



ANA PAULA RODRIGUES CAMILO

**COPOLÍMEROS ANFIFÍLICOS EM BLOCO DE 1'-O-METACRILATO
DE SACAROSE E METACRILATO DE METILA OBTIDOS POR
POLIMERIZAÇÃO CONTROLADA**

**CAMPINAS
2015**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

ANA PAULA RODRIGUES CAMILO

**COPOLÍMEROS ANFIFÍLICOS EM BLOCO DE 1'-O-METACRILATO DE SACAROSE
E METACRILATO DE METILA OBTIDOS POR POLIMERIZAÇÃO CONTROLADA**

ORIENTADOR: PROFA. DRA. MARIA ISABEL FELISBERTI

**TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTORA EM CIÊNCIAS.**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR ANA PAULA
RODRIGUES CAMILO E ORIENTADA PELA PROFa. DRa. MARIA ISABEL FELISBERTI.**

Assinatura do Orientador

**CAMPINAS
2015**

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Química
Simone Lucas Gonçalves de Oliveira - CRB 8/8144

C146c Camilo, Ana Paula Rodrigues, 1984-
Copolímeros anfífilicos em bloco de 1'-O-metacrilato de sacarose e metacrilato de metila obtidos por polimerização controlada / Ana Paula Rodrigues Camilo. – Campinas, SP : [s.n.], 2015.

Orientador: Maria Isabel Felisberti.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Copolímeros. 2. Anfífilico. 3. 1'-O-metacrilato de sacarose. I. Felisberti, Maria Isabel. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Amphiphilic block copolymers of sucrose 1'-O-methacrylate and methyl methacrylate obtained by controlled polymerization

Palavras-chave em inglês:

Copolymers

Amphiphilic

sucrose 1'-O-methacrylate

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutora em Ciências

Banca examinadora:

Maria Isabel Felisberti [Orientador]

Cesar Liberato Petzhold

Edvaldo Sabadini

Mauricio Boscolo

Liliane Maria Ferrareso Lona

Data de defesa: 23-02-2015

Programa de Pós-Graduação: Química

BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti (Orientadora)



Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold (IQ-UFRGS)


Prof. Dr. Mauricio Boscolo (IBILCE-UNESP)


Prof. Dr. Edvaldo Sabadini (IQ-UNICAMP)



Profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona (FEQ-UNICAMP)

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pela aluna **ANA PAULA RODRIGUES CAMILO**, aprovada pela Comissão Julgadora em 23 de Fevereiro de 2015.



Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti
(Presidente da Banca)

“The mind that opens to a new idea never returns to its original size”

Albert Einstein

Dedico esta tese:

*À minha mãe que sempre me
incentivou a prosseguir, independente das dificuldades.*

*Ao meu namorado Gustavo por ter me apoiado
e me dado força em todos os momentos.*

AGRADECIMENTOS

- ✓ A Deus.
- ✓ À minha mãe Fátima, minha irmã Camila e meu irmão Lincoln por todo o amor e apoio. À Lessy, minha eterna companheira.
- ✓ Ao meu namorado Gustavo pelo amor, carinho, paciência e motivação.
- ✓ À Bel pela orientação, paciência e dedicação.
- ✓ À UNICAMP pelo suporte.
- ✓ À CAPES pela bolsa de doutorado, à FAPESP pelo apoio financeiro e ao FAEPEX pelo auxílio a congressos.
- ✓ Ao CNPEM pelas análises de AFM no LNNano e de SAXS no LNLS.
- ✓ Ao INCT/INOMAT com relação às análises de TEM.
- ✓ À Profa. Carminha pela colaboração e sugestões.
- ✓ Ao Prof. César Petzhold e aos seus alunos por terem me recebido no seu laboratório durante o meu aprendizado sobre as rotas de polimerização controlada.
- ✓ Aos funcionários da Unicamp e do CNPEM por colaborarem com o desenvolvimento do trabalho.
- ✓ À técnica do laboratório I-114 e minha amiga Cíntia.
- ✓ Aos alunos do laboratório I-114 pela colaboração durante todos esses anos.
- ✓ Às minhas amigas que não estão mais no laboratório: Fabby, Geovanna e Lari.
- ✓ À minha amiga Juju de São João del Rei.
- ✓ Aos amigos de Oliveira por fazerem parte da minha vida: Éden, Dani e Grazi.
- ✓ À Laura por ter me auxiliado na obtenção das imagens de TEM.

CURRÍCULUM VITAE

01/09/1984, brasileira de Oliveira, MG

1. Formação Acadêmica

1.1 Doutorado em Química

- ✓ Instituto de Química – UNICAMP, 03/2011 a 02/2015:

Copolímeros Anfífilos em Bloco de 1'-O-Metacrilato de Sacarose e Metacrilato de Metila obtidos por Polimerização Controlada, CAPES, Departamento de Físico-Química.

1.1.1 Participação no Programa de Estágio Docente (PED)

- ✓ 02/2013 a 07/2013 – Físico-Química Experimental (QF 732), oferecida aos alunos de graduação do Instituto de Química – UNICAMP.

1.1.2 Estágio na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

- ✓ 13/01/2013 a 25/01/2013 – Estágio sob a orientação do Professor Dr. César Liberato Petzhold.

1.2 Mestrado Multidisciplinar em Física e Química de Materiais

- ✓ DCNat – Universidade Federal de São João del Rei (UFSJ), 03/2009 a 02/2011:

Síntese e Caracterização de Semi-IPNs Envolvendo os Homopolímeros PVP e PLLA, FAPEMIG, Departamento de Ciências Naturais (DCNat).

1.2.1 Participação no Programa de Estágio Docente (PED)

- ✓ 08/2009 a 12/2009 – Química Orgânica Experimental, oferecida aos alunos de graduação de Química do DCNat– UFSJ.

1.3 Licenciatura em Química

- ✓ DCNat – Universidade Federal de São João del Rei (UFSJ), 03/2005 a 12/2008.

1.3.1 Iniciação Científica

- ✓ Síntese e caracterização de poliuretanos envolvendo os homopolímeros poli(3-Hidroxibutirato) e poli(ϵ -Caprolactona). Instituto de Química – UFSJ, FAPEMIG, 03/2007 a 02/2008.

2. Produção Científica

- ✓ Block copolymers based on sucrose 1'-O-Metacrylate obtained by ATRP, CAMILO, A.P.R. Camilo, FELISBERTI, M.I. In: IUPAC 10th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME), 2013, Durham- Inglaterra. Modo de divulgação: *Poster*
- ✓ Copolímeros baseados em metacrilato de sacarose e metacrilato de metila obtidos por ATRP. CAMILO, A. P. R., PEREZ, J. M. P., MEIRELLES, L. N., PETZHOLD, C.L., Felisberti, M. I. In: 11° Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013, Florianópolis – SC. Modo de divulgação: *Poster*
- ✓ Compósitos termoplásticos tenacificados de PMMA, PEPi e grafite. TRINCA, R. B.CAMILO, A. P. R., MARQUES, R. S., ADRIANO, V. R., FELISBERTI, M. I. In: 11° Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013, Florianópolis – SC. Modo de divulgação: *Poster*
- ✓ Kinetic Study of poly(alkyl methacrylates) by ATRP. ALMEIDA, PAULA, CAMILO, A. P. R., FELISBERTI, M. I. In: Europolymer Conference (EUPOC) – Precision Polymers: Synthesis, Folding and Function, 2014, Gargnano, Itália. Modo de divulgação: *Poster*
- ✓ Hydrogels Based on Sucrose Methacrylate (SMA) and *N*-isopropylacrylamide (NIPAAm). MENEZES, R. N. L., CAMILO, A. P. R., FELISBERTI, M. F. In: 2nd International Conference on Bio-based Polymers and Composites, 2014, Visegrad – Hungria. Modo de divulgação: *Poster*
- ✓ Hydrogels Based on Sucrose Methacrylate (SMA) and *N*-isopropylacrylamide (NIPAAm). MENEZES, R. N. L., CAMILO, A. P. R., FELISBERTI, M. F. In: The XIV Latin American Symposium on Polymers, 2014, Porto de Galinhas - PE. Modo de divulgação: *Poster*

RESUMO

COPOLÍMEROS ANFIFÍLICOS EM BLOCO DE 1'-O-METACRILATO DE SACAROSE E METACRILATO DE METILA OBTIDOS POR POLIMERIZAÇÃO CONTROLADA

Neste trabalho foram sintetizados copolímeros anfifílicos dibloco baseados em 1'-O-metacrilato de sacarose (SMA) e metacrilato de metila (MMA) por RAFT (*Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer*) e ATRP (*Atom Transfer Radical Polymerization*) com diferentes composições (balanço hidrofílico/hidrofóbico diferenciado). O MMA é um monômero hidrofóbico, enquanto, o SMA apresenta caráter fortemente hidrofílico. Primeiramente, foi realizado um estudo referente aos parâmetros reacionais utilizados na síntese do bloco de MMA, tanto via RAFT quanto ATRP. Para a polimerização RAFT, avaliou-se a influência da razão molar entre os reagentes, da temperatura e do solvente sobre a eficiência na polimerização. Na polimerização ATRP estudou-se sistemas reacionais contendo diferentes iniciadores, ligantes e catalisadores. A partir desse estudo, adotou-se os sistemas catalisador/iniciador, brometo de cobre (I)/ 2,2,2-tribrometanol (CuBr/TriBrEt), e agente de transferência/iniciador, ditiobenzoato de 2-cianopropila/2,2'-azoisobutironitrila (CPDB/AIBN), para a polimerização ATRP e RAFT, respectivamente. Estes sistemas mostraram ser eficazes tanto para a obtenção do homopolímero PMMA, quanto para os copolímeros em bloco P(MMA-*b*-SMA), com polidispersidade controlada. Os homopolímeros (PMMA) e os copolímeros dibloco P(MMA-*b*-SMA) foram caracterizados estruturalmente por ressonância magnética nuclear de ¹³C (RMN ¹³C) e cromatografia de permeação em gel (GPC). As propriedades físico-químicas dos copolímeros no estado sólido foram avaliadas por análise termogravimétrica (TGA), análise dinâmico-mecânica (DMA), difratometria de raios-X de alto ângulo (DRX) e espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS). A morfologia foi estudada por microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). O comportamento de soluções dos copolímeros em DMF foi estudado por SAXS. Todos os polímeros sintetizados se apresentaram solúveis em DMF, evidenciando que tratam-se de macromoléculas não-reticuladas, revelando que o caráter anfifílico é fortemente dependente da composição, tal como era esperado. As propriedades físico-químicas dos copolímeros sólidos e em solução, assim como a morfologia, mostraram-se

dependentes da composição. A combinação dos resultados das análises de RMN ^{13}C , DMA, AFM e TEM, para os copolímeros, permitiu concluir que o bloco de PMMA constitui-se a fração majoritária, que os blocos PSMA e PMMA são imiscíveis, e que a morfologia é a de uma matriz constituída predominantemente por PMMA, na qual a fase PSMA minoritária encontra-se dispersa, respectivamente. Resultados de estudos por RMN ^{13}C e SAXS mostraram que, dependendo da composição, os copolímeros tendem a se organizar em solução ou na forma sólida. Os resultados de SAXS e de AFM de filmes dos copolímeros também indicaram que a dispersão da fase PSMA na matriz de PMMA ocorre de forma distinta, de acordo com o solvente utilizado no processo *casting*.

ABSTRACT

AMPHIPHILIC BLOCK COPOLYMERS OF SUCROSE 1'-O-METHACRYLATE AND METHYL METHACRYLATE OBTAINED BY CONTROLLED POLYMERIZATION

In this work, amphiphilic diblock copolymers based on sucrose 1'-O-methacrylate (SMA) and methyl methacrylate (MMA) with different compositions (differentiated hydrophilic/hydrophobic balance) were synthesized by RAFT (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer) and ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization). Methyl methacrylate (MMA) is a hydrophobic monomer, while the 1'-O-sucrose methacrylate (SMA) is strongly hydrophilic. The first step of the studies concerned the influence of the reaction parameters on the synthesis of the MMA block, using both RAFT and ATRP. For RAFT polymerization, the influence of the molar ratio between the reactants, temperature and solvent on the efficiency of polymerization was evaluated. For the ATRP polymerization four different combinations of initiators/ligands/catalysts were studied and their efficiency were compared. From this study, systems catalyst/initiator, copper (I) bromide/2,2,2-tribromethanol (CuBr/TriBrEt), and transfer agent/initiator, (2-cyanopropyl) dithiobenzoate/2,2'-azobis(2-methylpropionitrile) (CPDB/AIBN), were used for ATRP and RAFT polymerization, respectively. These systems showed to be effective to obtain PMMA homopolymer and block copolymers P(MMA-*b*-SMA) with controlled polydispersity. The homopolymers (PMMA) and diblock copolymers P(MMA-*b*-SMA) were structurally characterized by ¹³C nuclear magnetic resonance (¹³C NMR) and gel permeation chromatography (GPC). The physico-chemical properties of the copolymers in the solid state was evaluated by thermogravimetric analysis (TGA), dynamic mechanical analysis (DMA), X-ray diffraction (XRD) and small-angle X-ray scattering (SAXS). The morphology was studied by atomic force microscopy (AFM) and transmission electron microscopy (TEM). The behavior of copolymers in solutions of the DMF was studied by SAXS. All copolymers were soluble in DMF, showing that they are non-crosslinked macromolecules, revealing that the amphiphilic character is strongly dependent of the composition, as expected. From ¹³C NMR, DMA, AFM and TEM analysis of the copolymers it was possible conclude that PMMA block is a majority component, PSMA and PMMA blocks are miscible and the

morphology is predominantly composed of a PMMA matrix, in which the minority PSMA phase is dispersed, respectively. The results of studies by ^{13}C NMR and SAXS showed that some compositions of the copolymers are self-organized in solution and in solid state. The results of SAXS and AFM indicated that the dispersion of the PSMA phase in the PMMA matrix occurs differently, according with the solvent used in the casting process.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS.....	xxi
LISTA DE TABELAS.....	xxv
LISTA DE FIGURAS.....	xxvii
LISTA DE ESQUEMAS.....	xxxiii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 COPOLÍMEROS ANFIFÍLICOS	3
2.2 SACAROSE	6
2.2.1 SÍNTESE DE DERIVADOS DE SACAROSE	8
2.2.2 POLÍMEROS DE SACARÍDEOS.....	12
2.3 ROTAS SINTÉTICAS PARA A OBTENÇÃO DE COPOLÍMEROS.....	16
2.3.1 POLIMERIZAÇÃO RAFT.....	20
2.3.2 POLIMERIZAÇÃO ATRP.....	25
2.4 METACRILATOS OBTIDOS POR POLIMERIZAÇÃO RADICALAR	
CONTROLADA.....	31
2.4.1 METACRILATO DE METILA	31
2.4.2 DERIVADOS DE SACARÍDEOS.....	36
2.4.3 COPOLÍMEROS EM BLOCO DE METACRILATO DE METILA E 1'-O-	
METACRILATO DE SACAROSE.....	37
3. OBJETIVOS.....	39
4. EXPERIMENTAL.....	41
4.1 MATERIAIS.....	41
4.2 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO MONÔMERO SMA.....	41
4.2.1 SÍNTESE	42
4.2.2 PURIFICAÇÃO.....	42
4.2.3 CARACTERIZAÇÃO	43
4.3 PURIFICAÇÃO DO METACRILATO DE METILA.....	43
4.4 PURIFICAÇÃO DO CuBr	43
4.5 RECRISTALIZAÇÃO DO AIBN	44
4.6 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CTA.....	44

4.6.1	SÍNTESE DO PRECURSOR DISSULFETO DE BIS(TIOBENZOÍLA) (DBT)	44
4.6.2	SÍNTESE DO AGENTE DE TRANSFERÊNCIA DE CADEIA DITIOBENZOATO DE 2-CIANOPROPILA (CPDB)	45
4.6.3	CARACTERIZAÇÃO DO DBT E CPDB	45
4.7	SÍNTESE DOS POLI(METACRILATOS) VIA POLIMERIZAÇÃO CONTROLADA	46
4.7.1	POLIMERIZAÇÃO RAFT	46
4.7.2	POLIMERIZAÇÃO ATRP	48
4.8	PREPARO DE FILMES AUTO-SUPORTADOS	50
4.9	TRATAMENTO TÉRMICO	51
4.10	CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS	51
4.10.1	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN ¹ H E RMN ¹³ C)	51
4.10.2	CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO EM GEL (GPC)	52
4.10.3	ANÁLISES TÉRMICAS	52
4.10.4	CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS	53
4.10.5	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X	53
4.10.6	SOLUBILIDADE	54
4.10.7	INTUMESCIMENTO EM ÁGUA	54
4.10.8	TESTE DE EMULSIFICAÇÃO	54
4.10.9	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	54
4.10.10	ESPECTROSCOPIA UV-VIS	55
4.10.11	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)	55
4.10.12	ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXO ÂNGULO	55
4.10.13	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA – AFM	55
4.10.14	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO – TEM	56
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1	POLIMERIZAÇÃO RAFT	59
5.1.1	SÍNTESE DO MACRO AGENTE PMMA VIA RAFT	61
5.1.2	SÍNTESE DO MACRO AGENTE PSMA VIA RAFT	71
5.1.3	SÍNTESE DOS COPOLÍMEROS P(MMA-b-SMA) VIA RAFT	73
5.2	POLIMERIZAÇÃO ATRP	83
5.2.1	SÍNTESE DO MACRO INICIADOR PMMA VIA ATRP	83

5.2.2	SÍNTESE DOS COPOLÍMEROS P(MMA-b-SMA) VIA ATRP	89
5.3	PROPRIEDADES DOS POLÍMEROS RAFT E ATRP	95
5.3.1	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	95
5.3.2	TERMOGRAVIMETRIA	96
5.3.3	ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA	112
5.3.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	115
5.3.5	ESTUDOS DO COMPORTAMENTO DOS COPOLÍMEROS EM SOLUÇÃO 117	
5.3.6	TESTES DE EMULSIFICAÇÃO	120
5.3.7	ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXO ÂNGULO	122
5.3.8	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA	128
5.3.9	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	137
6.	CONCLUSÃO	141
7.	REFERÊNCIAS	143
8.	ANEXOS	157
8.1	ANEXO A	157
8.1.1	SÍNTESE DO MONÔMERO 1'-O-METACRILATO DE SACAROSE	157
8.1.2	SÍNTESE DO AGENTE DE TRANSFERÊNCIA DE CADEIA (CPDB)	158
8.2	ANEXO B	165

LISTA DE ABREVIATURAS

- AcGalEA** - acrilato de 2-(2',3',4',6'-tetra-*O*-acetil- β -*D*-galactossiloxi)etila
- AFM** - Microscopia de força atômica
- AIBN** - 2,2'-azoisobutironitrila
- ATRP** - *Atom Transfer Radical Polymerization*/Polimerização radicalar por transferência de átomo
- BIEM** - 2-2(2-bromoisobutiriloxi)
- BzMA** - Metacrilato de benzila
- CDB** - Ditiobenzoato de cumila
- CG-MS** - Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
- CPDB** - ditiobenzoato de 2-cianopropila
- CRP** - Polimerização radicalar controlada
- CTA** - Agente de transferência de cadeia
- DBT** - Dissulfeto de bis(tiobenzoíla)
- DLS** - Espalhamento de luz dinâmico
- DMA** - Análise dinâmico-mecânica
- DMAEMA** - Metacrilato de *N,N*-dimetilaminoetila
- DMDIPY** - 5,5-dimetil-2,2-dipiridil
- DMF** - Dimetilformamida
- DMSO** - Dimetilsulfóxido
- DRX** - Difractometria de raios-X
- DSC** - Calorimetria diferencial de varredura
- DSMA** - 1',6 (ou 6')-*O*-dimetacrilato de sacarose
- EBB** - (1-bromoetil)benzeno
- EBiB** - α -bromoisobutirato de etila
- EHMA** - Metacrilato de 2-etilhexila
- Et₆TREN** - Tris(2-(diethylamino)etil)amina
- ETMA** - Metacrilato de 2,3-epitiopropila
- FC** - *Flash Chromatography*
- F_{SMA}** - Fração molar de SMA
- f_{SMA}** - Fração mássica de SMA

FTIR - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

GMA - Metacrilato de glicidila

GPC - Cromatografia de permeação em gel

HEAAm - *N*-(2-hidroxietil) acrilamida

HEMA - Metacrilato de 2-hidroxietila

HMTETA - 1,1,4,7,10,10-Hexametiltrietilenotetramina

HPDEC - Técnica de RMN *High Powered Decoupling*

iBMA - Metacrilato de isobutila

k_{ad} - Constante de adição

k_{-ad} - Constante de fragmentação

k_{ap} - Constante aparente de polimerização

k_{ativ} - Constante de ativação

k_{ATRP} - Constante de polimerização via ATRP

$k_{desativ}$ - Constante de desativação

k_p - Constante de polimerização

k_t - Constante de terminação

k_β - Constante de adição

$k_{-\beta}$ - Constante de fragmentação

LCST - *Lower critical solution temperature*

MADIX - *Macromolecular Design by Interchange of Xanthate*/Polimerização por transferência de cadeia por adição-fragmentação reversível com agentes xantatos

DAGMA- 3-*O*-metacrilato de 1,2 ou (5,6)-di-*O*-isopropilideno-R-D-glucofuranose

MCPDB - Ditiobenzoato de *S*-metoxicarbonilfenilmetila

Me₆TREN - Tris (2-dimetilaminoetil)-amina

MMA - Metacrilato de metila

M_n - Massa molar média numérica

M_n^{GPC} - Massa molar média numérica determinada por GPC

M_n^{RMN} - Massa molar média numérica determinada por RMN

M_o - Concentração inicial de monômero

M_t - Concentração de monômero no tempo t

M_w/M_n - Polidispersidade

n-But1 - *N*-(*n*-butil)-2-piridilmetanoamina

NIPAAm - *N*-isopropilacrilamida

NMP - *Nitroxide mediated polymerization*/Polimerização mediada por nitróxido

P(MMA-*b*-SMA) - Poli(metacrilato de metila)-*b*-(metacrilato de sacarose)

P(SMA-*co*-MMA) - Poli(metacrilato de sacarose-*co*-metacrilato de metila)

P(SMA-*co*-NIPAAm) - Poli(metacrilato de sacarose-*co*-*N*-isopropilacrilamida)

PAGA - Poli(acrilóia de glucosamina)

PDI - Polidispersidade

PDMAEMA - Poli(metacrilato de *N,N*-dimetilaminoetila)

PEG - Poli(óxido de etileno)

PEO-*b*-PBO - Poli(óxido de etileno)-*b*-poli(oxibutileno)

PEO-*b*-PMMA - Poli(óxido de etileno)-*b*-poli(metacrilato de metila)

PLA - Poli(ácido láctico)

PLA-PEG - Poli(ácido láctico)-poli(óxido de etileno)

PMDETA - *N,N,N',N'',N'''*-pentametildietilenotriamina

PMMA - Poli(metacrilato de metila)

Poli(PMMA-*alt*-PNIPAM) – Poli(metacrilato de metila)-*alt*-(*N*-isopropilacrilamida)

PMMA-*b*-PDMAEMA - Poli(metacrilato de metila)-*b*-(metacrilato de *N,N*-dimetilaminoetila)

PMMA-*b*-PEO-*b*-PMMA - Poli(metacrilato de metila)-*b*-poli(óxido de etileno)-*b*-poli(metacrilato de metila)

PMMA-Br - Macro iniciador de poli(metacrilato de metila)

PNIPAAm – Poli(*N*-isopropilacrilamida)

Poli(PCMMA) - Poli(metacrilato de metila piperidinocarbonila)

PS-*b*-P2VP-*b*-PEO - Poliestireno-bloco-poli(2-vinilpiridina)-bloco-poli(óxido de etileno)

PS-*b*-PVP - Poli(estireno)-*b*-poli(2-vinilpiridina)

PSMA - Poli(metacrilato de sacarose)

PTFE - Poli(tetrafluoretileno)

PTFEMA - Poli(metacrilato de 2,2,2-trifluoroetila)

PVP - Poli(vinilpirrolidona)

R - Rendimento mássico

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

RMN ¹³C - Ressonância magnética nuclear de ¹³C

RMN ¹H - Ressonância magnética nuclear de ¹H

ROP - *Ring Opening Polymerization*

S - estireno

PCL₂₁-*b*-PNVP₄₆ - Policaprolactona₂₁-*b*-poli(N-vinilpirrolidona)₄₆

SAXS - Espalhamento de raios-X a baixo ângulo

SEM - Microscopia eletrônica de varredura

SMA - 1'-*O*-metacrilato de sacarose

Sn(EH)₂ - 2-etilexanoato de estanho (II)

***t*BDB** - Ditiobenzoato de *tert*-butila

TBDMSMA - Metacrilato de *tert*-butildimetilsilila

TBIB - 1,3,5-Tris(2-bromoisobutiriloxi)benzeno

TEM - Microscopia eletrônica de transmissão

TFE - 2,2,2-trifluoretanol

TFEMA - Metacrilato de 2,2,2-trifluoroetila

T_g - Temperatura de transição vítrea

TGA - Análise termogravimétrica

THF - Tetrahidrofurano

TLC - Cromatografia de camada delgada

TMS - Tetrametilsilano

TPMA - Tris(2-piridilmetil)amina

TriBrEt - 2,2,2-tribromoetanol

VP - Vinilpirrolidona

X_p - Conversão determinada por RMN¹ H

XRF - Espectrometria de fluorescência de raios-X

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1. Parâmetros reacionais utilizados nas sínteses dos macro agentes PMMA, PSMA e dos copolímeros tais como a razão molar entre iniciador, agente de transferência de cadeia e monômero (AIBN:CTA:Monômero), tempo e temperatura. ...48
- Tabela 2. Reagentes empregados na polimerização ATRP do MMA e razão molar entre os mesmos utilizada na polimerização.....49
- Tabela 3. Condições de síntese no estudo da influência do agente de transferência sobre a massa molar e sua distribuição.61
- Tabela 4. Condições de síntese para o estudo da influência da razão molar (iniciador: agente de transferência de cadeia: monômero) sobre a eficiência da polimerização RAFT do metacrilato de metila, polidispersidade, conversão X_p e massa molar.64
- Tabela 5. Condições de síntese para o estudo da influência da temperatura sobre a eficiência da polimerização RAFT do metacrilato de metila, polidispersidade, conversão X_p e massa molar do polímero.....66
- Tabela 6. Conversão de reação e massa molar média numérica obtida por RMN 1H (M_n^{RMN}); Massa molar média numérica (M_n^{GPC}), massa molar média ponderada (M_w) e polidispersidade (M_w/M_n) obtidos por GPC para o PMMA em função do tempo de polimerização RAFT do MMA *in bulk*, a 70°C e à razão AIBN:CPDB:MMA = 1:2:300...69
- Tabela 7. Condições de síntese para a polimerização RAFT do 1'-O-metacrilato de sacarose, conversão e massa molar.....72
- Tabela 8. Razão molar (AIBN: macro agente PMMA (MCTA): SMA); fração molar (F_{sma}) e fração mássica (f_{sma}) de SMA no meio reacional e no copolímero; massa molar média numérica ($M_n^{RMN} \text{ } ^{13}C$); rendimentos mássicos (R) e polidispersidade (M_w/M_n) para os copolímeros RAFT.79

Tabela 9. Resultados de GPC em THF e DMF para os copolímeros P(MMA- <i>b</i> -SMA) sintetizados por RAFT: massa molar média numérica (M_n), massa molar média ponderada (M_w) e polidispersidade (M_w/M_n).....	80
Tabela 10. Polidispersidade (M_w/M_n) determinada por GPC em THF; Conversão de reação e massa molar média numérica obtida por RMN 1H (M_n^{RMN}) para os macro iniciadores PMMA.	86
Tabela 11. Nomenclatura, condições de reação, fração molar e fração mássica de SMA no meio reacional e no copolímero, massa molar e polidispersidade dos copolímeros ATRP.....	93
Tabela 12. Massa molar média numérica (M_n), massa molar média ponderada (M_w) e polidispersidade (M_w/ M_n) determinados por GPC para os PMMAs RAFT e ATRP antes e após o tratamento térmico.....	103
Tabela 13. Frações de tríades e acoplamentos do PMMA obtidos por RMN ^{13}C	107
Tabela 14. Fração mássica de SMA (f_{sma}) nos copolímeros estimada usando dados de TGA (f_{sma} TGA) e de RMN ^{13}C (f_{sma} RMN ^{13}C).	111
Tabela 15. Solubilidade dos copolímeros P(MMA- <i>b</i> -SMA).....	118
Tabela 16. Razão q/q^* das reflexões de Bragg para várias estruturas ²¹⁹	125
Tabela 17. Valores de q_1 e distância de repetição (d) das estruturas dos copolímeros de acordo com o solvente utilizado.	128

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química da sacarose.....	9
Figura 2. Cromatogramas de GPC em THF para o PMMA obtido via RAFT e por polimerização convencional.	62
Figura 3. Espectro RMN ¹ H da alíquota do meio reacional da polimerização do MMA via RAFT.....	63
Figura 4. Cromatogramas de GPC em THF para as alíquotas obtidas no estudo da cinética de polimerização RAFT <i>in bulk</i> do MMA usando a razão AIBN:CPDB:MMA a 1:2:300 a 70°C.	69
Figura 5. (a) Massa molar média numérica obtida por (●) RMN e (■) GPC e distribuição das massas molares obtidas por GPC em função da conversão; (b) $\ln[M]_0/[M]_t$ em função do tempo para o estudo cinético da polimerização RAFT do MMA – dados de RMN.	70
Figura 6. Regiões dos espectros RMN ¹³ C características de sinais de meros de MMA e SMA para os copolímeros RAFT: (a) em solução de DMF-d7 e (b) sólido.....	75
Figura 7. Espectros RMN ¹³ C para o copolímero P(MMA ₁₀₀ - <i>b</i> -SMA ₅₀) 2:1 RAFT em solução (solvente CDCl ₃) e na forma sólida.....	76
Figura 8. Fração molar de SMA no meio reacional (F_{SMA} reacional) versus fração molar de SMA no copolímero (F_{SMA} copolímero).....	79
Figura 9. Cromatogramas de GPC para os copolímeros obtidos via polimerização RAFT a partir dos macro agentes: (a) PMMA ₁₄₀ em THF e (b) PMMA ₁₀₀ em DMF.	80
Figura 10. Massa molar média numérica (M_n) obtida GPC, em THF e DMF, e por RMN para os copolímeros obtidos via polimerização RAFT a partir do macro agente PMMA ₁₄₀ (a) e do macro agente PMMA ₁₀₀ (b).	81

Figura 11. Filmes poliméricos de copolímeros constituídos de MMA e SMA obtidos via RAFT.....	82
Figura 12. Cromatogramas de GPC para os macro iniciadores PMMA obtidos via ATRP.	85
Figura 13. Cromatogramas de GPC em THF para as alíquotas obtidas no estudo da cinética de polimerização ATRP do MMA, utilizando o sistema TriBrEt/HMTETA/CuBr/CuBr ₂	87
Figura 14. (a) Massa molar média numérica e distribuição das massas molares em função da conversão; (b) $\ln[M]_0/[M]_t$ em função do tempo para a polimerização ATRP do metacrilato de metila.	88
Figura 15. Regiões dos espectros RMN ¹³ C características de sinais de meros de MMA e SMA para os copolímeros ATRP: (a) em solução de DMF-d ₇ e (b) sólido.....	91
Figura 16. Cromatogramas de GPC em THF para os copolímeros obtidos via polimerização ATRP.....	93
Figura 17. Composição de F _{SMA} no meio reacional e nos copolímeros obtidos por diferentes rotas sintéticas: ATRP e RAFT.....	94
Figura 18. (a) Purificação do PMMA em coluna contendo alumina básica e do copolímero P(MMA- <i>b</i> -SMA) por diálise durante: (b) 12 h, (c) 24 h e (d) 48 h.	95
Figura 19. Curvas termogravimétricas e suas primeira derivadas: (a) PMMA ₁₀₀ RAFT e (b) PMMA ₁₄₆ ATRP.....	96
Figura 20. Curvas termogravimétricas e suas primeira derivadas após tratamento térmico para o PMMA ₁₀₀ RAFT (a) e PMMA ₁₄₆ ATRP (b).....	101
Figura 21. Espectros infravermelho (FTIR) para os PMMAs antes (a) e após (b) o tratamento térmico.	101

Figura 22. Espectro UV-vis para os PMMAs RAFT em diclorometano (a) antes e (b) após tratamento térmico do PMMA ₁₀₀ RAFT.....	102
Figura 23. Cromatogramas de GPC para os PMMAs RAFT (a) e ATRP (b) antes e após o tratamento térmico.....	103
Figura 24. Espectros de RMN para os PMMAs RAFT e ATRP antes e após tratamento térmico: (a) RMN ¹ H e (b) RMN ¹³ C para o PMMA ₁₀₀ RAFT; (c) RMN ¹ H e (d) RMN ¹³ C para o PMMA ₁₄₆ ATRP.....	105
Figura 25. Espectros RMN ¹³ C com ampliação na região da metila (a) e carbonila (b) para o PMMA ₁₀₀ RAFT e PMMA ₁₄₆ ATRP.....	107
Figura 26. Estereoregularidade de tríades monoméricas com diferentes taticidades. .	107
Figura 27. Tipos de acoplamentos para o PMMA: cabeça-cauda (H-T), cabeça-cabeça (H-H) e cauda-cauda (T-T).....	108
Figura 28. Cromatogramas CG-MS dos polímeros PMMA ₁₀₀ RAFT e PMMA ₁₄₆ ATRP tratados isotermicamente a 150°C por 30 min.	108
Figura 29. Curvas termogravimétricas para o PMMA, PSMA e copolímeros, RAFT (a) e ATRP (b).	110
Figura 30. Módulo de armazenamento (E'): copolímeros oriundos do PMMA ₁₄₀ RAFT (a) e copolímeros oriundos do PMMA ₁₀₀ RAFT (c). Módulo de perda (E''): copolímeros oriundos do PMMA ₁₄₀ RAFT (b) e copolímeros oriundos do PMMA ₁₀₀ RAFT (d). Amostras analisadas na forma de filmes preparadas por <i>casting</i> a partir de soluções em DMF.....	113
Figura 31. Difratoograma DRX para o 1'-O-metacrilato de sacarose e para o PMMA RAFT e ATRP e para copolímeros P(MMA- <i>b</i> -SMA) RAFT.	116
Figura 32. Solubilidade e intumescimento.....	119
Figura 33. Testes de emulsificação em diclorometano.	120

Figura 34. Viscosidade da emulsão em diclorometano: (a) mistura: CH ₂ Cl ₂ + solução aquosa de azul de metileno, (b) mistura: PMMA em CH ₂ Cl ₂ + solução aquosa de azul de metileno e (c) emulsão: P(MMA ₁₄₆ - <i>b</i> -SMA ₄) 39:1 ATRP em CH ₂ Cl ₂ + solução aquosa de azul de metileno.	121
Figura 35. Testes de emulsificação em clorofórmio: (a) início sem agitar, (b) após agitado e (c) depois de 30 minutos em repouso. As misturas da esquerda para a direita correspondem a: solução aquosa de azul de metileno, PSMA em solução aquosa de azul de metileno, CHCl ₃ + solução aquosa de azul de metileno, PMMA em CHCl ₃ + solução aquosa de azul de metileno e P(MMA ₁₄₆ - <i>b</i> -SMA ₄) 39:1 ATRP em CHCl ₃ + solução aquosa de azul de metileno.	121
Figura 36. Curvas de SAXS para as soluções dos copolímeros em DMF a 1% m/v (a) e para a solução do copolímero P(MMA ₁₄₆ - <i>b</i> -SMA ₄) 39:1 ATRP a 10% m/v (b).	122
Figura 37. Curvas de SAXS para os filmes dos homopolímeros PMMA (a) e copolímeros (b) e (c) obtidos a partir de soluções em DMF.	124
Figura 38. Curvas de SAXS para os filmes dos copolímeros com fração molar MMA:SMA de (a) 2:1, (b) 5:1 e (c) 9:1, a partir dos solventes DMF, CH ₂ Cl ₂ e mistura 80DMF/20CH ₂ Cl ₂	126
Figura 39. Curvas de SAXS para os filmes dos copolímeros (a) P(MMA ₁₄₆ - <i>b</i> -SMA ₄) 39:1 ATRP e (b) P(MMA ₁₀₀ - <i>b</i> -SMA ₂₅) 4:1 RAFT obtidos a partir dos solventes: DMF, CH ₂ Cl ₂ , 80DMF/20CH ₂ Cl ₂	127
Figura 40. Micrografias de contraste de fase com varreduras de 20 x 20 μm ² , 10 x 10 μm ² e 5 x 5 μm ² dos filmes dos copolímeros: (a) P(MMA ₁₀₀ - <i>b</i> -SMA ₅₀) 2:1 RAFT, (b) P(MMA ₁₀₀ - <i>b</i> -SMA ₂₅) 4:1 RAFT, (c) P(MMA ₁₄₀ - <i>b</i> -SMA ₂₈) 5:1 RAFT.	129
Figura 41. Micrografias de contraste de fase com varreduras de 20 x 20 μm ² , 10 x 10 μm ² e 5 x 5 μm ² dos filmes dos copolímeros e homopolímeros: (a) P(MMA ₁₀₀ - <i>b</i> -SMA ₁₁) 9:1 RAFT, (b) P(MMA ₁₄₆ - <i>b</i> -SMA ₄) 39:1 ATRP, (c) PMMA ₁₀₀ RAFT, (d) PSMA ₂₀ RAFT.	130

Figura 42. Micrografias de contraste de fase da varredura de 500 x 500 nm ² do filme do copolímero P(MMA ₁₀₀ - <i>b</i> -SMA ₂₅) 4:1 RAFT (a) e 1 x 1 μm ² do filme do copolímero P(MMA ₁₄₀ - <i>b</i> -MMA ₂₈) 5:1 RAFT (b).	132
Figura 43. (a) Micrografias de topografia e (b) contraste de fase da varredura de 10 x 10 μm ² do filme do copolímero P(MMA ₁₄₀ - <i>b</i> -MMA ₂₈) 5:1 RAFT.	133
Figura 44. Micrografias de contraste de fase da varredura de 50 x 50 μm ² do filme do copolímero P(MMA ₁₄₆ - <i>b</i> -SMA ₄) 39:1 ATRP nos solventes: (a) DMF, (b) mistura 80DMF/20CH ₂ Cl ₂ e (c) CH ₂ Cl ₂	135
Figura 45. Micrografias de contraste de fase do filme do copolímero P(MMA ₁₀₀ - <i>b</i> -SMA ₂₅) 4:1 RAFT nos solventes: DMF, mistura 80DMF/20CH ₂ Cl ₂ e CH ₂ Cl ₂	136
Figura 46. Micrografias eletrônicas de transmissão do copolímero P(MMA ₁₀₀ - <i>b</i> -SMA ₂₅) 4:1 RAFT antes do coramento em diferentes ampliações: (a) 500 nm e (b) 100 nm. ..	137
Figura 47. Micrografias eletrônicas de transmissão do copolímero P(MMA ₁₀₀ - <i>b</i> -SMA ₂₅) 4:1 RAFT após coramento em diferentes ampliações: (a) 500 nm, (b) 200 nm e (c) 100 nm.	138
Figura 48. Micrografias eletrônicas de transmissão do copolímero P(MMA ₁₄₆ - <i>b</i> -SMA ₄) 39:1 ATRP em diferentes ampliações: (a) 500 nm, (b) 200 nm e (c) 100 nm.	139

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Esquema para a reação de polimerização radicalar convencional ⁷⁴	18
Esquema 2. Desativação Reversível (Adaptado da referência ⁷⁴).....	19
Esquema 3. Transferência de cadeia reversível (Adaptado da referência ⁷⁴).	19
Esquema 4. Principais etapas do mecanismo RAFT: k_{ad} e k_{β} são constantes de adição e k_{-ad} e $k_{-\beta}$ são constantes de fragmentação (Adaptado da referência ⁸⁶).	22
Esquema 5. Síntese de copolímero dibloco por RAFT: R e Z correspondem aos radicais do agente de transferência de cadeia (Adaptado da referência ⁸⁰).	22
Esquema 6. Estrutura genérica de agentes tiocarbonílicos RAFT: R e Z correspondem aos radicais do agente de transferência de cadeia (Adaptado da referência ⁸⁰).	24
Esquema 7. Mecanismo de polimerização via ATRP: X e Y são átomos de halogênio; $P_n\bullet$ é um radical orgânico; M é um monômero; k_{ativ} é a constante de ativação; $k_{desativ}$ é a constante de desativação; k_p é a constante de polimerização; k_t é a constante de terminação (Adaptado das referências ^{12,104}).	26
Esquema 8. Mecanismo da polimerização ATRP-ARGET(Adaptado da referência ¹¹⁰).	30
Esquema 9. Polimerização do MMA utilizando o agente de transferência CPDB.....	61
Esquema 10. Polimerização do SMA utilizando o agente de transferência CPDB.....	71
Esquema 11. Rota sintética do copolímero P(MMA- <i>b</i> -SMA) por RAFT.	73
Esquema 12. Polimerização ATRP do PMMA para os sistemas (a) EBB/DMDIPY/CuBr; (b) EBiB/PMDETA/CuBr; (c) EBiB/Me ₆ TREN/CuBr/Sn(EH) ₂ ; (d) TriBrEt/HMTETA/CuBr/CuBr ₂	85
Esquema 13. Rota sintética do copolímero P(MMA- <i>b</i> -SMA) por ATRP.	89

Esquema 14. Mecanismo proposto para eliminação do grupo ditiobenzoato presente na ponta da cadeia do PMMA obtido via RAFT (Adaptado da referência¹⁵³). *Ei* = reação eletrolítica intramolecular.....99

1. INTRODUÇÃO

A sacarose é um dissacarídeo formado por uma molécula de glicose condensada a uma molécula de frutose por meio de uma ligação éter. As oitos hidroxilas presentes na molécula de sacarose lhe proporcionam elevada reatividade, tornando-a um precursor em potencial para a síntese de diversos compostos¹.

A forma economicamente mais viável de obtenção da sacarose é a partir da cana-de-açúcar, que é considerada como biomassa do ponto de vista energético, uma fonte renovável e de imensa abundância².

Monômeros derivados de sacarose apresentam caráter fortemente hidrofílico e podem ser combinados com diferentes monômeros, resultando em polímeros com vasta gama de propriedades e aplicações. Por exemplo, se combinados com monômeros hidrofóbicos, como o metacrilato de metila, podem resultar em copolímeros anfifílicos, cujas propriedades em solução dependerão do balanço hidrofílico/hidrofóbico³.

O monômero 1'-*O*-metacrilato de sacarose (SMA) pode ser polimerizado com diferentes monômeros vinílicos e acrílicos. Copolímeros de poli(metacrilato de sacarose-*co*-metacrilato de metila) [P(SMA-*co*-MMA)] e poli(metacrilato de sacarose-*co*-*N*-isopropilacrilamida) [P(SMA-*co*-NIPAAm)] obtidos por polimerização radicalar foram estudados por nosso grupo de pesquisa. A solubilidade destes copolímeros varia com a composição, sendo que as soluções aquosas dos copolímeros P(SMA-*co*-NIPAAm) apresentam comportamento LCST (*Lower critical solution temperature*). Estes copolímeros anfifílicos são aleatórios e apresentaram uma ampla distribuição de massa molar devido ao método de polimerização utilizado, polimerização radicalar convencional⁴. Esta rota de polimerização não permite o controle da arquitetura molecular, nem da massa molar.

Dentre as estratégias sintéticas para preparar copolímeros, a mais simples é a polimerização radicalar convencional⁵. Nas últimas décadas esforços vêm sendo investidos na busca de alternativas para o controle da polimerização radicalar (controle da arquitetura, massa molar e sua distribuição) através da minimização das reações de terminação. A partir de 1995, surgiram relatos na literatura sobre polimerização radicalar que apresenta comportamento “vivo”, denominada de polimerização radicalar controlada – CRP. Entre as CRP's destacam-se a ATRP (*Atom Transfer Radical*

Polymerization)⁶ e a RAFT (*Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer*)⁷. O princípio de qualquer CRP é que haja um equilíbrio entre as espécies dormente e ativa.

Neste trabalho, copolímeros anfifílicos dibloco, inéditos, baseados em metacrilato de metila e 1'-*O*-metacrilato de sacarose foram sintetizados por RAFT e ATRP, com diferentes composições (balanço hidrofílico/hidrofóbico diferenciado) e suas propriedades físico-químicas foram avaliadas. Nesta tese, serão abordados os seguintes aspectos relacionados à temática deste trabalho: copolímeros anfifílicos; sucroquímica com ênfase na obtenção de monômeros; polímeros derivados de sacarídeos e rotas sintéticas para a obtenção de copolímeros anfifílicos, principalmente RAFT e ATRP.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 COPOLÍMEROS ANFIFÍLICOS

Segundo Alexandridis e Lindman, o termo *anfifílico* significa “amar ambos” (ou “ter uma afinidade por ambos”). No caso de moléculas, esta “afinidade” é expressa usualmente para a água e óleo mas, em geral, anfifilicidade pode ser expressa para quaisquer dois solventes que sejam imiscíveis. Na maioria das vezes, considera-se como moléculas anfifílicas aquelas constituídas por segmentos hidrofílicos (possui afinidade pela água) e segmentos hidrofóbicos (não possui afinidade pela água), mas também pode-se incluir moléculas com dois segmentos diferentes, sendo ambos hidrofílicos⁸.

Surfactantes e lipídeos são exemplos representativos de substâncias anfifílicas de baixa massa molar, que contêm segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos distintos^{9,10}. Devido à natureza anfifílica do surfactante ou do lipídeo, as duas partes da mesma molécula interagem de forma muito diferente com o solvente ou com a superfície polar ou apolar⁸. Estas substâncias com amplas aplicações e funções biológicas, têm sido extensivamente estudadas nas últimas décadas^{9,11}. Nesse contexto, esforços constantes são feitos para desenvolver novos surfactantes com melhor desempenho, pois, há longo tempo, sabe-se que quanto mais acentuado for seu caráter anfifílico, mais eficiente este será⁸. A versatilidade das aplicações e das funções biológicas de surfactantes também pode ser alcançada, em geral, pelo aumento do tamanho da molécula anfifílica. Estas moléculas anfifílicas “grandes” são muitas vezes copolímeros em bloco, podendo, ainda, ser copolímeros de enxertia, randômicos, do tipo “estrela” e “pente”, dentre outros¹².

Sistemas contendo moléculas anfifílicas, surfactantes ou copolímeros em bloco são notáveis pelo fato destas moléculas se auto-organizarem (sob condições apropriadas), resultando em estruturas com morfologias muito bem definidas e com dimensões na escala de nanômetros⁸. Como é bem conhecido, os surfactantes consistem de um grupo hidrofílico (cabeça) e um grupo hidrofóbico (cauda), que por exemplo, sob a força propulsora de interações hidrofóbicas podem se organizar em uma micela esférica, alongada ou cilíndrica a uma concentração ligeiramente maior

que sua concentração micelar crítica (CMC), e, além disso, podem se organizar em agregados na forma de mesoestruturas ordenadas termodinamicamente estáveis¹³. De forma similar aos surfactantes, copolímeros em bloco também podem se auto-organizar em mesoestruturas ordenadas, impulsionadas pelas forças atrativas de longo alcance, devido ao fato dos blocos serem imiscíveis, mas conectados por ligações covalentes¹³. A auto-organização de copolímeros anfifílicos tem atraído grande interesse nas últimas décadas, visto que eles podem se auto-organizar em uma rica variedade de estruturas com morfologias incluindo esferas, hastes, lamelas, vesículas e outros¹⁴.

Copolímeros anfifílicos se auto-organizam, principalmente, na forma de micelas, quando dissolvidos em solventes seletivos ou adsorvidos em superfícies seletivas. Os primeiros estudos referentes à auto-organização de copolímeros foram concentrados, primeiramente, nos copolímeros em bloco em solventes orgânicos. Em seguida, estudos examinaram a formação de micelas de copolímeros em bloco em soluções aquosas. A importância dos estudos de auto-organização de copolímeros anfifílicos torna-se evidente, pois estes auxiliam a controlar a formação de estruturas organizadas com determinadas morfologias⁸. Além disso, dependendo da natureza dos blocos dos polímeros, estes sistemas podem ter comportamento responsivo, tornando-os muito promissores para a obtenção de materiais inteligentes (*smart materials*)¹⁵.

A possibilidade dos copolímeros anfifílicos se auto-organizarem em determinadas estruturas proporciona potenciais aplicações em muitos campos tal como nanoreatores, catálise, formulação de revestimentos e tintas^{8,14}, carreadores de fármacos¹⁶, agentes compatibilizantes de blendas poliméricas¹⁷, produtos farmacêuticos e de higiene pessoal, produtos alimentícios¹⁸, em aplicações biomédicas¹⁹, entre outros. Com essa ampla gama de aplicações, vários copolímeros anfifílicos vêm sendo sintetizados visando atingir propriedades que viabilizam seus empregos. Além disso, vários trabalhos da literatura relatam a obtenção de copolímeros anfifílicos com alta massa molar, biodegradáveis, biocompatíveis, não-citotóxicos, hidrossolúveis e com potencial aplicação como hidrogéis.

A morfologia de estruturas resultantes da auto-organização de copolímeros anfifílicos em solvente seletivo é governada por três componentes: energia interfacial entre o *core* e o solvente, o raio hidrodinâmico do bloco *core*-formado e as interações entre as cadeias coronais. Dessa forma, a morfologia das estruturas organizadas podem ser determinadas segundo os seguintes parâmetros: composição do copolímero,

concentração do copolímero no solvente seletivo, massa molar, natureza do solvente, razão de solvente/não-solvente, pH, força iônica, etc¹⁴.

Na década passada, progressos significativos têm sido feitos em termos do entendimento da auto-organização de copolímeros dibloco em solventes seletivos. Em soluções aquosas, a organização é impulsionada pela atração entre os blocos interligados e é contrabalanceada por repulsões eletrostáticas e/ou estéricas entre os blocos solúveis em água. Dessa forma, estes materiais formam estruturas auto-organizadas devido a estímulos externos, tais como variação de pH, temperatura e força iônica do meio, a uma composição bem definida. Como resultado, diversas nanoestruturas são obtidas²⁰.

Pode-se observar que a natureza também faz uso frequente de polímeros anfifílicos. Alguns glicolipídeos podem ser considerados como copolímeros em bloco. Lipopolissacarídeos são exemplos de copolímeros enxertados altamente anfifílicos. Proteínas possuem domínios hidrofílicos e hidrofóbicos e suas características podem ser semelhantes a dos copolímeros em bloco. Muitas vezes, a natureza introduz grupos hidrofílicos “especiais”, como em glicoproteínas, para alcançar o caráter anfifílico e já a sociedade científica modifica biopolímeros para torná-los anfifílicos⁸.

