sintetizados via ATRP em diferentes tempos de reação.

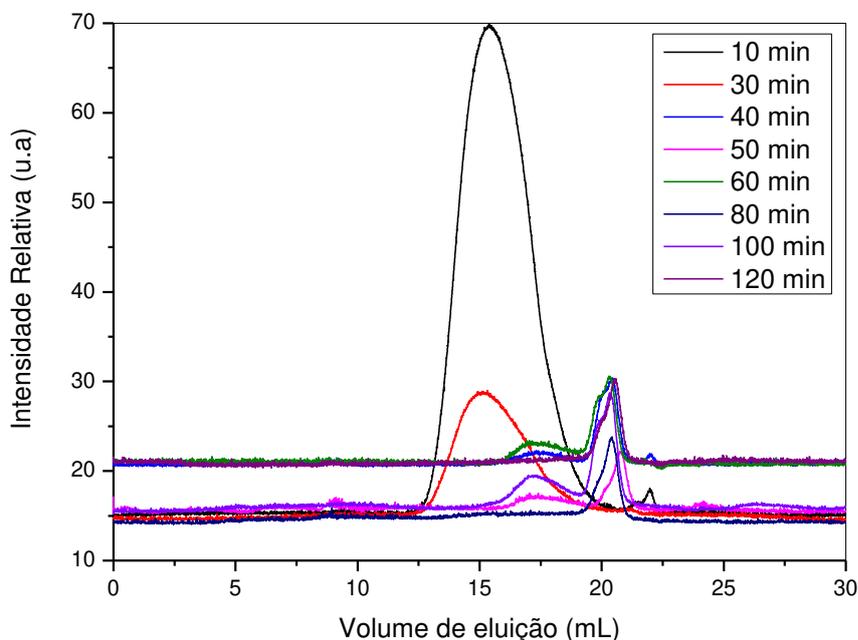


Figura 20 – Cromatogramas de GPC em THF para polimerização do MMA via ATRP.

No início da reação, no intervalo de 10 minutos a 30 minutos, os cromatogramas das alíquotas apresentam um pico monomodal com ampla área, pois no início da reação não se tem o controle da dispersidade. Esta característica é observada nas reações radiculares controladas (VIEIRA, 2013). Este efeito pode, também, ser observado na Figura 21, que mostra que após 30 minutos, as dispersidades ficam menores que 1,5.

A Figura 20 mostra, também, que os cromatogramas evoluem para um pico e uma fração mássica maior a esquerda do cromatograma, comumente chamado de “ombro”, detectável em 40 minutos de reação. No entanto, a dispersidade se manteve baixa, entre 1,09 à 1,31, indicando a alta eficiência da técnica no controle da dispersidade.

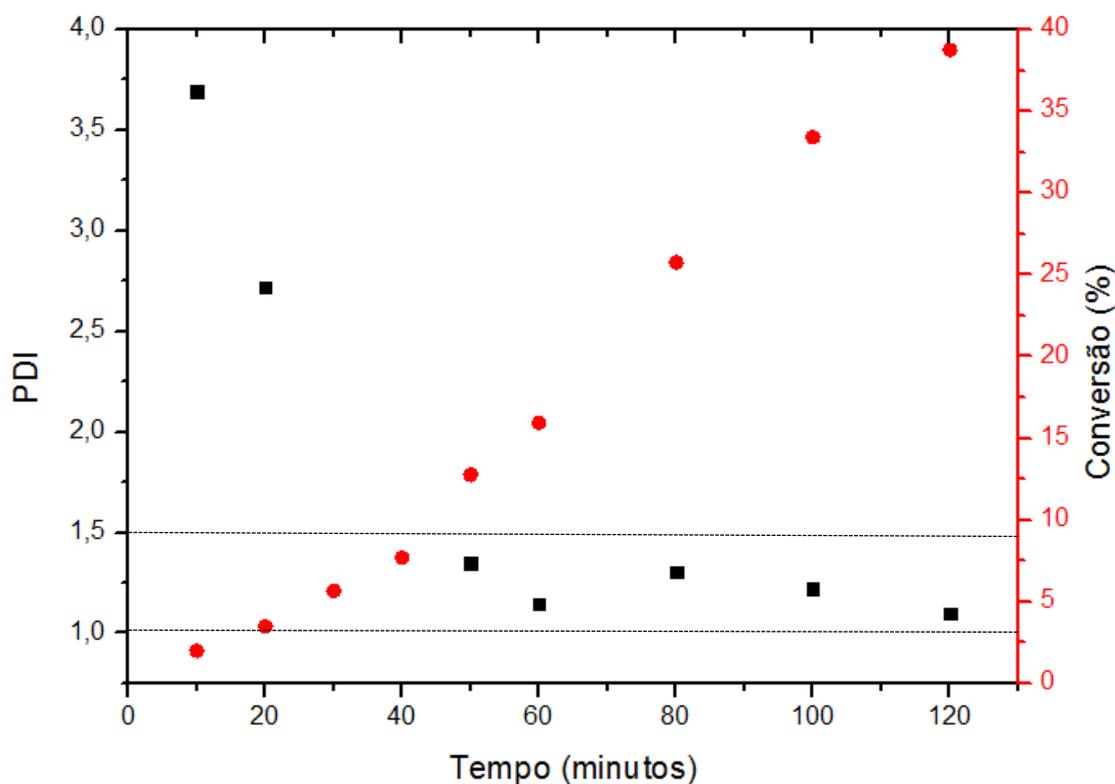


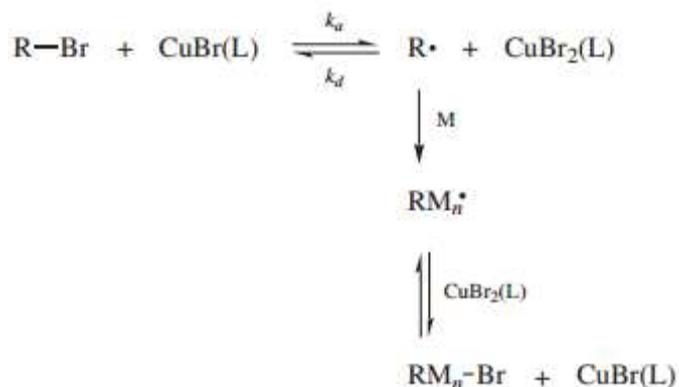
Figura 21 – Comportamento da PDI em função do tempo.

Do comportamento do perfil de conversão apresentado na Figura 21 é possível observar que a curva tende a crescer e chegar a grandes conversões em tempos maiores.

Como mencionado anteriormente, a Figura 21 mostra que não há controle da dispersidade até os 30 minutos, sendo que esta se estabiliza por volta de 40 minutos. Este fenômeno é comum em polimerizações radicalar controladas, pois até estabelecer o equilíbrio entre as espécies dormentes e ativas, a dispersidade se mantém alta. Isto se deve à lenta iniciação pelo TBE, ou seja, a taxa de formação de radicais pelo iniciador de polimerização é inferior à taxa de propagação da polimerização, (CAMILO, 2015), além do impedimento estérico da molécula do iniciador, pois esta possui três átomos de bromo, que são volumosos, impedindo a rápida iniciação.

5.2.2 – MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO

A reação pela técnica da ATRP pode ser descrita pelo mecanismo representado abaixo:



A estequiometria da reação quando se utiliza TBE como iniciador é 1:1, sendo assim, o cálculo das concentrações iniciais é dado pela razão molar descrita na Tabela 1 seção 4.4. O valor da concentração de CuBr₂ foi calculado pela relação estequiométrica da reação.

A taxa de polimerização em ATRP é descrita pela equação 03:

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = \frac{k_p \cdot K \cdot [I] \cdot [Cu]^+}{[Cu]^{+2}} \cdot t \quad (\text{Eq.03})$$

Em que [M]₀ é referente à concentração inicial de monômero, [M]_t é a concentração do monômero no tempo “t”, k_p é a taxa de propagação, K é a constante de equilíbrio, [I] é a concentração do iniciador. O valor da [M]_t foi calculado através da conversão da reação.

O valor de k_p foi calculado através da equação 04 de Arrhenius:

$$k_p = A \cdot \exp\left(\frac{-E_{at}}{R \cdot T}\right) \quad (\text{Eq.04})$$

Os valores de A e E_{at} foram retirados de um relatório técnico para cálculo do coeficiente da taxa de propagação em polimerização radicalar livre para metacrilato da IUPAC, (International Union Of Pure And Applied Chemistry), 1998. A temperatura utilizada para cálculo do k_p foi de 80 °C.

A Figura 22 representa o gráfico da IUPAC com os parâmetros de Arrhenius para o MMA.

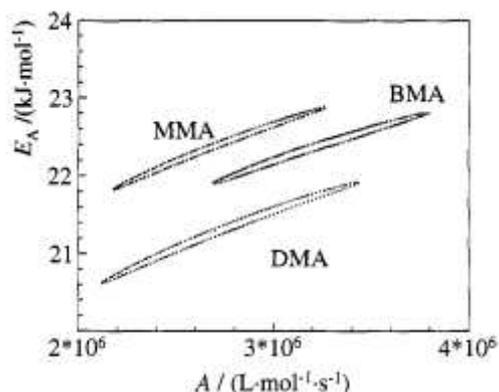


Figura 22 – Parâmetros de Arrhenius para cálculo da taxa de propagação em metacrilatos.