Nesse sentido, o interesse na síntese e caracterização de copolímeros anfifílicos tem aumentado enormemente nos últimos anos, em parte devido a suas propriedades únicas e à capacidade de formar estruturas auto-organizadas. Como comentado anteriormente, esta classe de polímeros é caracterizada por ter em suas cadeias segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos, sendo que a relação entre as frações destes segmentos determina as propriedades dos polímeros.

2.2 SACAROSE

A sacarose ou 1-*O*-(β-D-Fructofuranosil)-α-D-glicopiranosose é um dissacarídeo não redutor em presença de prata ou cobre²¹, composto por uma molécula de glicose condensada a uma molécula de frutose por meio de uma ligação éter (ligação glicosídica)². A molécula de sacarose, também conhecida popularmente como açúcar, é um carboidrato com fórmula molecular C₁₂H₂₂O₁₁.

Dentre as diferentes fontes naturais, carboidratos destacam-se como uma matéria-prima adequada e conveniente para a síntese de polímeros devido ao baixo custo, alta disponibilidade e diversidade estereoquímica. Os carboidratos são utilizados, principalmente, como fontes de obtenção de polímeros biodegradáveis e/ou biocompatíveis com atividade ótica, alta funcionalidade e baixa toxicidade²².

A sacarose é um carboidrato encontrado em abundância na cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) e na beterraba (*Beta vulgaris*), sendo que o suco da primeira, a garapa, contém de 15-20% e o da segunda de 14-18% de sacarose²³. Desde o século 6 A.C., o açúcar é obtido a partir da cana-de-açúcar²⁴. A cana-de-açúcar é um componente importante da agricultura brasileira. O Brasil produz açúcar a partir da cana-de-açúcar, devido a sua alta concentração de sacarose e também devido às condições climáticas favoráveis ao plantio. Já a Rússia, maior importadora de açúcar brasileiro, extraía toda a sua produção a partir da beterraba, mas devido ao preço exorbitante de sua produção optou por importar o açúcar brasileiro²³.

A sacarose encontrada na cana produz etanol por processo fermentativo. O Brasil implementou o etanol obtido da cana-de-açúcar como combustível alternativo, em escala nacional, desde o final do século XX. O Brasil é um dos principais produtores mundiais de cana, e conseqüentemente, do açúcar comum comercial e de etanol (álcool combustível)²⁵.

Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (Conab), no âmbito de um programa de cooperação com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), a produção total de cana-de-açúcar moída na safra 2014/15 é estimada em 659,10 milhões de toneladas, praticamente o mesmo volume da safra passada que foi de 658,82 milhões de toneladas. A produção de açúcar para esta safra 2014/15 está estimada em 38,25 milhões de toneladas, 0,99% a mais que os 37,88 milhões de toneladas na safra passada²⁶.

Em 2013, aproximadamente 175 milhões de toneladas de sacarose (açúcar) foram produzidos no mundo²³. A produção global de açúcar prevista para 2014/15 está no plano de 176 milhões toneladas, devido à redução da produção no Brasil mas, é em grande parte compensada pelo crescimento da produção na Índia. De acordo com os dados apresentados entre os anos de 2009-2013, o Brasil produziu em torno de 38 milhões de toneladas de açúcar, sendo que em alguns anos houve déficit de 1 milhão de toneladas na produção, devido principalmente às condições climáticas adversas. De

todo o açúcar produzido, o Brasil consome no país apenas 11 milhões de toneladas e exporta 24 milhões de toneladas. Apenas 950.000 toneladas do açúcar produzidas no país é utilizada para a obtenção do etanol²³.

A Sucroquímica está associada aos processos químicos relacionados à utilização da sacarose e de seus derivados (bioprodutos) como precursora de compostos de interesse industrial e comercial²⁷. Sendo uma matéria-prima de fonte renovável e de baixo custo, a sacarose também vem despertando um crescente interesse como precursor na síntese de surfactantes não-iônicos²⁸, polímeros⁴, adoçantes, emulsificantes entre outros^{29,30}. Além disso, devido às incertezas quanto à disponibilidade futura de matéria-prima de origem fóssil, a sucroquímica vem sendo desenvolvida no sentido de substituir produtos derivados do petróleo.

A dificuldade em controlar o grau e a seletividade das reações envolvendo as hidroxilas da sacarose tem sido um problema na sucroquímica^{29,31}. No entanto, sabe-se que a utilização de micro-organismos específicos, tais como leveduras e bactérias, podem converter a sacarose seletivamente em outros álcoois, bem como ácidos orgânicos, aminoácidos e vitaminas de forma eficiente. Todos estes processos biológicos têm sido melhorados com a ajuda da biotecnologia moderna, tornando-os quimicamente e economicamente mais eficientes e direcionando-os como novos produtos químicos úteis³².

O preço do produto refinado (açúcar) obtido da cana-de-açúcar é relativamente baixo, em função da ampla oferta existente, como por exemplo no Brasil, e do pouco valor agregado, ao contrário dos seus derivados químicos²⁹. Porém, muitas vezes o uso da sacarose refinada se restringe basicamente a finalidades industriais alimentícias. A utilização da sacarose como matéria-prima química foi primeiramente motivada pelo desejo de aumentar a pequena porção da produção total dedicada às aplicações de elevado valor agregado, essencialmente, para fins não-alimentares³². Estimativas feitas na década de 80 indicavam que cerca de 0,1% da sacarose refinada produzida mundialmente era empregada como insumo químico na indústria de transformação²⁹. No final da década de 90 foi divulgado que os EUA produziram cerca de 125.000 a 130.000 toneladas de açúcar, sendo que em torno de 1,6 a 1,7% da produção de açúcar dos EUA foram destinados a usos não alimentícios³³, e no início deste século, houve um significativo aumento, ou seja, cerca de 9 a 10%³⁴.

A sacarose tem mostrado ser uma matéria-prima versátil, de crescente interesse tecnológico, porém, ainda existem alguns desafios para a produção de derivados de sacarose que devem ser superados devido à elevada versatilidade e reatividade destas moléculas. Portanto, a sucroquímica é ainda um campo muito extenso a ser percorrido e a síntese de novos compostos à base de sacarose não é o único desafio a ser vencido, mas também o desenvolvimento de novas aplicações que despertem efetivo interesse econômico para os produtos já conhecidos.

2.2.1 SÍNTESE DE DERIVADOS DE SACAROSE

A sacarose (Figura 1) é classificada como um poliálcool, com oito grupos hidroxilas reativas, três primárias (6, 1' e 6') e cinco secundárias (2, 3, 4, 3' e 4'). A partir da sacarose pode-se obter álcoois, ésteres, éteres, uretanas, além da possibilidade dos grupos hidroxilas serem substituídos por hidrogênios, haletos, tióis, tiocianatos, tioacetatos, azidas e outros grupos monovalentes, implicando em modificações nas suas propriedades químicas, e podendo resultar em compostos de interesse tecnológico²⁹.

A utilização da sacarose como uma matéria-prima requer o desenvolvimento de transformações químicas. Neste sentido, a reatividade relativa das hidroxilas da sacarose tem sido intensamente estudada nas últimas décadas³⁵. A dificuldade em se controlar o grau e a seletividade das reações envolvendo as hidroxilas da sacarose tem sido um problema na sucroquímica, porém, há alguns anos essa situação está mudando. A modificação de sacarídeos para síntese de monômeros é muitas vezes complicada devido à necessidade de proteger os grupos reativos, o que resulta em várias etapas de proteção e desproteção. Desta forma, conhecer a reatividade destes grupos torna-se indispensável para o desenvolvimento de novos materiais baseados em sacarídeos³⁶.

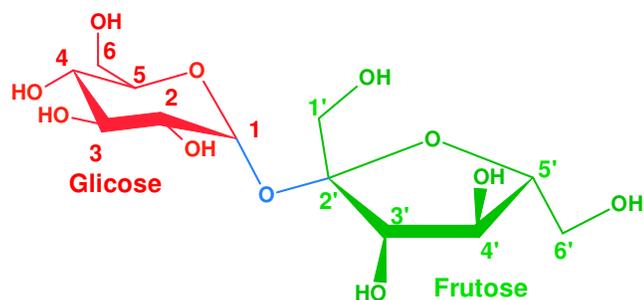


Figura 1. Estrutura química da sacarose.

O controle do grau de substituição da sacarose é crítico, visto que, está intimamente relacionado com a natureza da aplicação industrial desses compostos. Por exemplo, diferentes tipos de emulsões são obtidos (óleo-em-água ou água-em-óleo), dependendo de como ocorre a substituição de ésteres na sacarose. A regioseletividade também é uma questão importante, pois, mesmo com propriedades físico-químicas semelhantes, regioisômeros podem diferir em sua toxicidade, cheiro, gosto ou biodegradabilidade. Dessa forma, a posição dos substituintes na sacarose tem que ser conhecida, ou melhor, controlada. A diferença de reatividade entre os oito grupos hidroxila da sacarose é um fator-chave na sua exploração química³¹.

Estudos teóricos e experimentais foram realizados por Girl-Pannaud e colaboradores no final da década de 90 para proporcionar um melhor conhecimento sobre a reatividade da sacarose. Estes estudos demonstraram que dependendo da natureza eletrofílica dos reagentes utilizados, diferentes seletividades podem ser observadas. Em alguns casos, as hidroxilas primárias (6, 1', 6') são as mais reativas em sistemas que são sensíveis a impedimento estérico. Segundo os autores, a acidez relativa das hidroxilas da sacarose seria a principal responsável pela regioseletividade de algumas transformações na sacarose. Desta forma, foi estabelecido que a hidroxila da posição 2 (parte glicosídica) é a mais ácida e, conseqüentemente, a mais reativa³⁵. Isto ocorre tanto em solventes orgânicos, devido às fortes ligações de hidrogênio envolvendo O-2 e OH-1' ou OH-3', como em meio aquoso, com a incorporação de uma molécula de água²⁹. Apesar de várias investigações, o comportamento conformacional da sacarose em solução muitas vezes se torna uma questão de debate^{21,37}.

Em condições aniônicas não-seletivas, ou seja, com a formação do íon sucrato, a reatividade das hidroxilas obedece à seguinte ordem: OH-2 >> OH-1' > OH-3' > OH-6 > OH-6'. Entretanto, na presença de Mn(II) ou Co(II) a ordem de reatividade das hidroxilas

da sacarose é modificada (OH-3' >> OH-2 > OH-1' > outras) em função de alterações da nucleofilicidade das hidroxilas coordenadas da sacarose²⁹.

Dessa forma, pode-se considerar, em resumo, que a ordem de reatividade das hidroxilas da sacarose é influenciada pelas condições de síntese, tais como a natureza da reação química envolvida (nucleofílica, eletrofílica, etc.) e o solvente, sendo que este último tem ação direta sobre a conformação da sacarose, uma vez que esta é governada por ligações de hidrogênio intramoleculares que poderão ser rompidas por efeito de solvatação. Além do efeito conformacional, tornando a hidroxila estericamente mais ou menos disponível para interação com outras moléculas, estas ligações intramoleculares também afetam a densidade eletrônica das hidroxilas e, assim, suas reatividades relativas³⁸.

A acessibilidade de qualquer derivado de sacarose depende da eficiência com que a mono-funcionalização seletiva pode ser efetuada, quer diretamente, ou por bloqueio químico dos oito grupos hidroxila, deixando uma livre para maiores manipulações. Existem várias rotas descritas na literatura para efetuar a monoacilação quimicamente (baseada em etapas de proteção-desproteção de grupos funcionais) ou enzimaticamente. Até o momento, os derivados mais facilmente acessíveis são aqueles resultantes da acilação de hidroxilas primárias³⁹.

Segundo Chauvin e colaboradores a monoacilação química de hidroxilas primárias sob condições reacionais, excepcionalmente brandas, podem fornecer baixos a moderados rendimentos reacionais³⁶. Em condições adequadas, essas reações podem levar a: triéster 6, 1', 6'; diéster 6,6'; e monoéster-6 de acordo com a bem estabelecida ordem de reatividade das hidroxilas (6-OH \geq 6'-OH > 1'-OH > OH-secundária). Por outro lado, Riva e colaboradores tiveram êxito na acilação apenas da hidroxila 1'-OH da sacarose através de transesterificação enzimática⁴⁰.

De acordo com a literatura, a obtenção de monômeros derivados de sacarose por proteção-desproteção de grupos funcionais envolve elevado consumo de reagentes e várias etapas de separação³⁶. Porém, reações enzimáticas se mostraram mais simples e eficazes para a obtenção de monômeros derivados de sacarose devido à garantia da seletividade e ao elevado rendimento reacional, principalmente em reações de (trans)esterificação da sacarose por lipases (nas posições 6-OH e 6'-OH da sacarose) e proteases (na posição 1'-OH da sacarose). Dessa forma, a catálise

enzimática se tornou a principal via sintética para a síntese de derivados de sacarose nos últimos anos^{40,41,42}.

As esterases de lipases e proteases catalisam a hidrólise em meio aquoso e a esterificação em solventes orgânicos (hidrólise reversa). Em geral, monômeros acrílicos ou metacrílicos e vinílicos derivados de sacarídeos são produzidos por esterificação ou transesterificação destes. A esterificação por enzimas não só está inserida no contexto de química verde, como também se mostra adequada para o preparo de materiais derivados de sacarídeos⁴³. O ambiente de reações catalisadas enzimaticamente é caracterizado por condições brandas: pressão atmosférica, baixa temperatura de reação e pH neutro. Além disso, enzimas não são tóxicas, são obtidas de fontes naturais renováveis e podem ser recicladas⁴⁴.

Na década de 80 surgiram os primeiros trabalhos de Therisod e Klibanov referentes à acetilação seletiva de monossacarídeos utilizando catálise por lipases. Nestes trabalhos, a lipase foi utilizada para catalisar a transesterificação em solvente orgânico de monossacarídeos não-protetidos, em uma única etapa, de forma eficiente⁴⁵. Além disso, foram testados diferentes tipos de lipases comerciais e dentre todas as estudadas, observou-se a eficiência da catálise para a preparação de derivados de sacarose regioseletivos⁴⁶. Em seguida, Riva e colaboradores demonstraram a eficiência de proteases na acetilação seletiva de monossacarídeos⁴⁰. A partir disso, vários estudos surgiram na década de 90 referentes à acetilação de carboidratos por catálise enzimática^{47,48}.

Todos esses trabalhos contribuíram para o desenvolvimento da sucroquímica, o qual tornou possível que novos materiais derivados de sacarídeos fossem, e continuem sendo, inseridos na sociedade em alternativa aos de origem fóssil ou até mesmo em aplicações inéditas. Como consequência, o conhecimento desenvolvido para a síntese de derivados de sacarose passou a ser direcionado para a obtenção de produtos de interesse comercial. Nesse contexto, muitos derivados de sacarose mono ou polissubstituídos estão sendo empregados em larga escala como surfactantes, emulsificantes na indústria de alimentos e cosméticos⁴⁹, e como monômeros para síntese de polímeros^{4,50}.

2.2.2 POLÍMEROS DE SACARÍDEOS

Polímeros contendo sacarídeos, também denominados glicopolímeros, constituem uma nova classe de materiais. Muitos dos glicopolímeros são poli(vinil sacarídeo)s, os quais são sintetizados principalmente a partir dos monômeros vinílicos de sacarídeo por polimerização radicalar. A eficiência das sínteses para a obtenção destes monômeros é um importante ponto prático para a obtenção de glicomateriais. Além disso, vale ressaltar a importância dos glicopolímeros, visto que, estes são materiais anfifílicos. A presença dos segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos na mesma molécula permite em muitos casos a auto-organização em micro ou nanoestruturas dependendo da anfifilicidade⁴³.

Monômeros vinílicos monossustituídos derivados de sacarose, tais como 6'-*O*-vinílico e 6'-*O*-benzilvinílico de sacarose foram obtidos por Crucho e colaboradores. Os monômeros monofuncionalizados foram sintetizados pelo método de esterificação convencional (proteção e desproteção das hidroxilas com grupos benzila ou acetila) tendo rendimento reacional de monofuncionalização próximo de 40%. A esterificação da sacarose pelos métodos de proteção e desproteção, normalmente, confere baixos rendimentos reacionais de monofuncionalização, ao contrário da esterificação enzimática. A partir dos monômeros obtidos neste trabalho foram sintetizados copolímeros com estireno por polimerização radicalar convencional, utilizando-se tolueno como solvente, AIBN como iniciador, temperatura de 70°C e 48 h de síntese. Neste caso, foram obtidos baixos rendimentos de polimerização (próximo a 30%) e massas molares variando entre 10.000 a 90.000 (g mol⁻¹)³⁰.

Sachinvala e colaboradores sintetizaram o composto 2,3,3',4,4'-penta-*O*-metil-sacarose pelo método de esterificação por proteção e desproteção, em 3 etapas, com rendimento reacional final de apenas 27%. A partir desse composto foram obtidos 3 monômeros: 2,3,3',4,4'-penta-*O*-metil-1',6,6'-0-(2-metil-2-propenoil) de sacarose; 1',2,3,3',4,4'-hexa-*O*-metil-sacarose e 6,6'-diamino-6,6'-dideoxi-1',2,3,3',4,4'-hexa-*O*-metil-sacarose em quantidade suficiente para a obtenção de polímeros acrílicos, além de poliésteres e poliamidas lineares⁵¹.

A síntese do monômero 1'-*O*-(met)acrilato de sacarose é relatada na literatura por diferentes rotas. Em 1993, Chan e Ganem⁵² desenvolveram a síntese do 1'-*O*-metacrilato de sacarose em dimetilformamida (DMF) por transesterificação enzimática

utilizando a enzima protease *Subtilisin carlsberg*, sacarose e metacrilato de vinila, tendo rendimento mássico de 42%. A seletividade da síntese foi confirmada por ressonância magnética nuclear (RMN). A polimerização radicalar deste monômero resultou em um polímero branco, solúvel em DMF e água, insolúvel em tetrahidrofurano (THF) e com elevada massa molar ($M_n^{\text{GPC}} \sim 10^6 \text{ g mol}^{-1}$). Diferentes tipos de acrilatos de sacarose (diferem na posição do acrilato na molécula de sacarose) também foram sintetizados por este grupo de pesquisa e posteriormente polimerizados⁵³.

Em 2000, Park e Chang⁵⁴ realizaram a transesterificação da sacarose com a enzima protease de *Bacillus licheniformis* e acrilato de vinila em piridina anidra. Depois de 24 h de reação, mais de 90% da sacarose tinha sido convertida em éster, sendo que no final da reação e posterior purificação do produto, obteve-se 70% de monômero monofuncional 1'-acrilato de sacarose e 30% de subprodutos diacrilatos: 6,1'-diacrilato e 6'-1'-diacrilato de sacarose na razão de 3:2. Testes de solubilidade demonstraram que os monômeros monofuncionais e difuncionais são solúveis em água e em uma variedade de solvente orgânicos polares, incluindo acetona, metanol, etanol e tetrahidrofurano⁵⁴.

Na mesma década, Potier e colaboradores relataram a acilação seletiva da sacarose em mistura contendo DMF-H₂O por catálise enzimática, utilizando a enzima proteinase-N de *Bacillus subtilis*. Os autores avaliaram diferentes condições de síntese tais como teor de água na mistura, tipo de agente acilante, pH, tempo de reação, dentre outras condições, no sentido de avaliar os parâmetros mais favoráveis para a obtenção de monômeros monofuncionais e com elevado rendimento reacional. Dessa forma, estes trabalhos proporcionaram grandes avanços no desenvolvimento de monômeros monofuncionais derivados de sacarídeo^{41,42}.

Como comentado anteriormente, uma das maiores dificuldades encontradas nos trabalhos envolvendo materiais derivados de sacarose é o controle do grau e da seletividade das reações envolvendo as hidroxilas da sacarose. Mesmo tendo ocorrido um avanço nos métodos de esterificação da sacarose por proteção e desproteção ou esterificação enzimática, muitos trabalhos envolvendo os derivados de sacarídeos tratam majoritariamente de redes poliméricas. Isto ocorre devido às dificuldades existentes para a obtenção de monômeros acrílicos ou vinílicos com elevada razão monossustituído/polissustituído, e/ou por praticidade em eliminar etapas de purificação. À medida que foram ocorrendo avanços, principalmente, no entendimento

da acetilação seletiva da sacarose, alguns trabalhos referentes a polímeros não-reticulados derivados de sacarídeo foram surgindo e revelando a versatilidade desta classe de materiais^{53,55,56,57,58}.

Dentre estes, pode-se citar o trabalho de 1989, em que Castellano e Bertorello sintetizaram copolímeros de metacrilato de sacarose com metacrilatos de iminas naftoquinonas, utilizando peróxido de benzoíla como iniciador, meio reacional de copolimerização *in bulk* e a 80°C. Foram obtidos copolímeros solúveis em etanol, metanol e THF, ou seja, materiais não-reticulados com temperatura de transição vítrea (Tg), determinada por DSC, em -3°C⁵⁶.

Em 1991, Patil e colaboradores sintetizaram poliésteres altamente solúveis em água a partir da sacarose. Ensaio de biodegradabilidade desses materiais foram realizados em solução de fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 7) contendo enzima *Proleather* 0,2 mg mL⁻¹ e demonstraram uma significativa despolimerização do poliéster de sacarídeo em solução aquosa, sugerindo que a biodegradação desse polímero foi alcançada^{53,57}.

Copolímeros de estireno e 6-O-metacrilato de sacarose com diferentes composições foram preparados por Jhurry e colaboradores em 1992. Estes copolímeros apresentaram massa molar em torno de 30.000 g mol⁻¹ (M_n^{GPC} em THF com padrões de PS), temperatura de transição vítrea (Tg) em torno de 100°C e rendimentos reacionais inferiores a 50%. A solubilidade dos copolímeros em H₂O, DMF e dimetilsulfóxido (DMSO) foi analisada, sendo demonstrado que o balanço hidrofílico-hidrofóbico foi controlado de acordo com a quantidade de metacrilato de sacarose no copolímero, como esperado⁵⁸.

Estes trabalhos preliminares demonstraram a versatilidade dos polímeros lineares derivados de sacarídeo, despertando grande interesse nas áreas de materiais e biomédica⁴³, pois estes materiais, além de serem provenientes de fontes renováveis, são biodegradáveis^{59,55} potencialmente biocompatíveis, possuem elevada capacidade de intumescimento em água⁴ e estrutura estereoespecífica, possibilitando aplicações mais específicas como em formulações para liberação controlada de fármacos^{59,60,61,62,63,64} e no desenvolvimento de colunas para separação por cromatografia em coluna quiral⁶³ e de afinidade⁶⁵. Também deve ser considerada a elevada capacidade complexante da sacarose e de polissacarídeos naturais com cátions metálicos polivalentes, o que estimula a aplicação destes materiais em

tratamentos de efluentes e terapêuticas (complexos com Fe(III) para tratamento de anemia, por exemplo)^{66,67,68,69}. Desta forma, uma nova geração destes materiais começou a surgir, com o aprimoramento e desenvolvimento de novas rotas para síntese de monômeros de sacarídeos e estruturas poliméricas^{70,71}, expandindo cada vez mais as possibilidades de aplicações destes materiais, como hidrogéis que respondam a estímulos externos (pH e temperatura, por exemplo), em formulações para liberação de fármacos e sistemas para crescimento celular, para engenharia de tecidos, etc^{3,72}.

No nosso grupo de pesquisa a síntese do monômero regioseletivo 1'-*O*-metacrilato de sacarose (SMA), por meio de catálise enzimática, foi estudada e adequada por Oliveira, com base em trabalho prévio estabelecido na literatura, conduzindo à formação da molécula monofuncional desejada com rendimento superior a 70%⁴. A purificação do produto de síntese foi indispensável para remoção de subprodutos (metacrilatos de sacarose difuncionalizados) e obtenção de copolímeros anfifílicos de cadeias não-reticuladas. Copolímeros de poli(metacrilato de sacarose-*co*-metacrilato de metila) [P(SMA-*co*-MMA)] e poli(metacrilato de sacarose-*co*-*N*-isopropilacrilamida) [P(SMA-*co*-NIPAAm)] anfifílicos lineares foram sintetizados, obtendo-se elevados rendimentos reacionais e massas molares. As propriedades físico-químicas destes materiais foram estudadas e os resultados mostraram que a degradação térmica, temperatura de transição vítrea, solubilidade, intumescimento em água e comportamento de fases em solução aquosa variam com a composição. Além disso, os copolímeros constituídos de NIPAAm e SMA apresentaram comportamento LCST (*Lower Critical Solution Temperature*) em solução aquosa. No entanto, estes copolímeros anfifílicos são aleatórios e apresentaram uma ampla distribuição de massa molar devido ao método de polimerização utilizado, polimerização radicalar convencional⁴.

2.3 ROTAS SINTÉTICAS PARA A OBTENÇÃO DE COPOLÍMEROS

O desenvolvimento de estratégias sintéticas para preparar copolímeros com composição, arquitetura, solubilidade, propriedades físico-químicas e funcionalidades variadas tem apresentado um progresso considerável nos últimos anos. Várias

arquitecturas de copolímeros são possíveis: bloco, aleatório, enxertia, estrela, multibloco, etc. Tais copolímeros encontram muitas aplicações como emulsificantes, dispersantes, espumantes, compatibilizantes, carreadores de fármacos, produtos na indústria alimentícia e em aplicações biomédicas⁷³.

A polimerização radicalar é um dos métodos mais utilizados para a obtenção de polímeros comerciais com alta massa molar. A preferência por este método se deve principalmente às seguintes características: uma ampla variedade de monômeros [(met)acrilatos, estireno, (met)acrilamidas, butadieno, acetato de vinila, etc] podem ser polimerizados por esta técnica; por ser tolerante a uma ampla faixa de grupos funcionais (por exemplo, OH, NR₂, COOH, CONR₂) e condições reacionais (*in bulk*, solução, emulsão, miniemulsão, suspensão); simplicidade da técnica e baixo custo⁵. No entanto, a polimerização radicalar convencional tem algumas limitações com respeito ao controle da estrutura macromolecular, em particular, distribuição de massa molar, composição e arquitetura⁷⁴. Isto ocorre, pois, a polimerização radicalar convencional é caracterizada por taxas de crescimento de cadeia (inferior a 1 segundo) muito superiores à taxa de iniciação, elevada taxa de terminação (transferência e combinação de radicais), que resulta em cadeias não reativas (ou “mortas”) ao final da reação⁷⁵.

Há alguns anos a polimerização aniônica era o método de polimerização mais tradicional para a obtenção de copolímeros⁷⁶. Depois disso, a polimerização catiônica também foi utilizada para a obtenção destes materiais⁷⁷. Porém, tanto a polimerização aniônica como a catiônica apresentam como desvantagem o fato de possuírem um sítio propagante muito reativo, serem sensível à funcionalidade de certos monômeros, como grupos hidroxila, além de serem excessivamente sensíveis à presença de impurezas, traços de água e ar (oxigênio e gás carbônico)^{78,79}.

Nas últimas décadas esforços vêm sendo investidos na busca de alternativas para o controle da polimerização radicalar (controle da arquitetura, massa molar e sua distribuição) através da minimização das reações de terminação^{12,80}. Esta polimerização radicalar que apresenta comportamento “vivo” é denominada de polimerização radicalar controlada – CRP^{6,7}. As polimerizações CRPs são caracterizadas por apresentarem baixas taxas de crescimento de cadeia, da ordem de horas, devido a existência de um equilíbrio entre sítios propagantes dormentes e ativos. A iniciação é rápida e, praticamente, todas as cadeias “nascem” na fase inicial da reação. A ocorrência de reações de terminação e transferência é muito baixa, e as cadeias possuem sítios

reativos ao fim da reação que permitem a obtenção de copolímeros em bloco. O princípio de qualquer CRP é que haja um equilíbrio entre as espécies dormente e ativa. Pode-se citar as seguintes técnicas de polimerizações radicalares controladas – CRPs: polimerização mediada por nitróxido ou NMP – (*nitroxide mediated polymerization*)⁸¹, polimerização por transferência de cadeia por adição-fragmentação reversível ou RAFT (*reversible addition-fragmentation chain transfer*)^{7,82} e polimerização radicalar por transferência de átomo, ATRP (*atom transfer radical polymerization*)^{6,12}. Dentre estas, a polimerização RAFT tem melhor desempenho em polimerizações em meio aquoso, na síntese de polímeros de alta massa molar e se aplica a uma maior diversidade de monômeros com funcionalidades diferentes. A polimerização ATRP é a mais adequada para obtenção de polímeros de menores massas molares (até 50.000 g mol⁻¹), copolímeros em bloco e para preservação de funcionalidades terminais. Já a polimerização NMP, em termos ambientais, é a mais adequada, devido à menor toxicidade dos reagentes utilizados, em comparação com as polimerizações RAFT e ATRP⁸³.

Para entender como ocorre o mecanismo da polimerização radicalar viva, primeiramente, é necessário considerar o mecanismo do processo de polimerização radicalar convencional (Esquema 1). A polimerização radicalar é uma reação em cadeia. Todas as cadeias são iniciadas por radicais (formados a partir de um iniciador) que se adicionam ao monômero. Dessa forma, a propagação da cadeia envolve a adição sequencial de unidades monoméricas ao radical formado ($P_m\cdot$). A terminação da cadeia ocorre quando as cadeias em propagação reagem por combinação ou desproporcionamento levando à destruição do radical livre⁷⁴.

1) Iniciação



2) Propagação



3) Terminação

3.1 Combinação:



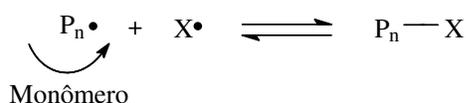
3.2 Desproporcionamento:

Esquema 1. Esquema para a reação de polimerização radicalar convencional⁷⁴.

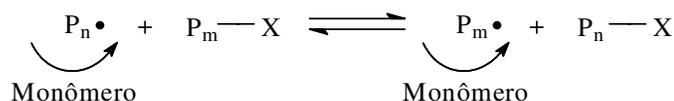
Na polimerização radicalar convencional, a concentração de espécies propagantes no estado estacionário é de aproximadamente 10^{-7} M e as cadeias individuais crescem por um período de 5-10 segundos antes da terminação. Nesta polimerização, radicais são continuamente formados, cadeias se propagam e são terminadas. A distribuição de massas molares é governada estatisticamente, sendo que a polidispersidade (PDI), expressa em termos da razão entre as massas molares média ponderada e média numérica (M_w/M_n), é normalmente superior a 1,5⁷⁴.

Em uma polimerização radicalar viva ideal, todas as cadeias são iniciadas simultaneamente, e crescem à mesma taxa. A propensão de radicais livres sofrerem terminação por recombinação, em uma polimerização radicalar convencional, deve-se à elevada concentração de radicais ou espécies ativas no meio reacional. Dessa forma, em uma polimerização radicalar viva, apenas uma pequena fração de cadeias poliméricas podem estar simultaneamente ativas. Para conferir o caráter vivo à polimerização radicalar, é necessário suprimir ou tornar insignificantes todos os processos de terminação irreversíveis, como a recombinação e o desproporcionamento. Assim, a polimerização radicalar viva torna-se possível somente na presença de reagentes que reagem com radicais propagantes (P_n^\bullet) por desativação reversível (Esquema 2) ou por transferência de cadeia reversível (Esquema 3), de modo que a

maioria das cadeias são mantidas na forma dormente ou não-ativa (P_n-X). A concentração média de espécies propagantes ativas em uma polimerização radicalar viva pode ser similar ao processo convencional, embora, o tempo de vida de uma cadeia individual como espécie ativa deva ser inferior. A probabilidade de ocorrer combinação de radicais (terminação radical-radical) na polimerização radical viva é baixa, porque a maioria das cadeias é mantida na forma dormente. O rápido equilíbrio entre as espécies ativas e dormentes assegura que todas as cadeias apresentem a mesma probabilidade de crescer. Sob essas condições, a massa molar aumenta linearmente com a conversão e a distribuição das massas molares tende a ser estreita (por exemplo, $M_w/M_n = 1,1$ ou $< 1,5$)⁷⁴.



Esquema 2. Desativação Reversível (Adaptado da referência⁷⁴).



Esquema 3. Transferência de cadeia reversível (Adaptado da referência⁷⁴).

O mecanismo para alcançar o controle na polimerização RAFT (transferência de cadeia reversível - Esquema 3) difere significativamente do mecanismo envolvido na polimerização NMP e na ATRP (desativação reversível - Esquema 2). Os últimos processos, NMP ou ATRP, envolvem desativação reversível de radicais propagantes por reação radical-radical. As espécies dormentes (alcóxi-amina em NMP ou composto halogenado em ATRP) são também a fonte de radicais. Neste caso, o equilíbrio de ativação-desativação e o efeito do radical persistente^a determinam a taxa de polimerização^{84,85}.

^a Na ATRP, o radical persistente é um radical halogênio (por exemplo, $Br \bullet$). A combinação de radicais persistentes com o ligante gera espécies dormentes, interrompendo o crescimento das cadeias: esse é o chamado Efeito do Radical Persistente⁸⁴.

Na polimerização RAFT, o equilíbrio de ativação-desativação resulta de reações de transferência de cadeia. Os radicais não são formados, nem destruídos nestas etapas e uma fonte externa de radicais livres é requerida para iniciar e manter a polimerização⁸⁶.

A espécie dormente, como o próprio nome sugere, é uma cadeia que não está em crescimento, mas que poderá momentaneamente ser ativada, para (re)iniciar a polimerização. Cadeias em crescimento são chamadas de espécies ativas. Se o equilíbrio entre as duas espécies (ativa e dormente) estiver deslocado no sentido de maior concentração de espécies dormentes, tem-se uma baixa concentração de radicais livres ativos e, assim, a probabilidade de ocorrerem reações de terminação será baixa, uma vez que a taxa de terminação é altamente dependente da concentração de radicais livres. Nessas condições, a maior parte das cadeias encontra-se no estado de dormência. Como já comentado, esta condição permite maior controle da massa molar, uma vez que a eliminação das reações de terminação torna possível a existência de um sistema “vivo”^{87,88}.

Outra vantagem do comportamento “vivo” é que este permite a síntese de polímeros com diferentes arquiteturas (bloco, estrela, pente, escova, etc)⁸⁹, composição variada e com grupos funcionais no final da cadeia^{12,90}. Materiais com arquitetura bem definida encontram inúmeras aplicações, que vão desde a bioengenharia e a nanotecnologia, até a produção de dispositivos para aplicação em liberação controlada de drogas^{74,83,90}.

2.3.1 POLIMERIZAÇÃO RAFT

A polimerização RAFT, normalmente, ocorre na presença de agentes de transferência de cadeia do tipo ditiocarbonílicos⁹¹. No entanto, agentes RAFT do tipo xantatos também são utilizados e, neste caso, a polimerização é denominada MADIX (*Macromolecular Design by Interchange of Xanthate*)⁹². Esses agentes de transferência RAFT reagem através de um mecanismo de adição-fragmentação reversível⁸². No mecanismo da polimerização RAFT, Esquema 4, empregando como agente de transferência de cadeia um ditiocarbonílico, o iniciador se decompõe originando radicais primários (I·), que reagem com unidades do monômero (M) para formar radicais

oligoméricos ($P_n\cdot$). Estes, por sua vez, adicionam-se à dupla ligação enxofre-carbono do agente de transferência de cadeia (espécie 1, na etapa b – Transferência de cadeia). A espécie radicalar formada $P_n\text{-S-}\dot{\text{C}}\text{Z-S-R}$ (espécie 2, na etapa b – Transferência de cadeia) é incapaz de reiniciar a propagação, sendo denominada espécie dormente. Porém, sofre uma cisão homolítica (saída do grupo R ou P_n) originando espécies radicalares ($R\cdot$ ou $P_n\cdot$), capazes de reiniciar a polimerização. Dessa forma, é estabelecido um equilíbrio entre as espécies ativas e dormentes das cadeias poliméricas via adição e fragmentação. O equilíbrio entre os radicais propagantes e os macro-radicaís RAFT (espécie 5, na etapa d – Equilíbrio das cadeias vivas e dormentes) é a chave de todo o processo RAFT, permitindo a formação de polímeros com estreita polidispersidade e com massa molar proporcional à conversão do monômero. As duas constantes de velocidade (K_β e $K_{-\beta}$) na etapa d controlam o equilíbrio. A constante de velocidade de fragmentação deve ser menor do que a constante de velocidade de adição para garantir que as espécies dormentes prevaleçam no meio reacional. Sendo assim, a probabilidade de ocorrer reações de terminação entre espécies radicalares é muito baixa ou praticamente inexistente. Quando a polimerização se completa, a maioria das cadeias retém no final da cadeia um fragmento do agente de transferência (ditiocarbonílico ou outro). Os polímeros com as pontas de cadeia funcionalizadas (espécies 4 e 6 da etapa d – Equilíbrio das cadeias vivas e dormentes) podem ser isolados como materiais estáveis⁷⁴.

A eficiência da polimerização via RAFT depende fortemente da escolha correta do par monômero/agente de transferência de cadeia (CTA)⁷⁴. Uma variedade de reações secundárias pode complicar o mecanismo da polimerização RAFT causando retardação, subprodutos ou anomalias na distribuição de massas molares. Essas reações dependem da combinação do monômero/agente de transferência de cadeia e das condições reacionais⁷⁴. Vale ressaltar que a retardação é um período de inibição que corresponde ao tempo necessário para converter o agente de transferência de cadeia em um agente polimérico⁷⁹.

utilização generalizada da polimerização RAFT, porém, agora é considerada como uma funcionalidade que permite abordar as necessidades do setor biomédico, optoeletrônica, nanotecnologia e outros, devido à variedade de métodos existentes para a transformação deste grupo reacional¹⁰⁰.

A remoção ou a transformação do grupo tiocarbonílico presente nas pontas das cadeias de polímeros obtidos via RAFT pode ser realizada por nucleófilos, por termólises, reações eletrolíticas e processos “click”¹⁰⁰.

Polímeros sintetizados via RAFT também podem ser utilizados em outras formas de polimerização, tal como ATRP ou NMP. Neste caso, cada método é utilizado nas distintas etapas da síntese, dependendo das vantagens e limitações de cada método^{100,101}.

Tal como acontece em outros processos de polimerização viva, a ordem de construção dos blocos é muito importante. Na polimerização RAFT, o radical propagante para o primeiro bloco formado deve ser escolhido de tal modo que seja um bom grupo de saída em relação ao do segundo bloco. Por exemplo, na síntese de copolímeros em bloco de metacrilato-acrilato ou metacrilato-estireno, o bloco metacrilato deve ser preparado primeiro. Os radicais propagantes das unidades do estireno ou do acrilato são grupos de saída muito fracos (radical formado é menos estável) com respeito aos radicais propagantes do metacrilato e, então, os correspondentes macro agentes RAFT tem constantes de transferência extremamente baixa nas polimerizações de monômeros metacrilatos⁸⁰.

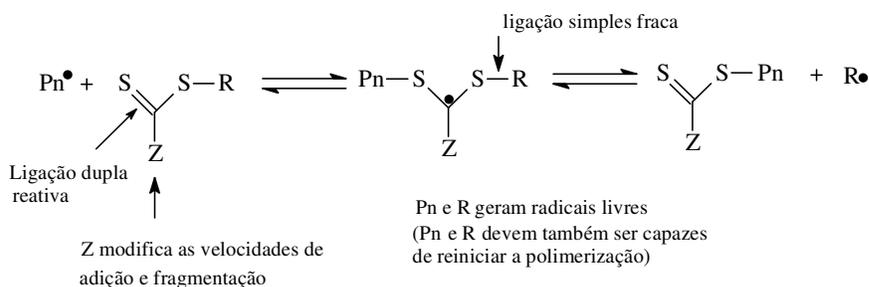
A adição constante e gradativa do monômero ao meio reacional faz com que a concentração de monômeros seja mantida baixa em relação à concentração de agente RAFT, permitindo o controle da copolimerização de monômeros com características reacionais distintas. Dessa forma, enquanto um macro agente RAFT de poliestireno aparece essencialmente inerte na polimerização *in bulk* do MMA (metacrilato de metila), PS-*b*-PMMA tem sido preparado com eficácia por polimerização em emulsão⁸⁰.

Para copolímeros em bloco em que a habilidade do grupo de saída das espécies propagantes é similar, a ordem de construção dos blocos é menos crítica. Neste caso, na síntese de copolímeros em bloco de estireno e ácido acrílico ou acrilato, o bloco de estireno pode ser sintetizado primeiro, ou seja, pode ser utilizado como macro agente⁸⁰.

A polimerização RAFT é considerada, muitas vezes, como o método mais versátil de CRP, pois pode ser realizada com diversos monômeros e em diferentes solventes⁹¹.

Além disso, é uma ferramenta poderosa na obtenção de novos materiais com arquiteturas complexas e estruturas bem definidas que encontram inúmeras aplicações industriais, pois através da combinação adequada dos monômeros ou dos homopolímeros constituintes, pode-se chegar a propriedades físicas e químicas diferenciadas.

O fato da maioria dos agentes RAFT não serem disponibilizados comercialmente, em princípio, faria com que a polimerização RAFT fosse a polimerização radicalar viva mais complicada. No entanto, uma grande vantagem da polimerização RAFT em relação às outras CRPs é o fato da polimerização ocorrer de forma controlada mesmo na presença de oxigênio. Normalmente, agentes de transferência do tipo ditiobenzoato, ou então, outros ditioésteres são utilizados na polimerização RAFT. O Esquema 6 mostra a estrutura genérica de agentes tiocarbonílicos empregados como agente de transferência de cadeia RAFT⁸⁰.



Esquema 6. Estrutura genérica de agentes tiocarbonílicos RAFT: R e Z correspondem aos radicais do agente de transferência de cadeia (Adaptado da referência⁸⁰).

Na literatura é relatado que uma ampla faixa de compostos que contem grupos tiocarbonílicos podem ser usados em polimerizações RAFT. A eficiência do agente RAFT tem se demonstrado dependente fortemente das propriedades do grupo de saída R do radical livre e do grupo de ativação Z¹⁰¹.

Existem inúmeros métodos de síntese de agentes de transferência de cadeia na literatura, porém estes são normalmente complexos e com rendimentos moderados¹⁰².

2.3.2 POLIMERIZAÇÃO ATRP

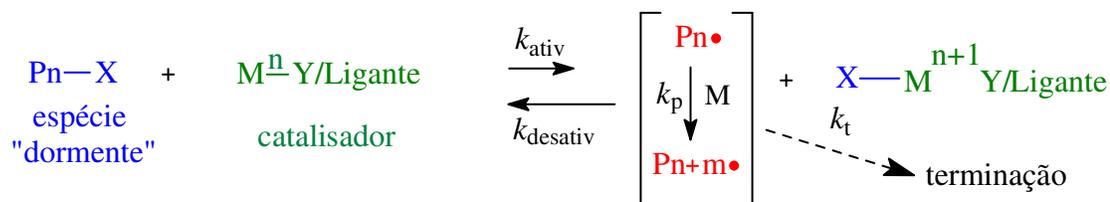
A polimerização radicalar por transferência de átomo, ou ATRP, começou a ser descrita na literatura a partir de 1995, com trabalhos de Matyjaszewski⁶. No caso da ATRP, a chamada espécie dormente é um composto halogenado (α -haloésteres). Os

mais eficientes, são os bromados e clorados. O radical livre formado com a cisão homolítica da ligação carbono-halogênio não pode ser muito estável, pois isso aumentaria sua concentração no meio reacional, e assim a polimerização perderia o controle “vivo”, mas também deve ter uma relativa espontaneidade de formação, para que a polimerização possa ocorrer. Devido a isso nem todos compostos organo-halogenados podem ser iniciadores para ATRP¹⁰³. Essa é a razão pela qual compostos fluorados ou iodados não são bons iniciadores para ATRP. Nos fluorados, a ligação carbono-flúor é tão forte que impossibilita a cisão, em condições normais de reação. Já no segundo caso, a ligação carbono-iodo, por demais lábil, faz a polimerização perder seu caráter vivo, devido à grande quantidade de radicais livres formados¹⁰³.

O mecanismo da polimerização ATRP, Esquema 7, inicia com a cisão homolítica da ligação carbono-halogênio que é chamada de etapa de ativação e é promovida por um sal de metal de transição, em geral de cobre, coordenado com um ligante, em geral uma amina terciária polifuncional. A coordenação é necessária para tornar o sal de metal de transição solúvel no meio orgânico. O metal, em um estado de oxidação (M^n), se coordena então ao halogênio, provocando a cisão da ligação carbono-halogênio. O composto orgânico passa a ter um radical livre, tornando-se uma espécie ativa, enquanto o metal sofre oxidação em uma unidade. Assim, o radical livre inicia a etapa de propagação, provocando o crescimento da cadeia. O crescimento é interrompido quando a espécie ativa ($P_n\cdot$) encontra um átomo de metal (M^{n+1}). O sal oxidado é denominado espécie desativadora (desativante), pois interrompe o crescimento da cadeia, tornando-a mais uma vez uma espécie dormente, por um mecanismo de redução do metal⁸⁷.

A polimerização ATRP pode ser conduzida *in bulk*, em solução ou em uma variedade de meios heterogêneos incluindo micro-emulsão, mini-emulsão, emulsão, suspensão entre outras. A escolha do meio reacional depende primeiramente da solubilidade dos reagentes ou das condições de transferência de calor. Por exemplo, as condições devem ser selecionadas de modo que o complexo catalítico e o produto da reação sejam ao menos parcialmente solúveis no meio reacional¹⁰³.

A influência dos solventes em polimerizações radiculares é muito menor do que em polimerizações iônicas. Além disso, a escolha do meio de polimerização pode exercer um efeito notável sobre as constantes de equilíbrio e taxa de polimerização ATRP¹².



Esquema 7. Mecanismo de polimerização via ATRP: X e Y são átomos de halogênio; $\text{P}_n\bullet$ é um radical orgânico; M é um monômero; k_{ativ} é a constante de ativação; k_{desativ} é a constante de desativação; k_p é a constante de polimerização; k_t é a constante de terminação (Adaptado das referências^{12,104}).

A taxa de uma polimerização ATRP depende da constante de propagação (k_p), da concentração do monômero e de radicais ou espécies ativas (Esquema 7). A estrutura do ligante e das espécies dormentes, bem como, as condições reacionais (solvente, temperatura e pressão) podem influenciar nas constantes, k_{ativ} e k_{desativ} , determinando a concentração de radicais do meio reacional (Esquema 7). A taxa de polimerização ATRP (k_{ATRP}) aumenta com a atividade catalítica. Entretanto, se a concentração de radicais é elevada, as reações de terminação por combinação de radicais podem ocorrer¹².

Vários solventes têm sido usados para a polimerização ATRP de diferentes monômeros, incluindo benzeno, tolueno, anisol, éter difenílico, carbonato de etileno, acetato de etila, acetona, dimetilformamida, álcoois, água e dióxido de carbono. O uso de um solvente é muitas vezes necessário, especialmente quando o polímero obtido é insolúvel no próprio monômero, por exemplo, a poli(acrilonitrila). Além disso, o uso de solvente na reação é necessário para impedir que a concentração de espécies ativas seja muito alta, ou que o meio reacional tenha uma viscosidade que venha a impedir o crescimento das cadeias. Existem alguns pré-requisitos para um bom solvente na polimerização ATRP. Primeiramente, o solvente não deve agir como agente de transferência de cadeia. Segundo, o solvente não deve interagir fortemente com o catalisador (por exemplo, ácidos carboxílicos ou fosfinas em ATRP utilizando Cu (I) como catalisador). Terceiro, o solvente não deve promover reações laterais (por exemplo, eliminação de HX a partir de haletos de poliestiril, que é mais pronunciado em solventes próticos polares). Além disso, a possibilidade de que a estrutura ou o estado de agregação do catalisador poderá mudar em diferentes solventes também deve ser levada em consideração^{103,105}.

A polimerização ATRP é um processo catalítico que pode ser mediado por uma variedade de complexos de metais de transição, dentre os quais o Cu tem sido o metal de transição mais usado, porém, outros estudos incluem os metais Ru, Fe, Os, Pd, Ni, Rh, etc¹². Nesse caso, o metal deve ter dois estados de oxidação facilmente alcançáveis, com uma diferença de apenas um elétron entre eles, ter boa afinidade com o halogênio e complexar com o ligante de maneira efetiva. Dentre todos os metais utilizados na polimerização ATRP, o Cu tem sido o metal de transição mais usado, pois tem apresentado maior versatilidade a diferentes monômeros e sistemas, bem como menor custo^{103,105}.

A principal função do ligante na polimerização ATRP é tornar solúvel o sal do metal de transição no meio orgânico, que normalmente é insolúvel em meio orgânico. Os ligantes podem ser mais importantes do que os metais no sistema catalítico, uma vez que eles participam do processo de transferência de elétrons na ATRP, afetando o potencial redox do metal, e aumentando ou diminuindo a ativação da espécie radicalar. Os ligantes além de controlarem a solubilidade na mistura reacional, também asseguram a estabilidade dos complexos em diferentes monômeros, solventes e temperaturas. Isto é especialmente importante na polimerização de monômeros que podem complexar fortemente com os metais de transição, tais como, monômeros que contêm grupo ácido, amina ou amida. A estrutura do ligante é especialmente mais importante em polimerizações que ocorrem em meio heterogêneo, por exemplo, em água e líquidos iônicos. Alguns trabalhos da literatura também relatam que a presença do ligante pode facilitar a remoção do catalisador após a polimerização¹⁰³.

Os ligantes utilizados na polimerização ATRP são, em geral, compostos nitrogenados como aminas aromáticas ou alifáticas polifuncionais¹⁰⁵. Obviamente, não se pode selecionar qualquer tipo de ligante para formar um complexo catalisador e assumir que o complexo formado é apropriado para a polimerização de qualquer monômero sob quaisquer condições de polimerização. Deve-se selecionar o ligante de acordo com as condições da polimerização. Por exemplo, a polimerização de monômeros metacrilatos com o catalisador CuBr e o ligante piridina-imina deve ter condições reacionais bem distintas da polimerização deste monômero com o mesmo catalisador, porém, com o ligante tris (2-dimetilaminoetil)-amina (Me₆TREN), devido à maior atividade do complexo CuBr/Me₆TREN em comparação com o complexo CuBr/piridina-imina¹⁰⁶.

Na literatura foi reportado que os catalisadores tornam-se mais ativos quando o Cu é melhor estabilizado pelo ligante¹⁰⁶. Em geral, a ordem de atividade de complexos de Cu em ATRP de acordo com os ligantes é: tetradentado (cíclico- *bridged*) > tetradentado (ramificado) > tetradentado (cíclico) > tridentada > tetradentado (linear) > bidentados. O Me₆TREN e o tris(2-piridilmetil) amina (TPMA) estão entre os ligantes mais ativos e piridina-imina e 2,2'-bipiridina são os menos ativos. A natureza dos átomos de nitrogênio dos ligantes também desempenha um papel importante na atividade dos complexos de Cu frente à ATRP e segue a ordem: piridina ≈ amina alifática > imina < aminas aromáticas. Geralmente, complexos de Cu (II) com aminas alquídicas são mais fortes do que com piridinas¹². A atividade do complexo diminui à medida que o número de átomos de nitrogênio no ligante é reduzido. Efeitos estéricos e eletrônicos ao redor do centro de cobre são também muito importantes: um complexo catalítico com Me₆TREN é 10.000 vezes mais ativo do que um complexo tris(2-(dietilamino)etil)amina (Et₆TREN)^{12,106}.

Uma ampla variedade de iniciadores tem sido empregada na polimerização ATRP. A taxa de ativação em uma polimerização ATRP depende fortemente da estrutura do iniciador. Normalmente, a taxa de ativação da polimerização deve ser, ao menos, tão elevada quanto a taxa de propagação, para que se tenha uma iniciação da polimerização eficiente e o polímero com estreita polidispersidade.

A quantidade de iniciador na polimerização ATRP determina o número de cadeias poliméricas em crescimento, e conseqüentemente, a massa molar final dos polímeros para conversões monoméricas completas. A rápida iniciação é importante para obter polímeros com estrutura bem definida e estreita polidispersidade^{107,108}. Para isso, o haleto X deve migrar rapidamente e seletivamente entre o complexo do metal de transição e entre as cadeias em crescimento. De fato, se a iniciação é rápida e, as taxas das etapas de transferência e de terminação são negligenciáveis, o número de cadeias em crescimento é constante e igual à concentração inicial do iniciador¹⁰⁵. Uma variedade de iniciadores, tipicamente haletos de alquila, tem sido usados com sucesso na ATRP^{107,108}.

A principal função das espécies produzidas pelo haleto de alquila (RX) é regular o número de cadeias iniciadas. A cinética de polimerização na ATRP é de primeira ordem com relação à concentração de RX¹⁰⁸.

A reatividade dos haletos de alquila em ATRP depende da estrutura do grupo alquila e do halogênio. Geralmente, haletos de alquila RX que possuem substituintes estabilizados por efeito indutivo ou ressonância são iniciadores eficientes para ATRP¹⁰⁸. É importante selecionar espécies suficientemente reativas para uma iniciação ATRP eficiente para os monômeros selecionados. A reatividade de haletos de alquila, de acordo com a energia para a clivagem homolítica da ligação C-X, segue a ordem de acordo com a natureza do carbono ao qual o haleto está ligado: 3° > 2° > 1°¹².

O conhecimento da reatividade de diferentes haletos de alquila é importante para a seleção de iniciadores apropriados, especialmente para baixos graus de polimerização, mas também para a síntese de copolímeros em bloco. A polimerização ATRP difere de outros processos que envolvem polimerização radicalar controlada porque é mais sensível à polaridade do solvente do que efeitos estéricos. Em RAFT, metacrilatos são mais reativos do que acrilonitrila, como resultado de um balanço entre os efeitos estéricos e polares. A reatividade dos monômeros na polimerização ATRP é a seguinte: acrilonitrila > metacrilatos > acrilatos ≈ estireno > acrilamidas. Em alguns casos, a ordem de síntese de copolímeros em bloco, na polimerização ATRP, deve seguir a reatividade dos monômeros, no entanto, muitas vezes esta ordem pode ser alterada por um processo de permuta de halogênio na presença de complexos catalíticos de CuCl¹².

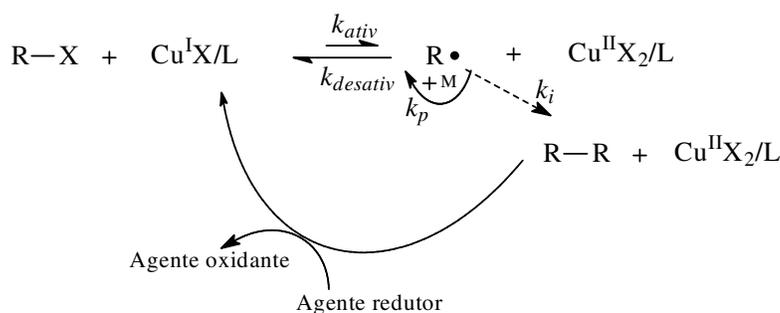
O princípio básico para uma iniciação eficiente em ATRP é que o iniciador deve ter uma reatividade ao menos comparável com as cadeias subsequentemente formadas e em crescimento. Como consequência desta condição, nem todos os iniciadores são eficientes para todos os monômeros. Este é um critério extremamente importante para a preparação de copolímeros em bloco. Muitos iniciadores reativos podem produzir muitos radicais que irão sofrer terminação nos estágios iniciais. Isto irá reduzir a eficiência da iniciação, produzir mais desativadores e fazer o processo ficar mais lento¹⁰³.

A reatividade ATRP inclui não somente a ligação C-X, mas também a halogenofilicidade do metal de transição. Dessa forma, a correlação da reatividade da estrutura deve incluir ambos os componentes, bem como os efeitos do solvente e da temperatura¹⁰³.

Um das desvantagens da ATRP convencional, a qual limita sua aplicação industrial, é a baixa estabilidade oxidativa do metal de transição e a necessidade de sua

remoção ao final da polimerização devido à coloração que confere ao polímero¹⁰⁹. Um procedimento “verde” alternativo é a utilização de baixas concentrações de catalisador no sistema da polimerização ATRP, também conhecido como método de polimerização ATRP-ARGET^{75,110}.

A polimerização ATRP-ARGET é uma modalidade de polimerização ATRP na qual se utiliza agentes redutores, como ácido ascórbico ou 2-etilexanoato de estanho (II), permitindo a diminuição da quantidade de sal catalisador utilizado^{75,111}. O princípio básico dessa técnica é a presença de um agente redutor em excesso, no meio reacional, que regenera o metal ao menor grau de oxidação, por exemplo: Cu (II) → Cu (I). Isto possibilita a produção de materiais poliméricos praticamente livres de impurezas, diminuindo os custos e os problemas de manipulação, uma vez que as polimerizações podem ser realizadas com os materiais sem extrema purificação e inclusive na presença de ar¹¹¹. O mecanismo da polimerização ATRP-ARGET é apresentado no Esquema 8.



Esquema 8. Mecanismo da polimerização ATRP-ARGET (Adaptado da referência¹¹⁰).

Dentre as CRP's, a ATRP é uma das técnicas de polimerização com maior disseminação na última década¹². A grande vantagem em relação à polimerização RAFT é, principalmente, a disponibilidade no mercado dos reagentes a serem utilizados. Recentemente, alguns agentes de transferências RAFT foram disponibilizados comercialmente, porém, com preços elevados¹¹².

2.4 METACRILATOS OBTIDOS POR POLIMERIZAÇÃO RADICALAR CONTROLADA

A característica final do polímero está diretamente relacionada à estrutura química do monômero. A escolha do monômero permite a síntese de polímeros para diferentes aplicações. Uma ampla variedade de monômeros pode ser polimerizada pelo processo ATRP ou RAFT, com muitos resultados já descritos na literatura^{74,75,103}. Os monômeros mais utilizados são aqueles que possuem um grupo substituinte que estabiliza o radical, para que possa haver a propagação e crescimento da cadeia. Isso inclui os monômeros: estirenos, (met)acrilatos, (met)acrilamidas e acrilonitrila, por exemplo^{80,108}.

2.4.1 METACRILATO DE METILA

O poli(metacrilato de metila), PMMA, é um material termoplástico obtido a partir do monômero metacrilato de metila. Entre os principais métodos de obtenção do PMMA destaca-se a polimerização radicalar. Este polímero é muito utilizado em aplicações óticas, na fabricação de próteses, utensílios domésticos, embalagens de alimentos, indústria de tintas, sendo considerado o acrílico mais utilizado comercialmente¹¹³. Alguns estudos demonstram que o PMMA possui bionérgia, ou seja, este polímero não interage com o ser vivo e por isto é utilizado em aplicações que requerem biocompatibilidade^{5,114,115,116}. Tendo em vista a gama de características atraentes do polímero PMMA, este monômero possui grande potencialidade para ser empregado como segmento hidrofóbico de copolímeros anfifílicos^{117,118,119,120,121}.

De acordo com trabalhos da literatura, vários estudos referentes à polimerização do metacrilato de metila via RAFT⁸² ou ATRP¹⁰³ já foram realizados. Estes estudos relatam tanto a eficácia da síntese do homopolímero PMMA quanto de seus copolímeros.

Yin e colaboradores realizaram a síntese de copolímeros anfifílicos do tipo “pente” de poli(metacrilato de metila) e poli(*N*-isopropilacrilamida), poli(PMMA-*alt*-PNIPAM), via combinação da polimerização ATRP e com processos “click”. O método utilizado para a síntese do copolímero proporcionou elevado

rendimento mássico (88%) e baixa polidispersidade ($M_w/M_n = 1,18$). A análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) do copolímero revelou duas transições vítreas, indicando separação de fases entre os segmentos PMMA e PNIPAM. Em solução aquosa, o copolímero poli(PMMA-*alt*-PNIPAM) apresentou a capacidade de auto-organização, formando agregados estáveis que consistem de segmentos hidrofóbicos (PMMA) no *core* e segmentos hidrofílicos termorresponsivos (PNIPAM) no *shell*. A micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), da solução aquosa micelar do copolímero poli(PMMA-*alt*-PNIPAM), na concentração de $0,1 \text{ g L}^{-1}$ e 25°C , mostrou que os agregados formados na solução aquosa são esféricos e apresentam estreita distribuição de tamanhos, com diâmetros variando entre 30 a 40 nm^{122} .

Xiao e colaboradores sintetizaram uma série de copolímeros anfílicos em bloco de poli(metacrilato de metila) e poli(metacrilato de *N,N*-dimetilaminoetila) PMMA-*b*-PDMAEMA, via polimerização ATRP. Os copolímeros foram preparados a partir do bloco hidrofóbico PMMA (macro iniciador PMMA-Br) com tamanho de cadeia fixo e variando-se o tamanho das cadeias do bloco hidrofílico. Utilizou-se o macro iniciador PMMA-Br com massa molar média numérica (M_n) de 5.500 g mol^{-1} , determinada por cromatografia de permeação em gel - GPC - usando THF como eluente, e $M_w/M_n = 1,07$ para a preparação dos copolímeros. A partir desse macro iniciador foram sintetizados copolímeros com massa molar (M_n) entre 7.000 e $53.000 \text{ g mol}^{-1}$, e baixa polidispersidade, comprovando a eficiência do método utilizado para a síntese dos copolímeros, polimerização ATRP. Os resultados de experimentos de espalhamento de luz dinâmico (DLS) mostraram que o tamanho médio dos agregados desses copolímeros em bloco, em solução, depende fortemente da composição da cadeia polimérica e da natureza do solvente. As micrografias obtidas por TEM e por microscopia de força atômica (AFM) revelaram que o aumento do comprimento da cadeia do bloco PDMAEMA, no copolímero, tem significativa influência no tamanho e na morfologia dos agregados poliméricos formados em solução aquosa. Foram observados nesses copolímeros morfologias do tipo: esférica, bastão, vesícula, dentre outras¹¹⁸.

O método de polimerização ATRP também foi utilizado por Deng e colaboradores para sintetizar copolímeros em bloco de poli(óxido de etileno)-*b*-poli(metacrilato de metila), PEO-*b*-PMMA. As análises de RMN ^1H e GPC mostraram que o copolímero PEO-*b*-MMA possui massa molar M_n^{RMN} de $20.070 \text{ g mol}^{-1}$ e estreita polidispersidade

($M_n/M_w = 1,09$), respectivamente. A estrutura química e a composição do copolímero sintetizado também foi determinada por RMN ^1H . O copolímero em bloco PEO₁₂₅-*b*-PMMA₁₄₄ sintetizado neste trabalho foi utilizado com eficácia como *template* para a obtenção de carbonos mesoporosos ordenados¹¹⁷.

Em outro trabalho, copolímeros em bloco de metacrilato de *N,N*-dimetilaminoetila (DMAEMA) com metacrilato de metila, acrilato de metila ou estireno foram sintetizados com sucesso por ATRP, obtendo-se copolímeros AB bem definidos, com polidispersidade em torno de 1,2¹⁰⁷.

Em 2009, Jeon e colaboradores relataram a polimerização ATRP-ARGET de MMA utilizando o *N,N,N',N'',N'''*-pentametildietilenotriamina (PMDETA) como ligante, cobre como catalisador e 2-etilexanoato de estanho (II) (Sn(EH)₂) como redutor, a 90°C em anisol. Neste trabalho foi usado um iniciador com três sítios propagantes, o 1,3,5-tris(2-bromoisobutiriloxi)benzeno ou TBIB. A razão molar TBIB/CuBr₂/PMDETA/Sn(EH)₂ usada foi 1/0,1/1,5/1,5, chegando-se a massas de $M_n = 128.000 \text{ g mol}^{-1}$ e $M_w/M_n = 1,15$, a uma conversão de 45%¹²³.

Em 2013, foi publicado o trabalho referente à síntese de copolímeros dibloco consistindo de metacrilato de metila e *N*-(2-hidroxietil) acrilamida (HEAAm) via duas etapas por ATRP. Na primeira etapa, foi obtido o macro iniciador PMMA utilizando como iniciador o 4-(bromo-metil) benzoato, CuBr como catalisador, temperatura reacional de 110°C, em solução de DMF. Os copolímeros foram sintetizados em uma mistura de DMF/H₂O (8/2 v/v %) ou em apenas DMF, na presença do catalisador CuBr e do ligante 1,1,4,7,10,10-Hexametiltrielenotetramina (HMTETA) e na temperatura de 85°C ou 100°C. A mistura DMF/H₂O mostrou ser mais adequada para a obtenção dos copolímeros. Além disso, a análise de DSC indicou a presença de duas transições vítreas, devido à segregação de fases dos blocos. Neste trabalho, a rota de polimerização ATRP permitiu a obtenção de copolímeros multiblocos com estrutura bem definida¹²⁴.

Ran e colaboradores sintetizaram copolímeros anfifílicos triblocos de poli(vinilpirrolidona-*b*-poli(metacrilato de metila)-*b*-poli(vinilpirrolidona), PVP-*b*-PMMA-*b*-PVP) via polimerização RAFT. Primeiramente, foi realizado a síntese do primeiro bloco de PVP, ou seja, o macro agente PVP. Em seguida, ocorreu a polimerização do MMA utilizando como agente de transferência o bloco de PVP e subsequente polimerização da vinilpirrolidona. O controle da massa molar e da composição dos copolímeros foi

alcançado variando-se a massa molar do bloco PVP, ou então, a razão molar de MMA e VP. Com isso, copolímeros triblocos com arquitetura bem definida e potencial aplicação na área biomédica foram obtidos¹²⁵.

Em 2014, Li e colaboradores relataram a síntese do copolímero dibloco de metacrilato de metila (MMA) e metacrilato de 2,2,2-trifluoroetila (TFEMA) por polimerização RAFT na presença do agente de transferência de cadeia ditiobenzoato de cumila (CDB). Neste trabalho foi obtido o copolímero com massa molar controlada ($M_n^{RMN} = 7.895 \text{ g mol}^{-1}$) e estreita polidispersidade ($M_w/M_n = 1,27$). Medidas de ângulo de contato dos filmes com água e etilenoglicol (óleo), pelo método da gota a 25°C (volume da gota = 1 μl), revelaram que o copolímero em bloco tem afinidade tanto com solventes polares ($\theta_{\text{água}} = 104,38^\circ$), como apolares ($\theta_{\text{óleo}} = 80,08^\circ$). Os resultados são semelhantes aos encontrados para o homopolímero PTFEMA e superiores ao encontrado para o copolímero aleatório de MMA e TFEMA. Foi também observado que o copolímero P(MMA-*b*-TFEMA) tem alta estabilidade térmica. Micelas estáveis com diâmetro variando entre 400-600 nm foram observadas em solução aquosa 0,2% m/m. A morfologia das estruturas resultantes da auto-organização em solventes seletivos foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (SEM)¹²⁶.

Roy e colaboradores sintetizaram copolímeros de poli(metacrilato de N,N-(dimetilamino)etila-*b*-metacrilato de metila) com diferentes composições via polimerização RAFT, a 70°C em DMF. A massa molar dos polímeros e a distribuição de massa molar ($M_w/M_n = 1,1 - 1,3$) foram obtidas por GPC e confirmaram a eficiência da rota RAFT para a preparação dos copolímeros. A responsividade em relação ao pH foi observada nas soluções dos copolímeros, devido aos grupos funcionais da amina terciária presente no bloco DMAEMA. Em pH 7,9 a solução aquosa do homopolímero PDMAEMA (4 mg mL⁻¹) não apresentou comportamento LCST (*Lower critical solution temperature*). Porém, para soluções aquosas dos copolímeros com razão molar [DMAEMA]:[MMA] de 80:20 e 40:60 (4 mg mL⁻¹) observou-se comportamento LCST em 70°C e em 27°C, respectivamente, indicando que a temperatura crítica diminui com o aumento da fração de segmentos hidrofóbicos na cadeia polimérica¹²⁷.

Copolímeros consistindo de metacrilato de metila (MMA) e metacrilato de *tert*-butildimetilsilil (TBDMSMA) foram sintetizados por polimerização RAFT usando ditiobenzoato de cumila (CDB) e ditiobenzoato de 2-cianopropila (CPDB) como agentes

de transferência de cadeia. Neste trabalho, foram obtidos copolímeros em bloco PMMA-*b*-PTBDMSMA com estreita polidispersidade ($PDI < 1,2$) e massa molar variando entre 10.000-22.000 g mol⁻¹ (M_n^{GPC}). Estes resultados representaram um grande avanço no grupo de pesquisa de Nguyen e colaboradores, visto que, a polimerização aniônica também foi utilizada, anteriormente, para a síntese desses copolímeros mas, não teve sucesso¹²⁸.

Tang e colaboradores preparam por polimerização RAFT copolímeros de metacrilato de metila (MMA) e *N*-isopropilacrilamida (NIPAAm). Foram utilizados os agentes de transferência de cadeia ditiobenzoato de *tert*-butila (*t*BDB) e ditiobenzoato de *S*-metoxicarbonilfenilmetila (MCPDB). De acordo com o estudo, foi observado que o agente de transferência de cadeia MCPDB é eficiente tanto para a polimerização do MMA e quanto do NIPAAm. No entanto, o agente de transferência de cadeia *t*BDB não mediou a polimerização RAFT do NIPAAm, e para a polimerização do MMA com esse agente de transferência de cadeia foi obtido polímero com alta massa molar não esperada e ampla polidispersidade. Os homopolímeros obtidos (PMMA ou PNIPAAm) a partir do MCPDB foram usados como macro-CTAs para mediar a polimerização do segundo bloco. A cinética de polimerização do MMA revelou um aumento linear da massa molar com o tempo de reação e polidispersidade razoavelmente constante ($M_w/M_n = 1,4$). Para a polimerização do NIPAAm também foi observado um aumento linear da massa molar com o tempo de reação e, além disso, a polidispersidade se manteve em 1,2. Isto indica que o agente de transferência de cadeia MCPDB é um eficiente mediador para a polimerização RAFT do NIPAAm, no entanto, oferece controle reduzido para a polimerização do MMA¹²⁹.

Segundo Sordi e colaboradores, copolímeros em bloco de metacrilato de 2,3-epitiopropila (ETMA) e metacrilato de metila (MMA) foram sintetizados por polimerização controlada RAFT. Neste trabalho, foi realizado um estudo da evolução da massa molar e da polidispersidade em função da conversão do monômero durante a polimerização. Os resultados obtidos foram compatíveis com as características de uma polimerização RAFT, ou seja, controle da massa molar e estreita polidispersidade¹³⁰.

2.4.2 DERIVADOS DE SACARÍDEOS

Nos últimos anos, glicopolímeros (isto é, polímeros que possuem grupos carboidratos pendentes) têm recebido cada vez mais atenção devido às suas inúmeras aplicações⁴³. Dentre os glicopolímeros, pode-se destacar o poli(metacrilato de sacarose), PSMA, que é obtido a partir do monômero 1'-*O*-metacrilato de sacarose. Segundo a literatura, o método utilizado para a obtenção do PSMA é a rota de polimerização radicalar convencional⁴. De acordo com o trabalho de Oliveira, obteve-se PSMA, por polimerização radicalar, com elevado rendimento reacional (100%), solúvel em água e com temperatura de transição vítrea de 116°C. Os experimentos de GPC do PSMA em DMF forneceram $M_n^{GPC} = 430.000 \text{ g mol}^{-1}$ e $PDI = 1,9^{38}$.

Até o momento, não foram encontrados relatos na literatura sobre a polimerização radicalar controlada deste monômero, tanto por RAFT quanto por ATRP. Dessa forma, neste texto serão apresentados apenas trabalhos contendo copolímeros derivados de sacarídeos, ou seja, glicopolímeros obtidos por métodos de polimerização radicalar controlada.

Escalé e colaboradores sintetizaram copolímeros em bloco baseados em estireno (S) e no glicomonômero acrilato de 2-(2',3',4',6'-tetra-*O*-acetil- β -*D*-galactossiloxi)etila (AcGalEA) por polimerização RAFT. Resultados obtidos por GPC e RMN revelaram que os polímeros sintetizados por RAFT apresentaram composição, arquitetura e massa molar controlada. O estudo da cinética de homopolimerização foi investigado e a razão da reatividade de ambos os monômeros foi estimada por RMN: $r_{AcGalEA} = 0,07 \pm 0,01$ e $r_S = 0,7 \pm 0,1$. Isto indica que o estireno é muito mais reativo que o AcGalEA¹³¹.

Ohno e colaboradores realizaram a polimerização radicalar controlada do metacrilato funcionalizado com derivados de sacarídeo, 3-*O*-metacrilato de 1,2 ou (5,6)-di-*O*-isopropilidina-*D*-glucofuranose (DAGMA), por polimerização ATRP. O estudo da cinética de polimerização do DAGMA evidenciou a cinética de pseudo-primeira ordem, assim como a dependência linear da massa molar com a conversão do monômero e estreita polidispersidade, como esperado para uma polimerização viva. Além disso, foram sintetizados copolímeros dibloco PS-*b*-PDAGMA com estreita distribuição de massa molar ($M_w/M_n = 1,34$)¹³².

Albertin e Cameron realizaram o estudo da cinética de polimerização RAFT do monômero 6-O-metacrilato-R-D-glicosil de metila (glicomonômero do tipo éster metacrílico) utilizando o agente de transferência de cadeia ditiobenzoato de ácido 4-cianopentanóico e o iniciador 4,4'-azobis(ácido 4-cianopentanóico) em meio aquoso. A influência da temperatura, concentração de iniciador e agente de transferência de cadeia e massa molar na polimerização do glicomonômero foram investigados. Neste trabalho foram sintetizados homopolímeros com grau de polimerização entre 15-66, estreita polidispersidade ($M_w/M_n = 1,05 - 1,12$) e altos rendimentos mássicos reacionais (acima de 90%)¹³³.

Copolímeros de metacrilato de 2-2(2-bromoisobutiriloxi) (BIEM) e 3-O-metacrilato de 1,2 ou (5,6)-di-O-isopropilideno-R-D-glucofuranose (DAGMA) foram obtidos por polimerização ATRP. Foi observado por GPC que a distribuição de massa molar dos copolímeros sintetizados foi altamente dependente das condições de síntese, ou seja, obteve-se copolímeros com polidispersidade desde 1,29 até 3,30¹³⁴.

A polimerização RAFT foi utilizada por Bernard e colaboradores para a obtenção de homopolímeros de acrilóila de glucosamina (PAGA) com massa molar entre 3.000 a 120.000 g mol⁻¹ e polidispersidade variando entre 1,1 e 1,3. A partir desse homopolímero realizou-se a síntese do copolímero dibloco termossensitivo PAGA-*b*-PNIPAAm com estreita polidispersidade, confirmando o caráter vivo da polimerização. Além disso, também foram sintetizados copolímeros do tipo estrela, porém, neste caso obteve-se menor controle de polimerização¹³⁵.

2.4.3 COPOLÍMEROS EM BLOCO DE METACRILATO DE METILA E 1'-O-METACRILATO DE SACAROSE

Monômeros derivados de sacarídeo possuem caráter fortemente hidrofílico e podem ser combinados com monômeros hidrofóbicos, como por exemplo o metacrilato de metila (MMA), resultando em copolímeros anfifílicos. Na literatura não foram encontrados relatos, até então, de copolímeros em bloco de metacrilato de metila e 1'-O-metacrilato de sacarose.

Por combinarem em uma mesma macromolécula as propriedades de hidrofiliabilidade e hidrofobicidade, os copolímeros em bloco P(MMA-*b*-SMA) podem encontrar vasta aplicação na compatibilização de blendas poliméricas, em formulações

de carreadores hidrossolúveis para fármacos, dentre outras. Muitas vezes, copolímeros anfifílicos são também amplamente empregados em situações que requerem biocompatibilidade e/ou biodegradabilidade. Além disso, pelo fato destes copolímeros em bloco serem anfifílicos, estes podem se estruturar em micelas quando em solventes seletivos a apenas um dos blocos¹³⁶. Tais micelas são promissoras carreadoras para drogas hidrofóbicas, desde que cada um de seus constituintes seja compatível, ou seja, não apresente toxicidade a seres humanos ou outros seres vivos, nem produza metabólitos ou produtos de decomposição nocivos. Dessa forma, devido às características destes materiais, existe um grande interesse em estudar a síntese desses copolímeros, bem como as suas propriedades de acordo com o balanço hidrofílico/hidrofóbico.

3. OBJETIVOS

Os métodos de polimerização controlada (RAFT e ATRP) possibilitam a produção de materiais poliméricos sob medida, com as mais diferentes estruturas para diversas aplicações, sempre com estreita polidispersidade e com massa molar média desejada.

Polímeros sintéticos derivados de sacarídeos vêm sendo alvo de grande interesse pela comunidade científica. Estas macromoléculas apresentam elevado potencial, principalmente, em aplicações que requerem propriedades tais como biodegradabilidade e biocompatibilidade, além de serem provenientes de fontes de matéria-prima abundante e renovável.

Copolímeros em bloco obtidos por polimerização controlada apresentam características estruturais, morfológicas e mecânicas diferentes em comparação com as propriedades dos copolímeros aleatórios obtidos por polimerização radicalar convencional. As características estruturais de copolímeros em bloco obtidos tanto por RAFT quanto por ATRP dependem de vários fatores, tais como: tipo de iniciador e solventes utilizados, concentração de iniciador e/ou agente de transferência de cadeia, catalisador, ligante, temperatura de polimerização, entre outros.

O objetivo desta tese consistiu em desenvolver a síntese de copolímeros anfifílicos dibloco inéditos baseados em metacrilato de metila e 1'-*O*-metacrilato de sacarose por RAFT e ATRP, com diferentes composições (balanço hidrofílico/hidrofóbico diferenciado) e a avaliação de suas propriedades físico-químicas. Para alcançar estes objetivos adotou-se as estratégias:

- 1) Avaliar a influência dos parâmetros reacionais na síntese do bloco de metacrilato de metila (MMA), tanto via RAFT quanto ATRP, e a partir desse estudo realizar a síntese do segundo bloco, ou seja, o bloco de 1'-*O*-metacrilato de sacarose (SMA).
- 2) Determinar as propriedades físico-químicas dos copolímeros diblocos em função da composição desses copolímeros.

A escolha do MMA e do SMA baseou-se na possibilidade de que os distintos segmentos de cadeia presentes nos copolímeros poderiam se auto-organizar em solventes seletivos. Além disso, a presença dos segmentos de MMA insolúveis em

água poderiam não só controlar a solubilidade dos copolímeros, como também o intumescimento destes em água.

4. EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

Sacarose, metacrilato de 2,2,2-trifluoretila (TFEM), CuBr, etilxantogenato de potássio, 5,5-dimetil-2,2-dipiridil (DMDIPY), (1-bromoetil)benzeno (EBB), DMF d-7, CDCl₃, solução de 2,2'-azoisobutironitrila (AIBN, 0,2 mol L⁻¹ em tolueno), α-bromoisobutirato de etila (EBiB), CuBr₂, N,N,N',N'',N'''-pentametildietilenotriamina (PMDETA), 1,1,4,7,10,10-Hexametiltrielenotetramina (HMTETA), 2-etilexanoato de estanho (II) (Sn(EH)₂), Tris[2-(dimetilamino)etil]amina (Me₆TREN) e 2,2,2-tribromoetanol (TriBrEt) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Acetona, dimetilformamida (DMF), tetrahidrofurano (THF), tolueno, hexano, metanol, padrões de pH 4,0, 7,0 e 10,0, éter etílico, HCl (32%), NaOH, ferricianeto de potássio, acetato de etila, hexano, ácido acético, álcool etílico absoluto e diclorometano foram adquiridos da Synth (LabSynth Brasil). Proteinase-N foi adquirida da TCI, D₂O da Acros, sílica gel mesh 230-400 pela Carvalhaes, sílica gel mesh 70-230 e cloreto de benzila pela Vetec, Na₂SO₄ anidro pela Nuclear, metóxido de sódio (25%) pela Dinâmica e metacrilato de metila (MMA) pela Proquiagel Química S/A. A alumina (óxido de alumínio) – 90 ativo básico (0,063-0,200 mm), grau de atividade 1, para cromatografia em coluna foi fornecida pela Merck. A membrana de celulose regenerada com *cut-off* de massa molar na faixa de 12.000-16.000 g mol⁻¹ e porosidade de 25 Å foi obtida da Inlab.

4.2 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO MONÔMERO

SMA

A síntese, purificação e caracterização do monômero 1'-O-metacrilato de sacarose (SMA) foi realizada de acordo com trabalhos já estabelecidos na literatura^{41,42} e no nosso grupo de pesquisa⁴.

4.2.1 SÍNTESE

O DMF utilizado foi previamente destilado e armazenado com peneira molecular 5 Å, previamente ativada. A enzima Proteinase-N foi dissolvida em água destilada, de forma a se obter uma solução 5,0 mg mL⁻¹; o pH da solução foi ajustado para 10,0 com solução aquosa de KOH 0,10 mol L⁻¹ e monitorado com pHmetro Metrohm 827 pH Lab, devidamente calibrado com padrões de pH 4,0, 7,0 e 10,0 (Synth) a 25°C. A solução resultante foi liofilizada. Este procedimento garante que a enzima assuma a conformação mais estável e ativa para o propósito⁴².

A mistura reacional foi preparada partindo-se de 1,5 g (4,38 mmol) de sacarose, 3,0 mL (21,08 mmol) de metacrilato de 2,2,2-trifluoretila, 660 mg da enzima Proteinase-N e 11,1 mL de DMF-H₂O ($v_{H_2O}/v_{tot} = 7\%$), mantendo-se sob agitação magnética e aquecimento a 45°C por 24 h.

4.2.2 PURIFICAÇÃO

Após a síntese do monômero 1'-O-metacrilato de sacarose, a solução foi filtrada em funil de placa porosa para remoção da enzima. A solução resultante foi concentrada sob vácuo a 40°C em um *rotaevaporador*, promovendo-se a remoção parcial do solvente e integral de 2,2,2-trifluoretanol (TFE) e o excesso do TFEM. Em sequência, o monômero SMA foi purificado por *Flash Chromatography* (FC). Neste procedimento 2/3 de uma coluna de vidro convencional para cromatografia, com dimensões 5,0 cm de diâmetro por 60 cm de comprimento, foi preenchida com sílica-gel mesh 230-400 e a eluição foi realizada através da pressurização da coluna por ar comprimido. Como fase eluente foi utilizado a mistura CH₂Cl₂/CH₃OH/Acetona/H₂O na proporção 56/20/20/4 (v/v). O monitoramento das frações recolhidas foi realizado por cromatografia de camada delgada (TLC), com o mesmo eluente. Para a revelação, as placas de TLC foram embebidas em solução ácido sulfúrico 1% (v/v) em etanol, seguido por aquecimento ($R_{f_{SMA}} = 0,24$; $R_{f_{DSMA}} = 0,48$; $DSMA = 1',6$ (ou 6')-O-dimetacrilato de sacarose). Finalmente, a solução obtida, cerca de 1,5 L, foi levada ao *rotaevaporador* a 40°C para remoção do solvente. Para a remoção da fração mais pesada de solventes, inclusive DMF residual, pequenas porções de metanol foram adicionadas para

promover o arraste desta fração, obtendo-se um sólido branco como produto. O material resultante foi seco na linha de vácuo à temperatura ambiente durante 72 h.

4.2.3 CARACTERIZAÇÃO

A caracterização estrutural foi realizada por ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (RMN ^1H e ^{13}C , respectivamente). As análises de ressonância foram realizadas no equipamento Avance 500 MHz utilizando D_2O (Acros) como solvente para preparar 1 mL de solução 50 mg mL^{-1} em sonda de 5 mm. Para o espectro de RMN ^1H , foram empregados tempo de relaxação de 1 s, tempo de aquisição de 1 min e referenciamento do espectro por sinal residual de hidrogênio do solvente (interno, 4,62 ppm). Para os espectros de RMN ^{13}C , tempo de relaxação de 10 s, tempo de aquisição de 2 h e referenciamento do espectro por sinal de carbono de CCl_4 (externo).

4.3 PURIFICAÇÃO DO METACRILATO DE METILA

A purificação do monômero metacrilato de metila (MMA) foi realizada de acordo com trabalho descrito na literatura¹³⁷. O metacrilato de metila (MMA) foi previamente purificado por meio da extração do inibidor de polimerização (hidroquinona) com solução aquosa de NaOH a 5%. Posteriormente, a fase orgânica foi lavada com água destilada até não se verificar alteração do pH da fase aquosa. O resíduo de água foi extraído com Na_2SO_4 anidro e o monômero foi destilado sob vácuo a 25°C. O metacrilato de metila destilado foi armazenado em temperatura em torno de -15°C, protegido da luz.

4.4 PURIFICAÇÃO DO CuBr

Brometo de cobre (I), CuBr, foi purificado para a eliminação de impurezas. A purificação ocorreu da seguinte forma: 10 g de CuBr foram lavados com cinco porções de 25 mL de ácido acético, três porções de 30 mL de álcool etílico absoluto e seis porções de 15 mL de éter etílico destilado. Após, o material obtido foi seco sob vácuo. A metodologia utilizada foi baseada em trabalho relatado na literatura⁷⁹.

4.5 RECRISTALIZAÇÃO DO AIBN

A recristalização do AIBN foi realizada de acordo com trabalho da literatura⁷⁹. Com o auxílio de um *rotaevaporador* retirou-se o solvente tolueno da solução de 2,2'-azoisobutironitrila (AIBN, 0,2 mol L⁻¹ em tolueno - Aldrich). Em seguida, adicionou-se 0,0045 mols de AIBN em 40 mL de metanol e a solução obtida foi mantida sob agitação durante 3 h. A solução resultante foi filtrada para a retirada de impurezas e mantida em geladeira por 24 h. Caso a cristalização não tivesse ocorrido após este período, o sistema seria mantido no freezer por 2 h. Depois, a solução resultante foi filtrada e com o auxílio do *rotaevaporador* retirou-se o excesso de metanol. O material foi seco em estufa a vácuo, à temperatura ambiente durante 24 h.

4.6 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CTA

A rota para a síntese do agente de transferência de cadeia (CTA) ditiobenzoato de 2-cianopropila (CPDB) e do seu precursor dissulfeto de bis(tiobenzoíla) foi baseada em trabalhos descritos na literatura^{79,86,102,130}.

4.6.1 SÍNTESE DO PRECURSOR DISSULFETO DE BIS(TIOBENZOÍLA) (DBT)

Em um balão de 500 mL contendo 6,4 g de enxofre e 40 g de uma solução de metóxido de sódio (25%) adicionou-se, com o auxílio de um funil de adição, gota a gota (durante uma hora), 10,9 mL de cloreto de benzila. A resultante solução marrom escura foi deixada sob refluxo a 80°C durante 12 h. Após resfriada à temperatura ambiente, a mistura foi filtrada para a remoção do sólido branco (cloreto de sódio). O metanol foi removido por *rotaevaporação* e o sólido escuro resultante foi redissolvido em 100 mL de água destilada e lavado com éter etílico (3 x 50 mL). A última camada de éter (50 mL) foi deixada na solução e a mistura foi acidificada com HCl (32%) até a fase aquosa perder a característica marrom e a fase orgânica tornar-se púrpura. A fase orgânica foi separada e lavada com 50 mL de água destilada para a extração do ácido ditiobenzóico. Em seguida, 100 mL de NaOH (1M) foram adicionados à fase orgânica para resultar na fase aquosa o ditiobenzoato de sódio. A fase aquosa foi lavada com

éter etílico (2 x 30 mL). A solução de ditiobenzoato de sódio foi transferida para um balão equipado com agitador magnético. Uma solução de 13,17 g (0,04 mol) de ferricianeto de potássio dissolvida em 200 mL de água deionizada foi adicionada, gota a gota, para a solução de ditiobenzoato de sódio, via funil de adição, durante um período de aproximadamente 1 h, sob vigorosa agitação.

O produto, um precipitado vermelho, foi filtrado e lavado com água deionizada. Em seguida, o sólido foi seco a vácuo à temperatura ambiente durante 12 h. O dissulfeto de bis(tiobenzoíla) obtido foi recristalizado em etanol.

4.6.2 SÍNTESE DO AGENTE DE TRANSFERÊNCIA DE CADEIA DITIOBENZOATO DE 2-CIANOPROPILA (CPDB)

Em um balão de fundo redondo, contendo 0,014 mol de dissulfeto de bis(tiobenzoíla) (DBT), foram adicionados 80 mL de acetato de etila. Em seguida, 0,021 mols de AIBN (AIBN, 0,2 mol L⁻¹ em tolueno - Aldrich) foram adicionados lentamente à solução. O meio reacional foi mantido sob refluxo a 80°C durante 18 h, sob atmosfera de argônio. Após, o solvente foi removido e o produto purificado em coluna cromatográfica com sílica gel mesh 70-230, usando como eluente a solução hexano:acetato de etila (3:2). A remoção da fase eluente por meio de *rotaevaporação* forneceu um produto oleoso e vermelho.

4.6.3 CARACTERIZAÇÃO DO DBT E CPDB

O espectro infravermelho FTIR do dissulfeto de bis(tiobenzoíla) (DBT) disperso em pastilha de KBr (1 mg de amostra/100 mg KBr) foi obtido em um espectrômetro FTIR Bomem MB Série B102 nas seguintes condições: intervalo de 400 a 4000 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹ e acumulação de 16 espectros.

Para a análise de espectroscopia UV-vis, o dissulfeto de bis(tiobenzoíla) (DBT) foi dissolvido em diclorometano (1 x 10⁻⁵ mol L⁻¹) e analisado em um espectrofotômetro UV-visível Cary 50 PROBE Varian/Agilent, na faixa de 200 a 800 nm.

Os espectros de RMN ¹H do dissulfeto de bis(tiobenzoíla) (DBT) e do ditiobenzoato de 2-cianopropila (CPDB) foram obtidos no espectrômetro Avance 400

MHz, utilizando o CDCl_3 como solvente, a uma concentração de 30 mg mL^{-1} , e tetrametilsilano (TMS), como referência interna.

O ditiobenzoato de 2-cianopropila (CPDB) foi analisado em um cromatógrafo líquido Waters, de ultra eficiência, acoplado ao espectrômetro de massas Micromass Quattro Micro™ API, com fonte de ionização por *electrospray* e analisador triplo quadrupólo. A solução diluída de CPDB em metanol foi analisada por infusão direta no espectrômetro de massas, empregando vazão da amostra de $50 \mu\text{L min}^{-1}$ e fluxo auxiliar de metanol:água 0,1% ácido fórmico 50:50 (v/v), vazão de $0,1 \text{ mL min}^{-1}$.

4.7 SÍNTESE DOS POLI(METACRILATOS) VIA POLIMERIZAÇÃO CONTROLADA

4.7.1 POLIMERIZAÇÃO RAFT

Os macro agentes PMMA, PSMA e os copolímeros P(MMA-*b*-SMA) foram sintetizados por RAFT baseando-se em metodologias existentes na literatura^{74,88,130}. CPDB e AIBN foram utilizados como agente de transferência de cadeia e como iniciador, respectivamente, para a síntese dos macro agentes PMMA e PSMA. Na síntese de copolímeros P(MMA-*b*-SMA), os macro agentes PMMA de diferentes massas molares foram utilizados como agentes de transferência de cadeia e o AIBN como iniciador.

Em um balão de fundo redondo foram adicionados o monômero, o agente de transferência de cadeia (CPDB ou o macro agente PMMA), solvente e o iniciador AIBN. Neste meio reacional borbulhou-se exaustivamente argônio. Após esta etapa, o meio reacional foi mantido sob agitação constante a uma temperatura pré-estabelecida, e decorrido o tempo reacional, o produto foi precipitado, centrifugado e seco a vácuo. Para a síntese do macro agente PMMA utilizou-se diferentes tempos reacionais, tais como: 150, 300 e 960 min. A polimerização do metacrilato de metila produzindo o macro agente PMMA foi realizada em tolueno a 70% m/v ($m_{\text{metacrilato de metila}}/V_{\text{tolueno}}$) ou *in bulk*. A reação de polimerização do 1'-O-metacrilato de sacarose produzindo o macro agente PSMA foi realizada em DMF a 20% ($m_{1'-O\text{-metacrilato de sacarose}}/V_{\text{DMF}}$) durante 220 min. Para a copolimerização (síntese dos copolímeros P(MMA-*b*-SMA)) também

utilizou-se DMF a 20% (m/v) como solvente durante 330 min ou 3 dias de reação. Na maioria das sínteses, as reações foram interrompidas ao se verificar que a viscosidade do meio era suficiente para impedir a agitação magnética. Hexano foi utilizado para a precipitação do macro agente PMMA e éter etílico para o macro agente PSMA e para os copolímeros P(MMA-*b*-SMA). Os parâmetros reacionais utilizados nas sínteses dos macro agentes PMMA, PSMA e dos copolímeros tais como razão molar (iniciador, agente de transferência de cadeia e monômero), tempo e temperatura são apresentados na Tabela 1.

A cinética de polimerização RAFT do metacrilato de metila (MMA) a partir do meio reacional contendo razão molar 1:2:300 (AIBN:CTA:Monômero) também foi estudada. Utilizou-se o mesmo procedimento descrito anteriormente para a síntese deste polímero e alíquotas do meio reacional foram retiradas com seringa e agulha degasadas a tempos definidos. Após, borbulhamento exausto de oxigênio nas alíquotas, estas foram solubilizadas em CDCl_3 , armazenadas em geladeira para a preservação das suas características e, previamente submetidas à análise.

Tabela 1. Parâmetros reacionais utilizados nas sínteses dos macro agentes PMMA, PSMA e dos copolímeros tais como a razão molar entre iniciador, agente de transferência de cadeia e monômero (AIBN:CTA:Monômero), tempo e temperatura.

Material	Razão molar	Tempo/ min	Meio reacional	T / °C
	AIBN:CTA:Monômero			
PMMA	2:0:200	90	<i>in bulk</i>	70
	2:1:200	90	<i>in bulk</i>	70
	1:2:300	150	<i>in bulk</i>	70
	1:5:1500	150	<i>in bulk</i>	70
	1:10:4000	150	<i>in bulk</i>	70
	1:10:4000	300	<i>in bulk</i>	70
	1:10:4000	960	em tolueno (70% m/v)	70
	1:2:300	60	em tolueno (70% m/v)	70
	1:2:300	120	em tolueno (70% m/v)	60
	1:2:300	240	em tolueno (70% m/v)	50
PSMA	1:10:400	220	em DMF (20% m/v)	70
	1:10:4000	220	em DMF (20% m/v)	70
Copolímero P(MMA- <i>b</i> -SMA)	1:10:700	4320*	em DMF (20% m/v)	70
	1:10:560	330	em DMF (20% m/v)	70
	1:10:310	330	em DMF (20% m/v)	70
	1:10:500	4320*	em DMF (20% m/v)	70
	1:10:400	330	em DMF (20% m/v)	70
	1:10:220	330	em DMF (20% m/v)	70

* 3 dias de reação

4.7.2 POLIMERIZAÇÃO ATRP

Foram empregados no estudo da polimerização ATRP do metacrilato de metila os reagentes listados na Tabela 2.

Tabela 2. Reagentes empregados na polimerização ATRP do MMA e razão molar entre os mesmos utilizada na polimerização.

Iniciador (I)	Ligante (L)	Catalisador (C)	Redutor (R)	Desativante (D)	Razão molar				
					I	L	C	R	D
EBB	DMDIPY	CuBr	-	-	1	2	1	-	-
EBiB	PMDETA	CuBr	-	-	1	1	1	-	-
TriBrEt	HMTETA	CuBr	-	CuBr ₂	1	1	1	-	0,05
EBiB	Me ₆ TREN	CuBr	Sn(EH) ₂	-	1	0,01	0,001	0,01	-

A influência de dois sistemas iniciador/ligante/catalisador sobre a eficiência da polimerização ATRP do metacrilato de metila foi estudada: EBB/DMDIPY/CuBr e EBiB/PMDETA/CuBr. No caso do uso de um agente redutor ou desativante, os seguintes sistemas contendo iniciador/ligante/catalisador/redutor ou desativante foram estudados: EBiB/Me₆TREN/CuBr/Sn(EH)₂ e TriBrEt/HMTETA/CuBr/CuBr₂, respectivamente. A razão molar de metacrilato de metila:iniciador em todos os sistemas foi 200:1. Para os sistemas contendo agente redutor ou desativante, utilizou-se a razão molar CuBr:Sn(EH)₂ de 0,01:0,001 e CuBr:CuBr₂ de 1:0,05, respectivamente. Para a síntese dos copolímeros P(MMA-*b*-SMA), utilizou-se o macro iniciador PMMA obtido pelo sistema TriBrEt/HMTETA/CuBr/CuBr₂.

As metodologias utilizadas para a síntese do macro iniciador PMMA e dos copolímeros P(MMA-*b*-SMA) via ATRP foram baseadas em metodologias existentes na literatura^{78,138,139,140,141}.

Para a síntese do macro iniciador PMMA ou dos copolímeros P(MMA-*b*-SMA) pelo sistema TriBrEt/HMTETA/CuBr/CuBr₂, primeiramente, em um balão de fundo redondo foram adicionados CuBr₂, CuBr, o ligante HMTETA e o monômero. O balão foi fechado e purgado com argônio sob agitação para a formação do complexo Cu(I). Após, a solução de TriBrEt ou macro iniciador PMMA em DMF, previamente purgada com argônio, foi adicionada e a solução reacional foi purgada novamente com argônio e, então, o meio reacional foi mantido à 40°C. Em seguida, o meio reacional contendo o macro iniciador PMMA foi filtrado em alumina básica, tendo THF como eluente. O macro iniciador PMMA sólido foi obtido após precipitação em hexano. Para o meio reacional contendo o copolímero P(SMA-*b*-MMA), a solução foi submetida à diálise para a remoção do DMF, CuBr/CuBr₂ e monômeros que não reagiram. A diálise foi realizada utilizando uma membrana (*cut-off* de massa molar na faixa de 12.000-16.000 g mol⁻¹)

em erlenmeyer contendo 500 mL de água deionizada durante 72 h, sendo que a cada 24 h foram realizadas 3 trocas de água. O contato com a água resultou na precipitação do copolímero e extração do cobre. Em seguida, o copolímero foi solubilizado em DMF, precipitado em éter etílico, centrifugado e seco sob vácuo. A reação de polimerização do metacrilato de metila produzindo o macro iniciador PMMA foi realizada *in bulk*. A copolimerização foi conduzida em solução de DMF a 45% ($m_{1'-O}$ -metacrilato de sacarose + macro iniciador PMMA/ V_{DMF}). Razão equimolar de TriBrEt, HMTETA e CuBr, e razões molares de CuBr:CuBr₂ 1:0,05 e monômero:TriBrEt 200:1 foram utilizadas na síntese do macro iniciador PMMA. Da mesma forma que na polimerização RAFT, a polimerização do MMA foi interrompida ao se verificar que a viscosidade do meio era suficiente para impedir a agitação magnética. Razões molares de 1'-O-metacrilato de sacarose:macro iniciador PMMA de 146:1, 73:1 e 29:1 foram utilizadas na síntese de copolímeros com tempos reacionais de 6 h e 21 h, 48 h e 123 h, respectivamente.

A cinética de polimerização ATRP do metacrilato de metila (MMA) para o sistema TriBrEt/HMTETA/CuBr/CuBr₂ também foi estudada. Utilizou-se o mesmo procedimento descrito anteriormente para a síntese deste polímero e alíquotas do meio reacional foram retiradas com seringa e agulha degasadas a tempos definidos. Após, borbulhamento exausto de oxigênio nas alíquotas, estas foram solubilizadas em CDCl₃, armazenadas em geladeira para a preservação das suas características e, previamente submetidas à análise.

4.8 PREPARO DE FILMES AUTO-SUPORTADOS

Filmes poliméricos foram preparados por *solvent-casting* a partir de 5 mL de soluções 10% m/V em dimetilformamida. A solução obtida foi vertida em um recipiente de Teflon® de 4 cm de diâmetro e submetida à secagem em uma cuba, sob atmosfera de nitrogênio durante 15 dias. Filmes retangulares com dimensões médias (20 x 5 x 0,5 mm³) foram cortados para realização de ensaios Dinâmico-Mecânicos (DMA). Discos de 5 mm de diâmetro e 0,5 mm de espessura foram cortados para os ensaios de difratometria de raios-X de alto ângulo (DRX), espalhamento de raios-X de baixo ângulo (SAXS), fluorescência de raios-X (XRF) e intumescimento.

4.9 TRATAMENTO TÉRMICO

Para um melhor entendimento do comportamento de degradação dos PMMAs obtidos via RAFT e ATRP, realizou-se um tratamento térmico. Aproximadamente 200 mg dos polímeros foram submetidos a aquecimento em estufa a vácuo, à 150°C, durante 2 h. Análises de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H) e de carbono (RMN ¹³C), espectroscopia infravermelho (FTIR), espectroscopia UV-vis, cromatografia de permeação em gel (GPC) e análise termogravimétrica (TGA) foram realizadas nos PMMAs antes e após o tratamento térmico. Além disso, também foi realizado a análise de cromatografia gasosa acoplada a massa (CG-MS) como será comentado mais detalhadamente no item 4.10.4.

4.10 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

4.10.1 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN ¹H E RMN ¹³C)

Análises de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H) e de carbono (RMN ¹³C) foram utilizadas com a finalidade de se determinar a conversão da reação, a massa molar dos homopolímeros ou copolímeros e a composição dos últimos. O equipamento utilizado foi o espectrômetro Avance 500 MHz para as amostras em solução. As amostras foram preparadas em sondas de $\phi = 5$ mm, dissolvendo-se cerca de 100 mg de polímero em 1 mL de solvente adequado, sendo utilizado CDCl₃ para o homopolímero de PMMA e DMF d-7 para o homopolímero PSMA e copolímeros P(MMA-*b*-SMA). Os espectros de RMN ¹³C dos copolímeros foram adquiridos de forma a eliminar o efeito de acoplamento nuclear, adotando-se o tempo de relaxação de 60 s e tempo de aquisição de 14 h, com referenciamento dos espectros por sinal de carbono ¹³C carboxílico de DMF-d7 (163,15 ppm, interno) para amostras analisadas em solvente DMF-d7 e tetrametilsilano (TMS) para as amostras analisadas em CDCl₃. Os espectros de RMN ¹³C para os copolímeros no estado sólido foram obtidos usando a técnica *Hi-Power Decoupling* (HPDEC), à temperatura ambiente, em um espectrômetro Bruker AC300/P. O tempo de aquisição foi de 50 ms, ciclo de

relaxação de 60 s, com uma janela espectral de 323 ppm e tempo total de aquisição de 14 h.