Os valores estipulados de A e E_a , de acordo com o gráfico, foram $2,67 \cdot 10^6 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ e $22,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivamente, determinando $k_p = 1290 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

A metodologia utilizada na conversão está descrita na seção 4.5.7 para as condições operacionais descritas na Tabela 3 da seção 5.1. A conversão com a condição operacional descrito pela amostra 2 apresentou 13% após 50 minutos e 39% com 120 minutos de reação. Não foi possível retirar alíquotas em tempo maiores devido à alta viscosidade do meio que inviabilizou o uso da seringa e o funcionamento do agitador.

Segundo Odian (2004), os polímeros obtidos pela técnica de polimerização radicalar controlada via ATRP apresenta uma cinética de pseudo- primeira ordem através da dependência linear de $\ln[M]_0/[M]_t$ vs t . A Figura 23 demonstra esta dependência.

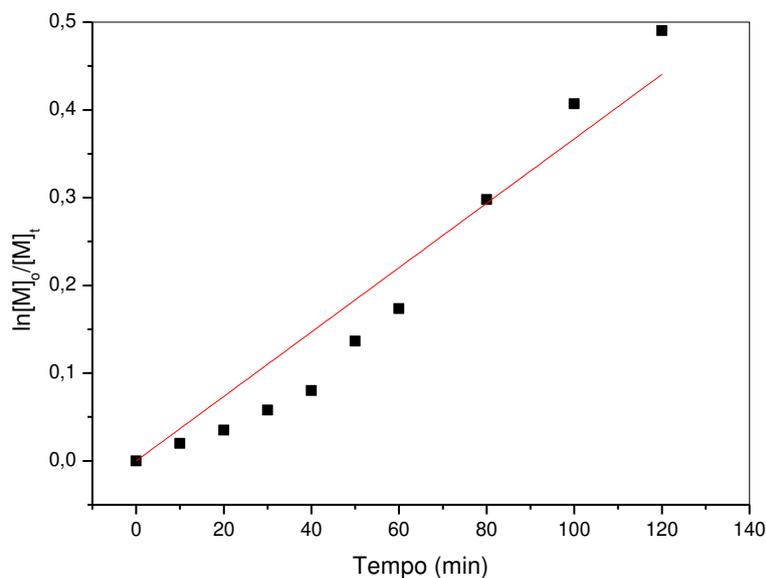


Figura 23 - $\ln[M]_0/[M]_t$ em função do tempo para polimerização ATRP do PMMA.

A Figura 23 mostra a tendência linear da dependência de $\ln[M]_0/[M]_t$ vs t apresentando um coeficiente de correlação de 0,963, indicando cinética de pseudo- primeira ordem e controle da polimerização, resultando na eficiência da técnica de ATRP quando se utiliza o sistema TBE/PMDETA/CuBr para MMA.

A constante de equilíbrio (K) para a polimerização do MMA com o sistema TBE/PMDETA/CuBr via ATRP é descrita conforme equação 05.

$$K = \frac{k_{ativação}}{k_{desativação}} \quad (\text{Eq. 05})$$

A temperatura é um parâmetro que altera a taxa de propagação, conforme mostra a equação 04. As polimerizações em ATRP são conduzidas entre 60-120 °C, limitando ao ponto de ebulição dos componentes empregados na reação, logo, K aumenta com a elevação da temperatura, caracterizando um equilíbrio endotérmico.

A constante de equilíbrio obtida neste sistema foi de $K = 5,4 \cdot 10^{-5}$ L/mol.min, sendo intermediária à constante obtida por Matyjaszewski e colaboradores ($8,9 \cdot 10^{-6}$) e Camilo (2015) ($K = 2,6 \cdot 10^{-3}$), nos sistemas difenilclorometano/CuCl/4,4'-di(5-nonil)-2,2'-bipiridina e TBE/HMTETA/CuBr/CuBr₂ respectivamente.

O valor obtido de K é baixo quando comparado com a taxa de propagação, indicando que a taxa de desativação é alta, caracterizando o controle da reação.

A Figura 24 mostra a dependência linear da massa molar com a conversão e valores de dispersidade menores que 1,5.

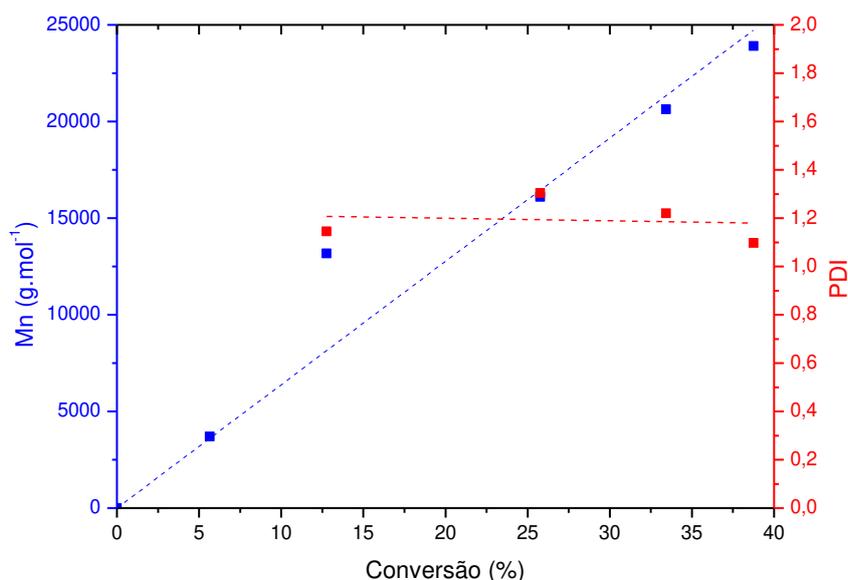


Figura 24 – Massa molar média numérica do PMMA sintetizado e dispersidade em função da conversão.

A Figura 24 mostra a dependência linear da massa molar com a conversão, apresentando coeficiente de correlação de 0,977 e dispersidade entre 1,09 à 1,3, o que indica uma polimerização controlada.

5.2.3. – ANÁLISES DE FTIR

O conhecimento da funcionalidade nas extremidades da cadeia é importante para garantir a eficiência da técnica e a síntese de um macroiniciador, Br-PMMA-OH, o qual pode ser utilizado para diversas aplicações, como por exemplo, a copolimerização.

Para constatar a presença da funcionalidade terminal da hidroxila nas extremidades da cadeia do polímero, será comparado o FT-IR do PMMA puro, descrito em literatura por

Shimadzu (2015), conforme Figura 25, com o FT-IR do macroiniciador Br-PMMA-OH sintetizado por ATRP, Figura 26, referente à amostra 1.

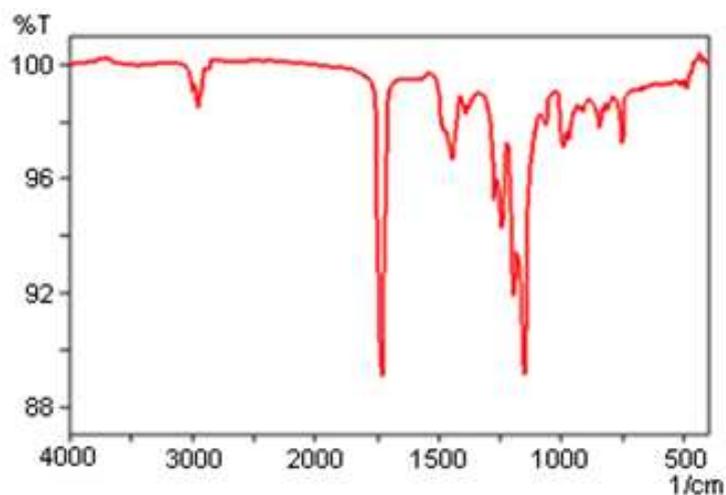


Figura 25 - Espectro de FT-IR para PMMA puro – Fonte: Shimadzu, 2015.

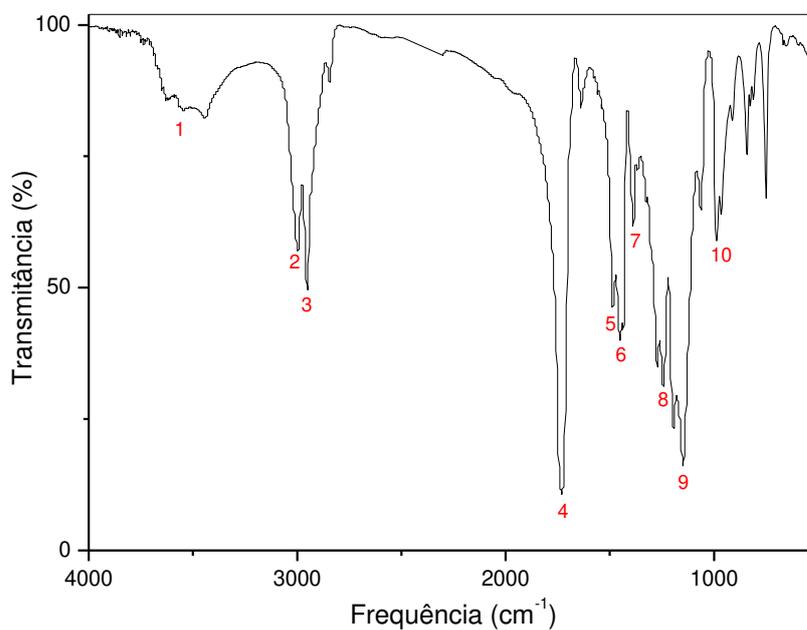


Figura 26 – Espectro de FT-IR para Br-PMMA-OH – Amostra 1

Comparando os espectros do PMMA puro e Br-PMMA-OH sintetizado via ATRP, a diferença significativa entre ambos é a presença da larga banda em 3500 cm^{-1} proveniente da presença de hidroxilas, sugerindo a presença da funcionalidade terminal da hidroxila na cadeia polimérica.