4.10.2 CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO EM GEL (GPC)

A massa molar dos polímeros e sua distribuição foram determinadas por cromatografia de exclusão em gel (GPC), utilizando o equipamento Viscotek GPCmax VE 2001, com detectores Viscotek VE 3580 RI Detector e Viscotek UV Dectector 2500. Os solventes DMF ou THF filtrados foram utilizados como fase eluente e para preparar as amostras a 5,0 mg mL⁻¹. As amostras dos copolímeros em THF foram preparadas ao solubilizar primeiramente em DMF, e o volume completado com o THF, na proporção volumétrica de 0,05_{DMF}:1_{THF}. Após filtração em filtros de PVDF 45 µm (Whatman), 100 µL das soluções foram injetadas no cromatógrafo, com eluição a taxa de 1,0 mL min⁻¹. A curva de calibração foi gerada pelo *software* OMNISEC, a partir dos valores de M_p de padrões de poliestireno (PS, Viscotek), com massas molares compreendidas na faixa de 1.050 a 3.800.000 g mol⁻¹.

4.10.3 ANÁLISES TÉRMICAS

A estabilidade térmica dos polímeros foi avaliada por análise termogravimétrica (TGA) em atmosfera inerte promovida por fluxo de gás argônio a 100 mL min⁻¹, a taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ de 30 a 600°C, utilizando o equipamento TGA/DTA SII EXSTAR 6200.

Os ensaios de DMA foram realizados no equipamento DMTA V da *Rheometric Scientific*®, no modo tração, à frequência de 1 Hz e amplitude de 0,1%. Os ensaios foram iniciados a -100°C e seguiram a uma taxa de aquecimento de 2°C min⁻¹ até 150°C. Nestes ensaios foram utilizados filmes retangulares com dimensões: 20 x 5 x 0,5 mm³, preparados de acordo com o item 4.8.

4.10.4 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS

Aproximadamente 100 a 200 mg dos PMMAs foram colocados em vials de 10 mL. Septos de PTFE com cápsulas de alumínio foram usados para selar os vials. Antes da selagem, os vials foram purgados com argônio. Em seguida, os PMMAs contidos nos vials foram submetidos à temperatura de 150°C durante 30 min. Aproximadamente 100 µL da fase gasosa no interior dos vials foram recolhidos com o auxílio de uma seringa Hamilton de 250 µL e injetado no cromatógrafo a gás CG-MS Agilent Modelo 7890A, equipado com detector de ionização em chama (GC-FID) e com coluna capilar (Jew Sciences DB-624, com comprimento de 60 mm, diâmetro interno de 0,25 mm e espessura de filme 1,40 µm).

A temperatura inicial do forno foi de 40°C por 4 min, em seguida, o forno da coluna foi aquecido a taxa de 5°C min⁻¹ até 150°C, seguido de isoterma por 4 min. Após, o forno foi aquecido a taxa de 10°C min⁻¹ de 150°C até 220°C e mantido isotermicamente por 17 min. As temperaturas do injetor e do detector foram 240°C e 260°C, respectivamente. Utilizou-se *split* de 600:1 para as amostras injetadas. Além disso, gás hélio foi utilizado como eluente na vazão de 1 mL min⁻¹. A temperatura da linha de transferência entre o cromatógrafo e o espectrômetro foi mantida em 280°C, mesma temperatura utilizada na análise no espectrômetro de massas Agilent, modelo 5975C, equipado com detector quadrupólo operando a 150°C e com fonte a 230°C. Os espectros de massas por ionização eletrônica (EI-MS) foram adquiridos a 70 eV na faixa de $m/z = 10 \rightarrow 400$ *uma*. A atribuição dos sinais foi realizada com base no banco de dados NIST11L disponível no *software* do equipamento.

4.10.5 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Análises por difratometria de raios-X de alto ângulo (DRX) dos polímeros na forma de filmes (item 4.8) foram conduzidas em um Difratômetro de Raios-X Shimadzu XRD7000 na varredura (2θ) de 5 a 50°, com voltagem/corrente 40kV/30mA.

4.10.6 SOLUBILIDADE

Testes de solubilidade foram conduzidos a 25°C, adicionando-se 100 µL do solvente a cerca de 10 mg de amostra do polímero. Após a adição, a solução/suspensão foi mantida sob agitação a 25°C por cerca de 4 h. Os solventes utilizados foram: água Milli-Q, metanol, clorofórmio, cloreto de metileno, tetrahidrofurano e N,N-dimetilformamida.

4.10.7 INTUMESCIMENTO EM ÁGUA

Os ensaios de intumescimento foram realizados a 25°C, mantendo-se amostras de aproximadamente 20 mg em 3 mL de água Milli-Q durante 48 h. O grau de intumescimento foi definido como a razão entre a massa do material intumescido e a massa do material seco, ambas medidas em uma balança Perkin Elmer AD-6 Autobalance.

4.10.8 TESTE DE EMULSIFICAÇÃO

Testes de emulsificação foram realizados para os homopolímeros PSMA, PMMA e para o copolímero P(MMA-*b*-SMA) com fração mássica de metacrilato de sacarose igual a 10%. Adicionou-se 2 mL de solução aquosa de azul de metileno ($1,87 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em 2 mL da solução polimérica em clorofórmio ou diclorometano (concentração de 5 mg mL⁻¹) contida em um vial. Em seguida, o vial foi submetido à constante agitação durante 3 min e deixado em repouso.

4.10.9 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Análises por espectrometria sequencial de fluorescência de raios-X (XRF), por comprimento de onda, dos filmes poliméricos foram conduzidas em um espectrômetro Shimadzu XRF-1800 na varredura (2θ) de 10 a 90° e com voltagem/corrente 40kV/95mA.

4.10.10 ESPECTROSCOPIA UV-VIS

Para a análise de espectroscopia UV-vis, os polímeros foram dissolvidos em diclorometano (1×10^{-5} mol L⁻¹) e analisados em um Espectrofotômetro UV-Visível Cary 50 PROBE Varian/Agilent, na faixa de 200 a 800 nm.

4.10.11 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

O espectrômetro FTIR Bomem MB Série B102 foi utilizado para as análises de espectroscopia infravermelho no modo de transmitância dos filmes poliméricos. As análises foram conduzidas nas seguintes condições: intervalo de 400 a 4000 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹ e 16 acumulações por espectro.

4.10.12 ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXO ÂNGULO

Os experimentos de espalhamento de raios-X a baixo ângulo foram realizados na linha SAXS no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). Discos poliméricos de 5 mm de diâmetro e 0,5 mm de espessura, ou soluções poliméricas em DMF na concentração 1% e 10% m/v foram submetidos à radiação de luz síncrotron de comprimento de onda de 0,1488 nm por 30 s.

4.10.13 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA – AFM

Filmes finos suportados sobre lâminas de vidro foram preparados a partir de soluções poliméricas em DMF, CH₂Cl₂ ou em uma mistura de DMF/CH₂Cl₂ (proporções volumétricas $m_{\text{DMF}}/m_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 80/20$) pela técnica *solvent-casting*. As lâminas foram lavadas com detergente e água destilada e, em seguida, sonicadas por 30 min em etanol e em clorofórmio. Os filmes foram preparados sobre estas lâminas em áreas pré-definidas e volumes fixos de soluções 5 mg mL⁻¹, sob fluxo de nitrogênio. A morfologia dos copolímeros na forma de filmes suportados em vidro (7 x 7 mm²) foi investigada por microscopia de força atômica, utilizando-se o equipamento Park NX10 do Laboratório

Nacional de Nanotecnologia (LNNano/MTA) no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). Foram obtidas imagens de topografia e de contraste de fase em experimentos realizados no modo de contato intermitente (*tapping mode*) com pontas de silício *SSS-NCH SuperSharpSilicon* da *Nano World* (frequência de ressonância de 320 kHz, constante de mola de 42 N/m, comprimento do *cantilever* de 125 μm e raio de curvatura da ponta de 10 nm).

4.10.14 *MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO – TEM*

O processo de preparação de amostra para TEM foi realizado de acordo com as seguintes etapas:

- 1- desbaste dos filmes auto-suportados (vide item 4.8): preparação adequada da geometria da amostra;
- 2- ultramicrotomia: obtenção de filmes ultrafinos (cortes) a partir da amostra desbastada;
- 3- coramento químico: para obtenção de contraste entre as fases.

Seções ultrafinas das amostras foram cortadas com faca de diamante sob condições criogênicas (-140°C), utilizando o crioultramicrotomo Leica EM FC6. No crioultramicrotomo, a amostra com uma área de seção transversal menor que 1 mm^2 , foi colocada em suporte que se move em direção a uma navalha fixa. As seções ultrafinas ($\sim 40\text{ nm}$ de espessura) foram coletadas da superfície da navalha de diamante utilizando-se um anel metálico embebido em solução de sacarose saturada e transferidas para uma grade de cobre (300 a 500 mesh). Essa grade foi cuidadosamente invertida sobre a superfície de água deionizada para remoção da sacarose. Após a secagem, os cortes das amostras foram observados no microscópio eletrônico Carl Zeiss Libra 120, operado com voltagem de aceleração de 80 KeV. Em seguida, os cortes analisados no microscópio foram corados com solução aquosa de cloreto de cobalto (2% m/m). Neste caso, foram depositados $5\ \mu\text{L}$ da solução aquosa sobre a superfície da grade de cobre contendo o filme ultrafino. Após 2 minutos, retirou-se o excesso da solução com o auxílio de um papel filtro. Os filmes foram secos em

atmosfera ambiente durante 7 dias e analisados no microscópio eletrônico Carl Zeiss Libra 120, operado com voltagem de aceleração de 80 KeV.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A síntese e caracterização do monômero 1'-*O*-metacrilato de sacarose (SMA) e do agente de transferência ditiobenzoato de 2-cianopropila (CPDB) estão apresentadas no item 8.1 (Anexo A).

5.1 POLIMERIZAÇÃO RAFT

As características de polímeros obtidos por polimerização RAFT (massa molar, polidispersidade e reatividade) dependem da razão molar entre o iniciador, o agente de transferência de cadeia e o monômero, do solvente, do tempo e da temperatura de reação^{74,82,86,142,143}. Com a finalidade de otimizar a síntese dos polímeros, variou-se os seguintes parâmetros reacionais na síntese do macro agente PMMA: razão molar (agente de transferência de cadeia/monômero), solvente, tempo e temperatura. Na síntese do macro agente PSMA variou-se apenas a razão molar do monômero em relação ao agente de transferência de cadeia. O Diagrama I resume os parâmetros de reação avaliados para a polimerização RAFT do MMA e do SMA.

A polimerização RAFT do metacrilato de 2,3-epitiopropila foi estudada por Sordi e colaboradores⁸⁸ em tolueno a 40% (m/v) e com razão molar (iniciador: agente de transferência de cadeia: monômero) de 1:2:300 à 60°C. Neste trabalho foram obtidos polímeros com polidispersidade 1,1, massa molar média numérica de 15.600 g mol⁻¹ e 68% de conversão de reação. Porém, a polimerização RAFT do metacrilato de metila (MMA) utilizando a razão molar (iniciador: agente de transferência de cadeia: monômero) de 1:2:300 ainda não foi relatada na literatura. Dessa forma, a polimerização RAFT do MMA *in bulk*, com razão molar 1:2:300 foi estudada neste trabalho, em diferentes temperaturas (50, 60 e 70°C) e tempos de reação distintos (Diagrama I). Além disso, para entender melhor o comportamento da polimerização RAFT do MMA, utilizando o sistema com razão molar (iniciador: agente de transferência de cadeia: monômero) de 1:2:300, estudou-se a cinética de polimerização RAFT do metacrilato de metila *in bulk* a 70°C (Diagrama I).

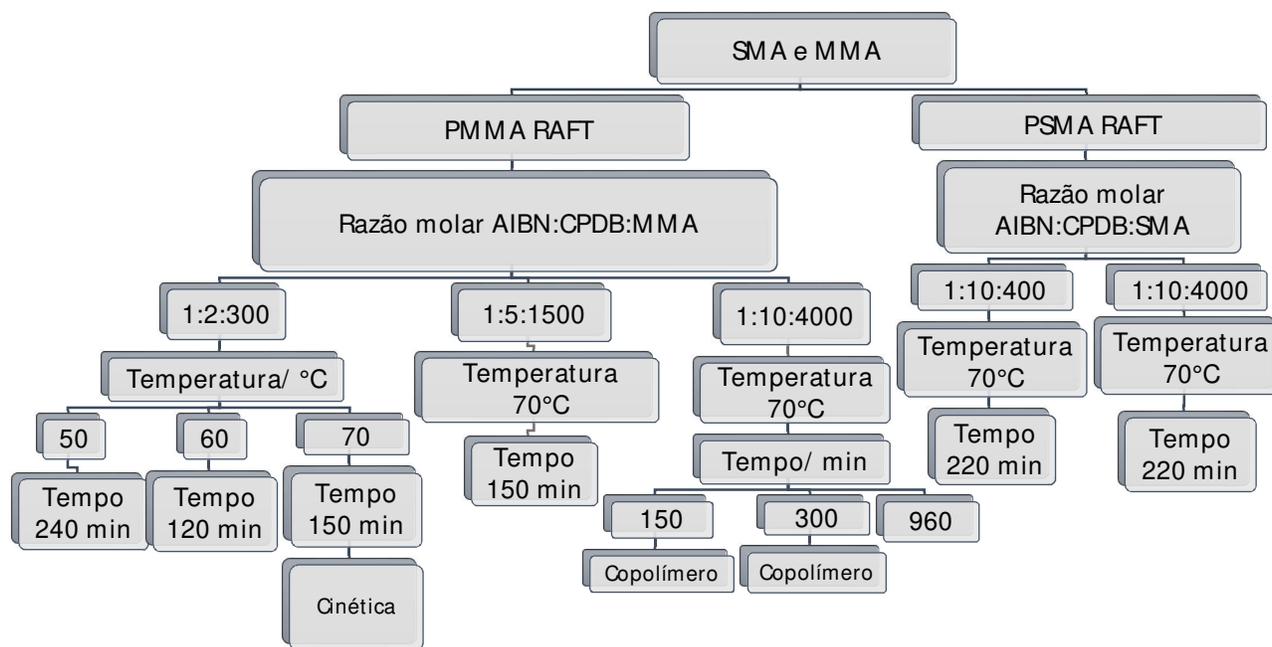


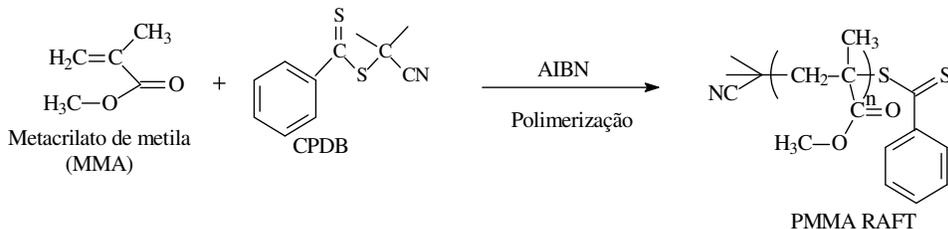
Diagrama I. Condições estudadas para a polimerização e copolimerização RAFT do MMA e do SMA.

A polimerização RAFT do metacrilato de metila em tolueno a 40% e com razões molares (iniciador: agente de transferência de cadeia: monômero) de 1:5:1500 e 1:10:4000 a 70°C já foi relatada na literatura¹³⁰. No entanto, a polimerização *in bulk* do metacrilato de metila nas mesmas condições não foi estudada. Portanto, no presente trabalho foi realizado o estudo da polimerização do MMA *in bulk* à razão molar 1:5:1500, 70°C e tempo reacional de 150 min. Para a razão molar (iniciador: agente de transferência de cadeia: monômero) de 1:10:4000, a reação foi realizada em tempos reacionais distintos (150 min, 300 min e 960 min).

Conforme será apresentado e discutido nos próximos itens, o conjunto de resultados obtidos no estudo da polimerização RAFT do MMA mostrou que maiores razões (agente de transferência de cadeia/ monômero) no meio reacional resultam em polímeros com menor polidispersidade. A temperatura e o solvente pouco influenciam o controle da polimerização RAFT do MMA. Desta forma, na síntese do macro agente PSMA variou-se apenas a razão molar do monômero em relação ao agente de transferência de cadeia e para a síntese dos copolímeros foram estudadas as seguintes variáveis: massa molar do macro agente PMMA e razão molar (macro agente PMMA/monômero metacrilato de sacarose).

5.1.1 SÍNTESE DO MACRO AGENTE PMMA VIA RAFT

O Esquema 9 resume a rota sintética do PMMA via RAFT utilizando o agente de transferência de cadeia CPDB e o iniciador AIBN.



Esquema 9. Polimerização do MMA utilizando o agente de transferência CPDB.

Influência do agente de transferência

Com a finalidade de avaliar a eficiência do agente de transferência CPDB na redução da polidispersidade do poli(metacrilato de metila) foram realizados dois experimentos mantendo-se o tempo, temperatura e concentração de iniciador (AIBN). Em um dos casos não se usou CPDB (polimerização convencional), conforme pode ser verificado na Tabela 3.

Tabela 3. Condições de síntese no estudo da influência do agente de transferência sobre a massa molar e sua distribuição.

Material	Razão molar	Tempo/ min	Meio reacional	T /°C	$M_n^{\text{GPC}} /$ g mol^{-1*}	$M_w /$ g mol^{-1*}	M_w / M_n^*
	AIBN:CPDB:MMA						
PMMA Convencional	2:0:200	90	em tolueno (70% m/v)	70	45.000	128.000	2,9
PMMA CPDB	2:1:200	90	em tolueno (70% m/v)	70	35.000	65.000	1,9

*Dados obtidos por GPC em THF: massa molar média numérica (M_n), massa molar média ponderada (M_w) e polidispersidade (M_w / M_n).

Os cromatogramas GPC para o PMMA obtido via RAFT (PMMA CPDB) e pelo método convencional (PMMA Convencional) são apresentados na Figura 2. As massas molares e a polidispersidade (PDI) também estão sumarizadas na Tabela 3.

De acordo com os resultados de GPC (Tabela 3), o PMMA obtido utilizando-se o agente de transferência CPDB apresenta PDI = 1,9, enquanto a polidispersidade do PMMA obtido por polimerização radicalar convencional é de 2,9. Estes resultados indicam que o agente de transferência CPDB diminui a polidispersidade. Entretanto, a

polidispersidade do PMMA obtido por RAFT nestas condições ainda é elevada, indicando a necessidade de ajustes das condições de síntese.

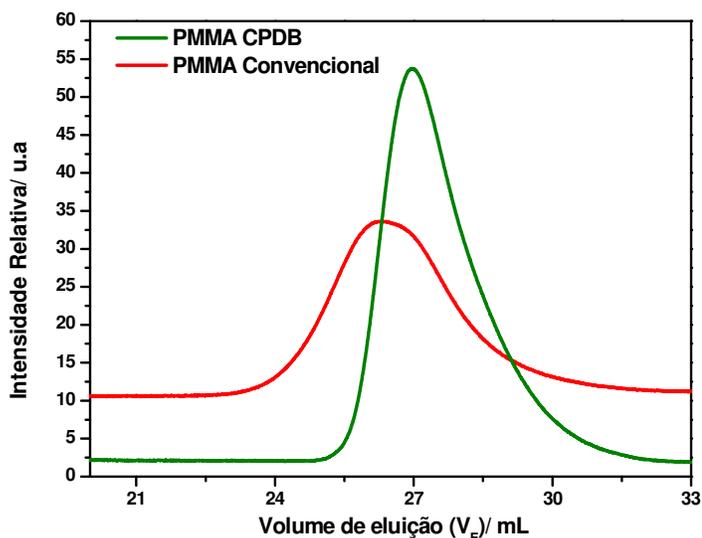


Figura 2. Cromatogramas de GPC em THF para o PMMA obtido via RAFT e por polimerização convencional.

A partir do espectro de RMN ¹H de uma alíquota do meio reacional do macro agente PMMA CPDB (Figura 3) constatou-se que a conversão (X_p) atingiu 90% para a polimerização RAFT. A conversão foi calculada de acordo com a equação: $(X_p) = [H_p / (H_p + H_m)] \times 100$, onde H_p e H_m são as áreas referentes aos sinais em 3,6 ppm (hidrogênios metílicos do PMMA, -OCH₃) e 6,2 ppm (hidrogênios vinílicos do MMA não reagido), respectivamente. A conversão (X_p) também foi calculada utilizando o sinal -OCH₃ do monômero (deslocamento químico em 3,8 ppm), como referência, para garantir a eficácia do resultado.

As massas molares médias numéricas obtidas por RMN ¹H ($M_n^{RMN} = 36.400 \text{ g mol}^{-1}$) e por GPC ($M_n^{RMN} = 35.000 \text{ g mol}^{-1}$) para o PMMA RAFT são próximas. A massa molar média numérica (M_n^{RMN}) foi calculada por meio da seguinte equação: $M_n^{RMN} = (((MMA)/(CTA) \times MM_{MMA}) + MM_{CTA}) \times (X_p)$.

De acordo com a literatura, na polimerização RAFT deve-se minimizar o número de cadeias formadas a partir dos radicais derivados do iniciador. Isto implica em diminuir, a razão molar (iniciador:agente de transferência)¹⁴⁶. As reações de terminação envolvendo macro radicais geram cadeias que não podem ser reativadas e, portanto, param de crescer. Além disso, a taxa de terminação radical-radical é proporcional ao

quadrado da concentração do radical e, quanto maior a quantidade de iniciador, maior será o número de radicais formados na iniciação da polimerização¹⁴⁷.

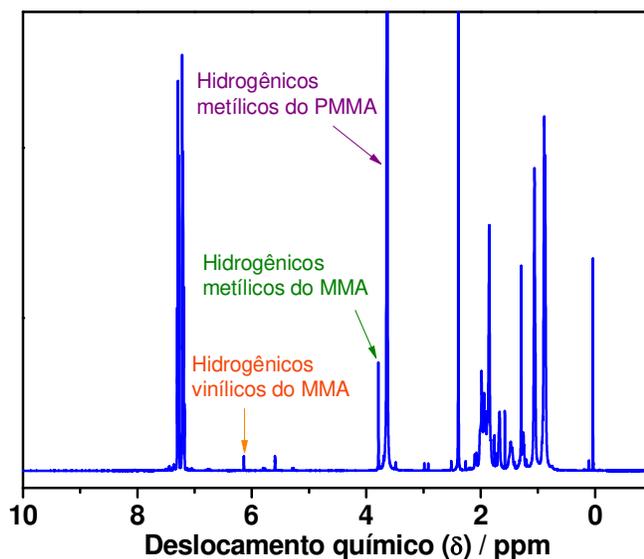


Figura 3. Espectro RMN ¹H da alíquota do meio reacional da polimerização do MMA via RAFT.

Influência da razão molar (iniciador, agente de transferência de cadeia e monômero)

As condições de síntese para o estudo da influência da razão molar entre iniciador, agente de transferência de cadeia e monômero na polimerização RAFT do MMA, assim como algumas características dos polímeros (M_n , $PDI = M_w/M_n$, X_p), são apresentadas na Tabela 4.

De acordo com os resultados de GPC (Tabela 4), a condição de razão molar 1:10:4000 (iniciador: agente de transferência de cadeia:monômero) mostrou ser a mais eficiente para a polimerização controlada do PMMA, pois forneceu PMMA com $PDI = 1,2$ (PMMA CPDB C e D). Porém, o PMMA CPDB C apresentou conversão relativamente baixa, 25%. Desta forma, optou-se por aumentar o tempo de reação que acarretou em um aumento de conversão para 35% (PMMA CPDB D). Entretanto, a reação teve que ser interrompida em 300 min devido à elevada viscosidade do meio. A reação conduzida em solução alcançou conversão de 38% e $PDI = 1,5$ após 960 min (PMMA CPDB E), quando a solução apresentou viscosidade suficientemente elevada para impedir a agitação. Estes resultados mostram que a conversão da polimerização é limitada pela viscosidade do meio e concorda com o relatado na literatura⁷⁴. A

polimerização em solução proporciona um melhor controle difusional da reação, porém aumenta consideravelmente o tempo de reação. Menores razões (agente de transferência de cadeia:monômero) resultaram em maior polidispersidade para reações *in bulk* (PMMA CPDB A e PMMA CPDB B)^{74,148}. Já a diminuição da razão (iniciador:monômero) resulta em uma diminuição do número de cadeias poliméricas e, conseqüentemente, em aumento da massa molar na ausência de outros efeitos. Por outro lado, as espécies dormentes são formadas pela reação entre os radicais e o agente de transferência de cadeia, de forma que, o aumento da concentração de agente de transferência de cadeia aumenta o número de espécies dormentes, o que tem um impacto sobre o controle da massa molar e sua distribuição^{74,148}. Os resultados da Tabela 4 mostram que a diminuição da razão (AIBN:CPDB) leva à diminuição de PDI no caso da polimerização *in bulk* (compare PMMA CPDB A, PMMA CPDB B, PMMA CPDB C, por exemplo).

Tabela 4. Condições de síntese para o estudo da influência da razão molar (iniciador: agente de transferência de cadeia: monômero) sobre a eficiência da polimerização RAFT do metacrilato de metila, polidispersidade, conversão X_p e massa molar.

Material	Razão molar	Tempo/ min	Meio reacional	T / °C	M_n^{GPC} / g mol ⁻¹	M_w/M_n^*	X_p^{RMN} / %	M_n^{RMN} / g mol ⁻¹
	AIBN:CPDB:MMA							
PMMA CPDB A ^{Ref.88}	1:2:300	150	<i>in bulk</i>	70	18.000	1,5	74	11.500
PMMA CPDB B ^{Ref.130}	1:5:1500	150	<i>in bulk</i>	70	10.000	1,4	54	16.500
PMMA CPDB C ^{Ref.130}	1:10:4000	150	<i>in bulk</i>	70	31.000	1,2	25	10.000
PMMA CPDB D	1:10:4000	300	<i>in bulk</i>	70	49.500	1,2	35	14.000
PMMA CPDB E	1:10:4000	960	em tolueno (70% m/v)	70	56.000	1,5	38	15.200

*Dados obtidos por GPC em THF.

Biasutti e colaboradores¹⁴⁹ estudaram o efeito da concentração do agente de transferência CPDB na polimerização RAFT do metacrilato de metila *in bulk* e em suspensão, concluindo que o agente de transferência de cadeia CPDB pode ser considerado a molécula mais importante no processo RAFT, visto que controla a quantidade de espécies dormentes durante a polimerização e, portanto, a cinética de polimerização e as características do polímero^{74,148}.

De acordo com a literatura, a polimerização RAFT do metacrilato de metila a 70°C, em tolueno a 40% (m/v) e nas condições de razões molares 1:5:1500 e 1:10:4000 (iniciador: agente de transferência de cadeia: monômero) resultou em polímeros com PDI 1,0, massa molar média numérica de 24.900 g mol⁻¹ e 25.000 g mol⁻¹, e conversão de 78% e 76% para as condições de razões molares 1:5:1500 e 1:10:4000, respectivamente¹³⁰. No entanto, de acordo com os resultados da Tabela 4, a polimerização *in bulk* do metacrilato de metila empregando as razões molares 1:5:1500 (PMMA CPDB B) e 1:10:4000 (PMMA CPDB C) forneceram polímeros com massa molares iguais a 16.500 e 10.000 g mol⁻¹, respectivamente, e PDI igual a 1,4 e 1,2, respectivamente. Esta diferença pode estar relacionada não somente ao meio de polimerização (*in bulk*), no qual reações de terminação podem ser mais significativas, mas também à pureza do agente de transferência de cadeia CPDB. No Anexo A é apresentado o espectro de massas do CPDB (Figura A.8), no qual é possível observar a presença de sinais característicos dos fragmentos do CPDB, dentre outros. Isto indica que o CPDB sintetizado não se encontra com elevado grau de pureza.

Influência da temperatura

A reação de polimerização do metacrilato de metila é altamente exotérmica ($\Delta H_{\text{Polimerização}} = -17 \text{ Kcal/ mol de monômero}$)^{150,151}, o que acarreta em prejuízos para o controle de massa molar da polimerização viva. Com a finalidade de minimizar estes prejuízos, a polimerização RAFT do metacrilato de metila em solução de tolueno foi estudada em diferentes temperaturas (70°C, 60°C e 50°C) usando uma razão molar (iniciador, agente de transferência de cadeia e monômero de 1:2:300), Tabela 5. Estas temperaturas de polimerização foram escolhidas, uma vez que o AIBN decompõe-se formando radicais livres na faixa de temperatura de 50-70°C⁵.

Para as polimerizações a 60°C e 70°C, a polidispersidade se manteve em 1,3, enquanto que para 50°C a reação não ocorreu no tempo de 240 min. As conversões para a reação a 70°C e 60°C foram 57% e 53%, respectivamente (Tabela 5). A maior temperatura leva a menor viscosidade da solução para a mesma conversão ou grau de polimerização do PMMA e, esta deve ser a causa da massa molar do PMMA obtido a 70°C ser maior (maior conversão).

Segundo Benaglia e colaboradores¹⁴⁵, que estudaram a polimerização RAFT do metacrilato de metila, utilizando ditiobenzoato de 2-ciano-4-metil-2-pentila como agente de transferência de cadeia e AIBN como iniciador, o aumento da temperatura (60°C a 90°C) resulta tanto em aumento da taxa de polimerização, quanto da taxa de transferência de cadeia, resultando em menor polidispersidade a uma dada conversão.

Tabela 5. Condições de síntese para o estudo da influência da temperatura sobre a eficiência da polimerização RAFT do metacrilato de metila, polidispersidade, conversão X_p e massa molar do polímero.

Material	Razão molar	Tempo/ min	Meio reacional	T / °C	M_w/M_n	Xp/ %	$M_n^{RMN} /$ g mol ⁻¹
	AIBN:CPDB:MMA						
PMMA CPDB 60/70 °C	1:2:300	60	em tolueno (70% m/v)	70	1,3	57	9.000
PMMA CPDB 120/60 °C	1:2:300	120	em tolueno (70% m/v)	60	1,3	53	8.000
PMMA CPDB 240/50 °C*	1:2:300	240	em tolueno (70% m/v)	50	-	-	-

*Não polimerizou

Há evidências em polimerizações RAFT empregando ditiobenzoatos que a retardação da polimerização, quando observada, é menor em elevadas temperaturas. Altas temperaturas possibilitam maiores taxas de polimerização, permitindo que uma dada conversão seja alcançada em menores tempos. Existem também alguns dados que mostram que distribuições estreitas de massas molares podem ser alcançadas a elevadas temperaturas⁸⁰. Isto está de acordo com as constantes de fragmentação dos intermediários RAFT (k_{-ad} e k_{β} - vide Esquema 4) e com as constantes de adição dos agentes RAFT (k_{ad} e k_{β} - vide Esquema 4), pois ambas aumentam com a temperatura reacional. No entanto, para a polimerização do MMA com tritiocarbonatos¹⁰¹, como por exemplo, o tritiocarbonato 4-ciano-4-(dodecilsulfaniltiocarbonil)sulfanil de ácido pentanóico, este efeito da temperatura parece não ser significativo para a massa molar ou distribuição de massa molar obtida^{74,80}.

Arita e colaboradores reportaram que a polimerização RAFT de estireno com ditiobenzoato de cumila a cerca de 180°C e alta pressão (1000 bar) apresenta bom controle atribuído à elevada taxa de fragmentação do intermediário RAFT¹⁵². Existem vários estudos referentes à estabilidade térmica de agentes de transferência de cadeia ou de polímeros obtidos via RAFT e a possível influência desta degradação na polimerização. De acordo com estes estudos, ditiobenzoato de cumila aparece

substancialmente menos estável que o ditiobenzoato de benzila ou fenil-etil e degrada rapidamente a temperaturas acima de 100°C^{80,82}. O sucesso da polimerização RAFT realizada por Arita e colaboradores, com o ditiobenzoato de cumila e o monômero estireno à elevada temperatura, foi atribuído ao fato de que o agente foi rapidamente consumido e convertido em um agente polimérico mais estável.

Chong e colaboradores¹⁵³ observaram em experimentos de termogravimetria que o PMMA obtido por polimerização com ditiobenzoato perde massa em aproximadamente 180°C devido à eliminação do grupo presente na ponta de cadeia (ditiobenzoato). No entanto, existem observações de instabilidades de ditiobenzoatos formados em polimerizações de monômeros metacrílicos, ambos em solução e sob condições de polimerização a temperaturas muito menores¹⁴³. Na literatura é reportado que o controle deficitário da polimerização do MMA via RAFT com agentes de transferência de cadeia do tipo ditiobenzoatos à elevada temperatura (120°C) pode ser atribuído à labilidade do grupo final do ditiobenzoato¹⁵⁴.

De acordo com a literatura, pode-se concluir que os estudos referentes ao efeito da temperatura de síntese na polimerização RAFT ainda não são totalmente compreendidos. Sabe-se que a polimerização via RAFT pode ser realizada desde a temperatura ambiente até 140°C. Acima desta temperatura ocorre a degradação da maior parte dos agentes de transferência de cadeia⁷⁴.

No presente trabalho, foi observado que as diferentes temperaturas de polimerização do MMA (60°C e 70°C) proporcionaram a obtenção de resultados semelhantes (M_n^{RMN} e PDI), enquanto que a polimerização a 50°C não ocorre em tempos razoáveis.

Cinética de polimerização RAFT

Segundo Sordi e colaboradores¹³⁰, a polimerização RAFT do metacrilato de 2,3-epitiopropila em tolueno (40% m/v) a 60°C foi estudada para a razão molar entre iniciador (AIBN), agente de transferência (CPDB) e monômero de 1:2:300. Neste trabalho foram obtidos polímeros com polidispersidade 1,1, massa molar média numérica de 15.600 g mol⁻¹ e 68% de conversão de reação. Sabe-se que a polimerização RAFT de monômeros metacrilatos a partir do agente de transferência CPDB ocorre de maneira semelhante em muitos casos⁷⁴. Porém, foi observado

anteriormente que a polimerização RAFT do metacrilato de metila *in bulk* a 70°C, com as mesmas razões molares (1:2:300) resultou em PMMA com polidispersidade 1,5, massa molar média numérica de 18.000 g mol⁻¹ e conversão de 74%. Para entender melhor as causas da elevada polidispersidade, estudou-se a cinética de polimerização RAFT do metacrilato de metila *in bulk*, a 70°C, para a razão molar (1:2:300). Alíquotas do meio reacional foram retiradas a tempos definidos e analisadas por GPC e RMN ¹H.

Idealmente, polimerizações radicalares controladas permitem sintetizar polímeros com grau de polimerização pré-determinado e polidispersidade próxima à unidade. A maneira mais eficaz de avaliar a idealidade de um sistema reacional é pelo estudo da cinética de sua polimerização. Sistemas ideais devem apresentar:

a) Cinética de pseudo-primeira ordem em relação à concentração de monômero^{103,155,156}, cuja lei de velocidade integrada é dada por:

$$\ln(M_t/M_o) = k_{ap}t$$

em que M_t é a concentração de monômero no tempo t , M_o é a concentração de monômero inicial e k_{ap} é a constante aparente de polimerização.

b) Evolução linear da massa molar com a conversão;

c) Polidispersidade inferior a 1,5. O valor limite adotado de PDI se deve ao fato que 1,5 é a menor PDI possível para a polimerização radicalar livre, polimerização em que não há controle de polidispersidade^{103,155,156}.

Os cromatogramas de GPC para os macros agentes PMMA obtidos via RAFT neste estudo estão apresentados na Figura 4. Os dados obtidos por GPC e RMN ¹H estão sumarizados na Tabela 6.

Os dados mostram que o PMMA atinge a massa molar média numérica de 7.000 g mol⁻¹ e PDI = 1,3, já a 20 min de reação (Figura 4 e Tabela 6). Com o aumento do tempo de reação e da conversão da reação, a polidispersidade aumenta, chegando a 1,5.

A conversão determinada por RMN ¹H após 20 minutos de reação atingiu 55% e após 150 minutos de reação atingiu 74% de conversão (Tabela 6). Reações que resultam em polímeros com polidispersidade entre 1,0 e 1,5 são consideradas polimerizações controladas¹⁰³. Deste modo, mesmo que a polidispersidade tenha variado de 1,3 a 1,5, pode-se considerar que o método de polimerização utilizado é controlado. Normalmente, polidispersidades altas estão associadas a elevadas

conversões em polymerizações controladas. Isto acontece porque em altas conversões (próximo de 100%) as reações de acoplamento tornam-se importantes^{74,157}.

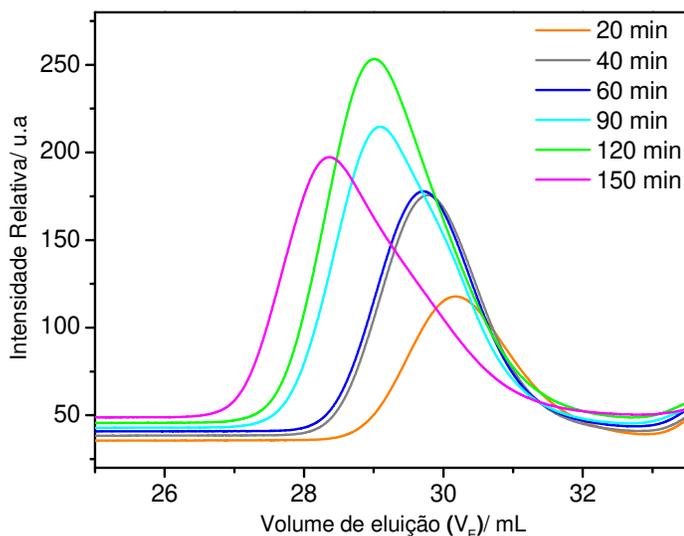


Figura 4. Cromatogramas de GPC em THF para as alíquotas obtidas no estudo da cinética de polymerização RAFT *in bulk* do MMA usando a razão AIBN:CPDB:MMA a 1:2:300 a 70°C.

Dessa forma, pode-se concluir que a polymerização do metacrilato de metila *in bulk* usando a razão molar 1:2:300 (iniciador:agente de transferência:monômero) forneceu no início da polymerização (20 min) uma conversão de reação relativamente alta. Isso comprometeu de certa forma o controle da reação, em comparação com a polymerização do metacrilato de 2,3-epitiopropila em solução¹³⁰. O fato da reação de polymerização do metacrilato de metila ter sido realizada *in bulk* pode ter contribuído para esta elevada conversão, visto que, a velocidade de polymerização é maior *in bulk* do que em solução⁵.

Tabela 6. Conversão de reação e massa molar média numérica obtida por RMN ¹H (M_n^{RMN}); Massa molar média numérica (M_n^{GPC}), massa molar média ponderada (M_w) e polidispersidade (M_w/M_n) obtidos por GPC para o PMMA em função do tempo de polymerização RAFT do MMA *in bulk*, a 70°C e à razão AIBN:CPDB:MMA = 1:2:300.

Material	Tempo de reação/ min	M_n^{GPC} / g mol ⁻¹	M_w / g mol ⁻¹	M_w/M_n	Conversão ^{RMN} / %	M_n^{RMN} / g mol ⁻¹
PMMA CPDB 20	20	7.000	9.000	1,3	55	8.000
PMMA CPDB 40	40	9.000	12.000	1,3	57	9.000
PMMA CPDB 60	60	10.000	13.000	1,3	57	9.000
PMMA CPDB 90	90	13.000	18.000	1,4	62	9.500
PMMA CPDB 120	120	13.500	20.000	1,4	63	10.000
PMMA CPDB 150	150	18.000	28.000	1,5	74	11.500

A Figura 5 (a) mostra a massa molar média numérica (GPC e RMN) e a distribuição das massas molares (GPC) em função da conversão. Enquanto M_n^{RMN} e M_n^{GPC} apresentam uma dependência com a conversão (X_p) que pode ser aproximada à linearidade (Equações da reta: $M_n^{\text{RMN}} = -665 + 165x$ e $M_n^{\text{GPC}} = -21924 + 549x$), M_n^{GPC} varia de forma mais atenuada com a conversão e o coeficiente de correlação R é menor para este caso. Importante destacar que GPC e RMN fornecem informações independentes. Por RMN se quantifica a conversão da reação baseada no consumo do monômero. Por GPC monitora-se o crescimento da cadeia, seja pela simples adição de monômeros ou por recombinação de radicais em uma etapa de terminação. A análise dos resultados da Tabela 6 mostram que para conversão na faixa de 55-57% $M_n^{\text{GPC}} \sim M_n^{\text{RMN}}$. Acima desta conversão, $M_n^{\text{GPC}} > M_n^{\text{RMN}}$ e a diferença se torna cada vez maior com o aumento do tempo de reação. Isto indica que as reações de terminação se tornam cada vez mais importantes com a conversão. Entretanto, a polidispersidade se manteve entre 1,25 e 1,50 e este resultado associado ao aumento linear da massa molar (M_n^{RMN}) com a conversão do monômero indica o controle do processo de polimerização. O gráfico de $\ln[M]_0/[M]_t$ em função do tempo de reação ($M_t =$ concentração de monômero no tempo t ; $M_0 =$ concentração de monômero no tempo 0 – dados de RMN), Figura 5 (b), apresenta um comportamento linear, o que confirma o controle do processo (coeficiente de correlação $R = 0,93$).

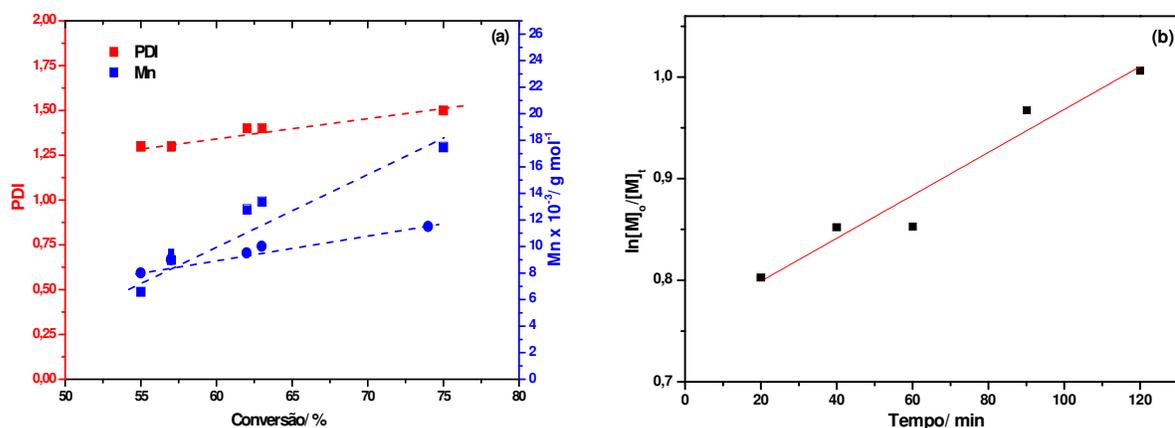
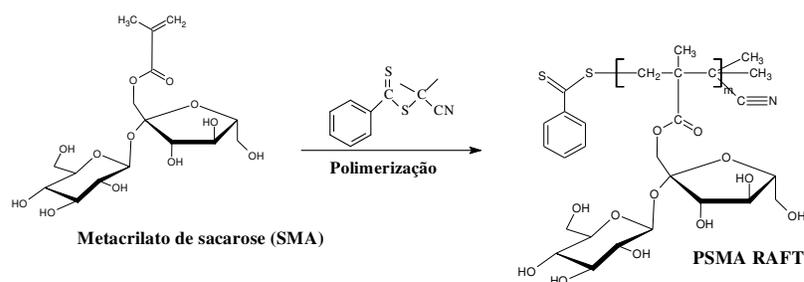


Figura 5. (a) Massa molar média numérica obtida por (●) RMN e (■) GPC e distribuição das massas molares obtidas por GPC em função da conversão; (b) $\ln[M]_0/[M]_t$ em função do tempo para o estudo cinético da polimerização RAFT do MMA – dados de RMN.

5.1.2 SÍNTESE DO MACRO AGENTE PSMA VIA RAFT

De acordo com trabalhos da literatura, vários estudos referentes à polimerização de metacrilatos por polimerização RAFT já foram realizados⁷⁴. Dentre estes, pode-se destacar os seguintes: metacrilato de metila (MMA), metacrilato de benzila (BzMA), metacrilato de 2-etilhexila (EHMA), 3-*O*-metacrilato de 1,2 ou (5,6)-*di-O*-isopropilideno-R-D-glucofuranose (DAGMA), metacrilato de glicidila (GMA), metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA), metacrilato de isobutila (iBMA), dentre outros. No entanto, não existem relatos na literatura sobre a polimerização RAFT do 1'-*O*-metacrilato de sacarose (SMA). Dessa forma, o agente de transferência CPDB também foi utilizado para estudo da polimerização controlada do 1'-*O*-metacrilato de sacarose (Esquema 10).



Esquema 10. Polimerização do SMA utilizando o agente de transferência CPDB.

Foram utilizadas as razões molares entre iniciador (AIBN), agente de transferência de cadeia (CPDB) e monômero (1'-*O*-metacrilato de sacarose) de 1:10:400 (PSMA CPDB A) e 1:10:4000 (PSMA CPDB B) para efeito de comparação, pois, não existem relatos na literatura sobre a polimerização RAFT do 1'-*O*-metacrilato de sacarose. Além disso, a polimerização foi conduzida em solução, DMF (20% m/v). As condições de síntese para a polimerização RAFT do 1'-*O*-metacrilato de sacarose e do metacrilato de metila com os parâmetros de síntese semelhantes são apresentadas na Tabela 7, juntamente com algumas características dos polímeros.

De acordo com os resultados de GPC (Tabela 7), a condição adotada para a síntese do PSMA CPDB A não se mostrou eficiente para o controle da massa molar, pois, a polidispersidade foi de 2,3 (Anexo B: Figura B.1). A conversão da reação foi calculada utilizando o espectro de RMN¹H de uma alíquota do meio reacional (Anexo B: Figura B.2), tendo como referência o sinal em 1,9 ppm (hidrogênios do grupo (-CH₂-) do PSMA) e H_m é o valor da integração do sinal em 5,7 ppm (hidrogênios vinílicos do SMA

não reagido), encontrando-se o valor de 48% (Tabela 7). Já a condição de síntese do PSMA CPDB B resultou em PSMA com M_n^{GPC} de 4.000 g mol^{-1} e polidispersidade 1,1 (Tabela 7). Neste caso, foi obtido conversão de apenas 4% possivelmente devido ao baixo tempo de reação utilizado nesta síntese.

Tabela 7. Condições de síntese para a polimerização RAFT do 1'-O-metacrilato de sacarose, conversão e massa molar.

Material	Razão molar	Tempo/ min	Meio reacional	T / °C	M_n^{GPC} / g mol ⁻¹	M_w/M_n^*	Xp ^{RMN} /%	M_n^{RMN} / g mol ⁻¹
	AIBN:CPDB:Monômero							
PSMA CPDB A	1:10:400	220	em DMF (20% m/v)	70	8.000	2,3	48	8.000
PSMA CPDB B	1:10:4000	220	em DMF (20% m/v)	70	4.000	1,1	4	6.500
PMMA CPDB C	1:10:4000	150	<i>in bulk</i>	70	31.000	1,2	25	10.000

*GPC em THF

Comparando os resultados do PSMA e do PMMA obtidos a partir da mesma razão molar (iniciador:agente de transferência de cadeia:monômero) (PSMA CPDB B e PMMA CPDB C), Tabela 7, a polimerização do SMA aparenta ser mais lenta que a polimerização do MMA, lembrando que a polimerização do MMA ocorreu *in bulk*, enquanto, a polimerização do SMA ocorreu em DMF 20% m/v. A diluição do meio reacional pelo solvente é uma das causas da diminuição da taxa de polimerização.

De acordo com estudos teóricos realizados por Beuermann e colaboradores, a constante de polimerização aparente da polimerização radicalar livre *in bulk* de monômeros metacrilatos de alquila (metacrilato de etila, metacrilato de butila e metacrilato de dodecila) aumenta de acordo com o tamanho do grupo éster¹⁵⁸. Considerando os resultados também apresentados para o metacrilato de metila (MMA), Beuermann e colaboradores¹⁵⁹ observaram que a constante de propagação aumenta por um fator de 1,5 do MMA ao metacrilato de dodecila.

O trabalho de Haddleton e colaboradores¹⁶⁰ investigou o efeito da ramificação entre isômeros de metacrilato de butila sobre a taxa de polimerização utilizando o sistema CuBr/n-But1 [n-But1 = N-(n-butil)-2-piridilmetanoamina, sintetizado pelos autores]/EBiB. Os autores constataram que a reação é tão mais lenta quanto maior for a

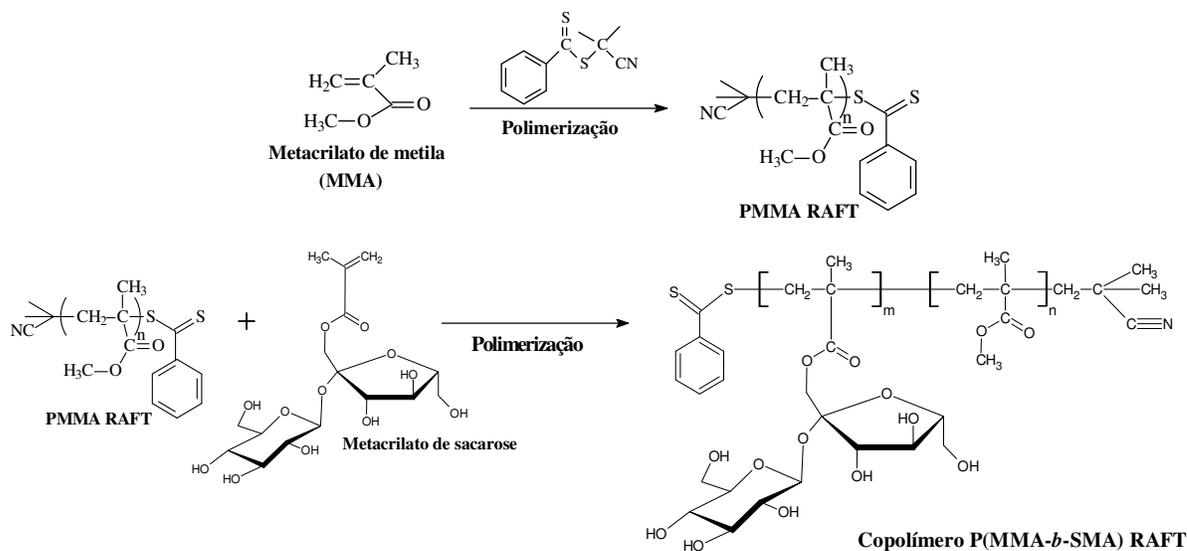
ramificação: n-BMA>iso-BMA>sec-BMA>t-BMA. Atribuíram isto ao impedimento estérico. Dessa forma, pode-se sugerir que a polimerização do SMA em solução é mais lenta que o MMA, atribuído este fato também ao maior impedimento estérico do SMA.