Os números apresentados neste espectro indicam a frequência de cada banda, conforme a Tabela 6.

Tabela 6 – Valores referentes ao espectro FT-IR do PMMA

Bandas	Frequência (cm ⁻¹)	Atribuições
1	3500	Estiramento simétrico O-H
2 e 3	3050 – 2990	Estiramento simétrico C-H
4	2360	Deformação axial da ligação C-H
5	1730	Estiramento da ligação C=O
6,7 e 8	1395 – 1450	Estiramento das ligações CH ₂ e CH ₃
9	1230 – 1260	Estiramento da ligação C-O-C
10	1147	Estiramento da ligação C-O para álcoois
11	960 – 880	Deformação da ligação C-O-C

A ligação O-H livre apresenta banda em torno de 3650 – 3600 cm⁻¹. Esta banda aparece em combinação com a banda da ligação de hidrogênio quando o composto está dissolvido em um solvente. A banda da ligação de hidrogênio (O-H) proveniente da água é aproximadamente entre 3400 – 3300 cm⁻¹, porém, quando o composto com grupo álcool (O-H) está dissolvido em um solvente, as bandas referentes à água e ao álcool aparecem juntos no espectro, em uma banda larga entre 3300 – 3650 cm⁻¹ (LAMPMAN, *et al*, 2010), conforme observado pela banda 1.

Na banda 8 é possível observar uma curvatura fraca e de baixa intensidade entre 1220 – 1400 cm⁻¹, isto indica a presença da ligação C-O-H, frequentemente obscura pela ligação do CH₃. O domínio da banda 5 no espectro indica a ligação C=O proveniente de um éster presente na estrutura do PMMA.

O estiramento vibracional da ligação C-O ocorre no range de 1260 – 1000 cm⁻¹, na qual, esta banda pode ser usada para determinar a presença de álcool. Neste espectro esta ligação C-O também pode ser atribuída para o grupo éster, contudo, a garantia da presença de álcoois primários, secundários ou terciários é observada com alta intensidade na banda 10, em que o range ocorre em 1050 – 1150 cm⁻¹, caracterizando-o um álcool primário.

Foi realizada uma corrida alterando um parâmetro importante para a técnica de ATRP, a agitação, pois, conforme relatado na Figura 12 seção 4.3.1, este parâmetro garante a

homogeneidade na composição do polímero. Nesta corrida a agitação foi 50 % maior (maior em 1 unidade de MOT), que na amostra 1, apresentando espectros mais definidos. A amostra onde houve maior agitação é a amostra 2.

No espectro obtido do experimento usando uma agitação maior e retirando o cobre por filtração e lavagem, o catalisador (CuBr) participa mais ativamente na reação, evitando a precipitação do mesmo. O CuBr age abstraindo o bromo do iniciador para formar espécies oxidadas, em conjunto, o radical resultante do iniciador reage com o MMA, as reações em conjunto resultam na formação do polímero de interesse Br-PMMA-OH, conforme ilustrado na Figura 27, espectro em vermelho.

Com intuito de minimizar erros provenientes da absorção de água na banda em 3500 cm^{-1} , foi realizado uma nova análise, referente à amostra 3, na qual o procedimento experimental não usou água para lavar o polímero após a síntese. A Figura 27 mostra o resultado (espectro em preto).

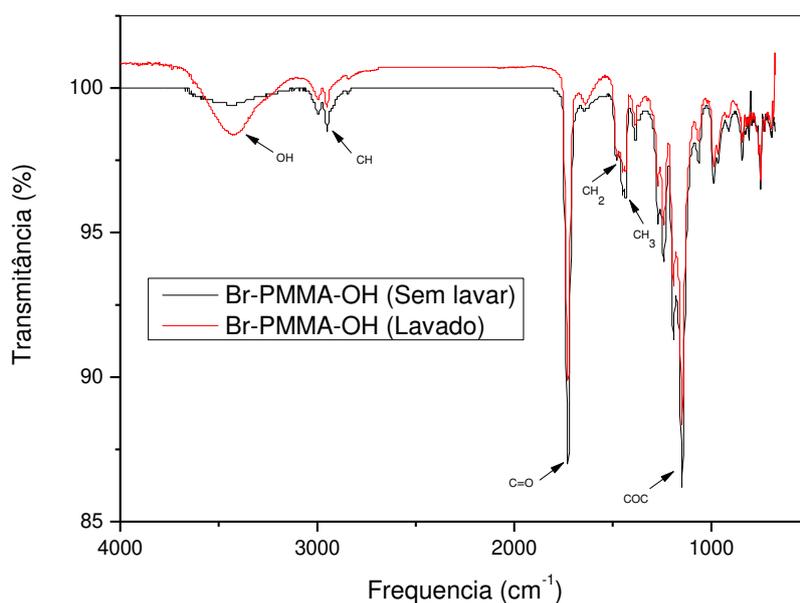


Figura 27– Espectro de FT-IR para Br-PMMA-OH – Amostra 2 e 3

A amostra 3 não passou pelo processo de retirada do cobre por lavagem e filtração, e foi submetida à secagem no mesmo tempo que as outras amostras (1 e 2). Observa-se que a intensidade da banda diminuiu bastante na região de 3500 cm^{-1} , mas não desapareceu totalmente, indicando uma possível presença de hidroxila proveniente do álcool. Além disso,

em ambas as curvas da Figura 27 observa-se e uma banda com alta intensidade em 1150 cm^{-1} , caracterizando a presença de grupos OH provenientes do estiramento da ligação C-O de álcoois. Desta forma, a análise de FTIR consegue indicar a formação do polímero funcional, com a presença de hidroxila na cadeia.

Na região entre $1220 - 1400\text{ cm}^{-1}$, é possível observar uma curvatura fraca e de baixa intensidade sugerindo a presença da ligação C-O-H, frequentemente obscura pela ligação do CH_3 . O domínio da banda na região de 1730 cm^{-1} do espectro indica a ligação C=O, proveniente de um éster presente na estrutura do PMMA.

Comparando as diferentes condições operacionais, observou-se que a amostra 2, com maior agitação, foi a que apresentou melhores resultados, sendo assim, os resultados obtidos nas análises seguintes descrevem a condição operacional referente a esta amostra.

5.2.4 - ANÁLISES DE RMN ^1H

O polímero formado na Amostra 1 apresenta estrutura conforme Figura 28, o qual foi submetido à análise de RMN ^1H . É possível verificar o número de hidrogênios presente na molécula com respectivas letras para identificação no RMN ^1H .

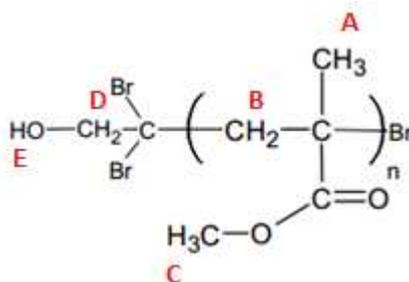


Figura 28 – Estrutura polimérica formada por ATRP

As letras indicadas estão com os respectivos valores apresentados na tabela 7.

Tabela 7 – Valores referentes ao RMN ^1H – Fonte: LAMPMAN, *et al.* 2010

Letras	Valores literatura (ppm)
A. (R- <u>CH</u> ₃)	0,7 – 1,3
B. (R- <u>CH</u> ₂ -R)	1,2 – 2,0
C. (R-O- <u>CH</u> ₃)	3,5 – 4,8
D. (- <u>CH</u> -O- <u>H</u>)	3,2 – 3,8

E. (-O- <u>H</u>)

Variável 0,5 – 6

A fim de constatar a presença da hidroxila na extremidade da cadeia do polímero, será comparado o RMN ^1H do PMMA puro, descrito em literatura por César-oliveira, *et al.* (1999), conforme Figura 29, com o RMN ^1H do macroiniciador Br-PMMA-OH sintetizado por ATRP, Figura 30, da amostra 1.

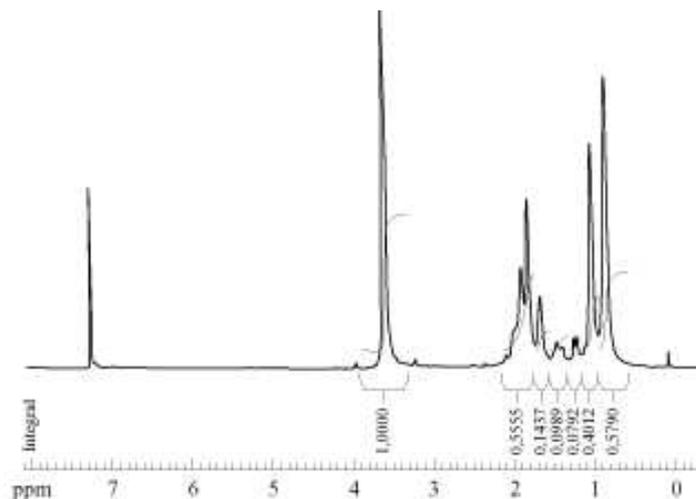


Figura 29 - RMN ^1H PMMA puro – Fonte: César-oliveira, *et al.* (1999)

O espectro de RMN ^1H da amostra 1 está indicado na Figura 31.