No trabalho de Oliveira³⁸, observou-se em polimerizações radiculares convencionais, que a polimerização do SMA em solução é mais lenta que de outros monômeros, como por exemplo a *N*-isopropilacrilamida, atribuído este fato ao maior impedimento estérico do SMA.

5.1.3 SÍNTESE DOS COPOLÍMEROS P(MMA-*b*-SMA) VIA RAFT

O grupo reativo presente na ponta das cadeias do macro agente PMMA permite sua utilização como precursor de novas polimerizações. Desta forma, a síntese de copolímeros multiblocos com estruturas definidas a partir do macro agente PMMA é possível. Quando comparados com copolímeros aleatórios, copolímeros em bloco são mais eficientes como agentes de compatibilização de outros polímeros, em adesão em substratos metálicos e inorgânicos, etc⁸⁰.

Para a síntese do copolímero em bloco P(MMA-*b*-SMA) via RAFT (Esquema 11), foram usados os macro agentes PMMA CPDB C e PMMA CPDB D (M_n^{RMN} igual a 14.000 g mol⁻¹ e 10.000 g mol⁻¹, respectivamente - Tabela 4), juntamente com o catalisador AIBN e o co-monômero 1'-*O*-metacrilato de sacarose.



Esquema 11. Rota sintética do copolímero P(MMA-*b*-SMA) por RAFT.

Na Tabela 8 é apresentada a razão molar entre o iniciador AIBN, o macro agente PMMA (MCTA) e o monômero 1'-O-metacrilato de sacarose (SMA) utilizada para a síntese dos copolímeros RAFT, assim como as frações mássicas (f) e molares (F) de SMA no meio reacional ($f_{\text{sma reacional}}$ e $F_{\text{sma reacional}}$) e no copolímero ($f_{\text{sma copolímero}}$ e $F_{\text{sma copolímero}}$), e a massa molar média numérica calculada por RMN ^{13}C para os copolímeros. A nomenclatura adotada, por exemplo, copolímero P(MMA₁₄₀-*b*-SMA₄₇) 3:1 RAFT significa que este foi obtido a partir do macro agente PMMA com $M_n^{\text{RMN}} = 14.000 \text{ g mol}^{-1}$ (140 unidades repetitivas de MMA) e que, de acordo com a análise de RMN ^{13}C , a razão molar de MMA:SMA, é de 3:1, ou seja, 140 unidades repetitivas de MMA para 47 de SMA.

A composição dos copolímeros foi determinada por RMN ^{13}C (No Anexo B encontram-se a título de exemplo, os espectros, Figura B.3, com suas respectivas atribuições - Tabela B.1 e Figura B.4), adotando-se como referências os sinais de C2' para SMA em 103 ppm e o C_{MMA} do grupo -O-CH₃ para os segmentos de cadeia oriundos do metacrilato de metila em 52 ppm. Os critérios para a escolha dos sinais foram: deslocamento químico em região distinta de sinais do outro componente e elevada razão sinal/ruído.

Os espectros dos copolímeros em solução de DMF-d₇, Figura 6 (a), apresentam sinais de C2' para SMA em 103 ppm e -O-CH₃ para o MMA em 52 ppm, exceto para o copolímero P(MMA₁₀₀-*b*-SMA₅₀) 2:1 RAFT, para o qual o sinal -O-CH₃ para o MMA em 52 ppm não é observado. Já no espectro deste copolímero no estado sólido, Figura 6 (b), observa-se a presença do sinal em 52 ppm, além dos sinais referentes ao SMA. A supressão do sinal em 52 ppm do MMA no espectro do copolímero P(MMA₁₀₀-*b*-SMA₅₀) 2:1 RAFT em solução (DMF d-7) sugere a formação de agregados micelares, tendo o bloco PMMA como *core* e o bloco PSMA como *shell*. A análise de RMN ^{13}C do copolímero P(SMA₁₄₀-*b*-MMA₇₀) 2:1 RAFT em DMF d-7 também apresentou resultados similares.

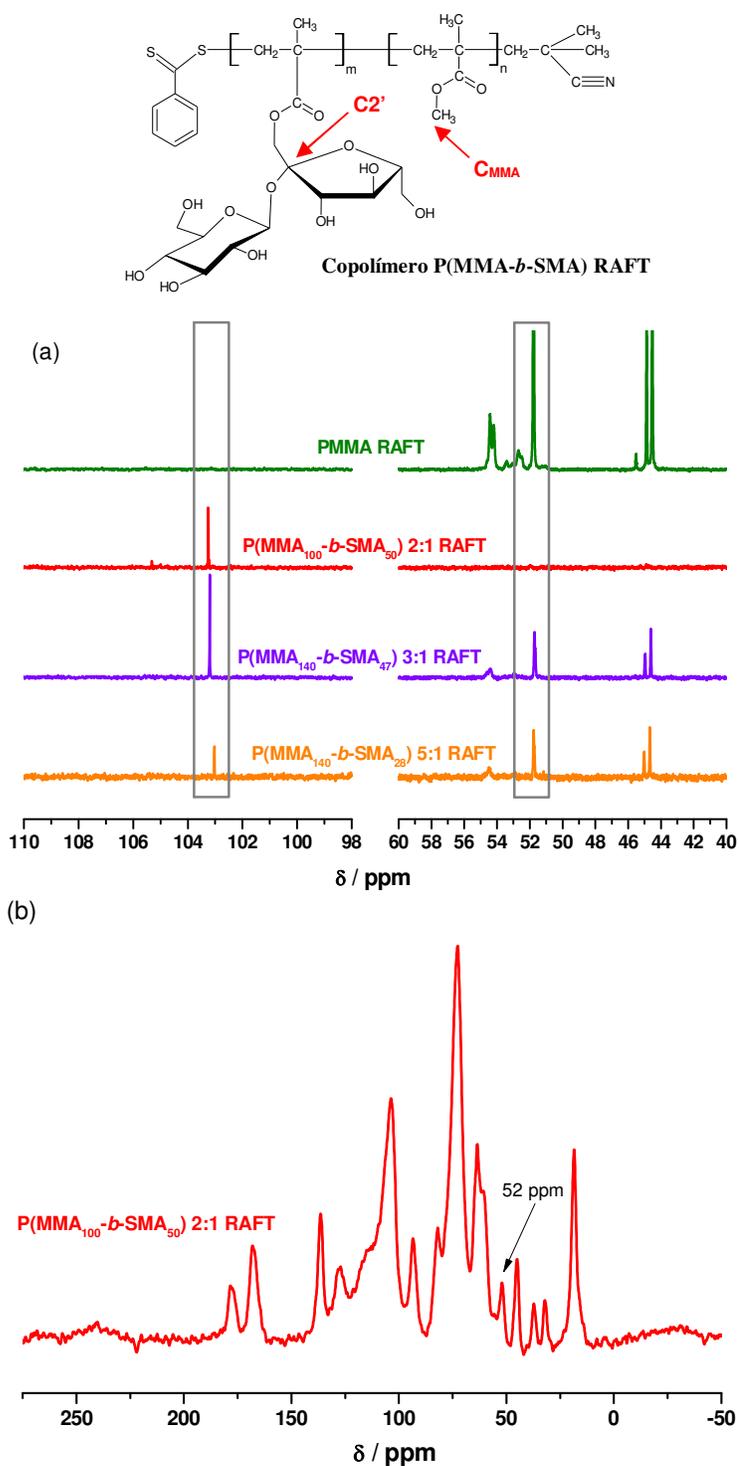


Figura 6. Regiões dos espectros RMN ¹³C características de sinais de meros de MMA e SMA para os copolímeros RAFT: (a) em solução de DMF-d₇ e (b) sólido.

O solvente DMF d-7 utilizado para a análise de RMN ¹³C não é seletivo para nenhum dos blocos do copolímero P(MMA-*b*-SMA), porém, de acordo com a polaridade dos blocos, pode-se considerar que este solvente é mais favorável para o bloco PSMA,

do que para o bloco PMMA em um ambiente que pode ser considerado uma solução ternária de PSMA, PMMA e DMF. PSMA e PMMA são imiscíveis, conforme será discutido no item 5.3.3. A densidade de ligações de hidrogênio/unidade repetitiva no polímero é maior para o par SMA/DMF, daí a hipótese de que o DMF solvata preferencialmente o bloco PSMA. Desta forma, para verificar a possível formação de agregados do copolímero P(MMA₁₀₀-*b*-SMA₅₀) 2:1 RAFT, realizou-se a análise de RMN ¹³C em CDCl₃ (solvente seletivo para o bloco PMMA). Pode-se observar a presença apenas dos sinais referentes ao bloco MMA, confirmando a hipótese de auto-organização do copolímero em solução (Figura 7). A análise de RMN ¹³C do copolímero em D₂O (solvente seletivo para o bloco PSMA) não foi realizada devido à baixa solubilidade do copolímero neste solvente.

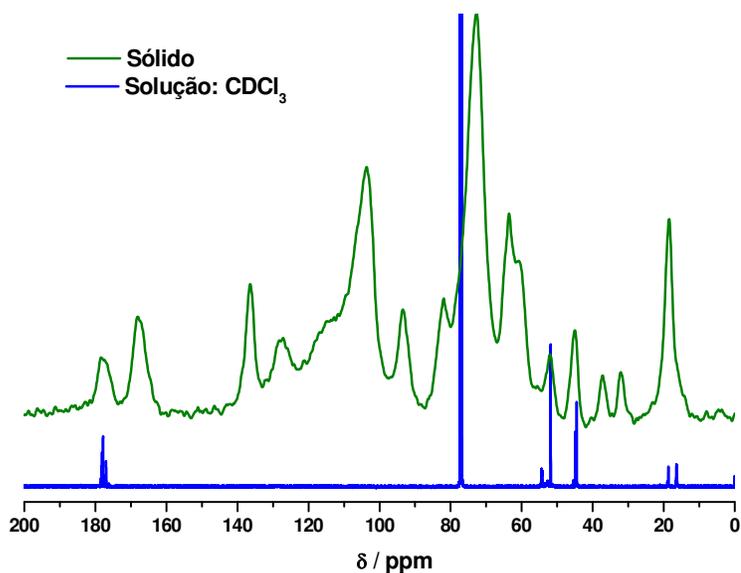


Figura 7. Espectros RMN ¹³C para o copolímero P(MMA₁₀₀-*b*-SMA₅₀) 2:1 RAFT em solução (solvente CDCl₃) e na forma sólida.

De acordo com a literatura, copolímeros anfifílicos geralmente formam agregados nanoestruturados em solução via auto-organização. Análises de RMN em solução ou de sólidos normalmente são utilizadas para interpretar este fenômeno^{161,162,163}. Mishra e colaboradores¹⁶² sintetizaram copolímeros em bloco Policaprolactona₂₁-*b*-poli(N-vinilpirrolidona)₄₆ [(PCL₂₁-*b*-PNVP₄₆)₄] do tipo *four-arm star* pela combinação da polimerização ROP (*Ring Opening Polymerization*) e RAFT. Os copolímeros obtidos foram analisados por RMN ¹H, sendo que nos espectros destes copolímeros em D₂O, observou-se que os sinais referentes ao PCL são suprimidos em comparação com o espectro obtido em CDCl₃. Esta observação indicou a possível formação de agregados

micelares em solução aquosa tendo blocos PCL como *core* e blocos PNVP como *shell*. A formação das micelas esféricas destes copolímeros, em solução aquosa, também foram reveladas por TEM e por estudos de espalhamentos de luz.

Heald e colaboradores¹⁶² sintetizaram copolímeros de poli(ácido láctico)-poli(óxido de etileno) (PLA-PEG) e nos espectros de RMN ¹H do copolímero com razão molar entre os blocos de 10:5, observou-se resolução estrutural completa de todo o copolímero dibloco PLA-PEG em d₆-acetona (um solvente não seletivo para os blocos do polímero PLA-PEG). No entanto, em D₂O, somente o sinal do PEG e um sinal pouco intenso do grupo metila foram observados. Os hidrogênios metínicos e metílicos característicos do PLA não foram observados no espectro. Isto indica que o bloco PLA encontra-se em um ambiente químico diferente daquele em d₆-acetona. Estes resultados sugeriram que os blocos de PLA formam um núcleo hidrofóbico (*core*) para minimizar sua interação com o solvente. Já os blocos PEG, interagem com as moléculas de água, por meio da formação de ligações de hidrogênio que criam uma camada exterior hidrofílica (*shell*). Esta camada exterior se expande em meio aquoso e estabiliza a estrutura formada. A formação dos copolímeros, assim como as suas respectivas estruturas resultantes da organização, também foram estudadas por RMN ¹³C de sólidos, concluindo-se que o aumento do tamanho do bloco PLA no copolímero torna mais rígida a fase hidrofóbica (*core*).

Aubrecht e Grubbs¹⁶¹ estudaram o comportamento de soluções de copolímeros em bloco BuO-(PEO-*stat*-PPO)-*block*-PLA-OH em D₂O [onde PEO-*stat*-PEO é um dos blocos e é um copolímero aleatório (*stat*) de óxido de etileno (PEO) e óxido de propileno (PPO); PLA é o bloco de poli(ácido láctico)] por meio de análises de RMN ¹H em diferentes temperaturas. Nos espectros obtidos a 21°C, somente os picos do bloco (PEO-*stat*-PPO) estão presentes, sugerindo a formação de micelas com grupos de PLA no *core* hidrofóbico. Já no espectro obtido a 60°C, os picos referentes aos sinais do PLA são proeminentes. Neste trabalho, também foi observado por RMN ¹H uma significativa mudança reversível nos tamanhos e formas dos agregados como uma função da temperatura.

Os rendimentos mássicos (R) das reações de copolimerização e as frações mássicas de SMA (f_{sma}) no meio reacional e nos copolímeros estão apresentadas na Tabela 8.

O rendimento mássico [$R = ((\text{massa}_{\text{polímero}})/(\text{massa}_{\text{reagentes}}) \times 100)$] é tanto menor quanto maior a f_{SMA} no meio reacional. Isto pode significar baixa reatividade do SMA e/ou baixa eficiência do processo de precipitação do copolímero.

Na Figura 8 é mostrada a dependência da fração molar de SMA nos copolímeros ($F_{\text{SMA copolímero}}$) com a fração molar de SMA no meio reacional ($F_{\text{SMA reacional}}$) para os copolímeros oriundos dos $\text{PMMA-M}_n^{\text{RMN}} = 10.000 \text{ g mol}^{-1}$ e $\text{PMMA-M}_n^{\text{RMN}} = 14.000 \text{ g mol}^{-1}$. Os copolímeros apresentam F_{SMA} próxima do valor esperado, para 100% de conversão. Estes resultados associados com a baixa polidispersidade (que será apresentada posteriormente) dos copolímeros mostram que a copolimerização ocorreu de forma controlada (Tabela 9).

Além disso, pode-se observar para os meios reacionais mais ricos em SMA ($F_{\text{SMA reacional}} = 0,33$) que a conversão ficou igual à esperada para 100% de conversão. A possível elevada conversão desses copolímeros, em relação às outras composições, está relacionada com o fato da reação ter ocorrido durante um maior período. Para as composições ricas em SMA, adotou-se 3 dias como tempo reacional, enquanto para as outras composições foi adotado 5 h e 30 min. O maior tempo de síntese foi utilizado nas reações com composições ricas em SMA, devido ao fato do meio reacional não ter ficado viscoso com o decorrer do tempo, como observado com as demais composições.

Deve-se considerar que a composição dos copolímeros ricos em SMA foi determinada pela análise de espectros de RMN ^{13}C de sólidos, nos quais os sinais são largos, e em alguns casos, parcialmente sobrepostos, dificultando a integração dos mesmos e, conseqüentemente, gerando maiores erros nas análises quantitativas.

Os cromatogramas de GPC em THF para os copolímeros oriundos do macro agente PMMA_{140} ($M_n^{\text{RMN}} = 14.000 \text{ g mol}^{-1}$) e em DMF para os copolímeros oriundos do macro agente PMMA_{100} ($M_n^{\text{RMN}} = 10.000 \text{ g mol}^{-1}$), Figura 9, apresentam um único pico, tanto em THF como em DMF, indicando distribuição monomodal de massas molares.

A massa molar média numérica (M_n), massa molar média ponderada (M_w) e a polidispersidade (M_w/M_n) para os copolímeros encontram-se listadas na Tabela 9.

Tabela 8. Razão molar (AIBN: macro agente PMMA (MCTA): SMA); fração molar (F_{SMA}) e fração mássica (f_{SMA}) de SMA no meio reacional e no copolímero; massa molar média numérica (M_n^{RMN} ^{13}C); rendimentos mássicos (R) e polidispersidade (M_w/M_n) para os copolímeros RAFT.

Macro agente RAFT	Razão molar AIBN:MCTA:SMA no meio reacional*	Fração molar de SMA F_{SMA}^{**}		Fração mássica de SMA f_{SMA}^{**}		M_n^{RMN} / g mol $^{-1}$	R/ %	Nomenclatura
		meio reacional	copolímero	meio reacional	copolímero			
PMMA $_{140}$ RAFT $M_n^{\text{RMN}} = 14.000$	1:10:700	0,33	0,33	0,67	0,67	42.700	***	P(MMA $_{140}$ -b-SMA $_{70}$) 2:1 RAFT
	1:10:560	0,29	0,25	0,62	0,58	33.000	31	P(MMA $_{140}$ -b-SMA $_{47}$) 3:1 RAFT
	1:10:310	0,18	0,17	0,47	0,45	26.000	60	P(MMA $_{140}$ -b-SMA $_{28}$) 5:1 RAFT
PMMA $_{100}$ RAFT $M_n^{\text{RMN}} = 10.000$	1:10:500	0,33	0,33	0,67	0,67	30.500	***	P(MMA $_{100}$ -b-SMA $_{50}$) 2:1 RAFT
	1:10:400	0,29	0,20	0,62	0,51	20.500	34	P(MMA $_{100}$ -b-SMA $_{25}$) 4:1 RAFT
	1:10:220	0,18	0,10	0,47	0,31	14.500	67	P(MMA $_{100}$ -b-SMA $_{11}$) 9:1 RAFT

* razão molar entre o AIBN, o macro agente MCTA e o monômero 1'-O-metacrilato de sacarose.

**fração molar e/ou fração mássica entre as unidades repetitivas do bloco PSMA e do PMMA.

*** Não foi possível obter o rendimento reacional dos copolímeros ricos em SMA devido à característica gelatinosa do material.

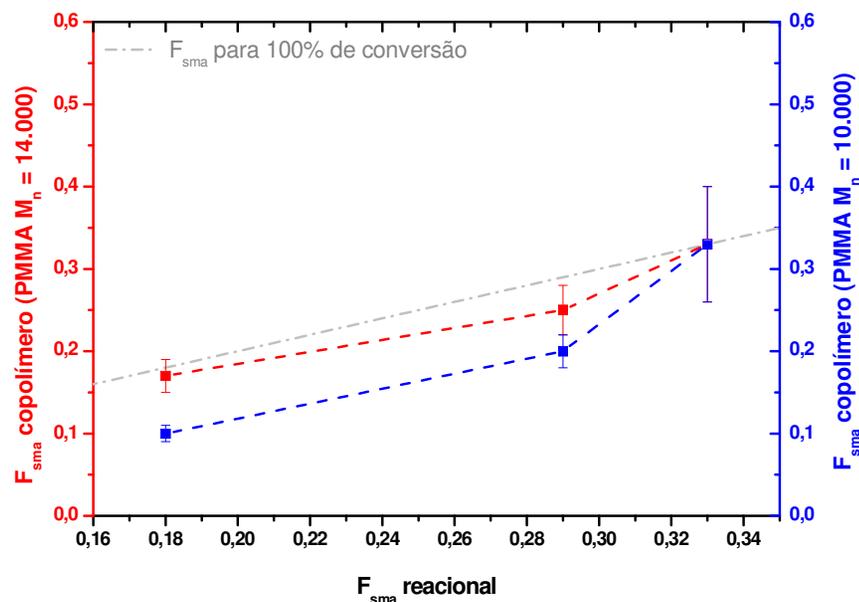


Figura 8. Fração molar de SMA no meio reacional (F_{SMA} reacional) versus fração molar de SMA no copolímero (F_{SMA} copolímero).

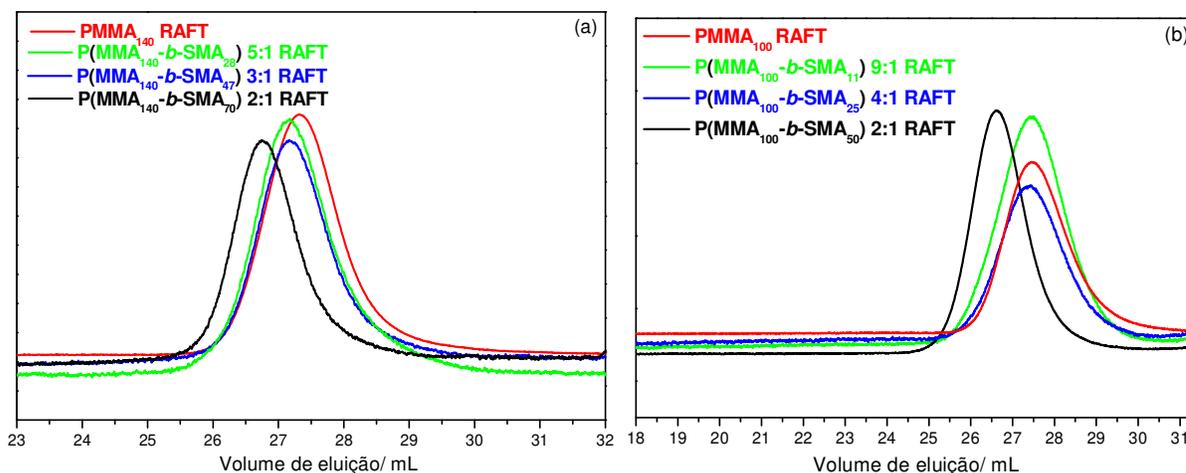


Figura 9. Cromatogramas de GPC para os copolímeros obtidos via polimerização RAFT a partir dos macro agentes: (a) $PMMA_{140}$ em THF e (b) $PMMA_{100}$ em DMF.

Para alguns copolímeros sintetizados a partir do macro agente $PMMA_{140}$ as análises de GPC também foram conduzidas em DMF. Comparando as massas molares determinadas por GPC em THF ou DMF para um mesmo copolímero, verifica-se uma diferença significativa de massa molar (Tabela 9 e Figura 10). Este comportamento é esperado, pois os blocos dos copolímeros interagem diferentemente com os solventes THF e DMF, tendo consequências sobre o raio hidrodinâmico.

Tabela 9. Resultados de GPC em THF e DMF para os copolímeros $P(MMA-b-SMA)$ sintetizados por RAFT: massa molar média numérica (M_n), massa molar média ponderada (M_w) e polidispersidade (M_w/M_n).

Material	THF			DMF		
	$M_n/ g mol^{-1}$	$M_w/ g mol^{-1}$	M_w/ M_n	$M_n/ g mol^{-1}$	$M_w/ g mol^{-1}$	M_w/ M_n
$PMMA_{140}$ RAFT	49.500	62.000	1,2	78.000	85.000	1,1
$P(MMA_{140}-b-SMA_{70})$ 2:1 RAFT	59.000	67.000	1,2	-	-	-
$P(MMA_{140}-b-SMA_{47})$ 3:1 RAFT	57.000	68.000	1,2	103.000	116.000	1,1
$P(MMA_{140}-b-SMA_{28})$ 5:1 RAFT	56.000	68.000	1,2	95.000	109.000	1,1
$PMMA_{100}$ RAFT	31.000	38.000	1,2	61.000	73.000	1,1
$P(MMA_{100}-b-SMA_{50})$ 2:1 RAFT	-	-	-	69.000	81.500	1,1
$P(MMA_{100}-b-SMA_{25})$ 4:1 RAFT	-	-	-	69.000	81.000	1,1
$P(MMA_{100}-b-SMA_{11})$ 9:1 RAFT	-	-	-	69.000	80.500	1,1

Analisando os dados da Figura 10 (a), constata-se que M_n^{RMN} aumenta linearmente com F_{SMA} , enquanto que M_n^{GPC} em THF praticamente independe de F_{SMA} . Tal comportamento reflete a natureza anfífila dos copolímeros $P(MMA-b-SMA)$, cujos blocos interagem de forma diferenciada com o solvente. Estes resultados também sugerem uma possível auto-organização com a formação de estruturas, em que o bloco

PSMA (cuja massa molar varia) pouco interage com o solvente, assumindo a conformação de um novelo denso.

Já a Figura 10 (b) mostra que os copolímeros oriundos do PMMA₁₀₀ apresentam o mesmo comportamento, porém em DMF, e, é justamente para o copolímero P(MMA₁₀₀-*b*-SMA₅₀) 2:1 RAFT ($F_{SMA} = 0,33$), em solução em DMF, que se observa a supressão de sinais referentes ao bloco PMMA, indicando auto-organização, tal como já discutido.

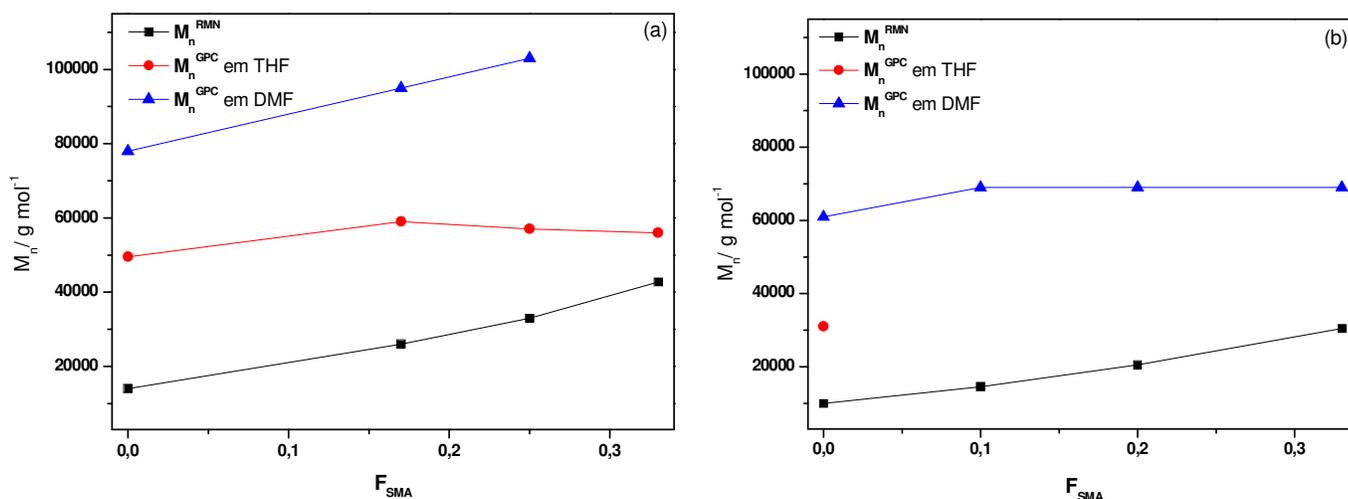


Figura 10. Massa molar média numérica (M_n) obtida GPC, em THF e DMF, e por RMN para os copolímeros obtidos via polimerização RAFT a partir do macro agente PMMA₁₄₀ (a) e do macro agente PMMA₁₀₀ (b).

A polidispersidade (M_w/M_n) para os copolímeros, Tabela 9, se manteve igual à polidispersidade do macro agente de partida, indicando que a rota utilizada para a síntese controlada dos copolímeros foi bem sucedida e que todas as pontas das cadeias dos macros agentes PMMA continham o grupo reativo da polimerização.

Este fato não tem sido relatado com muita frequência na literatura. Por exemplo, Li e colaboradores sintetizaram copolímeros em bloco de dois metacrilatos: metacrilato de metila (MMA) e metacrilato de trifluoroetila (TFEMA), via polimerização RAFT na presença do agente de transferência de cadeia ditiobenzoato de cumila (CDB)¹²⁶. CDB foi selecionado como agente RAFT, pois da mesma forma que o agente CPDB, na literatura é demonstrado que estes agentes RAFT são eficientes na polimerização via RAFT de metacrilatos^{74,80,82}. Dessa forma, o macro agente baseado em metacrilato de

metila ($M_w/M_n = 1,09$) foi empregado na polimerização do TFEMA, resultando em copolímero dibloco P(MMA-*b*-TFEMA) com maior polidispersidade ($M_w/M_n = 1,27$)¹²⁶.

Segundo Sordi e colaboradores¹³⁰, copolímeros em bloco de metacrilato de 2,3-epitiopropila e metacrilato de *n*-butila, P(ETMA)-*b*-P(*n*BMA) obtidos via RAFT e utilizando o agente de transferência de cadeia CPDB, apresentaram massa molar e estrutura controlada para reações de copolimerização com conversão de até 50% ($M_w/M_n \sim 1,1$). No entanto, para altas conversões, reações de terminação por acoplamento levaram ao aumento da polidispersidade ($M_w/M_n \sim 1,3$ ou 1,4). Para os copolímeros em bloco de metacrilato de metila (MMA) e metacrilato de 2,3-epitiopropila, P(MMA)-*b*-P(ETMA), observou-se comportamento semelhante, ou seja, reações de acoplamentos em conversões maiores que 23% proporcionaram a obtenção de copolímeros com distribuição de massa bimodal e, conseqüentemente, alargamento da distribuição de massa molar. Para contornar este problema, os autores optaram por diminuir a temperatura de síntese (de 60°C para 45°C) e a concentração das espécies radicalares. Com isso, a ocorrência de reações de acoplamentos diminuiu quando comparada com as reações à 60°C.

Desta forma, diante dos relatos da literatura, fica bem mais evidente a eficiência da rota utilizada neste trabalho para a síntese dos copolímeros P(MMA-*b*-SMA), visto que, a polidispersidade dos copolímeros se manteve inalterada com relação ao macro agente.

Na Figura 11 são apresentadas algumas imagens dos filmes poliméricos obtidos via RAFT a partir dos macros agentes PMMA com distintas massas molares, $M_n^{RMN} = 14.000 \text{ g mol}^{-1}$ e $M_n^{RMN} = 10.000 \text{ g mol}^{-1}$.



Figura 11. Filmes poliméricos de copolímeros constituídos de MMA e SMA obtidos via RAFT.

Algumas das reações citadas anteriormente, como por exemplo, para a síntese do copolímero P(MMA₁₄₀-*b*-SMA₇₀) 2:1 RAFT foram repetidas, e de acordo com os

resultados de GPC e RMN ^{13}C (solução), a metodologia adotada é reprodutível (Anexo B: Figura B.5).

5.2 POLIMERIZAÇÃO ATRP

5.2.1 *SÍNTESE DO MACRO INICIADOR PMMA VIA ATRP*

O sucesso da polimerização ATRP depende da combinação de todos os componentes (monômero, catalisador, ligante e iniciador) e das condições experimentais empregadas (solvente, temperatura e tempo)¹⁰³. Tendo isso em vista foram empregados no estudo da polimerização ATRP do metacrilato de metila as componentes listadas na Tabela 2.

Segundo Matyjaszewski e colaboradores, a polimerização do metacrilato de metila via ATRP é eficiente e já bem estabelecida na literatura¹⁵⁵. Em 1996, os trabalhos preliminares de Granel¹⁶⁴, Matsuyama¹⁶⁵ e colaboradores demonstraram a obtenção de PMMA via ATRP com polidispersidade menor que 1,3.

A polimerização ATRP convencional normalmente utiliza sistemas reacionais contendo iniciador/ligante/catalisador, como exemplo, os sistemas EBB/DMDIPY/CuBr e EBiB/PMDETA/CuBr (Tabela 2). Em alguns casos, adiciona-se desativantes ao meio reacional para diminuir a taxa de propagação da polimerização ATRP. Para meios reacionais contendo iniciador/ligante/catalisador/redutor, tem-se a polimerização ATRP-ARGET que é uma modalidade de polimerização ATRP. O sistema TriBrEt/HMTETA/CuBr/CuBr₂ é um exemplo em que catalisador (CuBr) é usado em concentração superior em relação ao desativante (CuBr₂). Já o sistema EBiB/Me₆TREN/CuBr/Sn(EH)₂ é um exemplo de polimerização ATRP-ARGET (Tabela 2).

Os sistemas estudados EBB/DMDIPY/CuBr e TriBrEt/HMTETA/CuBr/CuBr₂ ainda não foram relatados na literatura para a polimerização do metacrilato de metila, apenas para o estireno^{138,139}. Porém, sistemas similares aos estudados neste trabalho como EBiB/PMDETA/CuBr e EBiB/Me₆TREN/CuBr/Sn(EH)₂ já foram estudados para a polimerização do metacrilato de metila^{78,140,141}. A metodologia utilizada para a polimerização do metacrilato de metila via ATRP pelos sistemas EBiB/PMDETA/CuBr e

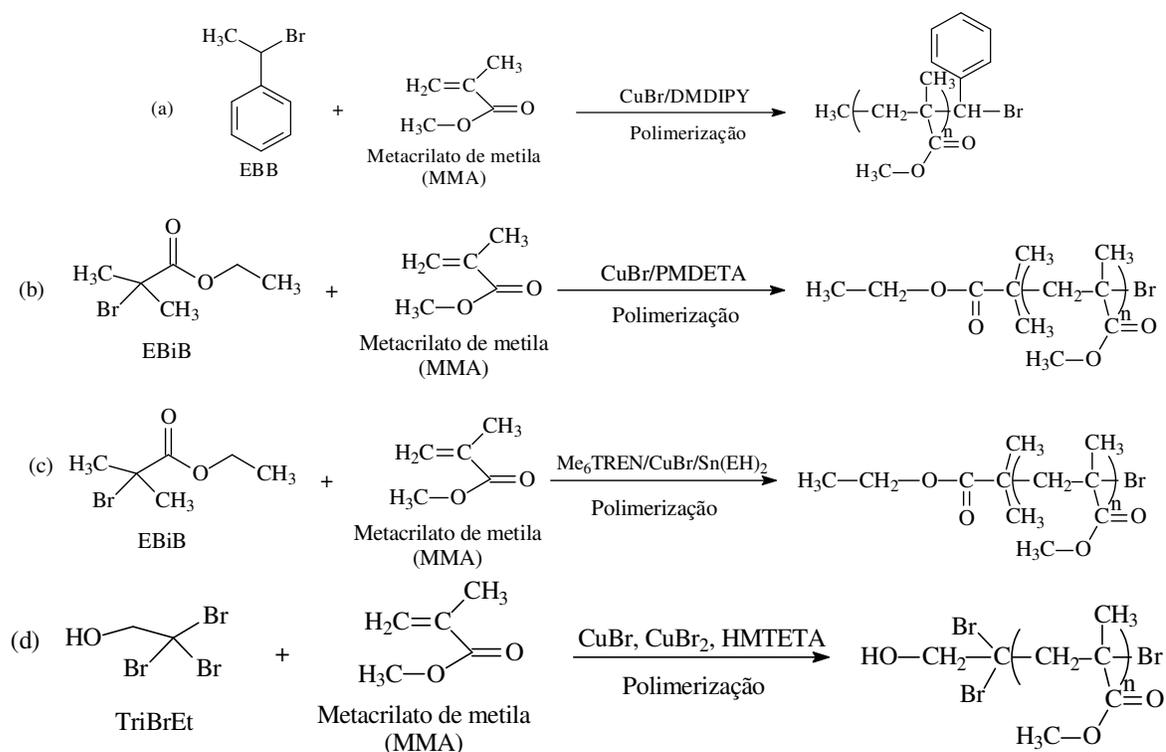
EBB/DMDIPY/CuBr foram baseadas nos trabalhos de Silva⁷⁸ e Farias¹³⁸, respectivamente.

Como demonstrado por Dirany e colaboradores¹³⁹, o tribromoetanol (TriBrEt) pode ser empregado como iniciador, juntamente com o ligante HMTETA, o catalisador CuBr e o desativante CuBr₂, para a polimerização ATRP do estireno. De acordo com a literatura, tribromoetanol (TriBrEt) assim como outros iniciadores poli(halogenados), comportam-se como iniciador monofuncional em relação a ativação (saída do bromo)^{166,167,168,169}. Uma das principais vantagens da utilização do iniciador tribromoetanol (TriBrEt) em relação a outros iniciadores, é a presença da hidroxila e do bromo em sua estrutura. Dessa forma, é possível a polimerização de monômeros como ϵ -caprolactona¹⁶⁶ ou L-lactídeo¹³⁹, a partir da hidroxila, e uma variedade de monômeros vinílicos por meio do átomo de bromo.

A polimerização ATRP-ARGET é uma modalidade de polimerização ATRP na qual se utiliza agentes redutores, como o ácido ascórbico ou o 2-etilexanoato de estanho (II), permitindo a diminuição da quantidade de sal catalisador utilizado (exemplo, CuBr). Considerando-se as vantagens da técnica ATRP-ARGET (baixa concentração de cobre – Cu (I), polidispersidade mais estreita e baixa concentração de espécie ativa) frente à ATRP^{75,110}, decidiu-se sintetizar o macro iniciador PMMA também desta maneira. A metodologia utilizada para a polimerização do metacrilato de metila via polimerização ATRP-ARGET foi baseada nos trabalhos de Choochottiros e colaboradores¹⁴⁰ e Silva⁷⁸.

As reações de polimerização ATRP para o metacrilato de metila, envolvendo os sistemas estudados, são apresentadas no Esquema 12.

Os cromatogramas de GPC para os macro iniciadores PMMA sintetizados via ATRP, *in bulk*, são apresentados na Figura 12. Com exceção do PMMA TriBrEt/HMTETA/CuBr/CuBr₂, os demais apresentaram distribuição monomodal de massas molares.



Esquema 12. Polimerização ATRP do PMMA para os sistemas (a) EBB/DMDIPY/CuBr; (b) EBiB/PMDETA/CuBr; (c) EBiB/Me₆TREN/CuBr/Sn(EH)₂; (d) TriBrEt/HMTETA/CuBr/CuBr₂.

Dentre os resultados obtidos pelos cromatogramas (Tabela 10), pode-se observar que o sistema TriBrEt/HMTETA/CuBr/CuBr₂ demonstrou ser o mais eficiente para a síntese controlada do macro iniciador PMMA, pois, este apresentou $M_w/M_n = 1,2$.

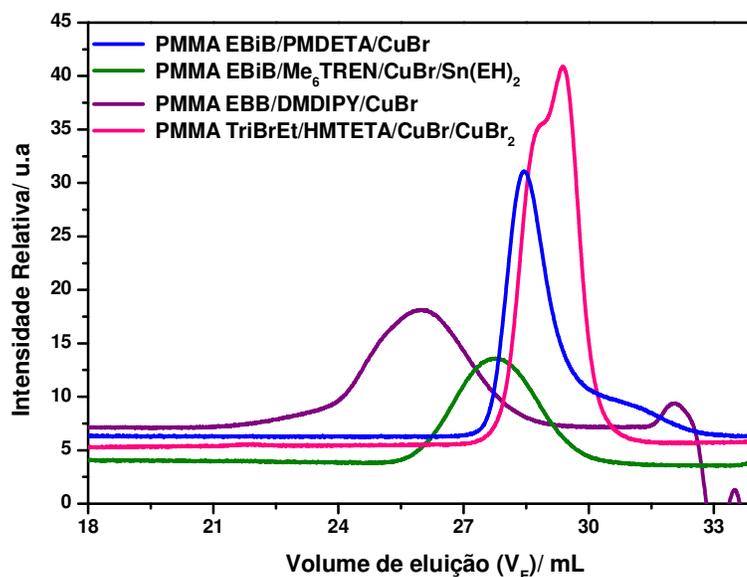


Figura 12. Cromatogramas de GPC para os macro iniciadores PMMA obtidos via ATRP.

A partir dos espectros de RMN ^1H de uma alíquota do meio reacional dos macro iniciadores PMMA foi possível obter a conversão da polimerização X_p (Tabela 10). Em polimerizações ATRP, o controle da massa molar depende da conversão de polimerização. Apesar de os sistemas estudados apresentarem conversões elevadas e próximas a 70%, o controle da polimerização foi mantido, exceto para o sistema EBiB/PMDETA/CuBr.

Tabela 10. Polidispersidade (M_w/M_n) determinada por GPC em THF; Conversão de reação e massa molar média numérica obtida por RMN ^1H (M_n^{RMN}) para os macro iniciadores PMMA.

Material	M_w/M_n	$X_p^{\text{RMN}}/\%$	$M_n^{\text{RMN}}/\text{g mol}^{-1}$
PMMA EBB/DMDIPY/CuBr	1,5	-	-
PMMA EBiB/PMDETA/CuBr	1,8	69	13.800
PMMA TriBrEt/HMTETA/CuBr/CuBr ₂	1,2	73	14.600
PMMA EBiB/Me ₆ TREN/CuBr/Sn(EH) ₂	1,4	69	13.800

Cinética de polimerização do macro iniciador PMMA

O estudo da cinética da polimerização via ATRP do metacrilato de metila para o sistema TriBrEt/HMTETA/CuBr/CuBr₂ foi realizado para avaliar o comportamento da polimerização de acordo com o tempo de reação. Não foram encontrados relatos na literatura para a polimerização do metacrilato de metila utilizando este sistema.

Os cromatogramas de GPC para os macro iniciadores PMMA sintetizados via ATRP em função do tempo de reação são apresentados na Figura 13. No início da reação, os cromatogramas das alíquotas apresentam um pico, caracterizando uma distribuição monomodal de massa molares, que evolui para um pico e um ombro, este último detectável em torno de 45 min de reação, caracterizando uma distribuição bimodal de massas molares. No entanto, mesmo com o surgimento desse ombro, a polidispersidade dos polímeros se manteve baixa ($\text{PDI} = 1,2$), indicando a alta eficiência do controle de polimerização para este sistema.

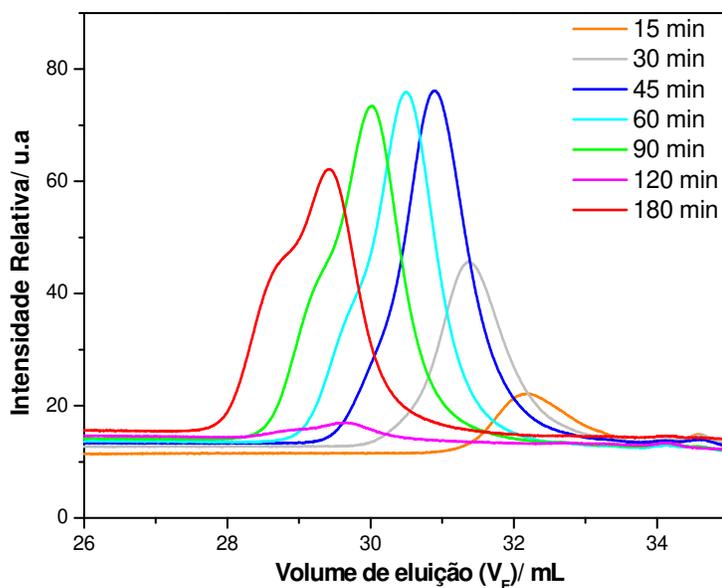


Figura 13. Cromatogramas de GPC em THF para as alíquotas obtidas no estudo da cinética de polimerização ATRP do MMA, utilizando o sistema TriBrEt/HMTETA/CuBr/CuBr₂.

A distribuição bimodal pode ser consequência da multifuncionalidade do iniciador 2,2,2-tribromoetanol (TriBrEt) como relatado para iniciadores policloroalcanos: um segundo átomo de bromo pode participar da polimerização, criando um novo ponto de crescimento da cadeia⁸³. No entanto, trabalhos da literatura relatam polímeros com distribuição monomodal e estreita distribuição de massa molar obtidos utilizando o iniciador 2,2,2-tribromoetanol (TriBrEt). Como exemplo, pode-se citar o trabalho de Hawker e colaboradores¹⁶⁶ para a polimerização de metacrilato de metila com TriBrEt e dibromobis(trifenilfosfina)níquel (II) como catalisador, e o trabalho de Dirany e colaboradores para a polimerização *in bulk* de estireno com TriBrEt¹³⁹. Neste caso, pode-se sugerir que a bifuncionalidade do iniciador é ativada de acordo com o meio reacional em que se encontra, porém, não existem relatos mais aprofundados sobre isto.

A iniciação lenta também poderia ser responsável pela distribuição de massa molar bimodal do PMMA. Na iniciação lenta, a taxa de formação de radicais pelo iniciador de polimerização é inferior à taxa de propagação da polimerização¹⁰³. Entretanto, Dirany e colaboradores observaram este efeito para a polimerização de estireno via ATRP usando o tribromoetanol e o poliestireno obtido apresentou distribuição de massa monomodal¹³⁹.

A conversão da reação, calculada a partir dos espectros de RMN ^1H de alíquotas do meio reacional, alcançou 13% após 45 min, enquanto que para 180 min de reação alcançou 37%. Após 180 min de reação não foi possível retirar alíquotas do meio reacional, devido à elevada viscosidade.

A Figura 14 (a) mostra a dependência linear da massa molar com a conversão da reação e a não alteração da polidispersidade ($\text{PDI} = 1,2$). Segundo a literatura, polímeros obtidos por polimerização radicalar controlada apresentam dependência linear de $\ln[M]_o/[M]_t$ vs t , caracterizando a cinética de ATRP como sendo de pseudo-primeira ordem ($M_t =$ concentração de monômero no tempo t ; $M_o =$ concentração de monômero no tempo o)^{103,155,156}. Para a polimerização do MMA, o gráfico de $\ln[M]_o/[M]_t$ vs t , Figura 14 (b), é uma reta (coeficiente de correlação = 0,99), indicando cinética de pseudo-primeira ordem e o controle da polimerização. Estes resultados indicam que nas condições estudadas, a polimerização controlada do MMA é eficiente quando se utiliza o método ATRP com o sistema TriBrEt/HMTETA/CuBr/CuBr₂.

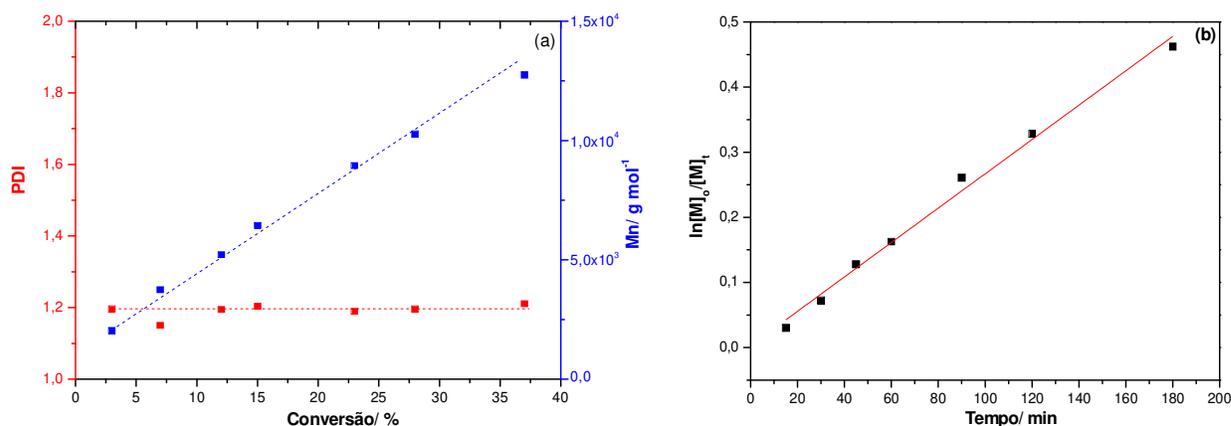


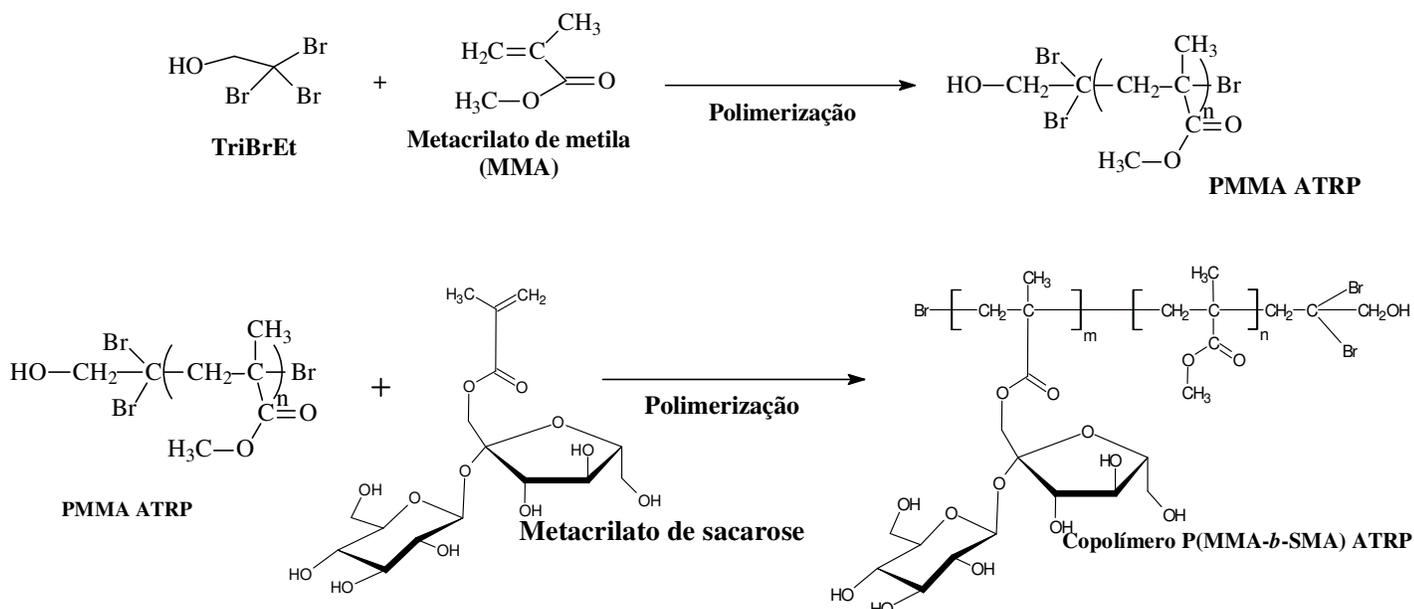
Figura 14. (a) Massa molar média numérica e distribuição das massas molares em função da conversão; (b) $\ln[M]_o/[M]_t$ em função do tempo para a polimerização ATRP do metacrilato de metila.

A constante aparente de polimerização k_{ap} obtida para a polimerização do MMA com o sistema TriBrEt/HMTETA/CuBr/CuBr₂ é $2,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (Figura 14), sendo intermediária às constantes obtidas por Matyjaszewski e colaboradores¹⁵⁵ ($k_{ap} = 8,9 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$) e Granel e colaboradores¹⁶⁴ ($k_{ap} = 1,9 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$), que utilizaram os sistemas: difenilclorometano/CuCl/4,4'-di(5-nonil)-2,2'-bipiridina e CCl₄/bis(orto)arildiaminâniquel (II), respectivamente.

A fim de averiguar a reprodutibilidade da cinética de polimerização, as reações de polimerização ATRP do MMA foram realizadas em replicata. A polimerização por ATRP é extremamente sensível a variáveis externas, e pequenos erros sistemáticos são capazes de alterar a taxa de polimerização. Porém, pode-se observar pelos dados de GPC, uma concordância entre a polidispersidade e a M_n^{GPC} obtida para os materiais nas duas sínteses, indicando a reprodutibilidade da metodologia adotada para a polimerização (Anexo B: Figura B.6).

5.2.2 SÍNTESE DOS COPOLÍMEROS P(MMA-*b*-SMA) VIA ATRP

Da mesma forma que na polimerização RAFT, o grupo reativo presente na ponta da cadeia do macro iniciador PMMA permite sua utilização como precursor de novas polimerizações ATRP. Para a obtenção do copolímero em bloco P(MMA-*b*-SMA), via ATRP, foi usado o homopolímero PMMA com $M_n^{RMN}=14.600 \text{ g mol}^{-1}$ sintetizado utilizando o sistema TriBrEt/HMTETA/CuBr/CuBr₂, como macro iniciador, juntamente com o desativante CuBr₂, o ligante HMTETA, o catalisador CuBr e o 1'-O-metacrilato de sacarose como co-mônomo. O Esquema 13 resume a rota utilizada para a obtenção do copolímero em bloco P(SMA-*b*-MMA), via ATRP.



A composição dos copolímeros obtidos via ATRP também foi determinada por RMN ^{13}C (Figura 15). Na Tabela 11 são apresentadas a fração molar de SMA no meio reacional ($f_{\text{sma reacional}}$) e no copolímero ($f_{\text{sma copolímero}}$), a massa molar média numérica obtida por RMN ^{13}C , as condições de reação (tempo, razão molar entre o macro iniciador PMMA e o monômero 1'-O-metacrilato de sacarose) e a nomenclatura adotada. Por exemplo, o copolímero P(MMA₁₄₆-*b*-SMA₃₇) 4:1 ATRP, foi obtido a partir do macro iniciador PMMA₁₄₆ ATRP com $M_n^{\text{RMN}} = 14.600 \text{ g mol}^{-1}$ (146 unidades repetitivas de MMA) e apresenta razão molar 4:1 de MMA:SMA (determinado por RMN ^{13}C), ou seja, 146 unidades repetitivas de MMA para 37 unidades repetitivas de SMA.

Similarmente ao observado para os copolímeros RAFT, os espectros de RMN ^{13}C dos copolímeros ATRP apresentam os sinais de C2' para SMA em 103 ppm e o C_{MMA} do grupo -O-CH₃ para o MMA em 52 ppm, com exceção do copolímero P(MMA₁₄₆-*b*-SMA₄) 39:1 ATRP, que não apresenta o sinal de C2' para o SMA em 103 ppm (Figura 15 (a)). Já no espectro deste copolímero no estado sólido, Figura 15 (b), observa-se a presença deste sinal. A supressão do sinal no espectro de RMN ^{13}C deste copolímero em solução pode também estar relacionada a uma possível formação de agregados micelares.

De acordo com o resultado da análise de RMN ^{13}C da solução deste copolímero em DMF, tem-se que o bloco de PSMA estaria se comportando, na micela formada, como *core* e o bloco PMMA como *shell*. Este resultado aparentemente contraditório pode ser entendido com base na proporção dos blocos. De acordo com a análise de RMN ^{13}C de sólidos, o copolímero trata-se do P(MMA₁₄₆-*b*-SMA₄) 39:1 ATRP, 10% em massa de SMA (vide Tabela 11). Nesta situação, a fração majoritária do copolímero, o bloco PMMA, passa a constituir o *shell*, enquanto o bloco SMA o *core*. Comparando-se este resultado com o do copolímero P(MMA₁₀₀-*b*-SMA₅₀) 2:1 RAFT (67 % em massa de SMA), conclui-se que há uma inversão de fases, dependendo da composição do copolímero tal como relatado na literatura¹⁴.

Os cromatogramas de GPC em THF para os copolímeros sintetizados via ATRP são apresentados na Figura 16.

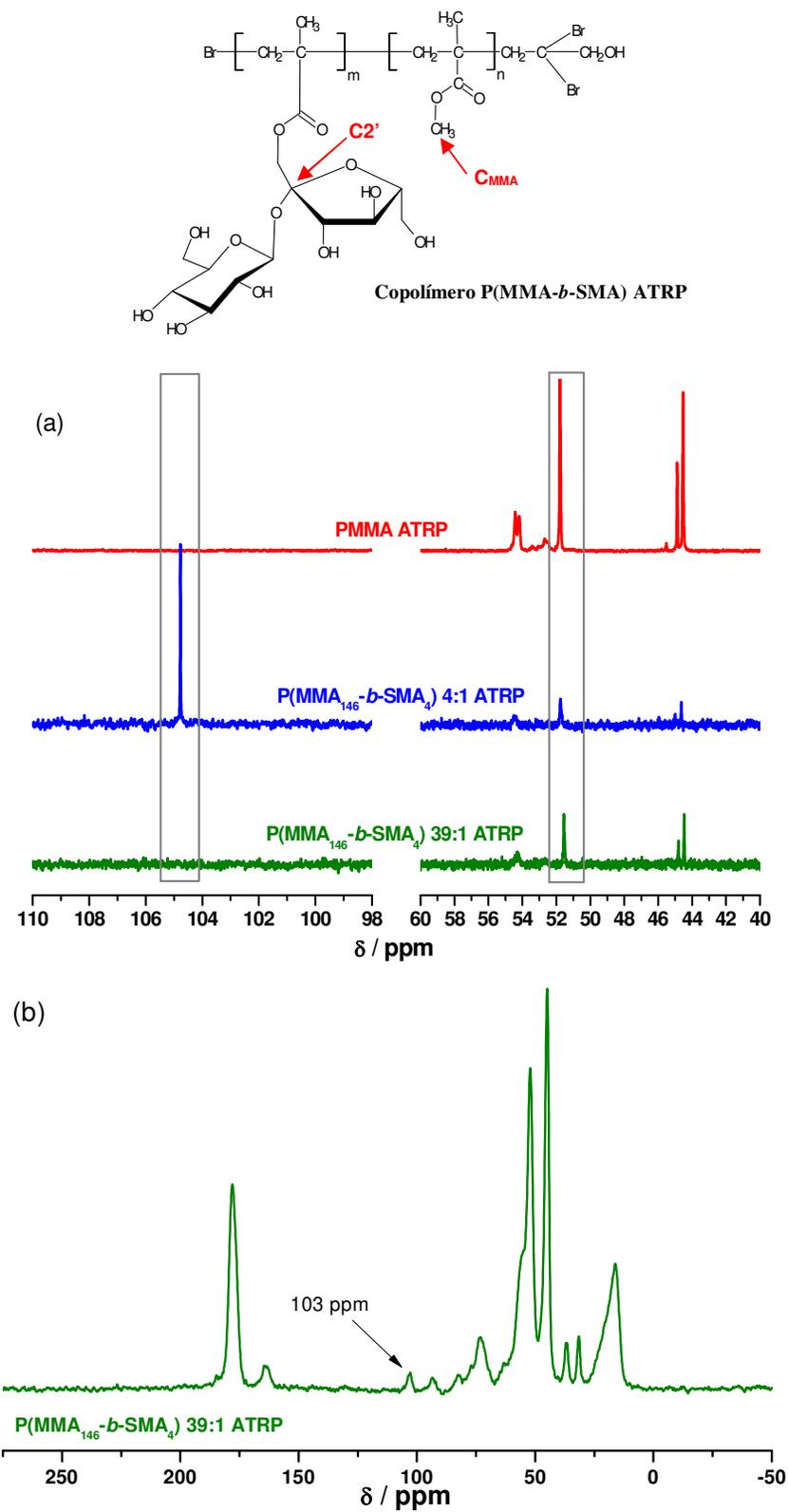


Figura 15. Regiões dos espectros RMN ^{13}C características de sinais de meros de MMA e SMA para os copolímeros ATRP: (a) em solução de DMF- d_7 e (b) sólido.

De acordo com os cromatogramas de GPC dos copolímeros (Figura 16), o macro iniciador PMMA atuou como iniciador da polimerização do SMA. Além disso, a rota utilizada para a síntese controlada dos copolímeros foi bem sucedida, pois não houve alteração da polidispersidade do copolímero ($M_w/M_n = 1,2$), Tabela 11, em relação ao macro iniciador PMMA. O perfil dos cromatogramas dos copolímeros segue o perfil do macro iniciador (distribuição bimodal de massa molar). Entretanto, para o copolímero P(MMA₁₄₆-*b*-SMA₄₉) 3:1 ATRP observa-se a inversão da intensidade dos picos, indicando uma maior concentração de cadeias poliméricas com maior massa molar. Há duas possibilidades para explicar este resultado: 1- Copolimerização do SMA a partir das 2 pontas da cadeia. Neste caso, o produto seria uma mistura de copolímeros triblocos – P(SMA-*b*-MMA-*b*-SMA) com blocos PSMA com tamanhos distintos; 2- Acoplamentos de macro radicais^{107,78}. Para minimizar este efeito, normalmente diminui-se a concentração de iniciador e a temperatura. Em consequência, há uma diminuição da concentração de espécies radicalares no meio reacional que tendem minimizar as reações de acoplamento.

A dependência da composição do copolímero ATRP com a composição do meio reacional, ambas expressas em termos de fração molar – F_{SMA} copolímero e F_{SMA} reacional, respectivamente, é apresentada na Figura 17. Dos três copolímeros, o que apresentou composição mais próxima da esperada para 100% de conversão foi o sintetizado a partir do meio reacional a F_{SMA} reacional 0,33, entretanto, a reprodutibilidade desta condição não foi avaliada.

A síntese do copolímero P(MMA₁₄₆-*b*-SMA₄) 39:1 ATRP foi repetida e de acordo com os resultados de GPC e RMN ¹³C (solução) a metodologia adotada é reprodutível (Anexo B: Figura B.7). Neste caso, o copolímero, sintetizado a partir de uma solução a F_{SMA} reacional 0,17 apresentou composição significativamente diferente à do meio reacional, com F_{SMA} copolímero = 0,03. Ou seja, verificou-se baixa conversão de polimerização do SMA. O mesmo observado para o copolímero sintetizado a partir da solução a F_{SMA} reacional = 0,50.

Tabela 11. Nomenclatura, condições de reação, fração molar e fração mássica de SMA no meio reacional e no copolímero, massa molar e polidispersidade dos copolímeros ATRP.

Material	Razão molar PMMA-Br:SMA:L ^a :C ^b :D ^c no meio reacional*	Tempo/ h	Fração molar de SMA		Fração mássica de SMA		M _n ^{RMN} / g mol ⁻¹	M _w / M _n ^{***}
			meio reacional	copolímero	meio reacional	copolímero		
PMMA ₁₄₆ ATRP	-	-	-	-	-	-	14.600	1,2
P(MMA ₁₄₆ - <i>b</i> -SMA ₃₇) 4:1 ATRP	1:73:1:1:0,05	6	0,33	0,20	0,67	0,51	30.000	1,2
P(MMA ₁₄₆ - <i>b</i> -SMA ₄₉) 3:1 ATRP	1:73:1:1:0,05	21	0,33	0,25	0,67	0,58	35.000	1,2
P(MMA ₁₄₆ - <i>b</i> -SMA ₁₆) 9:1 ATRP	1:146:1:1:0,05	48	0,50	0,10	0,80	0,31	21.000	1,2
P(MMA ₁₄₆ - <i>b</i> -SMA ₄) 39:1 ATRP	1:29:1:1:0,05	123	0,17	0,03	0,45	0,10	16.000	1,2

*razão molar entre o macro iniciador PMMA-Br e o monômero 1'-O-metacrilato de sacarose

a) Ligante: HMTETA; b) Catalisador: CuBr; c) Desativante: CuBr₂

**fração molar e/ou mássica entre as unidades repetitivas do bloco PSMA e do PMMA

***Dados obtidos por GPC em THF

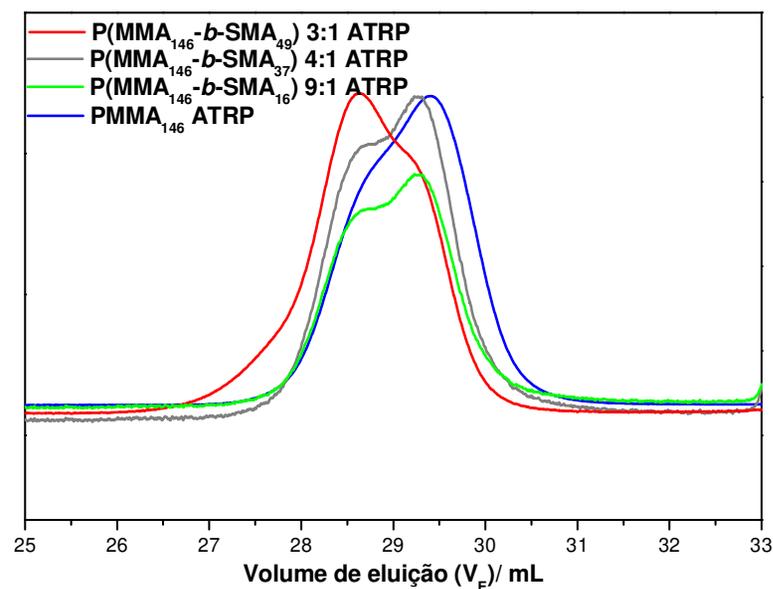


Figura 16. Cromatogramas de GPC em THF para os copolímeros obtidos via polimerização ATRP.

Diante dos resultados apresentados para os copolímeros P(MMA-*b*-SMA) ATRP, pode-se considerar que a rota de síntese utilizada é eficaz pois, a polidispersidade se manteve inalterada com relação à obtenção dos blocos de MMA e SMA. Porém, a distribuição bimodal de massa molar, para os copolímeros, pode ser considerada como um ponto negativo, visto que, neste caso, os copolímeros em blocos podem ter configuração distinta (dibloco ou tribloco), que conseqüentemente podem alterar de forma significativa as suas propriedades.

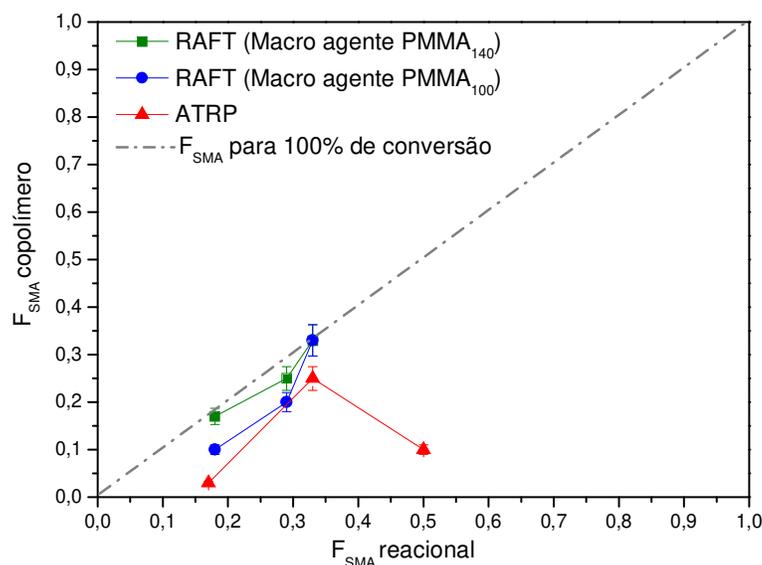


Figura 17. Composição de F_{SMA} no meio reacional e nos copolímeros obtidos por diferentes rotas sintéticas: ATRP e RAFT.

Os resultados apresentados até este ponto indicam que as rotas sintéticas RAFT e ATRP, para a copolimerização em bloco dos metacrilatos de metila e sacarose, foram eficientes no controle da polidispersidade.

Com relação à composição (Figura 17), a polimerização RAFT, ao contrário da ATRP, resultou em copolímeros com composição mais próxima do valor teórico (100% de conversão). As possíveis causas seriam a temperatura e o tempo de reação. Na polimerização RAFT a temperatura de reação foi de 70°C e, nesta condição, após 5 h e 30 min de reação os copolímeros atingiram composição próxima à programada. Já para a ATRP adotou-se a temperatura de 40°C e em um tempo muito superior às 5 horas (vide Tabela 11) a conversão de SMA em copolímero é consideravelmente menor.

Além das diferentes condições experimentais para RAFT e ATRP, que afetam a cinética de polimerização, a polimerização ATRP é mais sensível à presença de oxigênio. No caso do sistema catalítico baseado em Cu (I), ocorre a oxidação para Cu (II). Evitar a presença de oxigênio é um desafio experimental.

É importante ressaltar que existem alguns relatos na literatura referentes à complexação da dissacarídeos com íons metálicos⁶⁹, tais como Cu (I) ou Cu (II), que pode influenciar na polimerização do monômero SMA via ATRP e, conseqüentemente, a composição do copolímero P(MMA-*b*-SMA).

5.3 PROPRIEDADES DOS POLÍMEROS RAFT E ATRP

5.3.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

A inativação dos macro iniciadores sintetizados por ATRP é alcançada pela remoção do cobre (I e II). Na Figura 18 são apresentadas algumas imagens da purificação do PMMA em coluna contendo alumina básica e do copolímero por diálise. Pode-se observar que após 12 h de diálise houve a extração dos íons de cobre da solução contendo o copolímero, conferindo coloração azulada à solução aquosa. Após a troca da solução de diálise por água, não se observou depois de 24 h e 48 h, variações na coloração da fase aquosa, indicando que praticamente uma fração significativa do cobre foi removido da solução contendo o copolímero nas primeiras 12 h.

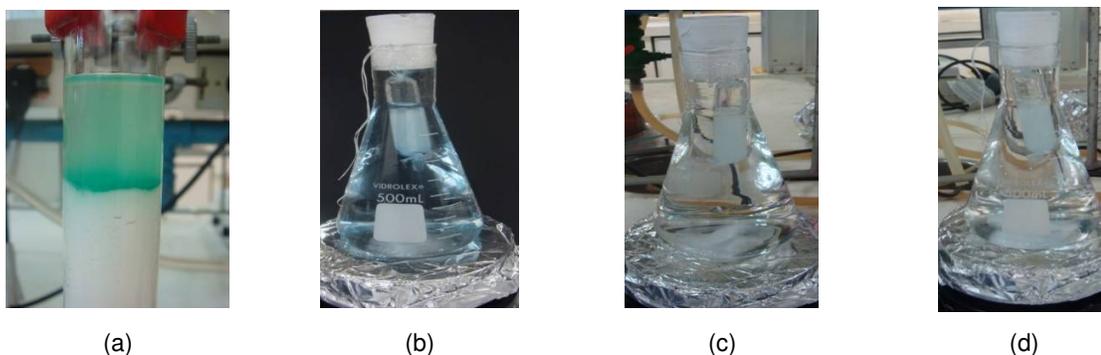


Figura 18. (a) Purificação do PMMA em coluna contendo alumina básica e do copolímero P(MMA-*b*-SMA) por diálise durante: (b) 12 h, (c) 24 h e (d) 48 h.

Análises por espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF) revelaram a ausência do sinal característico de cobre nos polímeros após purificação (0,05% é o limite de detecção da técnica XRF¹⁷⁰), indicando que tanto o tratamento com alumina básica, quanto a diálise para os copolímeros, são adequados para a remoção de resíduos do sistema catalítico de reação. A total eliminação de cobre do macro iniciador PMMA é importante para garantir o controle do sistema catalítico na etapa subsequente, a copolimerização com o 1'-*O*-metacrilato de sacarose.

5.3.2 TERMOGRAVIMETRIA

Os resultados do estudo de degradação térmica em atmosfera inerte para os PMMAs obtidos via RAFT e ATRP são apresentados na Figura 19, na forma de curvas termogravimétricas e de suas derivadas (dm/dT).

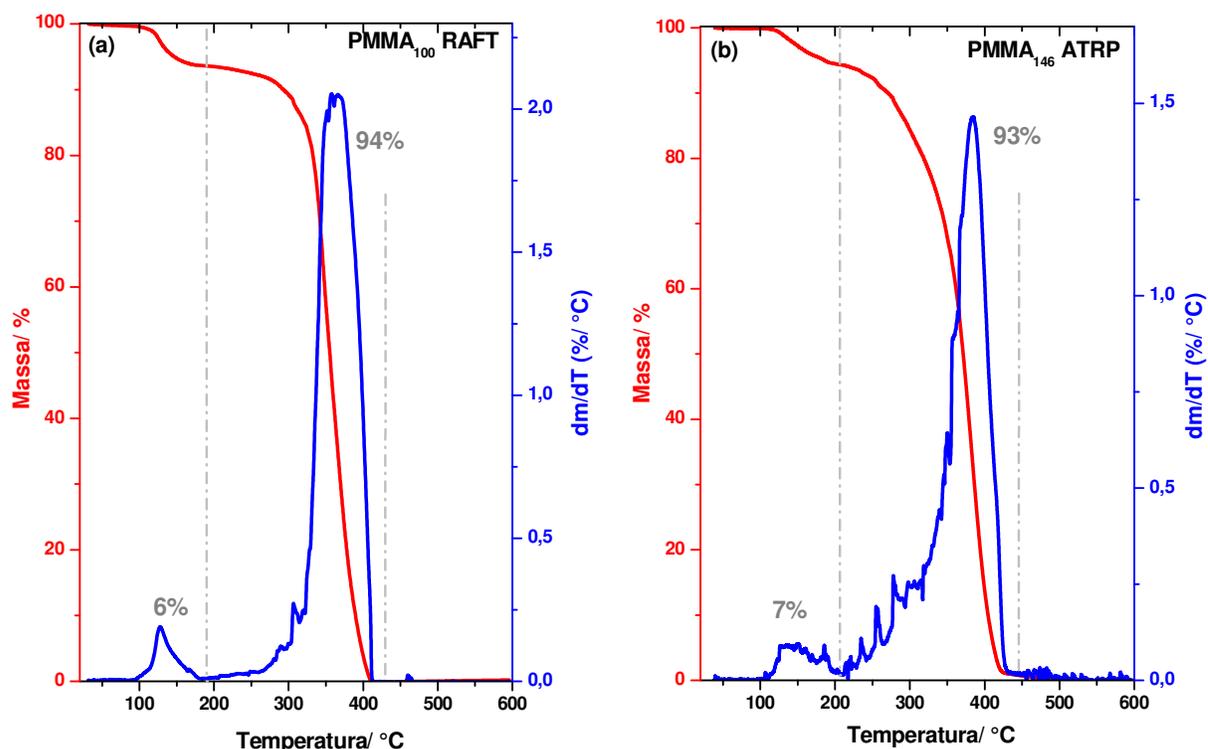


Figura 19. Curvas termogravimétricas e suas primeira derivadas: (a) PMMA₁₀₀ RAFT e (b) PMMA₁₄₆ ATRP.

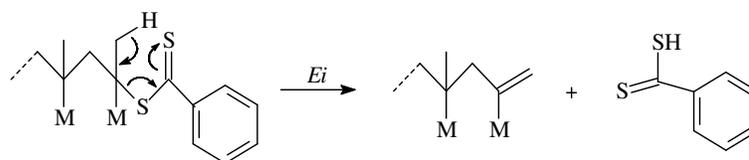
O mecanismo de degradação térmica do PMMA em atmosfera inerte está bem estabelecido na literatura. Kashiwagi e colaboradores¹⁷¹ relataram que o PMMA obtido por polimerização radicalar convencional exibe 3 etapas de perda de massa em experimentos de termogravimetria à taxa de aquecimento constante e sob atmosfera inerte. A primeira etapa na faixa de 150 a 250°C é atribuída à cisão das ligações cabeça-cabeça. A energia de dissociação destas ligações é menor quando comparada com as ligações cabeça-cauda na cadeia principal do polímero, devido principalmente aos efeitos estéricos. A segunda etapa ocorre em torno de 300°C e está relacionada com a degradação dos grupos terminais insaturados, resultantes da etapa de terminação da polimerização pelo mecanismo de desproporcionamento, por cisão homolítica da ligação C-C ao grupo vinílico. Por fim, a última etapa, a temperaturas entre 320 e 450°C é iniciada pela cisão aleatória da cadeia polimérica. Além disso, Kashiwagi e colaboradores¹⁷¹ observaram que o PMMA sintetizado via polimerização aniônica apresenta somente um processo de degradação relacionado com a cisão da cadeia principal, indicando que terminações com grupos insaturados e acoplamentos cabeça-cabeça na cadeia polimérica não estão presentes ou estão em baixas concentrações, devido ao mecanismo de polimerização.

Para o PMMA obtido por polimerização RAFT usando o agente de transferência de cadeia CPDB, PMMA₁₀₀ RAFT, observa-se na curva termogravimétrica 2 etapas principais de perda de massa (Figura 19 (a)), também em atmosfera inerte. A primeira etapa ocorre na faixa de 100 a 200°C e a segunda na faixa de 250 a 400°C. Aparentemente, a introdução dos grupos R = (CH₃)₂CN e Z = S(S-Ph) do agente de transferência de cadeia ditiobenzoato de 2-cianopropila nas pontas de cadeias do PMMA RAFT (Esquema 9) modificou o comportamento de degradação térmica.

A análise termogravimétrica (TGA) do poli(metacrilato de metila), PMMA com grupos ditiobenzoatos no final da cadeia tem sido reportado por Lima e colaboradores¹⁷² (PMMA, M_n 17.000 g mol⁻¹, TGA de 40-500°C a 10°C min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio), Patton e colaboradores¹⁷³ (PMMA, M_n 14.000 g mol⁻¹, TGA de 20-550°C a 20°C min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio), Xu e colaboradores¹⁵⁴ (M_n 3.600 g mol⁻¹, TGA de 20-550°C a 20°C min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio). Estes autores não discutem o mecanismo de termólise em detalhes, entretanto, relatam diferenças de estabilidade térmica entre o polímero sintetizado via RAFT e um polímero

similar sem grupos funcionais derivados do ditiobenzoato nas pontas de cadeia¹⁵³. Patton e colaboradores¹⁷³ relataram a temperatura de início de perda de massa (*onset*) em aproximadamente 200°C, e atribuíram a este processo a saída dos grupos ditiobenzoatos. Já Lima e colaboradores¹⁷² relataram o *onset* para a degradação do PMMA em aproximadamente 120°C, associada a 20% de perda de massa do material. Xu e colaboradores¹⁵⁴ reportaram *onset* ainda mais baixo (65°C) e propuseram um mecanismo de decomposição complexo para a degradação do PMMA obtido via RAFT. Possíveis explicações para estas diferenças no comportamento de degradação de PMMAs foram discutidas por Chong e colaboradores¹⁵³, os quais também estudaram a termólise de PMMAs obtidos via RAFT, utilizando os agentes RAFT ditiobenzoato e tritiocarbonato, por TGA, RMN¹H e GPC. Segundo este trabalho, polímeros obtidos via RAFT apresentam um comportamento de degradação distinto ao do PMMA obtido via polimerização radicalar convencional e dependente da natureza do agente de transferência de cadeia utilizado e da massa molar do polímero¹⁵³. PMMA com M_n 13.200 e 55.300 g mol⁻¹ sintetizados utilizando ditiobenzoatos como agente de transferência de cadeia, foram submetidos à termólise dinâmica à taxa de 5°C min⁻¹ de 50-600°C, sob atmosfera de nitrogênio. Alternativamente, procedeu-se à termólise isotérmica. Nestes experimentos, as amostras foram aquecidas de 50°C até a temperatura desejada, à taxa de 5°C min⁻¹, permanecendo nesta última por 20 min sob atmosfera de nitrogênio. As temperaturas de isoterma foram 140, 160, 180, 200, 220 ou 240°C. A curva termogravimétrica para o PMMA de menor massa molar ($M_n = 13.200$ g mol⁻¹) apresentou uma perda inicial de massa entre 150 e 220°C, atribuída à saída do grupo terminal, com variação de massa de 0,9% (2,10% seria o esperado apenas para a ponta de cadeia C₇H₅S₂). Para o PMMA com maior massa molar ($M_n = 55.300$ g mol⁻¹) a perda de massa inicial também foi de 0,9% (neste caso, 0,42% seria o esperado para a ponta de cadeia C₇H₅S₂). Baseado nestes resultados, Chong¹⁵³ e colaboradores propuseram o mecanismo para a degradação do PMMA, sintetizado via RAFT com terminações com ditiobenzoatos, apresentado no Esquema 14. Neste mecanismo ocorre a eliminação de grupos terminais, possivelmente por processos análogos aos envolvidos na reação de Chugaev¹⁷⁴, para formar PMMA com uma cadeia final insaturada. Chong e colaboradores¹⁵³ também observaram que o produto obtido da remoção dos grupos ditiobenzoatos das pontas de cadeia do PMMA, por termólise,

apresentam massa molar e polidispersidade similares ao precursor polimérico. Os autores também observaram que o PMMA obtido via RAFT com massa molar $M_n = 55.300 \text{ g mol}^{-1}$ é aparentemente mais estável que o PMMA obtido via polimerização radicalar convencional, com massa molar $M_n = 53.000 \text{ g mol}^{-1}$. No entanto, para o PMMA obtido via RAFT, com massa molar $M_n = 13.200 \text{ g mol}^{-1}$, observa-se comportamento distinto, ou seja, tem-se a seguinte ordem crescente de estabilidade térmica: $\text{PMMA RAFT}_{M_n 13.200} < \text{PMMA}_{M_n 53.000} < \text{PMMA RAFT}_{M_n 55.300}$. Porém, o efeito da massa molar do polímero no comportamento de degradação do PMMA com grupos ditiobenzoatos não foi explicado pelos autores.



Esquema 14. Mecanismo proposto para eliminação do grupo ditiobenzoato presente na ponta da cadeia do PMMA obtido via RAFT (Adaptado da referência¹⁵³). *Ei* = reação eletrolítica intramolecular

Bressy e colaboradores¹⁷⁵ e Katsikas e colaboradores¹⁷⁶ também observaram que PMMAs obtidos via RAFT utilizando ditiobenzoatos apresentam uma maior temperatura de decomposição, em comparação, com o PMMA sintetizado via polimerização radicalar convencional.

Apesar destes relatos na literatura, ainda há poucos e conclusivos estudos referentes à degradação térmica de PMMA obtidos via processos RAFT. Muitos destes estudos têm sido focados na termólise de grupos ditiobenzoatos para gerar novas terminações funcionais¹⁷⁵.

Para o PMMA_{146} ATRP também observa-se na curva termogravimétrica (Figura 19 (b)) duas etapas principais de perda de massa, como foi relatado para o PMMA_{100} RAFT. Segundo Sui e colaboradores¹⁷⁷, o aquecimento sob atmosfera inerte de polímeros obtidos por ATRP resulta em eliminação de ácido bromídrico e de unidades bromo-alquilas presentes nas pontas de cadeia do polímero, que podem catalisar a degradação do polímero. Demirelli e colaboradores¹⁷⁸ estudaram por TGA o comportamento de degradação em atmosfera inerte do poli(metacrilato de metila piperidinocarbonila), poli(PCMMA), obtido via polimerização radicalar e por ATRP.

Enquanto a degradação do poli(PCMMA) preparado por ATRP ocorre em dois estágios, sendo o primeiro estágio iniciando em 170°C e o segundo em 350°C, o polímero preparado por polimerização radicalar convencional apresenta 3 estágios de degradação a 230°C, 310°C e 400°C. Dessa forma, fica evidente que a estabilidade térmica do polímero obtido por polimerização radicalar convencional é significativamente maior do que o polímero obtido via ATRP. Segundo os autores, neste último caso, a degradação inicial pode resultar em cadeias poliméricas de baixa massa molar com o grupo de iniciação (por exemplo, Br) na ponta da cadeia polimérica. Porém, não existem relatos mais aprofundados sobre a influência das pontas de cadeias presentes nos polímeros obtidos via ATRP no comportamento de degradação térmica.

Dessa forma, para um melhor entendimento do comportamento de degradação desses polímeros, o PMMA₁₀₀ RAFT e o PMMA₁₄₀ ATRP foram submetidos a tratamento térmico à 150°C durante 2 h sob vácuo. Análises de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H) e de carbono (RMN ¹³C), espectroscopia infravermelho (FTIR), espectroscopia UV-vis, cromatografia de permeação em gel (GPC) e análise termogravimétrica (TGA) foram realizadas no PMMA antes e após o tratamento térmico. Além disso, foram realizadas análises de cromatografia gasosa acoplada a massas (CG-MS) dos voláteis resultantes do tratamento térmico dos polímeros.

Tratamento térmico para os PMMAs

Os resultados de ensaios de TGA do estudo de degradação térmica, em atmosfera inerte, para PMMAs obtidos via RAFT e ATRP após tratamento térmico, estão apresentados na Figura 20. De acordo com as curvas termogravimétricas, pode-se observar que após o tratamento térmico houve eliminação do primeiro evento de degradação, tanto do PMMA obtido via RAFT quanto para o obtido via ATRP (Figura 19 e Figura 20).

Os espectros infravermelho (FTIR) dos polímeros, antes e após o tratamento térmico, apresentam bandas características do PMMA tais como: estiramento CH em torno 3000 cm⁻¹, estiramento da carbonila em 1730 cm⁻¹, estiramento CH₃ e CH₂ em 1400 cm⁻¹, estiramento da ligação COC em 1260 cm⁻¹ e deformação em torno de 880 cm⁻¹. As bandas características dos grupos presentes nas pontas de cadeia como

por exemplo, o estiramento da ligação CN próximo a 2200 cm^{-1} para o PMMA RAFT e as bandas entre $500\text{-}700\text{ cm}^{-1}$, devido à deformação da ligação C-Br para o PMMA ATRP, não foram observadas. Dessa forma, os espectros FTIR (Figura 21) confirmam a manutenção da estrutura dos PMMAs mesmo após o tratamento térmico.

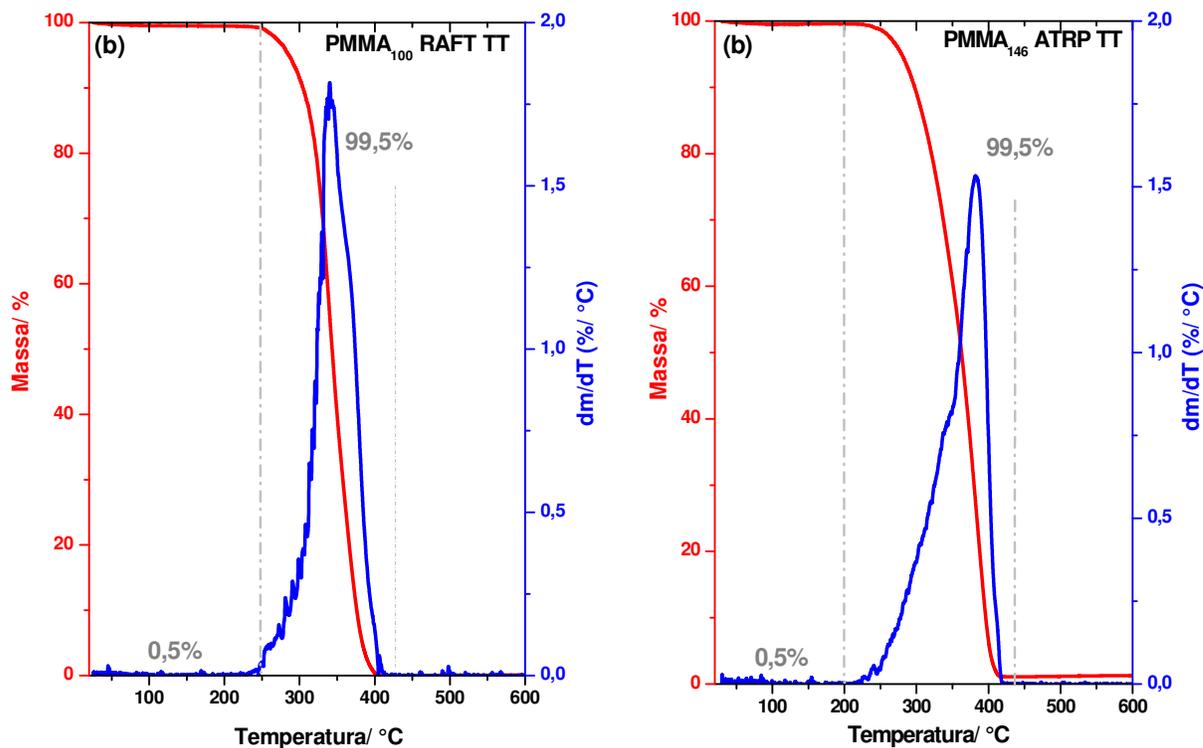


Figura 20. Curvas termogravimétricas e suas primeira derivadas após tratamento térmico para o PMMA₁₀₀ RAFT (a) e PMMA₁₄₆ ATRP (b).

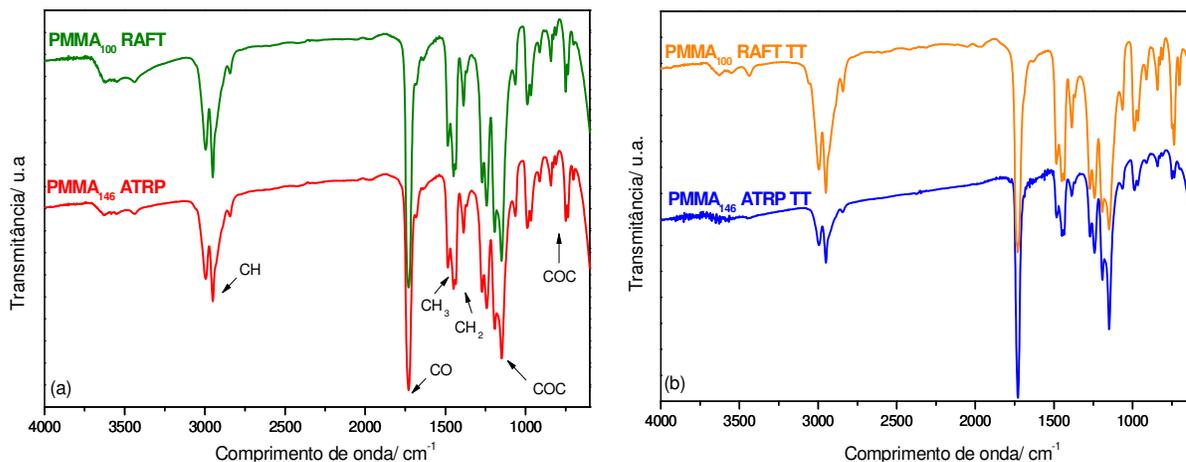


Figura 21. Espectros infravermelho (FTIR) para os PMMAs antes (a) e após (b) o tratamento térmico.

Para verificar se a ponta da cadeia do PMMA foi eliminada durante o tratamento térmico, foi realizada a análise de UV-vis destes PMMAs em diclorometano, Figura 22. A análise UV-vis das regiões próximas a 290 ou 500 nm foram realizadas a partir de soluções com concentrações distintas. Para a região próxima de 500 nm utilizou-se uma solução com concentração $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, enquanto, para a região próxima de 290 nm utilizou-se uma solução 10 vezes mais diluída ($1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$).

A ligação carbono-enxofre presente nas pontas de cadeia do PMMA₁₀₀ RAFT absorvem radiação na faixa UV-vis com máximos de absorção em 290 e 500 nm. Pelo espectro UV-vis (Figura 22) pode-se observar abaixo de 250 nm a absorção da ligação C-C, tanto no PMMA não tratado (PMMA₁₀₀ RAFT), como no PMMA tratado (PMMA₁₀₀ RAFT TT). No entanto, apenas o PMMA₁₀₀ RAFT apresenta as absorções em 290 e 500 nm características da ligação C=S. Isto indica que as pontas de cadeia do PMMA₁₀₀ RAFT foram eliminadas pelo tratamento térmico. Para o PMMA₁₄₆ ATRP não foram observadas bandas de absorção características das pontas de cadeia.

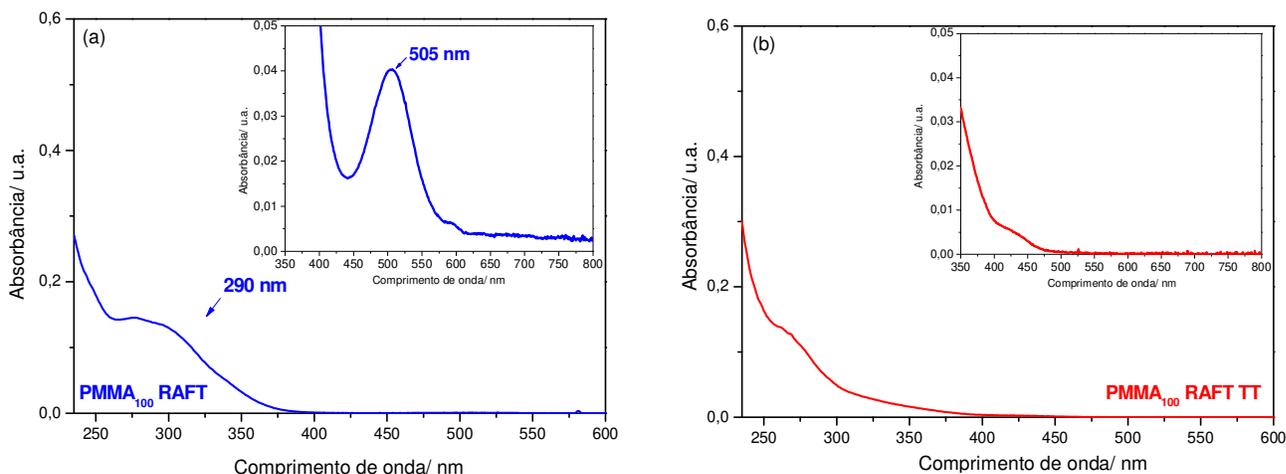


Figura 22. Espectro UV-vis para os PMMAs RAFT em diclorometano (a) antes e (b) após tratamento térmico do PMMA₁₀₀ RAFT.

A análise de GPC também foi realizada para verificar se houve alguma alteração da massa molar e da polidispersidade com o tratamento térmico (Figura 23).

Para o PMMA RAFT, observa-se que houve a diminuição de 7% no valor de M_n após o tratamento térmico (Tabela 12). Esta diminuição está de acordo com a porcentagem mássica de PMMA eliminada no primeiro evento de degradação, analisado por TGA (Figuras 19 e 20). Fazendo uma relação entre a massa molar das

pontas de cadeia ($M_{(\text{CH}_3)_2(\text{CN})\text{C}} = 68 \text{ g mol}^{-1}$ e $M_{\text{ditiobenzoato}} = 153 \text{ g mol}^{-1}$) com a diminuição de massa molar (M_n^{GPC}) do PMMA resultante do tratamento térmico, conclui-se que foram eliminadas 21 unidades de repetição do PMMA, juntamente com a ponta de cadeia, indicando o possível início da despolimerização do PMMA. Além disso, houve um aumento da polidispersidade após o tratamento térmico.

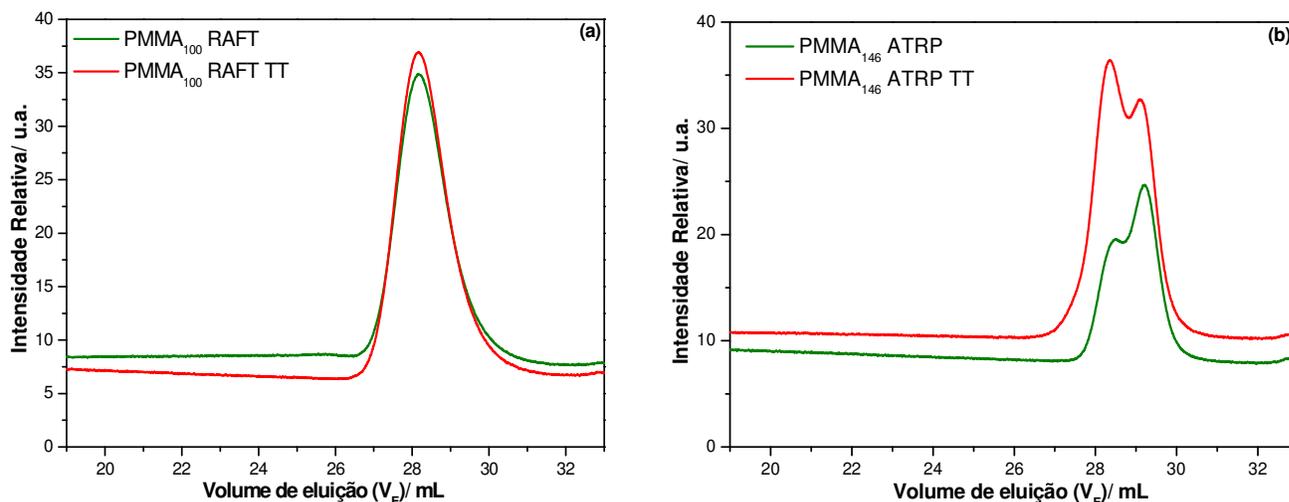


Figura 23. Cromatogramas de GPC para os PMMAs RAFT (a) e ATRP (b) antes e após o tratamento térmico.

Resultados similares foram observados por Chong e colaboradores¹⁵³ para PMMAs RAFT sintetizados utilizando o tritiocarbonato de metila como agente de transferência de cadeia.

Tabela 12. Massa molar média numérica (M_n), massa molar média ponderada (M_w) e polidispersidade (M_w/M_n) determinados por GPC para os PMMAs RAFT e ATRP antes e após o tratamento térmico.

	RAFT		ATRP	
	PMMA ₁₀₀ RAFT	PMMA ₁₀₀ RAFT TT	PMMA ₁₄₆ ATRP	PMMA ₁₄₆ ATRP TT
$M_n/ \text{g mol}^{-1}$	32.500	30.280	22.680	26.460
$M_w/ \text{g mol}^{-1}$	38.950	38.530	25.840	31.140
PDI	1,19	1,27	1,14	1,18

Para o PMMA obtido via ATRP, observou-se um comportamento oposto, ou seja, houve um aumento da massa molar (M_n^{GPC}) com o tratamento térmico e, também pode-se verificar que houve uma inversão da intensidade dos picos dos cromatogramas de GPC, indicando uma maior fração de cadeias poliméricas com maior massa molar

(Figura 23). Neste caso, houve um aumento de 38 unidades repetitivas de acordo com o valor de (M_n^{GPC}), ou seja, houve um aumento de 17% da massa molar inicial do PMMA. Pode-se sugerir que após a eliminação da ponta de cadeia do PMMA₁₄₆ ATRP começa a ocorrer a despolimerização de algumas cadeias de PMMA, e o monômero metacrilato de metila é inserido nas cadeias de PMMA que ainda apresentam-se funcionalizadas. Não foram encontrados relatos na literatura sobre o efeito do tratamento térmico de polímeros ATRP.

Para aprofundar este estudo, os polímeros submetidos ao tratamento térmico foram analisados por RMN (1H e ^{13}C), assim como a fase gasosa foi analisada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-MS).

Pode-se observar nos espectros de RMN 1H os sinais característicos do PMMA obtido via RAFT, Figura 24 (a): o sinal intenso em 3,6 ppm (c) caracteriza os prótons metílicos do grupo (-O-CH₃), enquanto os hidrogênios do grupo (-CH₂-) do PMMA são observados a 1,8 ppm (b). Os hidrogênios do grupo CH₃ do PMMA são detectados a 1 e 0,8 ppm (a) e o sinal a 7,2 e 1,6 ppm são picos característicos do CDCl₃¹⁷⁹. Os sinais que aparecem entre 7,27 e 7,90 ppm são característicos dos prótons fenílicos e em 1,6 ppm são característicos dos hidrogênios do grupo (CH₃)₂-C-CN da ponta de cadeia¹⁸⁰ do PMMA₁₀₀ RAFT, Figura 24 (a). Pode-se observar que após o tratamento térmico os sinais na região dos prótons fenílicos da ponta de cadeia do PMMA₁₀₀ RAFT desaparecem, indicando a eliminação da ponta de cadeia durante o tratamento térmico. Não ocorreu a total eliminação dos sinais entre 7,27 e 7,90 ppm porque esta região também corresponde à região do solvente utilizado – CDCl₃ (Figura 24 (a)).

No espectro RMN 1H do PMMA₁₄₆ ATRP (Figura 24 (c)) também observa-se os sinais característicos do PMMA, além dos sinais da ponta de cadeia. O sinal em 3,76 ppm corresponde ao grupo metóxi adjacente ao átomo de bromo (d) no final da cadeia polimérica. Os prótons desse grupo apresentam deslocamento químico diferente dos grupos metóxi da cadeia polimérica principal (c), devido à atração eletrônica do átomo de Br. Após o tratamento térmico, não observa-se no espectro a presença deste sinal, Figura 24 (c). Além disso, pode-se observar no espectro de RMN 1H do PMMA₁₄₆ ATRP a presença de sinais característicos do monômero MMA (hidrogênios vinílicos em 6,1 e 5,6). A integração dos sinais, revela que o monômero está presente na concentração de 1% em massa, ou seja, muito baixa. A presença dessa quantidade de

monômero no PMMA não seria suficiente para elevar a massa do PMMA após o tratamento térmico, como observado nos resultados de GPC (Tabela 12).