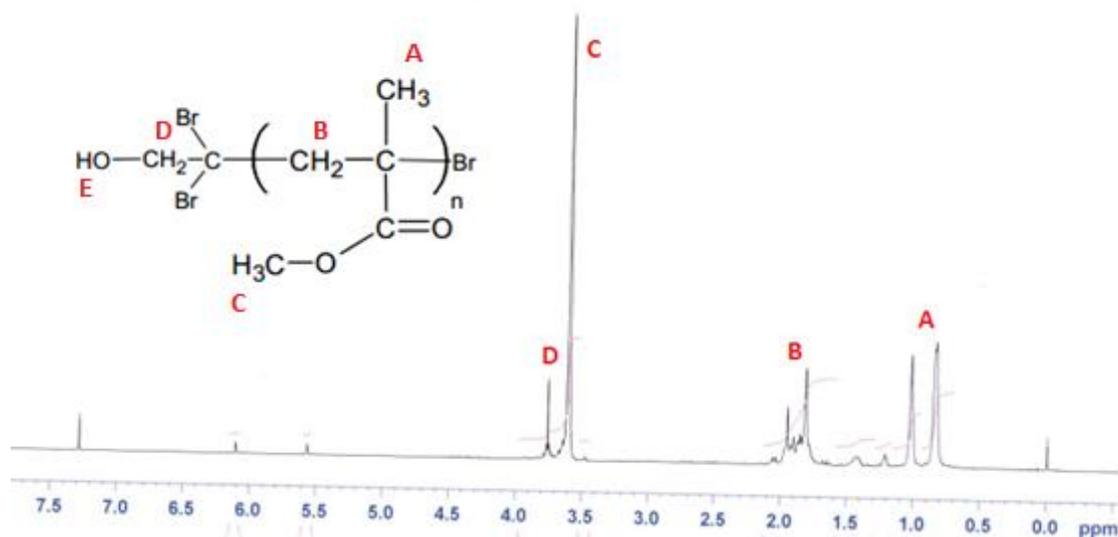


Figura 30 - RMN ^1H via ATRP – Amostra 1.

A comparação dos RMN's do PMMA puro e Br-PMMA-OH mostra claramente a presença do pico em 3,756 ppm proveniente do hidrogênio em ressonância com a hidroxila.

Nas letras indicadas na Figura 30, A apresenta absorção média de 0,840 ppm, indicando os grupos metila, os quais são frequentemente apresentados em forma de alto singlete, dupletes ou tripletes. O pico B apresenta valor médio de 1,8 ppm, caracterizando grupos CH₂, os quais em longas cadeias a absorção pode ser sobreposta por grupos não-definidos.

O pico C é decorrente do grupo éster na estrutura. Este apresenta alta intensidade, assim como no FT-IR, e os hidrogênios nos ésteres estão desblindados devido à anisotropia do grupo adjacente C=O pela eletronegatividade do oxigênio. O valor referente à letra C é de 3,599 ppm.

O pico D apresenta valor médio em 3,756 ppm e este representa os hidrogênios entre oxigênio, -CH-O-H, os prótons do carbono são desblindados pela eletronegatividade do átomo de oxigênio, e devido a este fato, apresentam valores no espectro em campo magnético baixo.

A letra E na Figura 28 refere-se ao hidrogênio livre da hidroxila, (O-H). Em RMN o desvio químico do hidrogênio (OH) é altamente variável, dependendo da posição em função da concentração, solvente e temperatura. Este pico pode ser encontrado em qualquer posição no range de 0,5 – 6 ppm. A variabilidade desta absorção dependente das taxas de troca dos prótons (OH), da quantidade de ligação de hidrogênio na solução e do solvente utilizado. (LAMPMAN, *et al.* 2010)

Foi realizada análise de RMN de hidrogênio também na amostra 2, com maior agitação, para verificar se haveria alteração na estrutura molecular. Os resultados são apresentados na Figura 31.

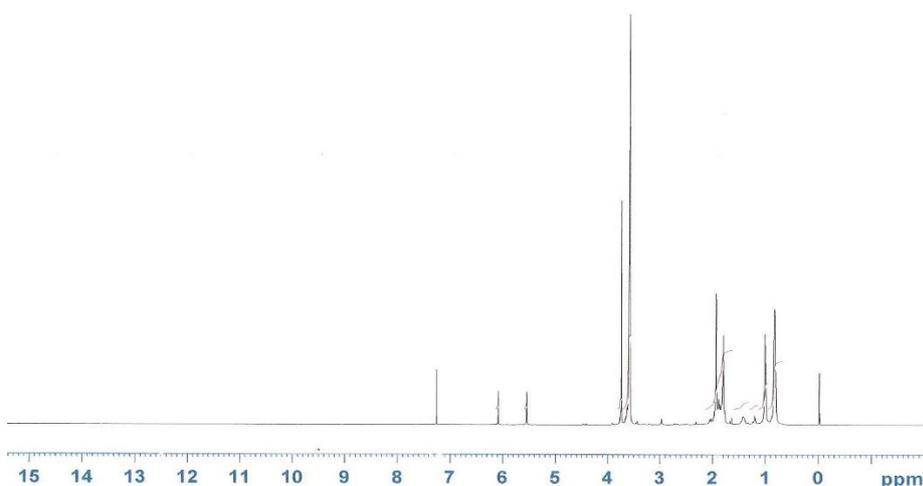


Figura 31 - RMN ¹H via ATRP – Amostra 2

Com o aumento da agitação, o RMN indica que a estrutura molecular se manteve a mesma, apresentando os mesmos picos da amostra 1.

Uma análise de RMN foi realizada também na amostra 3, a fim de verificar a estrutura do polímero, conforme Figura 32.

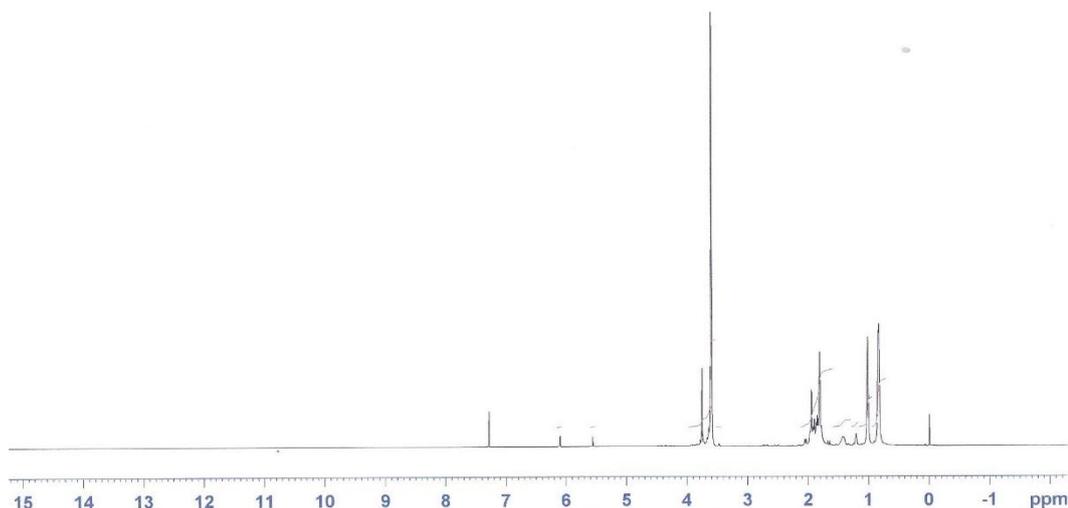


Figura 32 - RMN ^1H via ATRP – Amostra 3

A amostra 3 não passou pelo processo de retirada do cobre através da lavagem e filtração, apenas foi submetida a secagem. Neste RMN é possível verificar que se não houver a purificação do polímero para retirada do cobre agregado a ele proveniente da técnica de ATRP, este possui a mesma estrutura molecular que o purificado.

5.2.5 – ANÁLISE DE RMN ^{13}C

A ressonância magnética nuclear de Carbono-13 é amplamente utilizada para identificar os tipos de átomos de carbonos presentes no componente em questão. Deste modo, foi realizado RMN ^{13}C no macroiniciador sintetizado via ATRP, a fim de determinar a estrutura molecular e a taticidade do polímero.

Na Figura 33 está representado o espectro de RMN ^{13}C para o Br-PMMA-OH.