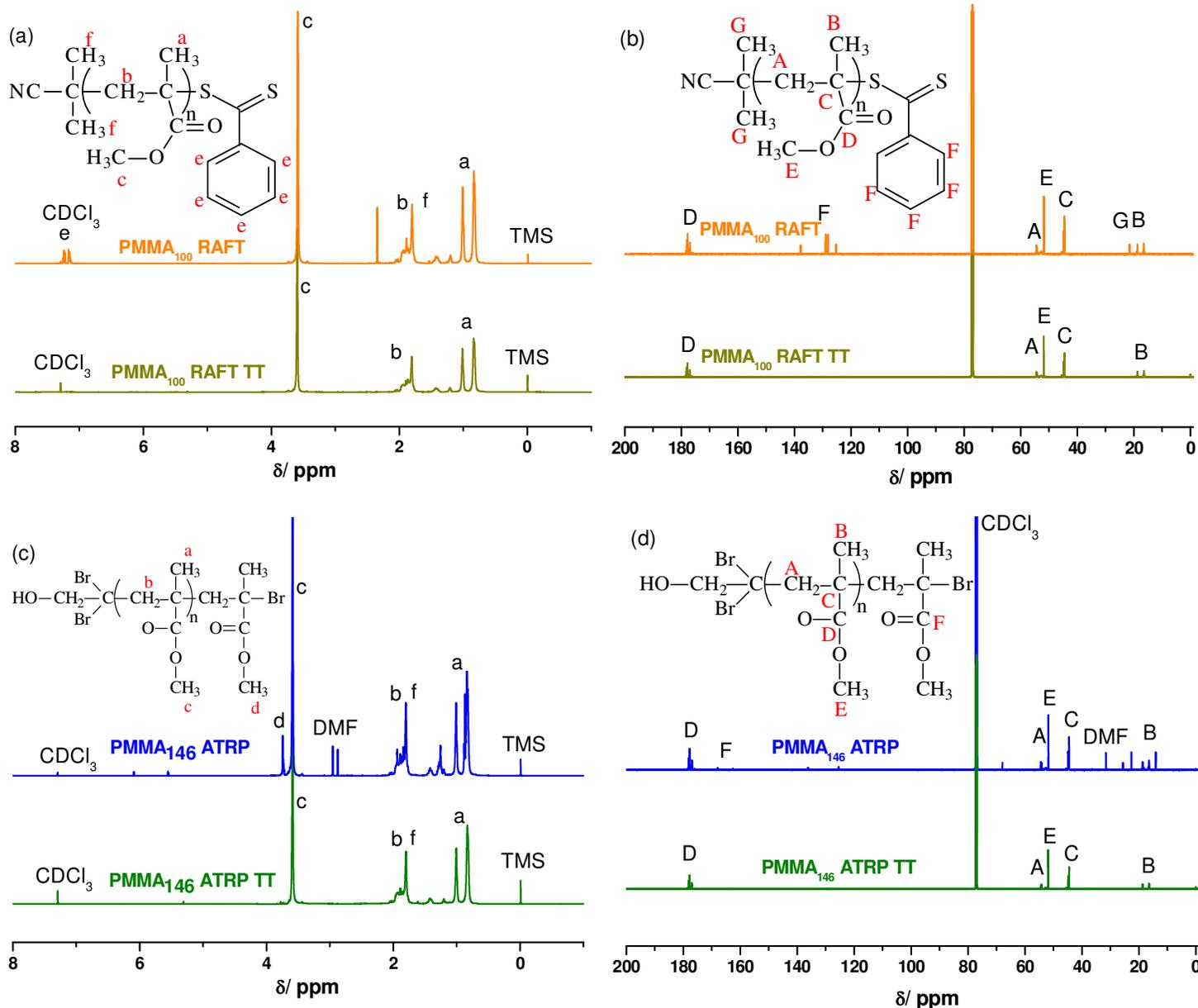


Figura 24. Espectros de RMN para os PMMAs RAFT e ATRP antes e após tratamento térmico: (a) RMN ^1H e (b) RMN ^{13}C para o PMMA₁₀₀ RAFT; (c) RMN ^1H e (d) RMN ^{13}C para o PMMA₁₄₆ ATRP.

Na Figura 24 (b) e (d) são apresentados os espectros de RMN ^{13}C para o PMMA₁₀₀ RAFT e PMMA₁₄₆ ATRP, nos quais verifica-se os sinais na região entre 178,5 a 176 ppm referentes à carbonila e os sinais na região entre 16,20 a 21,50 referentes à metila¹³⁷. Estes sinais são comumente utilizados para determinar a taticidade do PMMA, como será discutido adiante. No espectro de RMN ^{13}C do PMMA₁₀₀ RAFT também

pode-se observar os sinais entre 138 e 124 ppm, característicos dos carbonos presentes no grupo aromático da ponta de cadeia. Após o tratamento térmico ocorre total eliminação destes sinais, indicando a eliminação da ponta de cadeia do PMMA, como também sugerido pelas análises de RMN ^1H . Para o PMMA₁₄₆ ATRP o sinal da carbonila (F) presente na ponta de cadeia aparece em 169 ppm e a carbonila da cadeia principal (D) tem sinal próximo a 178 ppm. Nos espectros de RMN ^{13}C também pode-se observar que a ponta de cadeia do PMMA₁₄₆ ATRP é eliminada com o tratamento térmico.

Os espectros de RMN ^{13}C também foram utilizados para determinar a taticidade dos PMMAs e a fração de acoplamentos cabeça-cauda (H-T), cabeça-cabeça (H-H), cauda-cauda (T-T), antes e após tratamento térmico.

A estereoregularidade dos PMMA₁₀₀ RAFT e PMMA₁₄₆ ATRP foi analisada por RMN ^{13}C , utilizando-se os sinais das regiões de deslocamento químico da metila $\alpha\text{-CH}_3$ ($\delta = 21\text{-}15$ ppm) e da carbonila ($\delta = 178\text{-}176$ ppm), segundo metodologia descrita na literatura^{137,181,182}.

A Figura 25 apresenta as ampliações referentes às regiões da metila e da carbonila para os PMMAs, em que são observados os sinais referentes às tríades isotáticas (mm), atáticas (mr) e sindiotáticas (rr), cujas estereoquímicas estão representadas na Figura 26.

Na região da metila ((Figura 25 (a)), o sinal em 16,4 ppm corresponde à porção sindiotática (rr), os sinais entre 18,2 ppm e 19,2 ppm estão relacionados às tríades atáticas (mr) e o sinal em 21,3 ppm está associado à tríade isotática (mm). Na região da carbonila (Figura 25 (b)), os sinais entre 178,5 ppm e 177,5 ppm correspondem às tríades (rr), os sinais entre 177,4 ppm e 176,8 ppm correspondem às tríades atáticas (mr) e os sinais entre 176,4 ppm e 175,8 ppm correspondem às tríades isotáticas (mm)¹⁸¹.

As frações de tríades isotáticas (mm), atáticas (mr) e sindiotáticas (rr) nos homopolímeros PMMA₁₀₀ RAFT e PMMA₁₄₆ ATRP referentes à metila e carbonila são concordantes entre si (Tabela 13). Os PMMAs obtidos via RAFT e ATRP apresentam fração de tríades (rr) de 62% e 65%, respectivamente, o que significa que 62% e 65% de pares de meros adjacentes na cadeia polimérica apresentam configuração sindiotática.

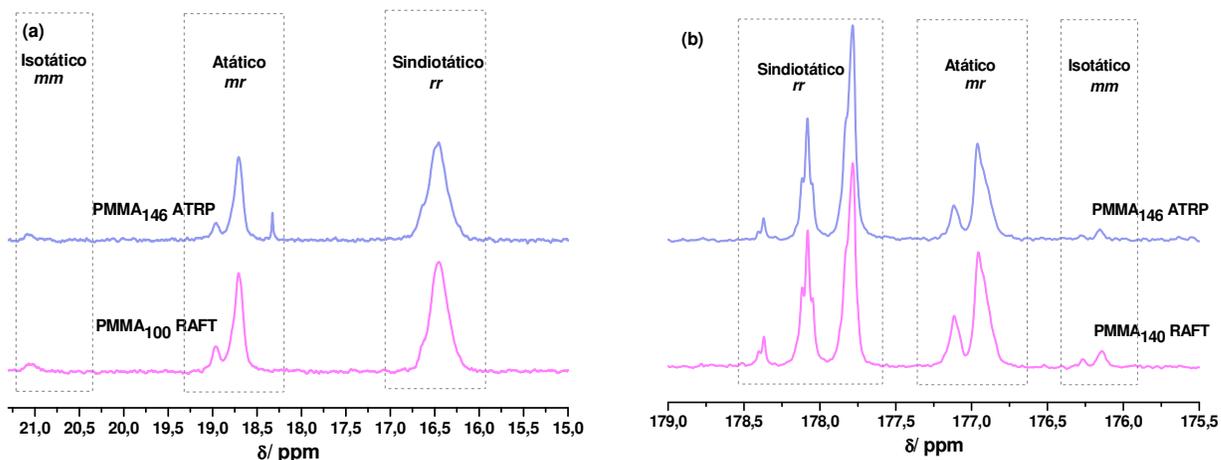


Figura 25. Espectros RMN ^{13}C com ampliação na região da metila (a) e carbonila (b) para o PMMA₁₀₀ RAFT e PMMA₁₄₆ ATRP.

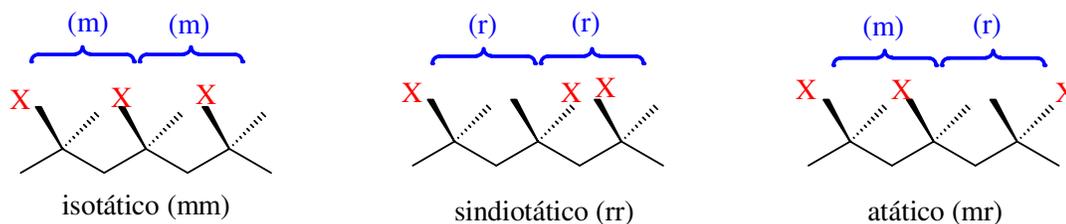


Figura 26. Estereoregularidade de tríades monoméricas com diferentes taticidades.

A análise dos acoplamentos cabeça-cauda e cabeça-cabeça dos PMMAs (Figura 27) foi baseada nas regiões de deslocamento químico da metila $\alpha\text{-CH}_3$ nos espectros de RMN ^{13}C , segundo a metodologia descrita na literatura^{183,184}. Os PMMAs sintetizados no presente trabalho por polimerização controlada RAFT apresentam 94% de fração de acoplamento cabeça-cauda, 3% acoplamento cabeça-cabeça e 3% cauda-cauda (Tabela 13). Já os PMMAs obtidos por polimerização ATRP apresentam 97% de fração de acoplamento cabeça-cauda (H-T), 1,5% acoplamento cabeça-cabeça (H-H) e 1,5% cauda-cauda (T-T) (Tabela 13).

Tabela 13. Frações de tríades e acoplamentos do PMMA obtidos por RMN ^{13}C .

Material	Fração de tríades/ %						Acoplamentos/ %		
	Região da Carbonila			Região da Metila			H-T	H-H	T-T
	<i>rr</i>	<i>mr</i>	<i>mm</i>	<i>rr</i>	<i>mr</i>	<i>mm</i>			
PMMA ₁₀₀ RAFT	62	36	2	62	36	2	94	3	3
PMMA ₁₀₀ RAFT TT	63	35	2	64	35	1	94	3	3
PMMA ₁₄₆ ATRP	65	33	2	66	33	1	97	1,5	1,5
PMMA ₁₄₆ ATRP TT	63	35	2	64	35	1	97	1,5	1,5

De acordo com os resultados da Tabela 13, pode-se observar que o tratamento térmico não altera a configuração da cadeia e, portanto, o primeiro evento de degradação dos PMMAs observado por termogravimetria (Figura 19) deve-se às pontas de cadeia.

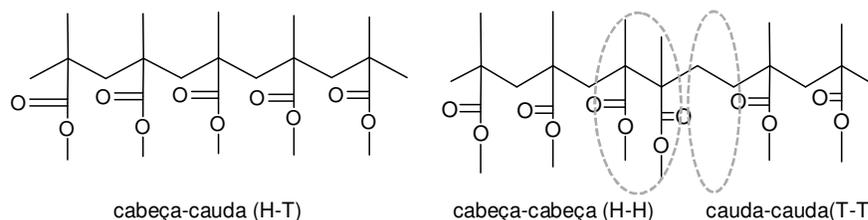


Figura 27. Tipos de acoplamentos para o PMMA: cabeça-cauda (H-T), cabeça-cabeça (H-H) e cauda-cauda (T-T).

Por fim, estudou-se os produtos voláteis gerados a 150°C, correspondente à primeira etapa de degradação observada nas curvas de TGA (Figura 19), para o PMMA₁₀₀ RAFT e o PMMA₁₄₆ ATRP por CG-MS, Figura 28. A intensidade dos picos no cromatograma está relacionada apenas com o coeficiente de partição de cada produto na fase gasosa e líquida (polímero a 150°C), desta forma, o método de análise utilizado é apenas qualitativo.

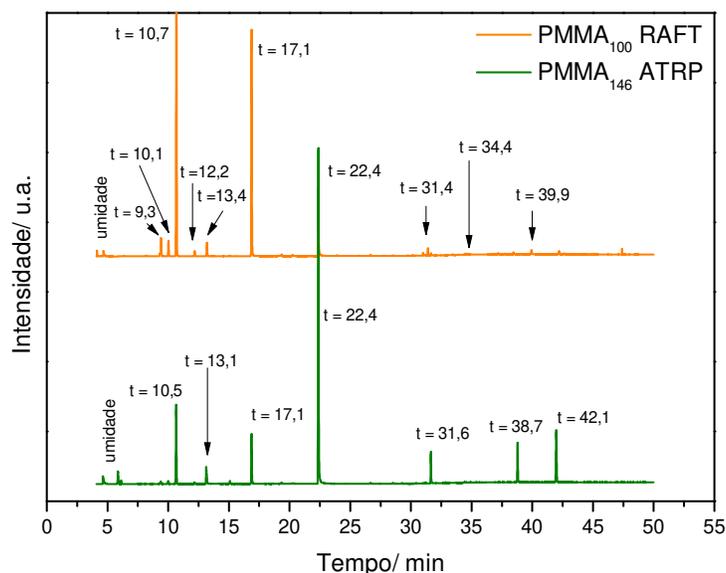


Figura 28. Cromatogramas CG-MS dos polímeros PMMA₁₀₀ RAFT e PMMA₁₄₆ ATRP tratados isotermicamente a 150°C por 30 min.

Os principais produtos detectados na análise de CG-MS para o PMMA₁₀₀ RAFT estão apresentados no Anexo B (Tabela B.2). Dentre estes destacam-se: hexano e seus isômeros 2,3 dimetilbutano e 3-metilpentano (não-solvente utilizado para a precipitação do polímero); tolueno (solvente utilizado na síntese do PMMA), clorofórmio e DMF (solventes utilizados para a preparação de filmes poliméricos); e metil ciclopentano. Além disso, foram detectados produtos semelhantes às moléculas: N-metil-1,2-etanodiamina, benzaldeído, álcool benzílico, 4-ciano benzofenona, N,N-dimetil-benzamida, e ditiobenzoato de 2-cianopropila, liberados devido à eliminação das pontas de cadeia do PMMA₁₀₀ RAFT^{175,185,186}.

Para a degradação do PMMA₁₄₆ ATRP (Anexo B: Tabela B.3), pode-se também observar produtos voláteis, resultantes da degradação isotérmica a 150°C, tais como, na degradação do PMMA₁₀₀ RAFT: hexano, 2,3 dimetilbutano, 3-metilpentano, THF, heptano, DMF e metil ciclopentano. Os produtos bromometano, 1-pentanol, álcool benzílico e hidroxitolueno butilado foram formados devido à eliminação dos átomos de Br e das hidroxilas presentes na pontas de cadeia do PMMA₁₄₆ ATRP¹⁸⁷.

Produtos oriundos da despolimerização do PMMA, tal como o metacrilato de metila, foram observados tanto no cromatograma do PMMA₁₀₀ RAFT quanto do PMMA₁₄₆ ATRP (Figura 28).

De acordo com os resultados das análises de TGA, RMN ¹H, RMN ¹³C, FTIR, UV-vis, GPC e CG-MS pode-se sugerir que no 1º evento de degradação dos PMMAs obtidos via RAFT e ATRP, ocorre eliminação das pontas de cadeia e com isso há o início da despolimerização do PMMA.

Degradação dos copolímeros

Com relação aos copolímeros, as curvas termogravimétricas (Figura 29) mostram um primeiro evento de degradação térmica (150-200°C) correspondente à eliminação de resíduos voláteis e provavelmente do grupo reativo presente na ponta de cadeia. No segundo estágio (200-300°C, podendo se alargar e sobrepor ao terceiro evento), a perda de massa aumenta com a concentração de SMA nos copolímeros. Este fenômeno é atribuído à liberação de moléculas de água provenientes da condensação de hidroxilas dos grupos laterais do SMA, bem como à pirólise dos grupos sacarídeos⁴.

O terceiro evento (300-430°C) resulta de clivagens do esqueleto carbônico^{188,189,190}. O comportamento dos copolímeros ATRP e RAFT, é semelhante quanto ao número de eventos, porém, o perfil das curvas difere, talvez devido a diferenças na massa molar¹⁷⁷.

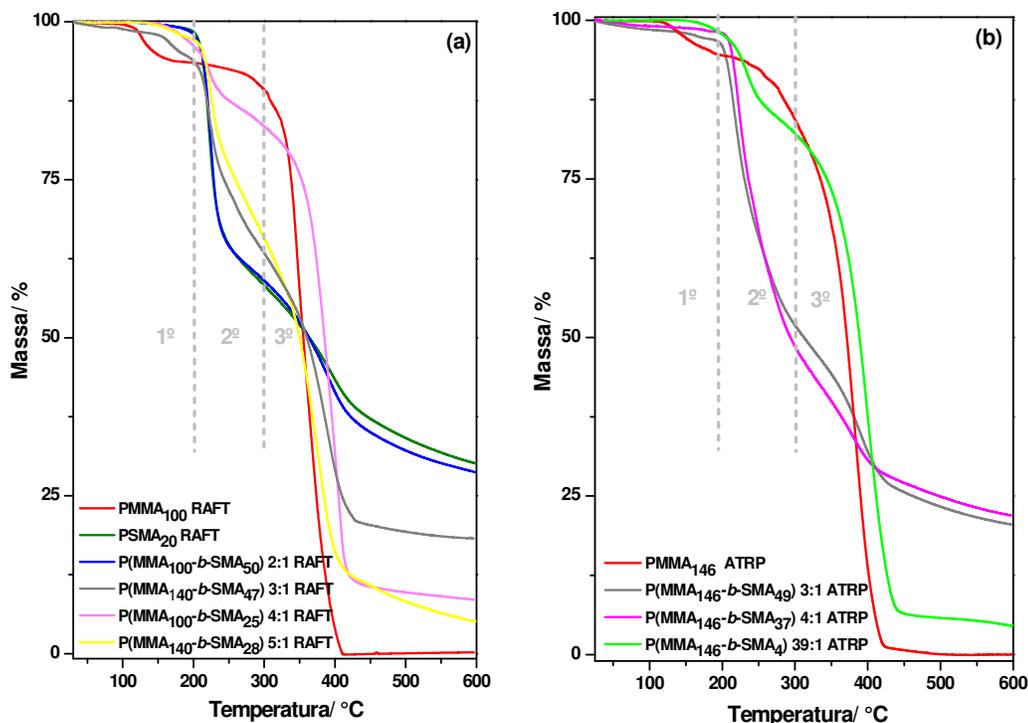


Figura 29. Curvas termogravimétricas para o PMMA, PSMA e copolímeros, RAFT (a) e ATRP (b).

Como mencionado anteriormente, durante a degradação térmica ocorre condensação entre grupos hidroxila (inter e intramolecular) dos segmentos SMA, provocando a reticulação do material. Como resultado, a degradação térmica em atmosfera inerte, dos polímeros contendo SMA, resulta em resíduo carbonáceo. De acordo com as curvas termogravimétricas dos copolímeros (Figura 29) e com o trabalho de Oliveira e Felisberti⁴, a pirólise do PSMA resulta em 30% de resíduo e assumindo-se que a quantidade de resíduo é proporcional à concentração de SMA nos copolímeros estimou-se a composição destes. A fração mássica de SMA nos copolímeros calculadas utilizando os dados de TGA ($f_{\text{SMA TGA}}$) e dos espectros de RMN ¹³C ($f_{\text{SMA RMN}^{13}\text{C}}$) são apresentadas na Tabela 14, podendo-se constatar uma boa correlação entre os valores de f_{SMA} estimados por ambas as técnicas para os copolímeros P(MMA₁₄₀-*b*-SMA₄₇) 3:1 RAFT e P(MMA₁₄₆-*b*-SMA₄) 39:1 ATRP. No

entanto, esta correlação é perdida para os demais copolímeros. A supressão de sinais no espectro de RMN ^{13}C de copolímeros em solução é verificada para aqueles ricos em SMA ou MMA (vide item 5.1.3 e 5.2.2). Porém, este efeito de supressão pode ser parcial, gerando desvios na análise quantitativa. Dessa forma, a composição dos copolímeros obtida por RMN ^{13}C em solução pode não ser exata, mas sim uma aproximação. Além disso, deve-se considerar que a composição dos copolímeros determinada pela análise de espectros de RMN ^{13}C de sólidos (copolímeros P(MMA₁₀₀-*b*-SMA₅₀) 2:1 RAFT e P(MMA₁₄₆-*b*-SMA₄) 39:1 ATRP), apresenta uma incerteza decorrente do fato de que os sinais são largos, e em alguns casos, parcialmente sobrepostos, dificultando a integração dos mesmos e, conseqüentemente, gerando erros. Porém, pode-se observar tanto por RMN ^{13}C , quanto por TGA, que há uma tendência crescente da quantidade de resíduos a 600°C com a composição de comônômeros de SMA.

Tabela 14. Fração mássica de SMA (f_{sma}) nos copolímeros estimada usando dados de TGA (f_{sma} TGA) e de RMN ^{13}C (f_{sma} RMN ^{13}C).

Polímero	Resíduo TGA/ %	f_{sma} TGA/ %	f_{sma} RMN ^{13}C / %
PSMA ₂₀ RAFT*	30	100	100
P(MMA ₁₀₀ - <i>b</i> -SMA ₅₀) 2:1 RAFT	29	95	67
P(MMA ₁₄₀ - <i>b</i> -SMA ₄₇) 3:1 RAFT	18	61	58
P(MMA ₁₀₀ - <i>b</i> -SMA ₂₅) 4:1 RAFT	8	28	51
P(MMA ₁₄₀ - <i>b</i> -MMA ₂₈) 5:1 RAFT	5	17	45
P(MMA ₁₄₆ - <i>b</i> -SMA ₄) 39:1 ATRP	4	13	10
PMMA ₁₀₀ RAFT	0	0	0
PMMA ₁₄₆ ATRP	0	0	0

* PSMA₂₀ RAFT ($M_n^{\text{RMN}} = 8.000$ Da (20 unidades repetitivas de SMA)).

No trabalho de Oliveira e Felisberti⁴ observou-se o mesmo comportamento de degradação nos copolímeros aleatórios poli(metacrilato de sacarose-*co*-metacrilato de metila) [P(SMA-*co*-MMA)]. Além disso, também não foi possível verificar uma boa correlação quantitativa entre os valores de f_{SMA} obtidos por TGA e RMN ^{13}C , apenas uma correlação qualitativa.

5.3.3 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA

A Figura 30 apresenta os módulos de armazenamento (E') e de perda (E'') em função da temperatura para o PMMA RAFT₁₄₀ e copolímeros. A região de transição vítrea é facilmente visualizada pela queda abrupta do módulo de armazenamento e pelos picos das curvas no módulo de perda. A temperatura correspondente ao máximo dos picos na curva $E'' \times T$, associados a uma variação significativa do módulo E' , foi atribuída à temperatura de transição vítrea ou T_g .

Para o PMMA₁₄₀ RAFT, o módulo de armazenamento na região de comportamento vítreo ($T < 100^\circ\text{C}$) é da ordem de 10^9 Pa e cai bruscamente (3 ordens de grandeza) na região da transição vítrea, em torno de $80\text{-}90^\circ\text{C}$ (Figura 30 (a)). Nesta mesma faixa de temperatura, a curva $E'' \times T$ apresenta um pico com máximo a 80°C , temperatura esta assumida como a T_g para o PMMA₁₄₀ RAFT.

Segundo a literatura^{191,192}, a dependência entre a T_g e a massa molar (M_n) do PMMA é dada pela equação:

$$T_g = 387 - \frac{2,1 \times 10^5}{M_n}$$

Aplicando-se essa equação, a T_g esperada para um PMMA de massa molar igual a $14.000 \text{ g mol}^{-1}$, seria de 100°C , um valor acima do determinado por DMA.

Além das relaxações associadas à transição vítrea, há as relaxações secundárias referentes à fase amorfa, que ocorrem a temperaturas inferiores à T_g ^{193,194}. Abaixo da T_g a mobilidade das cadeias é reduzida e as relaxações secundárias normalmente estão associadas a mudanças conformacionais de grupos pendentes ou segmentos curtos da cadeia polimérica, resultante de rotações em torno das ligações químicas¹⁹⁴. Na Figura 30 (b), pode-se observar na curva de módulo de perda do PMMA₁₄₀ RAFT a presença do pico largo com máximo em aproximadamente 5°C referente à transição β . Notar que a variação do módulo de armazenamento (Figura 30 (a)) para o PMMA na faixa de temperatura da relaxação β é tênue em relação à relaxação primária ou transição vítrea, que ocorre acima de 80°C .

A relaxação β do PMMA é devido à rotação do grupo éster¹⁹³. Embora, seja amplamente aceito que a relaxação β em polímeros acrílicos esteja associada à rotação

intramolecular do grupo COOR, também há evidências de que esta relaxação esteja associada a interações intermoleculares^{137,195,196}.

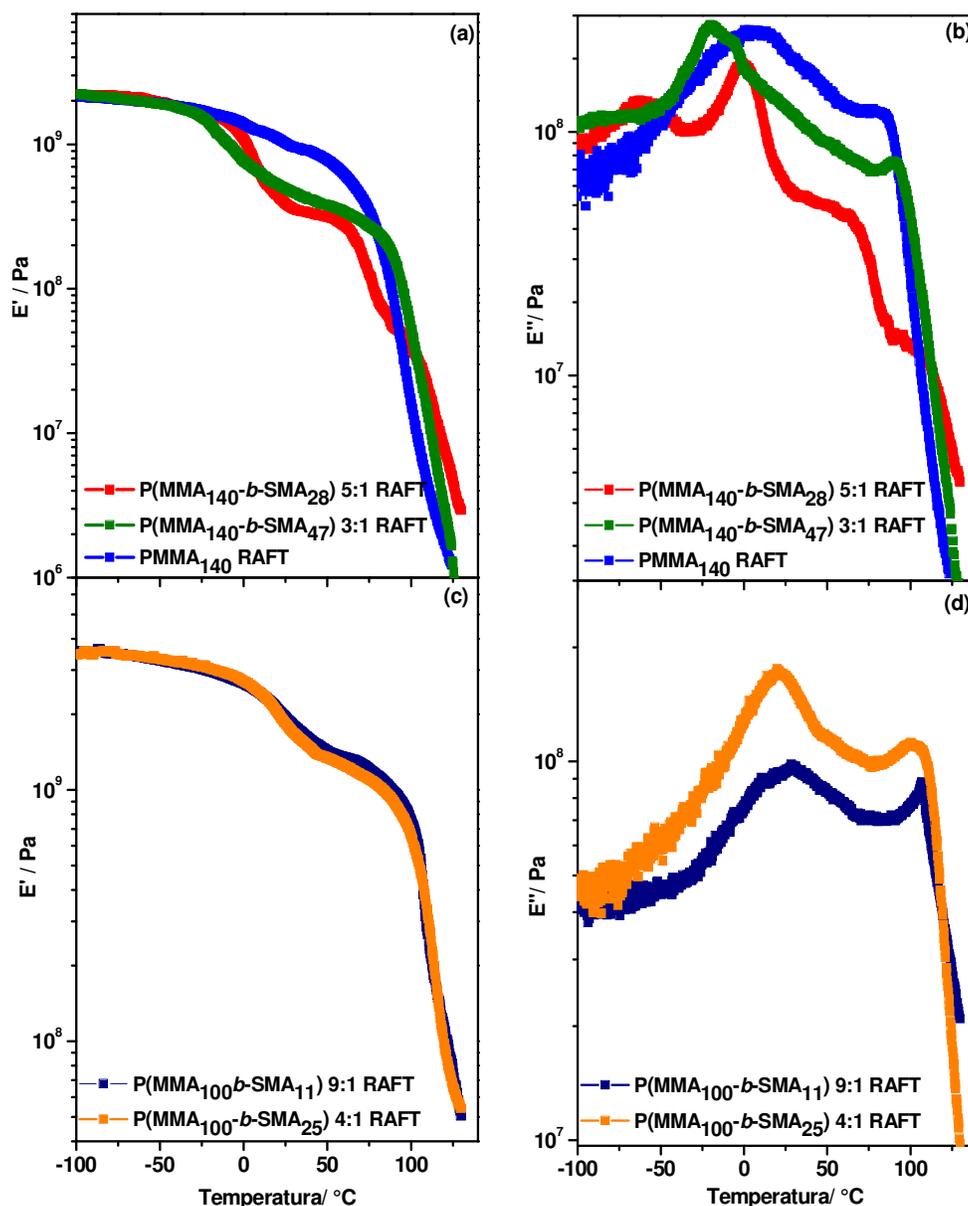


Figura 30. Módulo de armazenamento (E'): copolímeros oriundos do PMMA₁₄₀ RAFT (a) e copolímeros oriundos do PMMA₁₀₀ RAFT (c). Módulo de perda (E''): copolímeros oriundos do PMMA₁₄₀ RAFT (b) e copolímeros oriundos do PMMA₁₀₀ RAFT (d). Amostras analisadas na forma de filmes preparadas por *casting* a partir de soluções em DMF.

Para o copolímero P(MMA₁₄₀-*b*-SMA₄₇) 3:1 RAFT são observadas duas quedas na curva de $E' \times T$: a primeira iniciando em torno de -25 °C e de aproximadamente uma década de magnitude, atribuída à transição vítrea do bloco PSMA, e a segunda em torno de 90-100 °C, de 2 décadas de magnitude, devido à transição vítrea do bloco

PMMA (Figura 30 (a)). A correspondente curva $E'' \times T$ apresenta 2 picos principais relacionados a estes eventos (Figura 30 (b)) com máximos a 0°C e 90°C . Portanto, este copolímero é bifásico. Para o copolímero $P(\text{MMA}_{140}\text{-}b\text{-SMA}_{28})$ 5:1 RAFT são observadas três relaxações principais tanto nas curvas $E' \times T$, como $E'' \times T$, em aproximadamente 0°C , 70°C , e 100°C , além de uma relaxação secundária em torno de -50°C . Este resultado sugere que este copolímero apresenta uma terceira fase, além da fase PSMA e PMMA, apresentando temperatura de transição vítrea (T_g) intermediária a dos dois blocos. A presença de 3 fases no copolímero $P(\text{MMA}_{140}\text{-}b\text{-SMA}_{28})$ 5:1 RAFT é confirmada pela análise de AFM, item 5.3.8.

De forma similar ao copolímero $P(\text{MMA}_{140}\text{-}b\text{-SMA}_{47})$ 3:1 RAFT, os copolímeros obtidos do PMMA_{100} RAFT (Figura 30 (c) e (d)) apresentam somente transição vítrea referente aos blocos PSMA e PMMA, a temperaturas ligeiramente superiores, 10°C e 110°C , respectivamente.

Nas curvas de módulo de perda observa-se que o máximo do pico referente à transição vítrea do bloco PMMA ou PSMA apresenta um deslocamento para maior ou menor temperatura dependendo da composição do copolímero analisado. Na região de transição vítrea, o comportamento mecânico de polímeros amorfos varia de um comportamento típico de material rígido para o de um material elástico ou fluido dependendo da massa molar. A faixa de temperatura na qual este processo ocorre depende de vários fatores, tais como a composição, a flexibilidade das cadeias, a massa molar do polímero, a presença de plastificante, o grau de reticulação e de cristalinidade^{137,194}. Em copolímeros dibloco, esta faixa de temperatura também depende da miscibilidade entre os blocos e da morfologia, no caso de blocos imiscíveis.

De acordo com o trabalho de Oliveira e Felisberti⁴, copolímeros aleatórios de MMA e SMA, $P(\text{SMA-co-MMA})$, apresentam uma única transição vítrea, devido à distribuição randômica dos monômeros na cadeia polimérica. Alguns copolímeros aleatórios exibem um efeito aditivo na temperatura de transição vítrea com respeito às temperaturas de transição vítrea dos homopolímeros, devido às fortes interações intermoleculares entre os constituintes¹⁹⁷. Como exemplo, em copolímeros aleatórios de $P(\text{SMA-co-MMA})$, a distribuição aleatória dos co-monômeros, aparentemente, proporciona interações intra e intermoleculares: ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila do SMA e grupos carbonila do MMA, contribuindo para o aumento da T_g do

copolímero em relação à T_g do PMMA. Além disso, segundo Oliveira e Felisberti⁴, tanto o homopolímero PSMA quanto o homopolímero PMMA apresentaram transição vítrea na curva de DSC em 116°C, sendo que os copolímeros aleatórios P(SMA-co-MMA) mostraram T_g > 116°C³⁸.

Jhurry e colaboradores⁵⁸ também observaram para copolímeros aleatórios derivados de sacarídeo e de estireno o aumento da T_g com o aumento da fração de derivado de sacarídeo no copolímero.

No trabalho de Barros e colaboradores¹⁹⁸ foi verificado um aumento exponencial da temperatura de transição vítrea dos copolímeros aleatórios de derivados de sacarídeo com estireno ou metacrilato de metila, de acordo com a porcentagem de derivado de sacarídeo incorporado, possivelmente, como consequência da restrição a mudanças conformacionais, devido ao maior número de substituintes volumosos.

No presente trabalho, os blocos dos copolímeros são imiscíveis, de forma que apresentam duas transições vítreas: transição vítrea do bloco PSMA em torno de 0°C e do bloco PMMA próximo de 100°C. Poderia ser esperado que o bloco PSMA com elevado índice de hidroxilas, apresentasse uma maior T_g. No entanto, é preciso também considerar o grau de polimerização dos blocos PSMA, que em geral é baixo, além do elevado volume dos grupos laterais, que devem contribuir para um volume livre maior.

O perfil das curvas E' x T para os copolímeros P(MMA-*b*-SMA) indicam que a morfologia predominante seja a de fase PSMA dispersa na matriz rica em PMMA, visto que, a queda mais acentuada do módulo ocorre na transição vítrea do PMMA.

5.3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os difratogramas de DRX para o PMMA e para os copolímeros (Figura 31) apresentam picos a 16° e 22°. De acordo com a literatura, este comportamento é semelhante ao observado para difratogramas de PMMA semi-cristalino^{199,200,201,202,203}. O pré-requisito necessário para a cristalização de um polímero é a arquitetura molecular: cadeias lineares, estereoregularidade, entre outros^{204,205}. Por exemplo, PMMA sindiotático é um polímero semi-cristalino com T_m = 220°C²⁰³.

Foi constatado por análises de RMN ^{13}C que os PMMAs RAFT e ATRP apresentam fração de tríades (rr) de 62% e 65%, respectivamente. Devido a estas características, estes PMMAs são considerados polímeros de baixa estereoregularidade e seria esperado que fossem amorfos¹³⁷. Em geral, derivados de ácidos metacrílicos e metacrilamidas obtidos por polimerização radicalar convencional apresentam frações de tríades predominantemente (rr)²⁰⁶. Dependendo das condições reacionais utilizadas na polimerização radicalar convencional, pode-se obter PMMAs com frações de tríades próximas às obtidas neste trabalho: (rr), (mr) e (mm) de 54, 41 e 5%, respectivamente. Entretanto, os PMMAs descritos nestes trabalhos apresentaram-se amorfos^{38,137,207}.

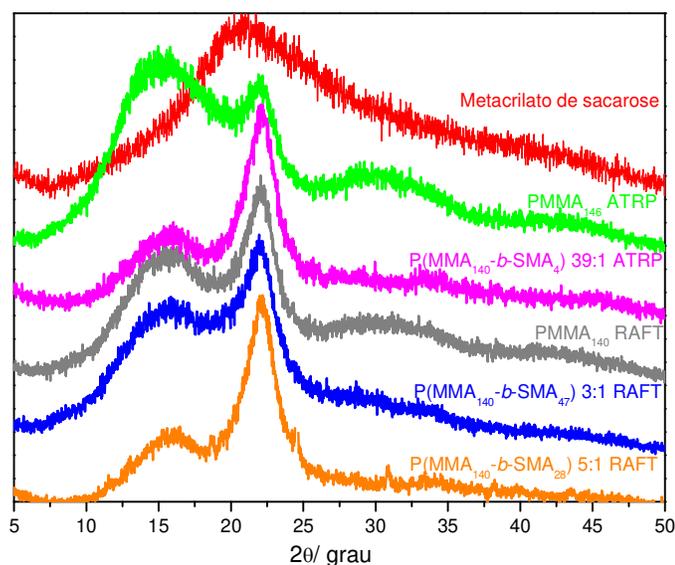


Figura 31. Difratograma DRX para o 1'-O-metacrilato de sacarose e para o PMMA RAFT e ATRP e para copolímeros P(MMA-*b*-SMA) RAFT.

Segundo a literatura, PMMA semi-cristalinos são obtidos normalmente por rota de polimerização aniônica^{203,208}. Neste tipo de polimerização, sais de Li ou Al são utilizados como iniciadores, originando PMMA com frações de tríades (mm) ou (rr) em torno de 80-95%^{209,210}. A elevada fração de tríades (mm) ou (rr) no polímero PMMA possibilita a formação da estrutura cristalina de PMMA. Em alguns trabalhos foram observados que a formação preferencial de tríades (mm) ou (rr) ocorrem predominantemente em polímeros com baixa massa molar e estreita polidispersidade. Porém, não só a elevada fração de tríades (mm) ou (rr) é suficiente para garantir a formação da estrutura cristalina²¹¹. A presença de acoplamentos cabeça-cauda, cabeça-cabeça e cauda-cauda na cadeia polimérica também são importantes²⁰⁴.

A estrutura termodinâmica e espacialmente favorável é usualmente a configuração cabeça-cauda (Figura 27). Apesar disto, a maioria dos polímeros obtidos por polimerização radicalar apresentam uma elevada porcentagem de acoplamentos cabeça-cabeça, devido à ocorrência de reações de terminação^{5,183,203,204,208,212}. Em polimerizações radicalares controladas (RAFT e ATRP) a incidência de reações de terminação é bem menor que em uma polimerização radicalar convencional. De fato, isto foi verificado para os PMMAs RAFT e ATRP que apresentam 94% de fração de acoplamento cabeça-cauda, 3% acoplamento cabeça-cabeça e 3% cauda-cauda, e 97% de fração de acoplamento cabeça-cauda, 1,5% acoplamento cabeça-cabeça e 1,5% cauda-cauda, respectivamente.

Baseado nos resultados e nos dados da literatura, conclui-se que embora a taticidade seja um fator importante para a cristalização do PMMA, a elevada fração de segmentos adjacentes que apresentam configuração cabeça-cauda favorece a cristalização, mesmo quando a fração de tríades rr é da ordem de 60%.

Os difratogramas para os copolímeros em bloco apresentam perfis similares ao observado para o PMMA, indicando que o bloco PMMA no copolímero também é passível de cristalização.

5.3.5 ESTUDOS DO COMPORTAMENTO DOS COPOLÍMEROS EM SOLUÇÃO

Todos os polímeros sintetizados são solúveis em DMF, evidenciando que se tratam de macromoléculas não-reticuladas (Tabela 15). Pode-se notar que o caráter anfifílico é dependente da composição, tal como esperado. Enquanto o PSMA é solúvel em água, o PMMA é solúvel em solventes orgânicos, como o clorofórmio. Apenas os copolímeros mais ricos em metacrilato de metila (MMA) são totalmente solúveis em THF, CHCl_3 e CH_2Cl_2 . Já os mais ricos em SMA são solúveis apenas em DMF, dentre os solventes testados.

Para os copolímeros aleatórios P(MMA-co-SMA), Oliveira e Felisberti⁴ observaram comportamento similar para algumas composições e distinto para outras. Por exemplo, os copolímeros aleatórios (fsma:0,17→0,80) são solúveis em solventes polares, tais como DMF, DMSO e N-metil-2-pirrolidona. Já o copolímero mais rico em SMA [P(MMA-co-SMA) 1:1] é solúvel em água. Além disso, os copolímeros aleatórios,

P(MMA-*co*-SMA) 3:1 e 5:1 mostraram-se insolúveis em solventes orgânicos como diclorometano. Estas diferenças devem-se às configurações e distribuições distintas dos co-mônômeros na cadeia polimérica.

Jhurry e colaboradores também observaram que copolímeros aleatórios de 6-*O*-metacrilato de sacarose e estireno são solúveis em solventes polares como DMF, DMSO e N-metil-2-pirrolidona e insolúveis em água, exceto para os copolímeros com fração molar de 1'-*O*-metacrilato de sacarose superior a 25 % (razão molar estireno:SMA de 3:1)⁵⁸. Barros e Petrova²¹³ sintetizaram copolímeros de derivados de sacarose com metacrilato de metila ou estireno por polimerização catalisada por Ziegler–Natta. Os autores observaram que poucos copolímeros foram facilmente solúveis em solventes orgânicos convencionais como diclorometano, clorofórmio e tolueno, sugerindo elevada massa molar e estrutura compacta destes materiais. Porém, o sacarídeo empregado na polimerização apresentava as hidroxilas protegidas por grupos hidrofóbicos e, portanto, não são comparáveis aos copolímeros estudados no presente trabalho.

Tabela 15. Solubilidade dos copolímeros P(MMA-*b*-SMA).

Material	DMF	H ₂ O	Metanol	THF	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂
PMMA ₁₄₀ RAFT	+	-	-	+	+	+
PSMA ₂₀ RAFT	+	+	-	-	-	-
PMMA ₁₄₆ ATRP	+	-	-	+	+	+
P(MMA ₁₄₀ - <i>b</i> -SMA ₇₀) 2:1 RAFT	+	-	-	-	-	-
P(MMA ₁₄₀ - <i>b</i> -SMA ₄₇) 3:1 RAFT	+	-	-	+	+	+
P(MMA ₁₀₀ - <i>b</i> -SMA ₂₅) 4:1 RAFT	+	-	-	+	+	+
P(MMA ₁₄₀ - <i>b</i> -SMA ₂₈) 5:1 RAFT	+	-	-	+	+	+
P(MMA ₁₀₀ - <i>b</i> -SMA ₁₁) 9:1 RAFT	+	-	-	+	+	+
P(MMA ₁₄₆ - <i>b</i> -SMA ₄) 39:1 ATRP	+	-	-	+	+	+

Os testes de intumescimento realizados para os copolímeros em bloco P(MMA-*b*-SMA) revelam que os copolímeros intumescem em água, caracterizando-os como hidrogéis (fisicamente reticulados). A quantidade de água sorvida aumenta com o aumento da fração de SMA, conforme mostrado na Figura 32.

Os copolímeros em bloco P(MMA-*b*-SMA), Figura 32, apresentaram coeficiente de intumescimento em água distinto aos valores relatados para os copolímeros

aleatórios P(MMA-*co*-SMA)⁴. Por exemplo, os copolímeros com fração molar de 1'-*O*-metacrilato de sacarose de 17% e 25% (P(MMA₁₄₀-*b*-SMA₂₈) 5:1 e P(MMA₁₄₀-*b*-SMA₄₇) 3:1, respectivamente) tiveram um intumescimento de aproximadamente 140% e 180%, quando em bloco, e próximo de 130% e 280%, quando aleatório. Estes resultados podem ser explicados pela natureza heterogênea dos copolímeros em bloco e também à morfologia destes.

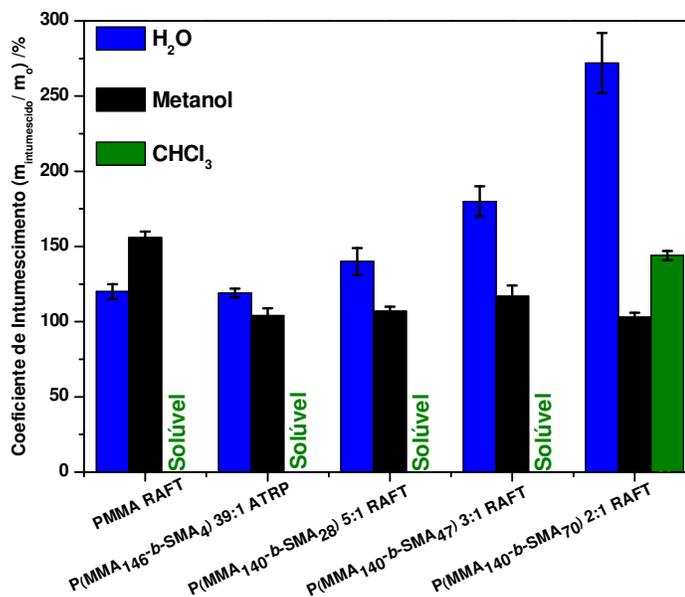


Figura 32. Solubilidade e intumescimento.

O solvente metanol possui um grupo hidroxila, de caráter polar com capacidade de estabelecer ligações de hidrogênio, e um grupo metila, de caráter apolar. Desta forma, era de se esperar que este solvente promoveria maior extensão de intumescimento para os materiais mais ricos em MMA e menor para os materiais mais ricos em SMA, quando comparado aos sistemas aquosos, como observado por Oliveira e Felisberti⁴ para copolímeros aleatórios de SMA e MMA. No entanto, este fenômeno não foi observado para os copolímeros em bloco, possivelmente devido à natureza heterogênea destes últimos. Muitos trabalhos da literatura que envolvem a síntese de copolímeros não-reticulados e derivados de sacarídeo exploram a solubilidade destes materiais em diversos solventes^{30,51,53,54,57,58} porém, não avaliam a capacidade de intumescimento em água.

5.3.6 TESTES DE EMULSIFICAÇÃO

As emulsões são sistemas dispersos constituídos de duas fases líquidas imiscíveis (por exemplo, a fase oleosa e a aquosa), em que a fase dispersa é distribuída de forma homogênea na fase contínua. A estabilidade da emulsão é garantida com o uso de agentes emulsificantes, geralmente substâncias tensoativas^{214,215,216}. Estes agentes tensoativos são capazes de estabilizar as emulsões por meio da diminuição da tensão interfacial do sistema, e da formação de filmes interfaciais com propriedades estéricas e eletrostáticas, em torno dos glóbulos da fase dispersa. Os agentes tensoativos ou emulsificantes são moléculas com características anfífilas, que se adsorvem na interface entre a fase dispersa e a dispersante, durante o processo de emulsificação. Copolímeros anfífilicos são muito utilizados como emulsificantes, devido à presença da porção com afinidade pelo óleo (lipofílica) e da porção com afinidade pela água (hidrofílica). Normalmente, as emulsões podem ser pastosas ou líquidas^{214,215,216}.

Pode-se observar na Figura 33 (f) que o copolímero P(MMA₁₄₆-*b*-SMA₄) 39:1 ATRP foi eficiente na emulsificação da mistura água/CH₂Cl₂. A emulsão é considerada estável porque não se alterou após 3 dias. Além disso, verificou-se que a emulsão apresenta elevada viscosidade, possivelmente devido à sua morfologia^{216,217,218}, Figura 34 (c).

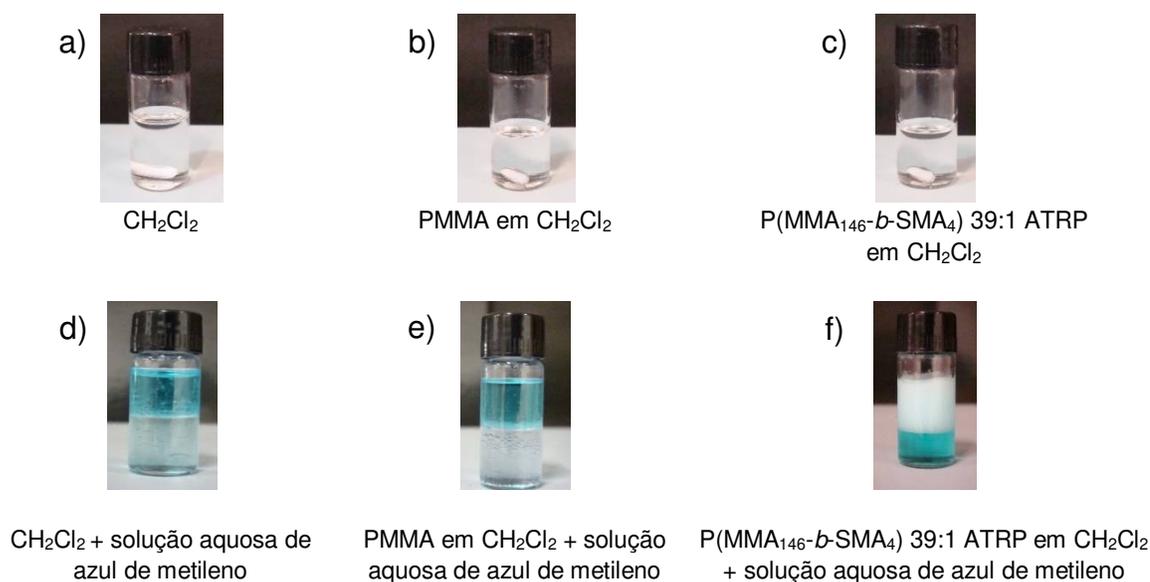


Figura 33. Testes de emulsificação em diclorometano.

A emulsificação da mistura contendo água/ CHCl_3 também foi eficiente. Na Figura 35 é possível acompanhar o teste de emulsificação em escala temporal: (a) antes da agitação: (b) imediatamente após agitação e (c) depois de 30 minutos em repouso. A solução aquosa de azul de metileno utilizada para os testes de emulsificação em clorofórmio foi 5 vezes menos concentrada que a solução usada para o teste em diclorometano, e por isso, as soluções apresentam tonalidade azul mais clara.

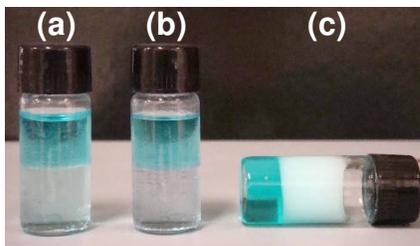


Figura 34. Viscosidade da emulsão em diclorometano: (a) mistura: CH_2Cl_2 + solução aquosa de azul de metileno, (b) mistura: PMMA em CH_2Cl_2 + solução aquosa de azul de metileno e (c) emulsão: P(MMA₁₄₆-*b*-SMA₄) 39:1 ATRP em CH_2Cl_2 + solução aquosa de azul de metileno.

Os testes de emulsificação comprovam, novamente, que o material P(MMA₁₄₆-*b*-SMA₄) 39:1 ATRP é realmente um copolímero em bloco anfifílico.