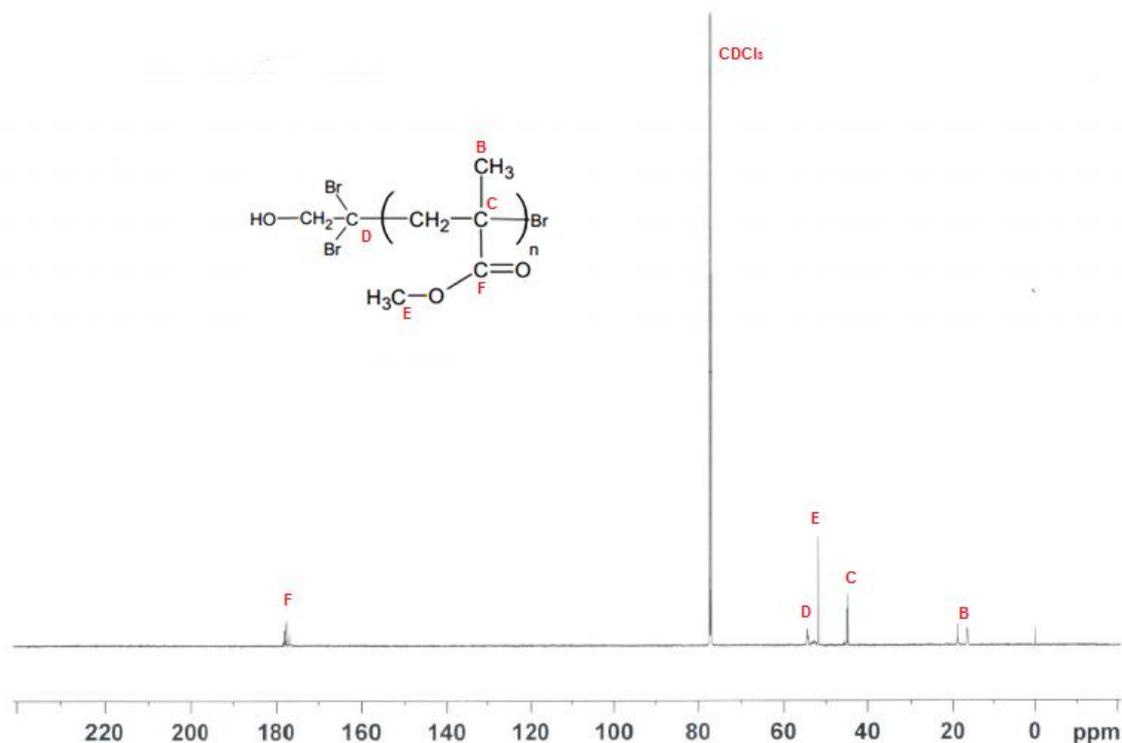


Figura 33 – RMN ¹³C via ATRP

Na Figura 33, representado pela letra B, verifica-se os sinais na região de 18,74 ppm e 19,00 ppm apresentados por um duplete, os quais são referentes à metila. O grupo metila é localizado em campo magnético alto devido a este não estar attached em nenhum átomo que possua alta eletronegatividade, fazendo ressonância apenas com outro átomo de carbono. A letra F é referente à carbonila e apresenta sinal na região entre 176,90 ppm a 178,39 ppm, apresentando-se em campo magnético baixo devido à eletronegatividade dos oxigênios attached ao átomo de carbono. Os sinais referentes as letras B e F são utilizados para determinar a taticidade do PMMA.

O pico indicado com a letra C no espectro é referente ao carbono quaternário presente na estrutura, apresentando sinal em 44,71 ppm. Neste pico o bromo não tem influência significativa de sua eletronegatividade no carbono, pois o átomo de carbono quaternário está ligado a outros três carbonos, resultando na maior ressonância com estes átomos e diminuindo a ressonância direta com o bromo, sendo assim, ele está presente em alto campo magnético.

A letra E do espectro representa o grupo metila ligado ao oxigênio, o qual apresenta hibridização *sp*³ e efeitos da eletronegatividade do oxigênio. Este grupo metila nesta disposição apresenta valor de 51,82 ppm.

O pico D apresentado no espectro é referente à ressonância do carbono com os átomos de bromo, apesar do oxigênio ser mais eletronegativo que o bromo, o pico D possui valores maiores que o pico E, por volta de 54,32 ppm devido ao carbono estar em ressonância com dois átomos de bromo, aumentando a eletronegatividade sendo apresentado em menor campo magnético que o pico E.

O pico mais intenso do espectro é referente ao clorofórmio deuterado que foi utilizado como solvente nesta técnica.

A estereoregularidade do PMMA foi analisada por RMN ^{13}C , utilizando os sinais das regiões de deslocamento químico da metila $\alpha\text{-CH}_3$ (pico B - $\delta = 16\text{-}19$ ppm) e da carbonila (pico F - $\delta = 176\text{-}178$ ppm) segundo metodologia descrita por Ferguson e Ovenall (1987). A escolha destes grupos para determinação da taticidade, segundo os autores da metodologia, é devido a outros grupos apresentarem sobreposição e não terem espectros definidos.

A Figura 34 apresenta a taticidade das tríades isotática, sindiotática e atática.

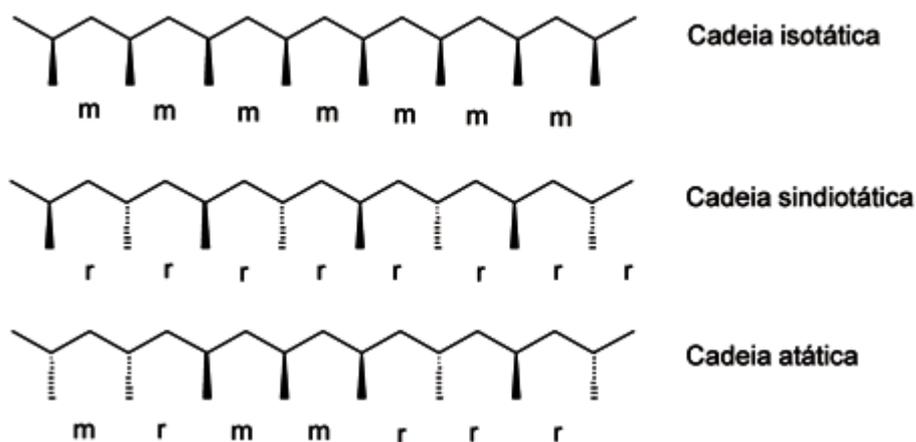


Figura 34 – Estereoregularidade de tríades com diferentes taticidades.

Através da integração dos picos das regiões de deslocamento químico da metila e da carbonila é possível avaliar a estereoregularidade do PMMA sintetizado via ATRP. A análise das regiões de deslocamento químico da metila e carbonila foi realizada segundo o método descrito por Ferguson e Ovenall (1987). A Figura 36 é referente à ampliação do espectro de RMN ^{13}C na região da metila.

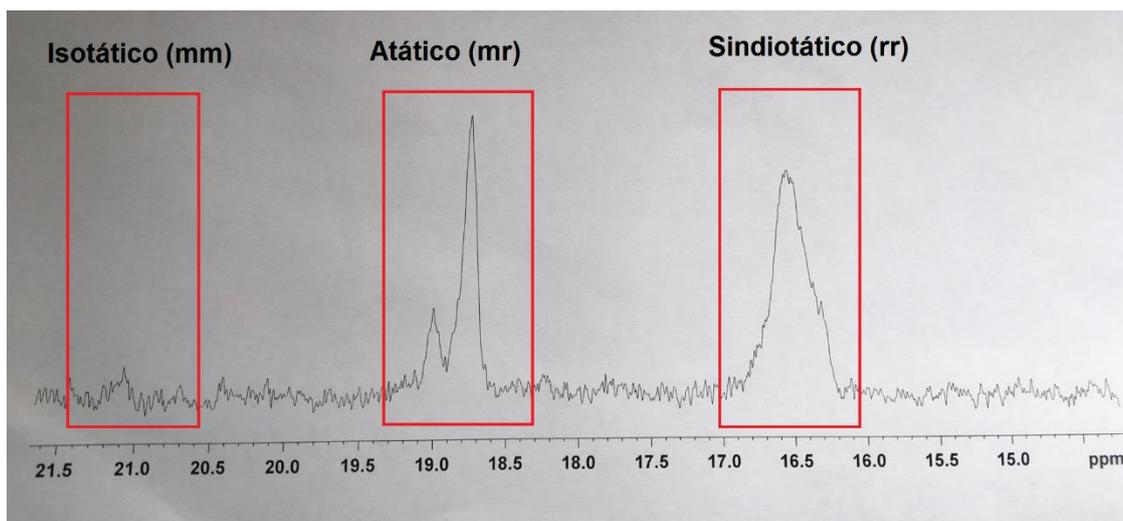


Figura 35 – Espectro de RMN ^{13}C obtido do macroiniciador sintetizado com ampliação na região da metila.

Na Figura 35 são observados os sinais referentes às tríades isotáticas (mm), atáticas (mr) e sindiotáticas (rr). Na região da metila o sinal em 16,5 ppm corresponde à porção sindiotática (rr), os sinais entre 18,6 ppm e 19,2 ppm estão relacionados às tríades atáticas (mr) e o sinal em 21,1 ppm está associado à tríade isotática (mm), no qual as estereoquímicas estão representadas na Figura 34.

A Figura 36 é referente à ampliação na região da carbonila.

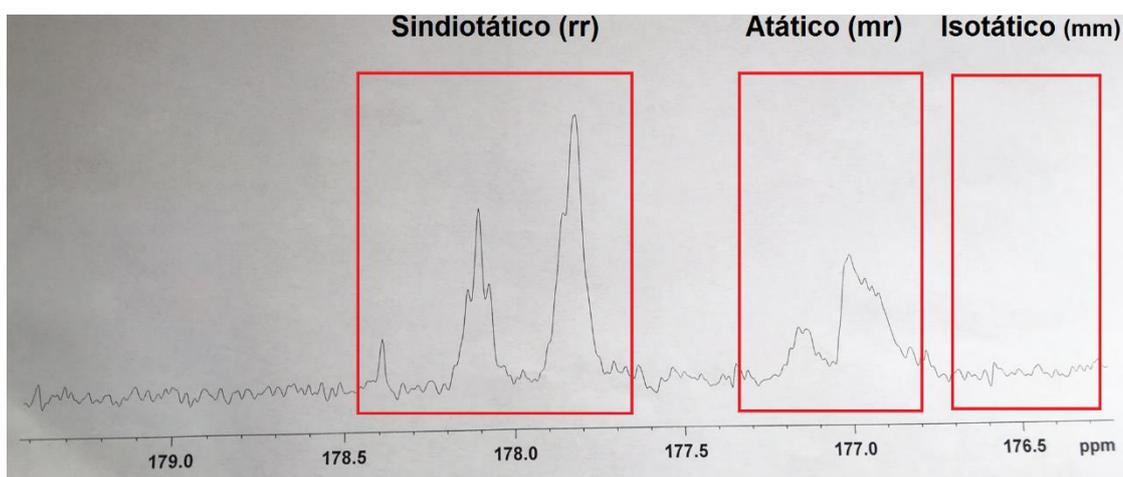


Figura 36 – Espectro RMN ^{13}C obtido do macroiniciador sintetizado com ampliação na região da carbonila para PMMA – ATRP.

Na região da carbonila, os sinais 176,3 ppm a 176,7 ppm corresponde à tríade isotática (mm), os sinais entre 176,8 ppm a 179 ppm correspondem às tríades atáticas (mr) e os sinais entre 177,7 ppm a 178,4 ppm correspondem às tríades sindiotáticas (rr).

A integração dos picos na região da metila e carbonila foi utilizada para calcular a fração de cada tríade no polímero sintetizado, conforme descrito na Tabela 8.

Tabela 8 – Frações de tríades e acoplamentos do PMMA obtidos por RMN ¹³C.

Polímero	% de Tríades					
	Região da Metila			Região da Carbonila		
Br-PMMA-OH	rr	mr	mm	rr	mr	mm
		65	34	1	64	34

Portanto, nesta tabela é possível observar que os valores referentes à carbonila e metila concordam entre si, prevalecendo predominantemente a tríade sindiotática do polímero.

Em geral, derivados de ácidos metacrílicos, como por exemplo, metacrilatos e metacrilamidas obtidos por polimerização radicalar apresentam frações tríades predominantemente (rr). (CARVALHO, 2010)

5.2.6 – ANÁLISES ADICIONAIS PARA PROSPECÇÃO DE PROPRIEDADES

A desvantagem em se utilizar a técnica de ATRP é devido ao fato do metal empregado como catalisador ficar solubilizado no meio com o polímero sintetizado. No caso da utilização do brometo de cobre, este pode ser facilmente retirado através da lavagem com água destilada e filtração comum, conforme procedimento experimental relatado na seção 4.4. Entretanto, a fim de prospectar novas propriedades do polímero caso a retirada do cobre não fosse realizada, foram feitas análises de condutividade e resistividade elétrica no material, a fim de se verificar se o polímero com cobre poderia conduzir corrente elétrica e teria potencial aplicação como polímero condutor.

O teste de condutividade elétrica foi conduzido com o método de quatro pontas, em duas condições operacionais. A Figura 37 descreve o comportamento da primeira condição

operacional, que passou por 120 minutos de reação, sem a retirada do cobre por lavagem e filtração e após, secagem em estufa a vácuo.

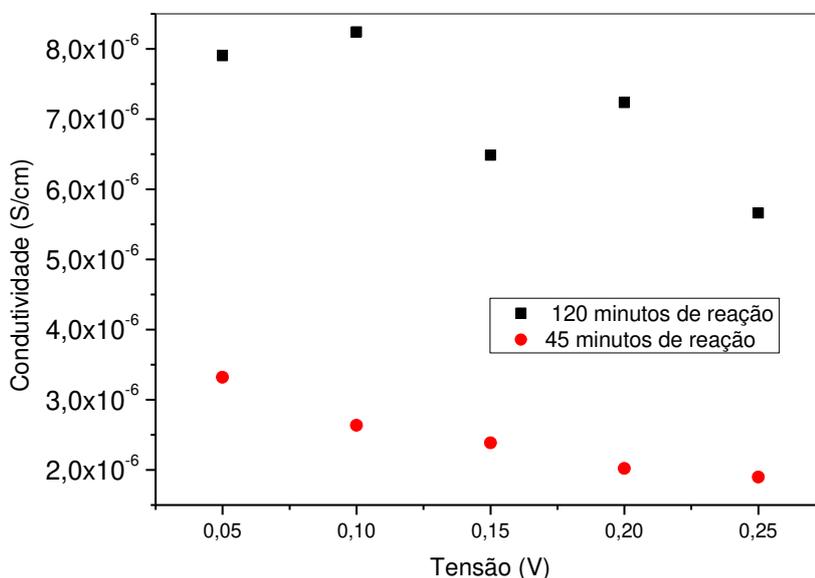


Figura 37 – Condutividade elétrica para 120 e 45 minutos de reação.

Neste gráfico é possível observar a variação não linear da condutividade elétrica em 120 minutos de reação. Isto é devido ao fato das pastilhas do polímero sintetizado não terem uma homogeneidade do cobre na superfície, conforme Figura 38, apresentando pontos com maior concentração de cobre, os quais apresenta maiores valores de condutividade.

Para 45 minutos de reação é possível observar que o valor de condutividade é menor quando o tempo reacional é menor. Na técnica de ATRP o metal de transição age ativamente na reação como agente capturador ocasionando o equilíbrio das espécies dormentes e ativas, resultando na formação do polímero. Quando o tempo reacional é menor, a quantidade de polímero formado é também menor, e quando este é submetido à estufa com vácuo, os solventes voláteis evaporam e permanece nas paredes do becker uma maior quantidade de cobre aglomerado, resultando em uma menor concentração do metal no polímero.



Figura 38 – Pastilha de PMMA via ATRP com 120 minutos de reação.

Entretanto, apesar da variação, o PMMA sintetizado via ATRP sem lavagem apresentou uma condutividade de 10^{-6} S/cm. Este valor é alto quando comparado a condutividade do PMMA puro, que apresenta valor menor que 10^{-10} S/cm.

O PMMA puro está na escala de material isolante, enquanto que o PMMA sintetizado via ATRP está intermediário entre um isolante e um semi-condutor, conforme Figura 39.

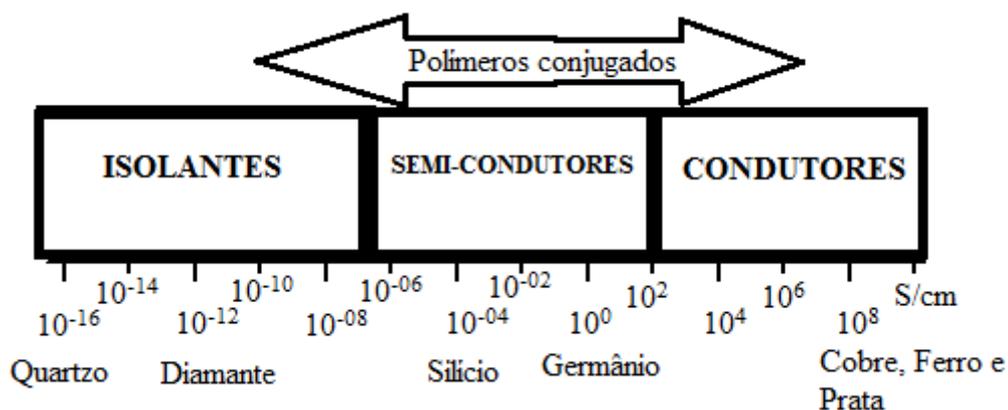


Figura 39 – Escala de condutividade elétrica

A resistividade elétrica é a oposição do material em permitir a passagem da corrente elétrica. A Figura 40 apresenta os resultados da resistividade elétrica referentes a 120 e 45 minutos de reação.

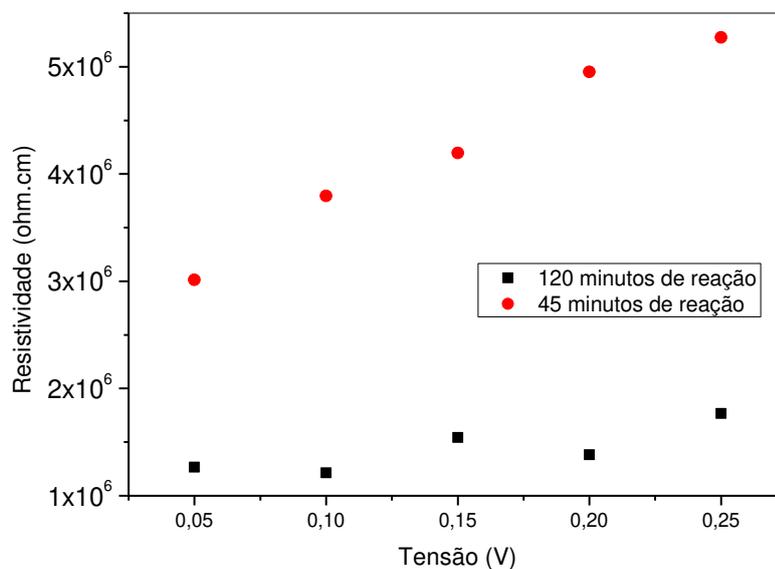


Figura 40 – Resistividade elétrica para 120 e 45 minutos de reação.

Neste gráfico é possível observar que a resistividade elétrica foi menor em 120 minutos de reação e maior em 45 minutos, indicando a oposição à corrente elétrica.

Os resultados de condutividade e resistividade foram satisfatórios para possível aplicação como polímeros condutores, podendo esta propriedade ser melhorada através da inserção de nanotubos de carbonos, argilas, entre outros.

Outra propriedade analisada foi o índice de refração deste polímero funcionalizado, pois atualmente a aplicação de PMMA em núcleo de fibras ópticas está crescendo por apresentar bom desempenho e obtenção.

A análise do índice de refração foi conduzida solubilizando o polímero em tolueno com pureza de 99,999 % (nível HPLC) na concentração de 10 mg/mL e agitação por 4 horas, em temperatura de 80 °C, a análise foi conduzida em temperatura de 20 °C.

Foram consideradas duas condições operacionais para análise do índice de refração. Uma refere-se à amostra 2 (120 minutos de reação e lavada) e a outra a amostra 3 (120 minutos de reação sem lavar). A Tabela 9 apresenta os resultados do PMMA via ATRP e PMMA puro.

Tabela 9 – Valores obtidos de índice de refração

Amostras	Índice de refração
PMMA via ATRP sem lavar	1,496 ($\pm 0,001$)
PMMA via ATRP lavado	1,496 ($\pm 0,001$)
PMMA puro	1,496 ($\pm 0,001$)

Os resultados foram expressos como média e estimativa do desvio padrão de três determinações e não apresentou alteração no índice de refração quando comparado ao PMMA puro.

6 CONCLUSÕES

Após o estudo de várias metodologias experimentais, constatou-se que o reator mais eficaz para a polimerização do MMA via ATRP são vials de vidro de 20 ml com tampas rosqueáveis e septo de silicone.

Para a síntese, o sistema contendo monômero/iniciador/ligante/catalisador nas respectivas proporções molares de 100:1:2:0,5 se mostrou o mais eficaz para controle da polimerização, apresentando estreita distribuição de massa molar e dispersidade de 1,1. A cinética desta reação foi de pseudo-primeira ordem apresentando uma constante de equilíbrio de $5,4 \cdot 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ no sistema contendo TBE/PMDETA/CuBr, sendo intermediária às constantes reportadas por Matyjaszewski e Camilo. Não foi possível comparar o mesmo sistema reacional, pois o sistema reacional deste trabalho ainda não foi reportado na literatura.

A caracterização do polímero por RMN ^1H , RMN ^{13}C e FT-IR indicou a formação do macroiniciador funcionalizado Br-PMMA-OH, e a estereoregularidade obtendo um polímero com taticidade sindiotática (rr).

O material sintetizado apresentou condutividade elétrica, que pode ser proveniente do cobre presente na amostra.

As condições operacionais descritas neste trabalho permitem sintetizar PMMA sem a necessidade de purificação dos reagentes, indicando a versatilidade da técnica de ATRP em ser utilizada em escala industrial.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar o macroiniciador sintetizado para copolimerizar com polímeros naturais ou sintéticos.
- Realizar a síntese com outros monômeros.
- Realizar a síntese em tempos maiores para obter altas conversões, para isto será necessário quebrar o vial pois a viscosidade da reação estará elevada, inviabilizando o uso da seringa.
- Produzir polímeros com diferentes tamanhos de cadeia.
- Realizar o índice de refração em amostra sólida de polímero.
- Realizar a condutividade no polímero sintetizado após este ser lavado.
- Realizar a síntese em diferentes meios reacionais, como em solução e emulsão.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BEUERMANN, S.; BUBACK, M. Critically-evaluated propagation rate coefficients in free radical polymerizations-II. Alkyl methacrylate. Germany: **International Union Of Pure And Applied Chemistry**, 1998. 4 p.
- CARVALHO, F.P. De. Blendas de poli(metacrilato de metila) e do elastômero saturado poli[acrilonitrila-g-(etileno-co-propileno-co-dieno)-g-estireno] obtidas por polimerização in situ. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, (2010).
- CAMILO, A.P.R. Copolímeros anfifílicos em bloco de 1'-O-metacrilato de sacarose e metacrilato de metila obtidos por polimerização controlada. 164 f. **Tese (doutorado)** Instituto de Química, Universidade de Campinas, (2015).
- CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F. *et al.* Síntese de copolímeros metacrílicos através da modificação química do poli(metacrilato de metila) de massa molar Controlada. **Polímeros**, [s.l.], v. 9, n. 4, p.156-162, dez. 1999. Fap. UNIFESP (SciELO). DOI: 10.1590/s0104-14281999000400026.
- DENG, Y., *et al.* Thick wall mesoporous carbons with a large por structure templated from a weakly hydrophobic PEO-PMMA diblock copolymer. **J. Mater. Chem.** Vol. 18, 91 (2008).
- 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**, Vol. 122, p. 2944–2951 (2011).
- EBEWELE, R. O. **Polymer Science and Technology**. Nigeria: CRC Press, 1996. 483 p.
- FERGUSON, R.C, OVENALL, D.W, High Resolution NMR Analysis of the Stereochemistry of Poly(methyl methacrylate). **Macromolecules**, Vol. 20, p. 1245-1248, (1987).
- FERREIRA, J. D. Síntese e propriedades físicas de Poli (metacrilato de metila) – co – (metacrilato de 9-metil antracênica). 133 f. **Dissertação (mestrado)** Curso de Engenharia dos materiais, Universidade Federal do Paraná, (2003).
- FLORENZANO, F.H. Perspectivas atuais para a obtenção controlada de polímeros e sua caracterização. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 18, nº 2, p. 100-105, (2008).

GALHARDO, E. Viabilização da Polimerização Mediada por Nitróxidos (NMRP) em Emulsão por Meio da Variação de Parâmetros de Processo. 135 f. **Tese (doutorado)** Curso de Engenharia Química, Universidade de Campinas, Campinas, (2013).

GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, vol. 25, n° 4, p.639-647, (2002)

GRASSI, V. G. Bioblendas de PLLA e HIPS compatibilizadas por copolímero PSb-PLA obtido via ATRP. 134 f. **Tese (Doutorado)** - Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, (2013).

HADDLETON, D.M., *et al.* Atom Transfer Polymerization of Methyl Methacrylate. Effect of Acids and Effect with 2-Bromo-2-Methylpropionic Acid Initiation. **Macromolecules**. Vol. 31, p. 2016-2018 (1998).

HAWKER, C.J., *et al.* Dual Living Free Radical and Ring Opening Polymerizations from a Double-Headed Initiator. **Macromolecules**. Vol. 32, p. 213-219 (1998).

<http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/polymer-science/atrp.html> (acesso em 02/09/2015).

<http://www.scopus.com> (acesso em 22/09/2015).

LAMPMAN, G. M *et al.* **Spectroscopy**. 4th edition. Washington: Brooks/cole, (2010). 656 p.

LOPES, W.A., FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, Vol. 27, N° 4, 670-673, (2004).

LUTZ, J.F; BORNER, H. G.; WEICHENHAN, K. Combining Atom Transfer Radical Polymerization and Click Chemistry: A Versatile Method for the Preparation of End-Functional Polymers. **Macromolecular Rapid Communication**, Germany, v. 5, n. 8, p.514-518, (2005).

MATYJASZEWSKI, K.; XIA, J. Atom Transfer Radical Polymerization. **Chemical Reviews**, Pennsylvania, v. 101, n. 9, p.2921-2990, set. 2001.

MATYJASZEWSKI, K.; COESSENS, V.; PINTAUER, T. Functional polymers by atom transfer radical polymerization. **Progress In Polymer Science**, Pittsburgh. v. 26, n. 8, p.337-377, nov. 2001.

MATYJASZEWSKI, K. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives. **Macromolecules**, Pennsylvania, v. 45, n. 8, p. 4015-4039, apr.2012.

MOINEAU, G., et al. Controlled Radical Polymerization of (Meth) acrylates by ATRP with $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ as Catalyst. **Macromolecules**. Vol. 32, p. 27-35. (1999).

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. 4th edition. New York: Wiley Interscience, 2004. 839 p.

SADHU, V. B. *et al.* Synthesis of halogen-free amino-functionalized polymethyl methacrylate by atom transfer radical polymerization (ATRP) (Conference Paper). **Macromolecular Symposia**, Germany, v. 210, n. 6, p.147-155, mar. 2004.

VIEIRA, R. P. Modelagem matemática para a otimização e scaleup da polimerização radicalar controlada do estireno. 119 f. **Dissertação (Mestrado)** - Curso de Engenharia Química, Universidade de Campinas, Campinas, (2013).

VIEIRA, R. P. *et al.* Styrene ATRP using the new initiator 2,2,2-tribromoethanol: Experimental and simulation approach. **Polymer Engineer Science**, [s.l.], v. 55, n. 10, p. 2270-2276, 2 jun. 2015. Wiley-Blackwell. DOI: 10.1002/pen.24113.

WANG, J. MATYJASZEWSKI, K. "Living/controlled radical polymerization. Transition-metal-catalyzed atom transfer radical polymerization in the presence of a conventional radical initiator. **Macromolecules**. Vol. 28, p. 7572-7573 (1995).

XIAO, G., et al. Effect of hydrophilic chain length on the aqueous solution behavior of block amphiphilic copolymers PMMA-b-PDMAEMA. **Journal of Applied Polymer Science**. Vol. 124, p. 202-208 (2012).

YIN, J., GE, Z., LIU, H. & LIU, S. Synthesis of amphiphilic copolymer brushes possessing alternating poly (methyl methacrylate) and poly (N-isopropylacrylamide) grafts via a combination of ATRP and click chemistry. **Journal of Polymer Science**. Part A Polym. Chem. Vol. 47, p. 2608-2619 (2009).

9 APÊNDICE

9.1 APÊNDICE A

Para polimerização controlada utilizando a técnica de ATRP, o sistema reacional é classificado como multicomponente, pois utiliza como componentes: iniciador (I), ligante (L), catalisador (C) e monômero (M). As condições operacionais utilizadas para síntese do PMMA no aparato experimental de ampolas (seção 4.3.1) estão relacionadas na tabela A.1.

Tabela A.1 – Condições operacionais para reator em ampola

Razão Molar				Agitação	T°C	Volume utilizado no reator (mL)	Tempo de reação (minutos)	Atmosfera inerte
I	L	C	M					
1	2	0,5	100	Não	80	3	240	Sim

O tempo utilizado neste aparato foi o suficiente para verificar que o polímero formado estava no estado sólido.

Para utilização do reator de vidro (seção 4.3.2) as condições operacionais estão relacionadas na tabela A.2.

Tabela A.2 - Condições operacionais para reator em vidro

Razão Molar				Agitação	T°C	Volume utilizado no reator (mL)	Tempo de reação (minutos)	Atmosfera inerte
I	L	C	M					
1	2	0,5	100	Sim	80	50	25	Insuficiente

A reação foi interrompida quando o agitador não estava mais operando devido à solidificação do polímero.

9.2 APÊNDICE B

O Fluxograma do processo está apresentado na Figura B.2.

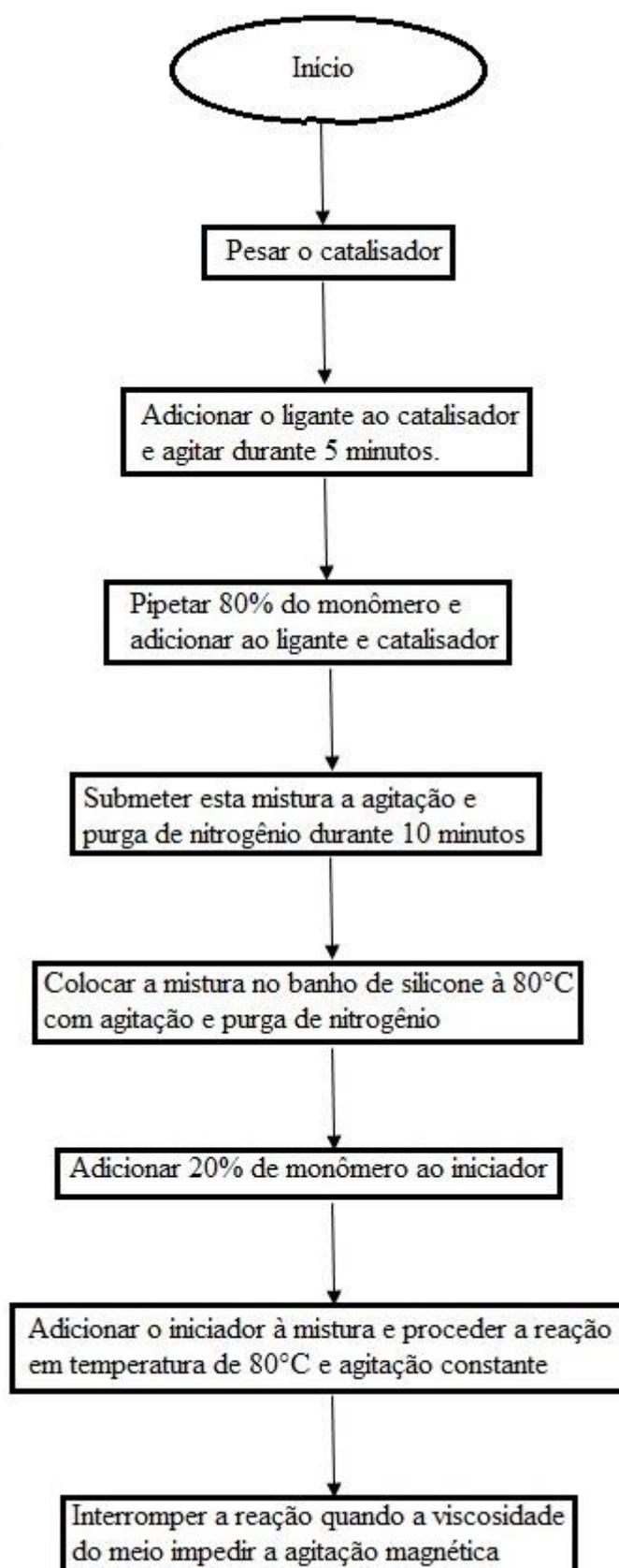


Figura B.2 – Fluxograma da síntese PMMA

10. ANEXOS

10.1. Anexo A

A medição da condutividade foi realizada de acordo com a norma ASTM F43-99, a qual descreve a técnica de 4 pontas. Todos os cálculos e conceitos inseridos neste anexo foram retirados de Girotto, 2002.

Procedeu-se a técnica macerando o polímero sintetizado em um almofariz de ágata seguido da pesagem de 0,1500 gramas de polímero em uma balança analítica. A massa foi colocada em um molde com dimensão circular de 12 milímetros de diâmetro e 1,55 milímetros de espessura. Após, o polímero foi submetido a prensagem em uma prensa Tecnal com uma pressão de 6 toneladas por 5 minutos.

A medição foi conduzida com as amostras prensadas em um medidor de condutividade JANDEL model RM 3, conforme Figura A.1.



Figura A.1 – Medidor de condutividade JANDEL model RM 3, 4 pontas de ouro.

A leitura da corrente (i) é feita nas pontas externas e da tensão (V) nas pontas internas. Considera-se ainda, que as pontas da sonda são colineares e equidistantes. Para as medidas feitas em amostras de formato circular, as pontas da sonda devem ser localizadas o mais próximo do centro da amostra, com um erro máximo de 10%.

Nas pontas externas é conectada uma fonte de tensão dc que por sua vez é ligada em série com um multímetro que mede a corrente (i) entre estas pontas. Nas pontas internas é conectado um voltímetro que monitora a tensão (V) entre as mesmas. (GIROTTI, 2002)

O cálculo da resistividade é descrito pela equação A.1.

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{i} \quad (\text{Eq. A.1})$$

Nesta equação, “s” espaçamento entre as pontas da sonda no equipamento JANDEL, conforme Figura A.1, “V” refere-se a tensão e “i” a corrente elétrica.

Uma amostra é considerada finita quando atende a relação entre diâmetro e espaçamento entre as pontas da sonda ($d < 40 s$). Na Figura A.1 é possível verificar que “s” possui 1,55 mm e o diâmetro da amostra é de 12 mm, logo, a amostra é considerada finita. Sendo assim, a equação A.1 deve ser ajustada por um fator de correção “F”, conforme equação A.2.

O “fator de correção” (F) depende do formato da amostra, de suas dimensões, de onde são colocadas as pontas para a medida e ainda, de como está arranjada, por exemplo, tipo de substrato.

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{i} F_1 \quad (\text{Eq. A.2})$$

As amostras circulares de dimensões laterais finitas e espessura (w), representadas na Figura A.2, o fator de conversão é calculado conforme equação A.3

$$F_1 = \frac{\pi}{[\ln 2 + \ln \left\{ \frac{[(d/s)^2 + 3]}{[(d/s)^2 - 3]} \right\}]} \quad (\text{Eq. A.3})$$

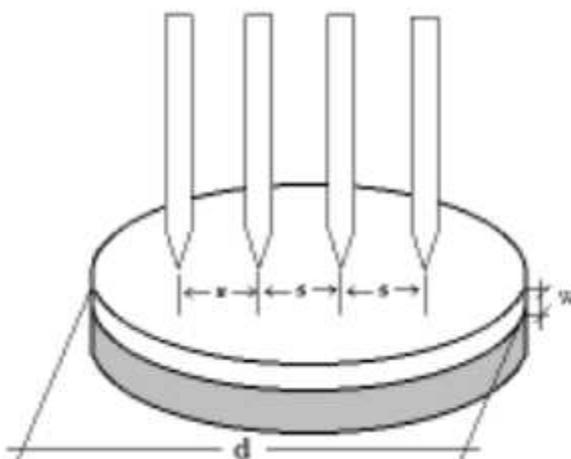


Figura A.2 – Exemplo de amostra com dimensão finita ($d < 40 s$) – Fonte Giroto, 2002.

Para amostras depositadas sobre uma superfície isolante, como madeira, deve-se considerar outro fator de correção, conforme equação A.4.

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{i} F_1 F_2 \quad (\text{Eq. A.4})$$

O valor de correção para superfície isolante pode ser calculado conforme equação A.5.

$$F_2 = \frac{2s \ln 2}{\{w + 4s [\sum_{n=1}^{\infty} (\frac{1}{\sqrt{(\frac{s}{w})^2 + (2n)^2}} - \frac{1}{\sqrt{(2\frac{s}{w})^2 + (2n)^2}})]\}} \quad (\text{Eq. A.5})$$

Considerando a geometria da amostra, suas dimensões e o substrato que foi colocada para realizar a medição, os valores obtidos estão relacionados na Tabela A.A.1.

Tabela A.A.1 – Fatores para medição da condutividade

Espessura da amostra (w)	1,00 mm
Espaçamento entre pontas da sonda (s)	1,55 mm
Diâmetro da amostra (d)	12 mm
Fator de correção F ₁	3,9600
Fator de correção F ₂	0,9883

A Tabela A.A.2 refere-se a tensão (V) medida com as respectivas correntes (i) aplicadas.

Tabela A.A.2 – Valores de tensão e corrente aplicados na amostra

Corrente (nA)	Tensão (mV)
70	94,3
60	75,9
50	53,6
40	38,8
30	23,1

A amostra foi colocada sobre uma superfície isolante de borracha de modo que a condutividade do material de apoio não interferisse na condutividade do polímero. A ponteira foi abaixada até o contato da superfície da amostra de modo que escutasse um “click”.

Procedeu-se a medição calibrando o equipamento para material semiconductor, aplicando 5 diferentes valores de corrente elétrica, iniciando em $7 \cdot 10^{-8}$ à $3 \cdot 10^{-8}$ Ampere. Este procedimento foi repetido por 3 vezes em diferentes regiões da amostra.