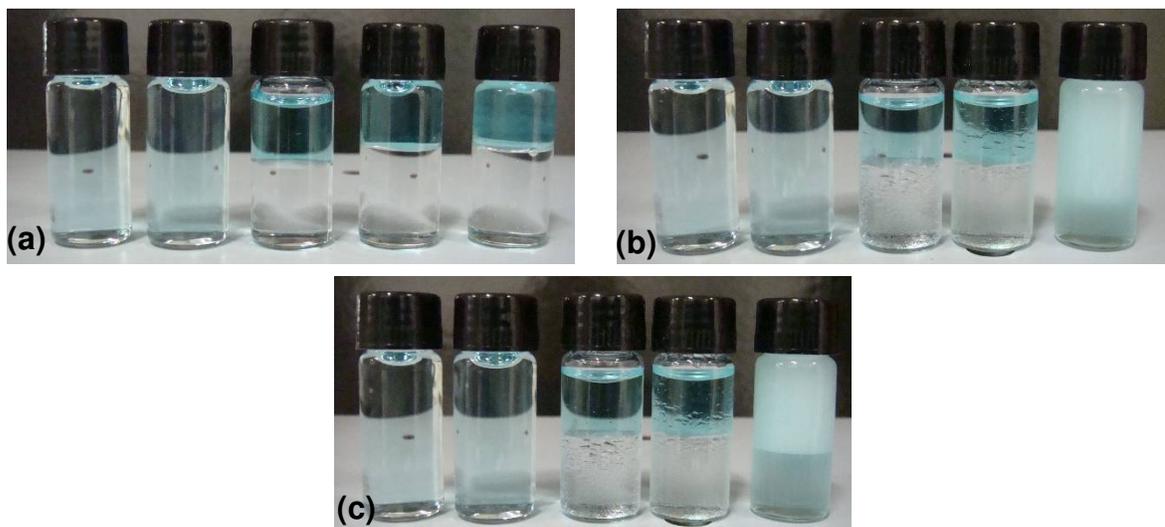


Figura 35. Testes de emulsificação em clorofórmio: (a) início sem agitar, (b) após agitado e (c) depois de 30 minutos em repouso. As misturas da esquerda para a direita correspondem a: solução aquosa de azul de metileno, PSMA em solução aquosa de azul de metileno, CHCl_3 + solução aquosa de azul de metileno, PMMA em CHCl_3 + solução aquosa de azul de metileno e P(MMA₁₄₆-*b*-SMA₄) 39:1 ATRP em CHCl_3 + solução aquosa de azul de metileno.

5.3.7 ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXO ÂNGULO

Nas curvas de SAXS (Intensidade de espalhamento - I vs vetor de espalhamento - q) para as soluções dos copolímeros em DMF a 1% (m/v) não se observa a presença de picos bem definidos, Figura 36 (a), porém, pode-se verificar a presença de ombros (ainda que tênue) para todas as soluções. Pode-se verificar que as soluções com concentrações de 1% m/v dos copolímeros em DMF não geraram espalhamento com intensidade suficiente para uma análise estrutural dos fatores de forma e distribuição de distâncias nestes sistemas. A concentração das soluções dos copolímeros em DMF foi mantida a 1% m/v devido à disponibilidade restrita dos materiais. Porém, para o copolímero P(MMA₁₄₆-*b*-SMA₄) 39:1 ATRP foi possível preparar a solução com concentração mais elevada (10% m/v) e comparando-se as curvas obtidas para estas soluções com diferentes concentrações, Figura 36 (b), é possível notar uma drástica mudança no comportamento. Isto é um indício de que este copolímero pode formar agregados em solução, porém, apenas considerando estes dados não é possível afirmar o tipo de morfologia deste agregado.

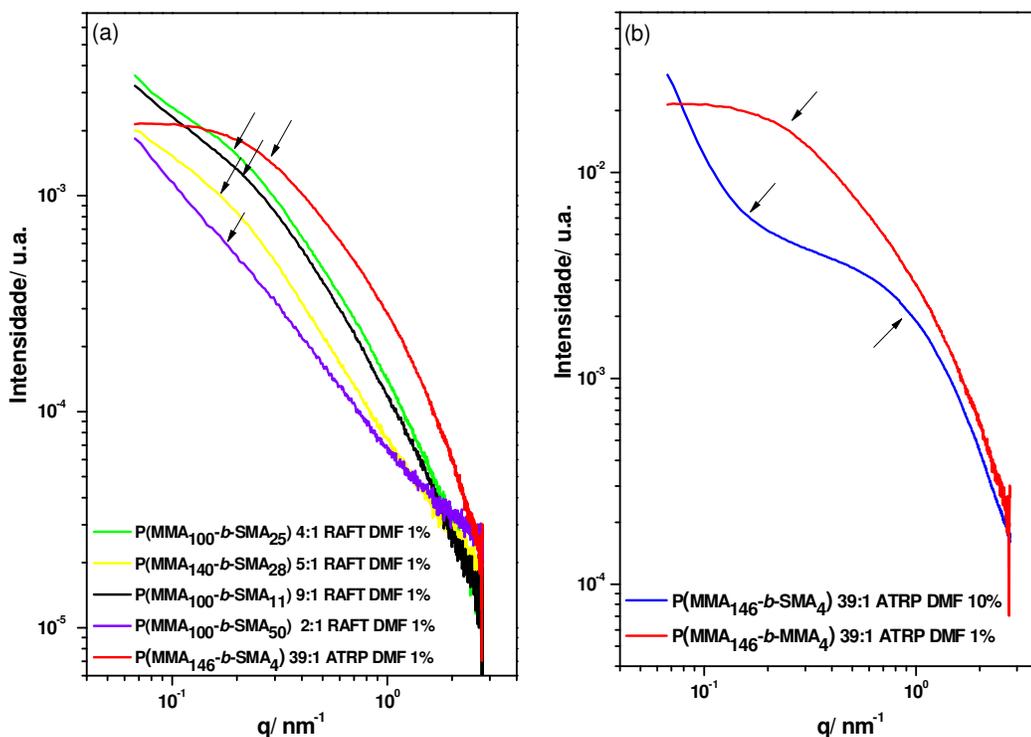


Figura 36. Curvas de SAXS para as soluções dos copolímeros em DMF a 1% m/v (a) e para a solução do copolímero P(MMA₁₄₆-*b*-SMA₄) 39:1 ATRP a 10% m/v (b).

Nas curvas de SAXS (Intensidade de espalhamento - I vs vetor de espalhamento - q) dos filmes dos homopolímeros PMMA e dos copolímeros com fração molar MMA:SMA de 2:1, 5:1, 9:1 obtidos a partir de soluções em DMF, não se observa a presença de picos definidos, Figura 37 (a) e (b), porém para o copolímero 5:1 há uma mudança no padrão de espalhamento em relação aos demais, sugerindo a existência de um pico. No entanto, para os filmes dos copolímeros com fração molar de MMA:SMA de 39:1 e 4:1, P(MMA₁₄₆-*b*-SMA₄) 39:1 ATRP e P(MMA₁₀₀-*b*-SMA₂₅) 4:1 RAFT, Figura 37 (c), observa-se a presença de picos definidos. Para a curva de SAXS do filme do copolímero P(MMA₁₄₆-*b*-SMA₄) 39:1 ATRP verifica-se uma relação entre os valores de q correspondentes ao máximo dos picos: $q_2 = 0,68$ é o dobro de $q_1 = 0,34$, indicando uma possível organização lamelar do copolímero. Para o copolímero P(MMA₁₀₀-*b*-SMA₂₅) 4:1 RAFT esta relação não é observada ($q_1 = 0,17$ e $q_2 = 0,44$).

As análises de SAXS são muito utilizadas para investigar a morfologia de copolímeros em bloco a partir da sequência das reflexões de Bragg. Na Tabela 16 estão listadas as razões entre os valores de q correspondentes ao máximo dos picos e o q referente ao primeiro pico (q^*). Ordens múltiplas de reflexão de Bragg são observadas para materiais que apresentam-se organizados (estruturas bem definidas) a longas distâncias. Se esta organização se perde com a distância, somente picos de baixa ordem são observados, o que pode levar a ambiguidades na identificação das fases. Isto pode ser contornado por informações complementares a partir de uma técnica complementar, por exemplo, microscopia eletrônica de transmissão²¹⁹.

Mai e colaboradores²²⁰ observaram nas análises de SAXS do copolímero dibloco PEO-*b*-PBO, poli(óxido de etileno)-*b*-poli(oxibutileno), que o tamanho do bloco afeta o perfil das curvas de SAXS, de acordo com as estruturas formadas: lamelar, hexagonal, giróide e BCC (Tabela 16). No caso do copolímero com estrutura lamelar, Mai e colaboradores²²⁰ verificaram apenas a presença dos picos q_1 e q_2 , como observado também no presente trabalho para o copolímero P(MMA₁₄₆-*b*-SMA₄) 39:1 ATRP. Segundo Hamley e Castelletto²¹⁹, estas reflexões não se repetem para elevados valores de q por razões de assimetria nestes copolímeros diblocos.

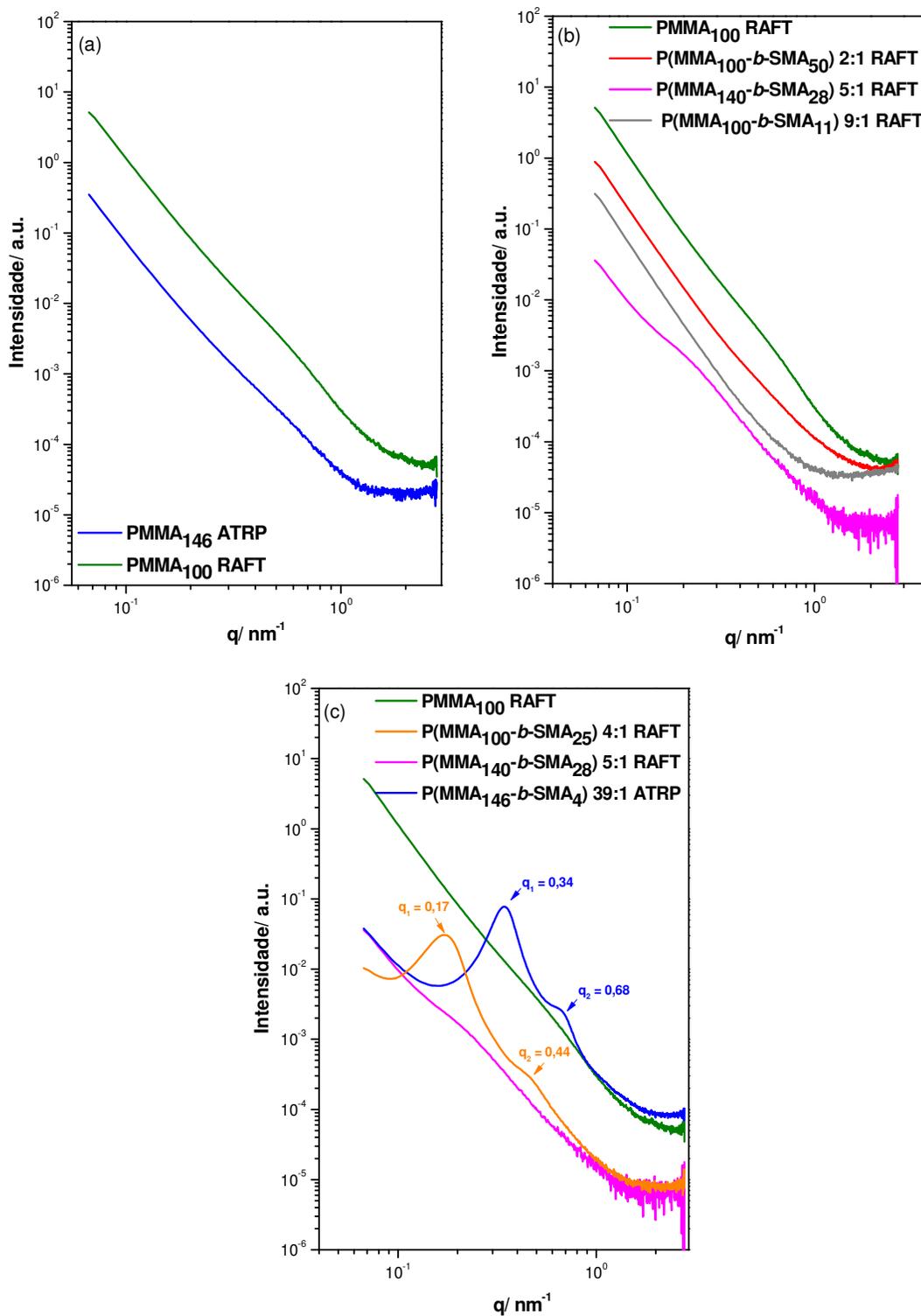


Figura 37. Curvas de SAXS para os filmes dos homopolímeros PMMA (a) e copolímeros (b) e (c) obtidos a partir de soluções em DMF.

O vetor espalhamento (q) e a distância de repetição (d) estão relacionados pela equação $q = 2\pi/d$. Para os filmes obtidos a partir de soluções em DMF, $d = 18$ nm para o

copolímero P(MMA₁₄₆-*b*-SMA₄) 39:1 ATRP e $d = 37$ nm para o P(MMA₁₀₀-*b*-SMA₂₅) 4:1 RAFT.

Tabela 16. Razão q/q^* das reflexões de Bragg para várias estruturas²¹⁹.

Estrutura	Razão q/q^*
Lamelar	1, 2, 3, 4, 5, 6,....
Hexagonal	1, $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{7}$, $\sqrt{9}$, $\sqrt{12}$
BCC (<i>face-centered cubic cell</i>)	1, $\sqrt{2}$, $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{5}$, $\sqrt{6}$
FCC (<i>body-centered cubic cell</i>)	1, $\sqrt{4/3}$, $\sqrt{8/3}$, $\sqrt{11/3}$, $\sqrt{12/3}$, $\sqrt{16/3}$
Giróide	1, $\sqrt{4/3}$, $\sqrt{7/3}$, $\sqrt{8/3}$, $\sqrt{10/3}$, $\sqrt{11/3}$

Para verificar a possível influência dos solventes sobre a morfologia dos copolímeros no estado sólido, comparou-se as curvas de espalhamento ($I \times q$) de filmes preparados a partir de soluções em CH₂Cl₂, mistura 80DMF/20CH₂Cl₂ e DMF. A análise destes resultados (Figura 38) mostra que os solventes estudados têm pouca influência na morfologia dos copolímeros com fração molar MMA:SMA de 5:1 e 9:1 no estado sólido. Entretanto, para o copolímero com fração molar MMA:SMA de 2:1 a mistura 80DMF/20CH₂Cl₂ parece induzir a organização dos blocos no estado sólido. A solvatação preferencial dos blocos (PMMA por CH₂Cl₂ e PSMA por DMF) pode ser a razão de tal efeito.

As curvas de SAXS para os filmes dos copolímeros P(MMA₁₄₆-*b*-SMA₄) 39:1 ATRP e P(MMA₁₀₀-*b*-SMA₂₅) 4:1 RAFT obtidos a partir de soluções em diferentes solventes (DMF, CH₂Cl₂, mistura 80DMF/20CH₂Cl₂) são apresentadas na Figura 39. O deslocamento dos picos é mais evidente, principalmente, para o copolímero P(MMA₁₄₆-*b*-SMA₄) 39:1 ATRP (Figura 39 (a)). A distância de repetição (d) das estruturas dos filmes de copolímeros preparados em diferentes solventes encontra-se na Tabela 17.

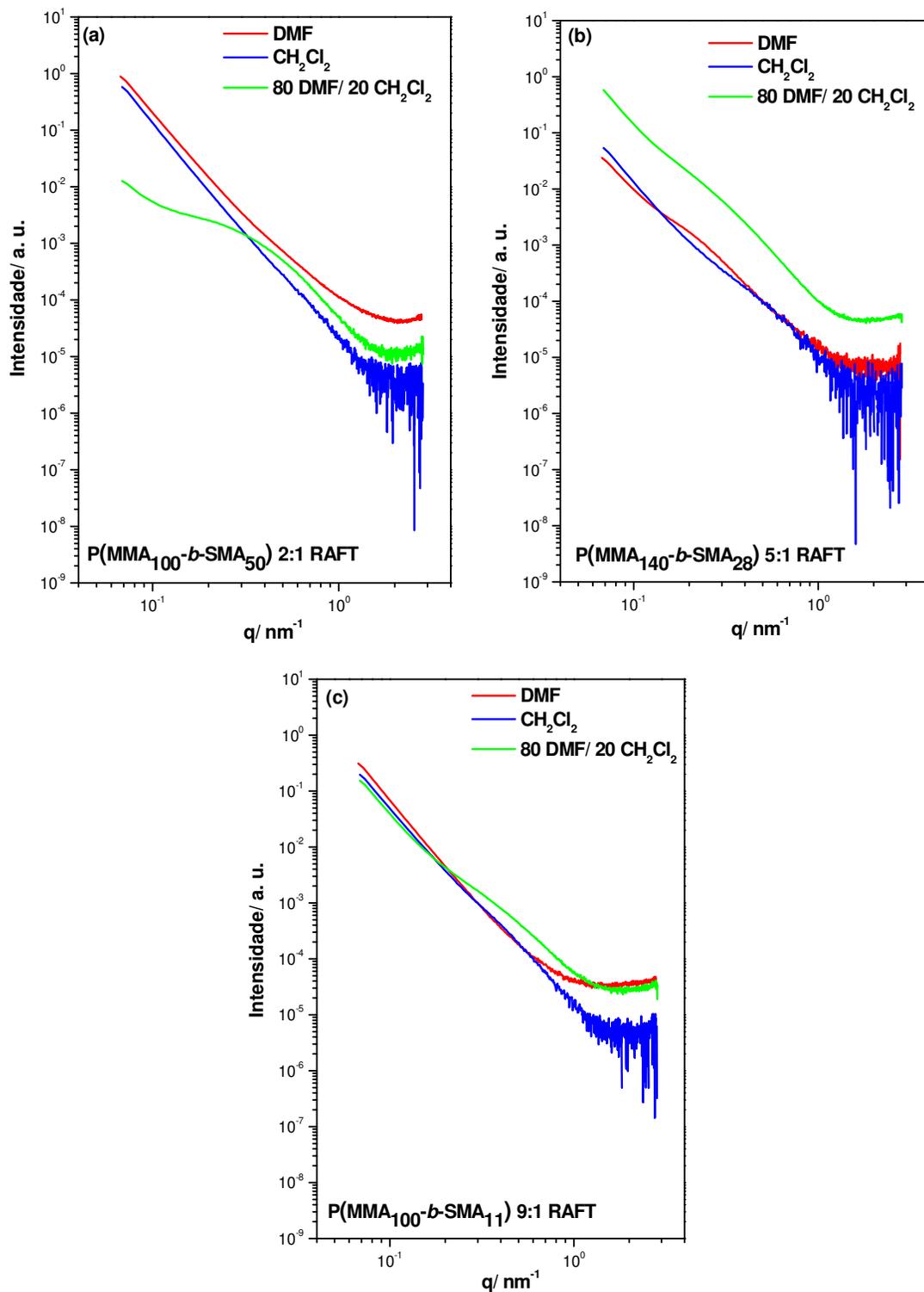


Figura 38. Curvas de SAXS para os filmes dos copolímeros com fração molar MMA:SMA de (a) 2:1, (b) 5:1 e (c) 9:1, a partir dos solventes DMF, CH_2Cl_2 e mistura 80DMF/20 CH_2Cl_2 .

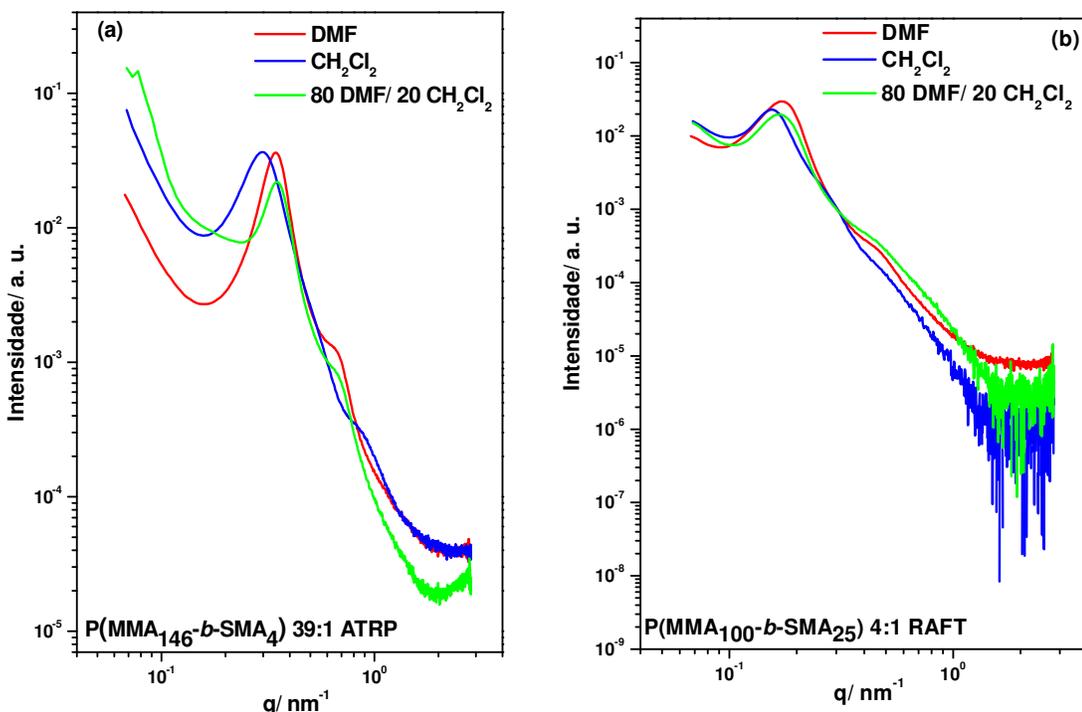


Figura 39. Curvas de SAXS para os filmes dos copolímeros (a) $\text{P}(\text{MMA}_{146}\text{-}b\text{-SMA}_4)$ 39:1 ATRP e (b) $\text{P}(\text{MMA}_{100}\text{-}b\text{-SMA}_{25})$ 4:1 RAFT obtidos a partir dos solventes: DMF, CH_2Cl_2 , 80DMF/20 CH_2Cl_2 .

Foram utilizados os solventes diclorometano e DMF pois, o diclorometano possui um parâmetro Hansen²²¹ muito próximo ao do PMMA ($\delta_{\text{PMMA}} [\text{MPa}^{1/2}] = 18,8$ e $\delta_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} [\text{MPa}^{1/2}] = 18,2$), ou seja, é considerado um bom solvente para o bloco PMMA e não-solvente para o PSMA. Já o DMF é considerado um bom solvente para o bloco PSMA, embora também solubilize o PMMA. Pode-se observar que a influência do solvente é significativa na formação das estruturas. De acordo com a distância de repetição (d) das estruturas dos copolímeros, verifica-se que o solvente mais apolar (CH_2Cl_2) proporciona um aumento dos valores de (d) em relação ao DMF, devido à expansão do bloco PMMA. Além disso, a organização do tipo lamelar obtida para o filme do copolímero $\text{P}(\text{MMA}_{146}\text{-}b\text{-SMA}_4)$ 39:1 ATRP preparado em solução de DMF, não se manteve para o filme obtido em solução de CH_2Cl_2 ($q_1 = 0,29$ e $q_2 = 0,58$).

Tabela 17. Valores de q_1 e distância de repetição (d) das estruturas dos copolímeros de acordo com o solvente utilizado.

Copolímero	Solvente	q_1 / nm^{-1}	d/ nm
P(MMA ₁₄₆ - <i>b</i> -SMA ₄) 39:1 ATRP	DMF	0,34	18
	CH ₂ Cl ₂	0,29	21
	80 DMF/20CH ₂ Cl ₂	0,34	18
P(MMA ₁₀₀ - <i>b</i> -SMA ₂₅) 4:1 RAFT	DMF	0,17	37
	CH ₂ Cl ₂	0,15	42
	80 DMF/20CH ₂ Cl ₂	0,17	37

5.3.8 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

As Figuras 40 e 41 mostram as micrografias de contraste de fase obtidas por microscopia de força atômica (AFM) dos filmes dos copolímeros e homopolímeros preparados por *casting* a partir de soluções em DMF. As micrografias de força atômica foram obtidas utilizando-se o modo de contato intermitente (*tapping mode*). No *tapping mode*, o movimento do *cantilever* leva a uma oscilação vertical da ponta, que é defletida quando encontra a superfície da amostra, revelando assim variações na altura da sua superfície (topografia) e também algumas características do próprio material, como a elasticidade (regiões “*hard*” e “*soft*”), propriedades elétricas, dentre outras^{222,223,224,225,226}. Análises de AFM no modo de contato intermitente (*tapping mode*) têm sido muito usadas na interpretação de morfologias de blendas poliméricas e copolímeros em bloco^{227,228}.

Em copolímeros, a separação em micro-fases é governada pela miscibilidade entre os blocos. O mecanismo de separação em micro-fases, por sua vez, determina a morfologia do copolímero^{204,229}.

A análise da micrografia dos copolímeros no modo contraste de fase, Figuras 40 e 41, revela regiões na superfície do filme polimérico com diferentes propriedades mecânicas à temperatura ambiente (fases *soft* e *hard*). Estes copolímeros apresentam micro-domínios *soft* (regiões escuras) dispersos em uma matriz majoritária *hard* (região clara). As análises dinâmico-mecânicas mostraram que o bloco *hard* é constituído por PMMA (maior Tg), enquanto o bloco *soft* é de PSMA (menor Tg).

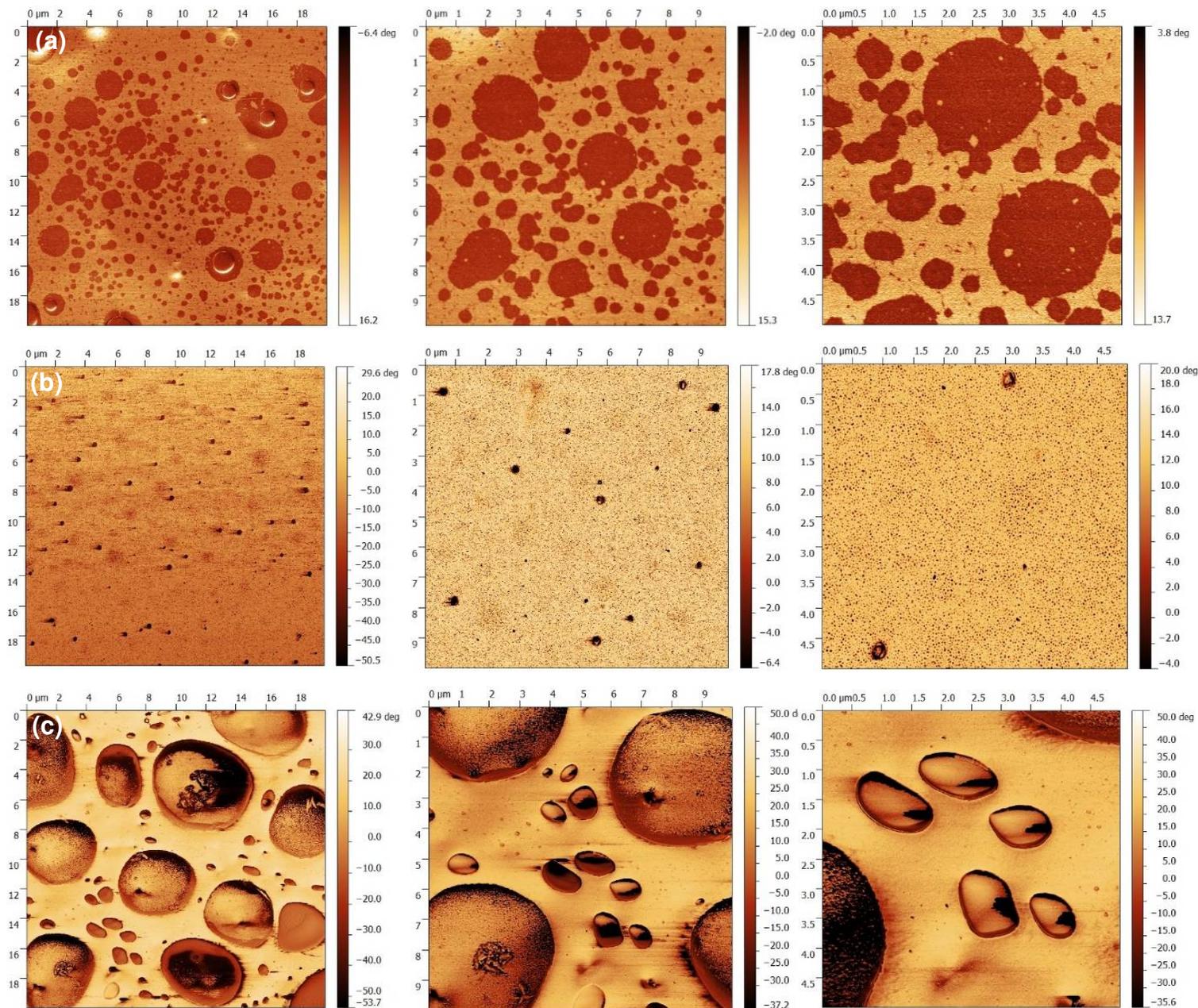


Figura 40. Micrografias de contraste de fase com varreduras de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ e $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ dos filmes dos copolímeros: (a) $\text{P}(\text{MMA}_{100}\text{-}b\text{-SMA}_{50})$ 2:1 RAFT, (b) $\text{P}(\text{MMA}_{100}\text{-}b\text{-SMA}_{25})$ 4:1 RAFT, (c) $\text{P}(\text{MMA}_{140}\text{-}b\text{-SMA}_{28})$ 5:1 RAFT.

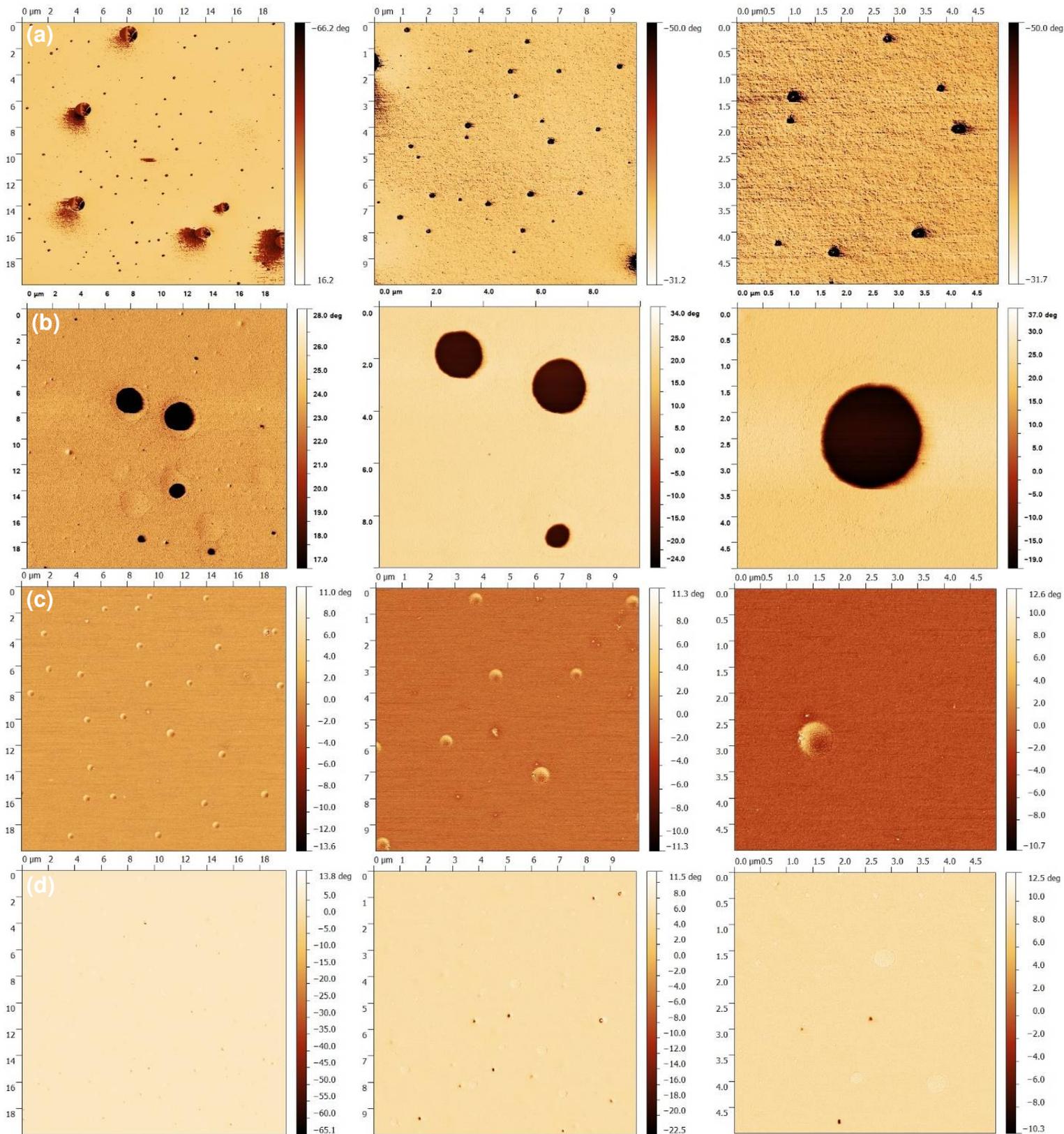


Figura 41. Micrografias de contraste de fase com varreduras de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ e $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ dos filmes dos copolímeros e homopolímeros: (a) P(MMA₁₀₀-*b*-SMA₁₁) 9:1 RAFT, (b) P(MMA₁₄₆-*b*-SMA₄) 39:1 ATRP, (c) PMMA₁₀₀ RAFT, (d) PSMA₂₀ RAFT.

Pode-se verificar que o tamanho dos domínios da fase dispersa PSMA dos copolímeros, nas varreduras apresentadas, não são totalmente dependentes da composição, Figuras 40 e 41, indicando que a segregação de fases dos blocos ocorreu de forma distinta, de acordo com a composição do copolímero. As imagens de contraste de fase (Figura 42) para os copolímeros P(MMA₁₀₀-*b*-SMA₂₅) 4:1 RAFT e P(MMA₁₄₀-*b*-MMA₂₈) 5:1 RAFT com varredura de 500 x 500 nm² e 1 x 1 μm², respectivamente, revelam ainda, uma morfologia aparentemente co-contínua e característica de decomposição espinodal, na qual encontram-se dispersos domínios em torno de 20 nm e 25 nm, respectivamente. Portanto, estes copolímeros podem ser morfologicamente descritos como uma matriz heterogênea (fases co-contínuas) na qual estão dispersos domínios, possivelmente de PSMA (vide item 5.3.3). No caso do P(MMA₁₀₀-*b*-SMA₂₅) 4:1 RAFT há domínios pequenos (~ 20 nm) dispersos por toda a matriz e grandes (> 0,25 μm) em menor quantidade, Figura 42 e 40, respectivamente. Para o P(MMA₁₄₀-*b*-SMA₂₈) 5:1 RAFT são observados domínios, cujas dimensões podem ser descritas por 3 distribuições distintas com valores médios da ordem de 3 μm, 1 μm, e 25 nm (fases co-contínuas), Figuras 40 e 42.

O perfil da curva $I \times q$ (SAXS) reflete a estrutura/morfologia mais “fina”, com dimensões nanométricas. Os resultados de SAXS para o copolímero P(MMA₁₀₀-*b*-SMA₂₅) 4:1 RAFT não permite concluir sobre a morfologia. Entretanto, a imagem de AFM (Figura 42 (a)) mostra uma morfologia com periodicidade definida. Embora, a morfologia não seja exatamente lamelar, ela guarda uma semelhança com esta no que diz respeito à periodicidade. A distância ou período foi estimada utilizando a imagem da Figura 42 (a), encontrando-se o valor de 40 nm, valor este encontrado por SAXS (Tabela 17).

As análises de DMA indicam a existência de duas e três fases distintas e principais para os copolímeros P(MMA₁₀₀-*b*-SMA₂₅) 4:1 RAFT e P(MMA₁₄₀-*b*-MMA₂₈) 5:1 RAFT, respectivamente. A fase de maior T_g deve ser constituída pela matriz heterogênea de morfologia co-contínua, enquanto as fases dispersas são mais ricas em PSMA e apresentam T_g menores.

Peters e colaboradores²³⁰ caracterizaram por AFM no modo contraste de fase, filmes de copolímeros em bloco PS-*b*-PMMA, sendo que a morfologia de micro-fases observada pelos autores é resultante de decomposição espinodal e semelhante a estas

apresentadas nesse trabalho. Li e colaboradores²³¹ também observaram por AFM que filmes de copolímeros de poli(estireno)-*b*-poli(2-vinilpiridina), PS-*b*-PVP, obtidos a partir de solução em THF, apresentaram morfologia co-contínua e com domínios dispersos, enquanto, os filmes obtidos de soluções em tolueno mostraram domínios dispersos com morfologia esférica. Fu e colaboradores²³² verificaram que filmes de copolímeros dibloco PLLA-*b*-PS, preparados a partir de soluções diluídas em clorofórmio e THF (< 1 % m/m), apresentaram uma segregação de fase que proporcionou a obtenção de uma morfologia co-contínua, sendo observado, neste caso, domínios com dimensão de ~20 nm.

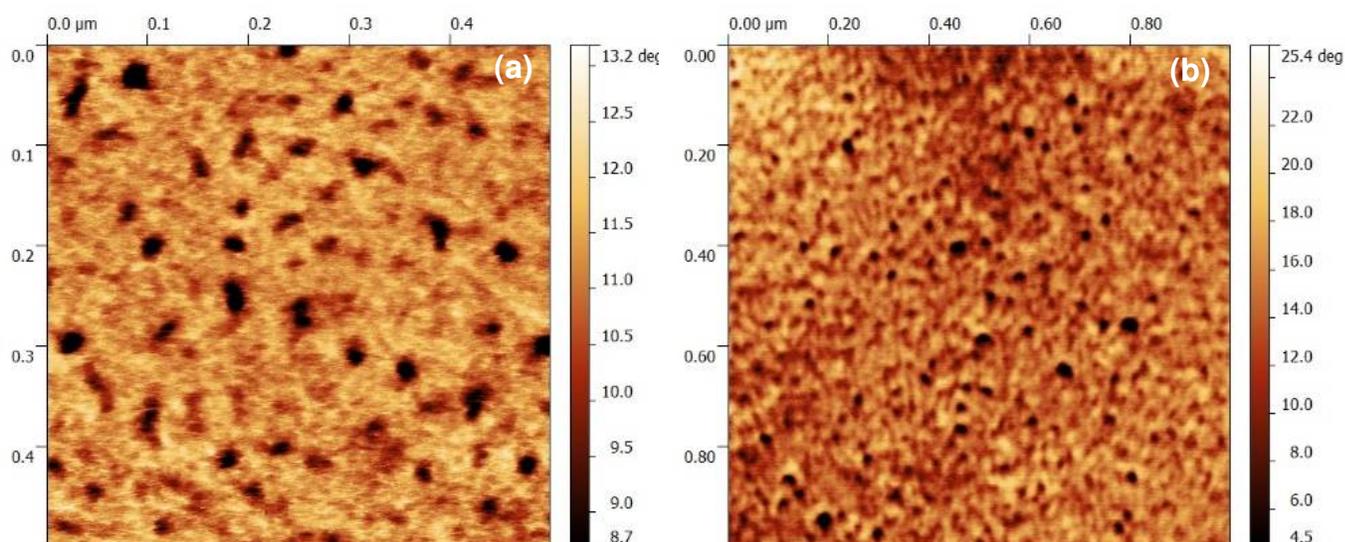


Figura 42. Micrografias de contraste de fase da varredura de 500 x 500 nm² do filme do copolímero P(MMA₁₀₀-*b*-SMA₂₅) 4:1 RAFT (a) e 1 x 1 μm² do filme do copolímero P(MMA₁₄₀-*b*-MMA₂₈) 5:1 RAFT (b).

Outro fato interessante que pode ser observado nas micrografias dos copolímeros P(MMA₁₄₀-*b*-MMA₂₈) 5:1 RAFT e P(MMA₁₄₆-*b*-SMA₄) 39:1 ATRP, Figura 40 (c) e Figura 41 (b), é a formação de domínios relativamente “grandes” (> 1 μm). As análises de RMN ¹³C e SAXS indicaram que estes copolímeros são passíveis de auto-organização em solução. As morfologias reveladas por AFM, sugerem que as estruturas auto-organizadas desses copolímeros em solução coalescem durante a formação dos filmes.

Nas micrografias de contraste de fase dos homopolímeros PMMA₁₀₀ RAFT e PSMA₂₀ RAFT (Figura 41 (c) e Figura 41 (d), respectivamente) pode-se verificar a

presença de esferas atribuídas a artefatos de secagem no homopolímero PMMA₁₀₀ RAFT ou presença de água na superfície do filme do homopolímero PSMA₂₀ RAFT, devido ao seu caráter altamente hidrofílico. Antes da análise de AFM, todos os filmes foram climatizados em cuba contendo atmosfera de nitrogênio, porém, durante a análise, o fluxo do gás nitrogênio foi interrompido para não comprometer os resultados. A conclusão de que as estruturas esféricas são artefatos baseia-se no fato de que o efeito é de natureza topográfica e que resulta em um tênue contraste (Figura 41 (c)).

Comparando as micrografias de topografia e contraste de fase para o copolímero P(MMA₁₄₀-*b*-MMA₂₈) 5:1 RAFT, Figura 43, pode-se observar uma estreita relação entre a topografia e a presença de diferentes fases, a qual foi similar para todos os copolímeros.

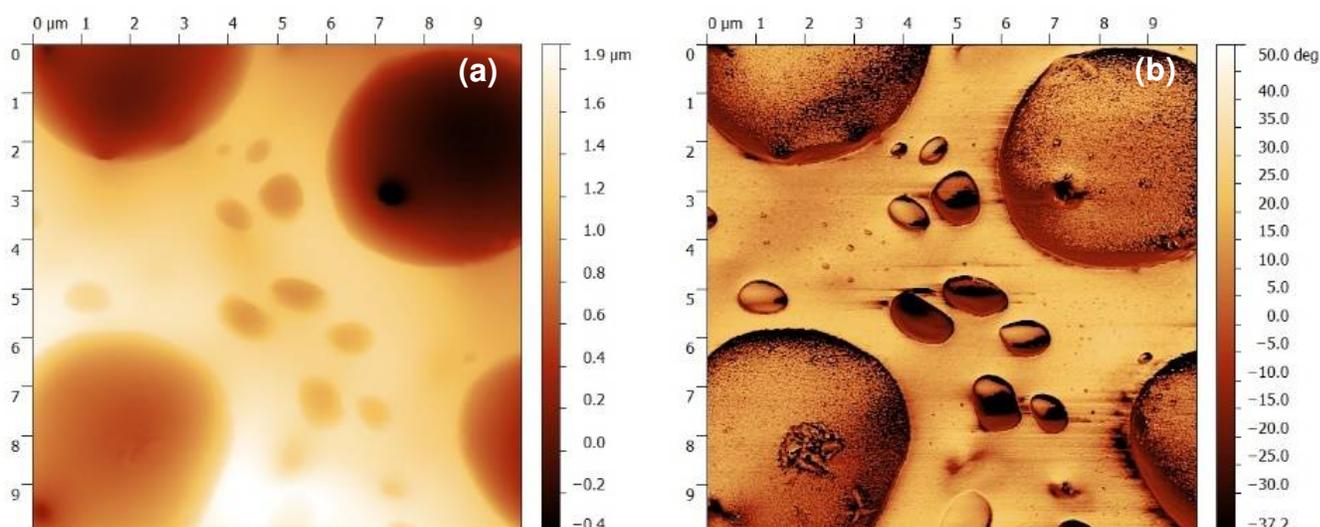


Figura 43. (a) Micrografias de topografia e (b) contraste de fase da varredura de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ do filme do copolímero P(MMA₁₄₀-*b*-MMA₂₈) 5:1 RAFT.

Segundo Sánchez e colaboradores²²², em análises de AFM no modo de contato intermitente (*tapping mode*), o deslocamento vertical (*height*) da ponta, necessário para manter a amplitude, fornece informações sobre a topografia do sistema. Por outro lado, o deslocamento de fase medido, pode ser causado por diferenças nas propriedades de viscoelasticidade, nas diferentes regiões (fases) da amostra e, nesse sentido, pode fornecer alguma informação sobre a morfologia do sistema. No entanto, as diferenças no atraso de fase podem também ser causadas por características geométricas, como bordas, etc., e pode ser um mero reflexo da topografia do sistema. Existem várias

estratégias para ajustar os parâmetros do microscópio de AFM, de modo a obter tanto a topografia de superfície (altura) e a morfologia (fase) de forma precisa. Estudos recentes²³³ têm demonstrado que somente na condição em que a amplitude do *cantilever* oscilante é igual ao do *cantilever* livre, a imagem representa a topografia de superfície. Por outro lado, uma elevada amplitude é necessária para se observar o máximo de contraste de fase entre as regiões “*hard*” e “*soft*” do material. Diante dessas informações, foram tomados os devidos cuidados durante as análises de AFM dos copolímeros estudados neste trabalho.

Os filmes dos copolímeros P(MMA₁₄₆-*b*-SMA₄) 39:1 ATRP e P(MMA₁₀₀-*b*-SMA₂₅) 4:1 RAFT obtidos a partir de soluções em diferentes solventes (DMF, CH₂Cl₂, mistura 80DMF/20CH₂Cl₂) analisados via SAXS também foram analisados por AFM.

Micrografias de AFM para filmes obtidos por *casting* de soluções do copolímero P(MMA₁₄₆-*b*-SMA₄) 39:1 ATRP em diferentes solventes (DMF, CH₂Cl₂, mistura 80DMF/20CH₂Cl₂) encontram-se na Figura 44.

Como discutido anteriormente, pode-se associar a matriz à fase *hard* rica em PMMA, enquanto que os micro-domínios são ricos em PSMA. A dispersão da fase PSMA na matriz de PMMA ocorre de forma distinta, de acordo com o solvente utilizado para o preparo da solução. Pode-se observar na micrografia do filme obtido em DMF uma dispersão da fase SMA na matriz PMMA (Figura 44 (a)). Porém, na micrografia do filme obtido a partir da mistura 80DMF/20CH₂Cl₂, Figura 44 (b), verifica-se uma acentuada aglomeração das esferas constituídas pela fase PSMA na matriz PMMA. Na micrografia do filme obtido em CH₂Cl₂, Figura 44 (c), é observado um comportamento intermediário da fase PSMA em comparação aos sistemas que utilizaram DMF ou a mistura 80DMF/20CH₂Cl₂, como solvente. Neste caso, o solvente utilizado proporciona a formação de domínios da fase PSMA com ampla distribuição de tamanho.

Micrografias de AFM para filmes obtidos por *casting* de soluções do copolímero P(MMA₁₀₀-*b*-SMA₂₅) 4:1 RAFT em diferentes solventes (DMF, CH₂Cl₂, mistura 80DMF/20CH₂Cl₂) encontram-se na Figura 45.

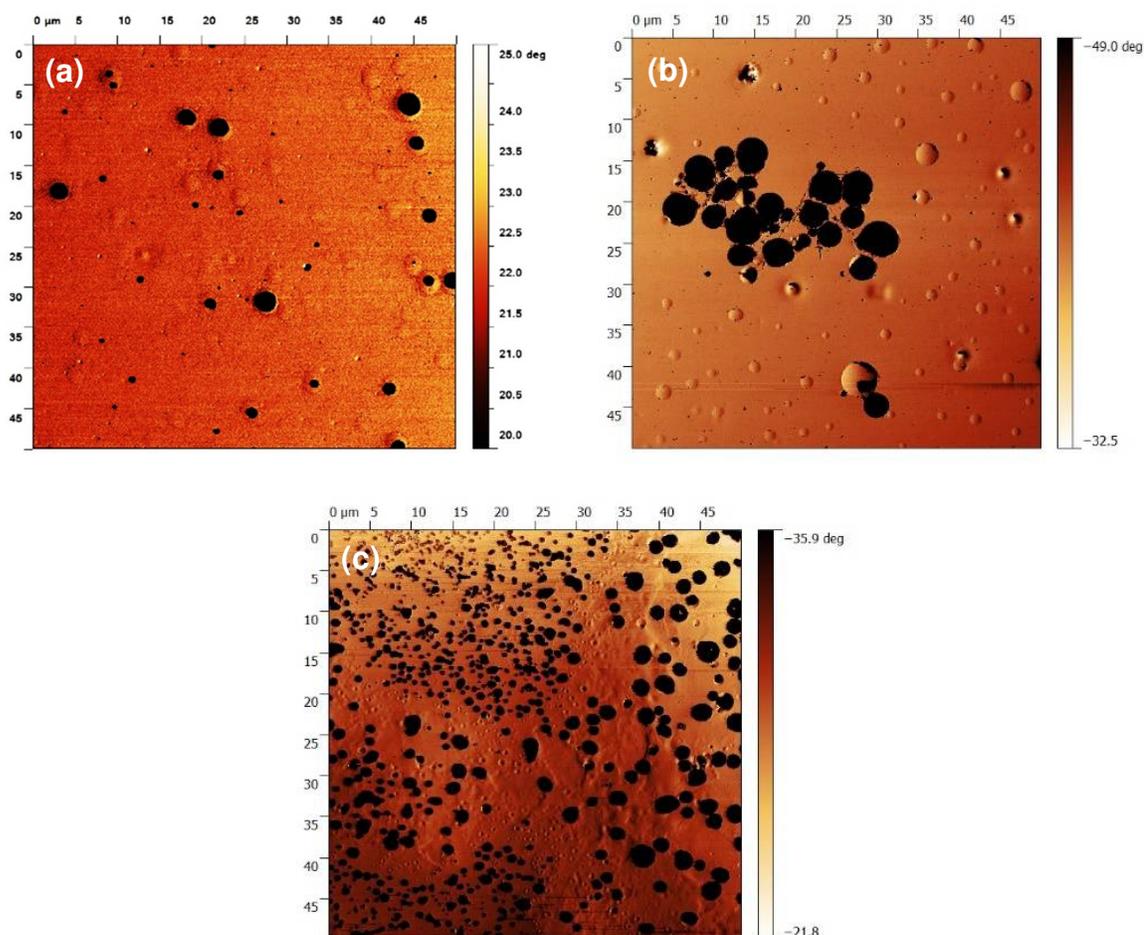


Figura 44. Micrografias de contraste de fase da varredura de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ do filme do copolímero $\text{P}(\text{MMA}_{146}\text{-}b\text{-SMA}_4)$ 39:1 ATRP nos solventes: (a) DMF, (b) mistura 80DMF/20CH₂Cl₂ e (c) CH₂Cl₂.

A dispersão da fase PSMA na matriz de PMMA também ocorre de forma distinta, de acordo com o solvente utilizado para o preparo da solução (Figura 45). Pode-se observar nas micrografias com varredura de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ dos filmes obtidos, em diferentes solventes, uma dispersão da fase SMA na matriz PMMA. Além disso, na micrografia com varredura de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ do filme obtido a partir DMF, observa-se também a formação de domínios com diferente distribuição de tamanho. As diferenças de morfologias dos filmes obtidos a partir de distintas soluções são mais evidentes nas micrografias com varredura de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Para os filmes obtidos com DMF observa-se morfologia aparentemente co-contínua e característica de decomposição espinodal, que é mais evidente no filme obtido a partir da mistura 80DMF/20CH₂Cl₂. Já na micrografia

do filme preparado com CH_2Cl_2 pode-se verificar a presença de domínios esféricos da fase PSMA.

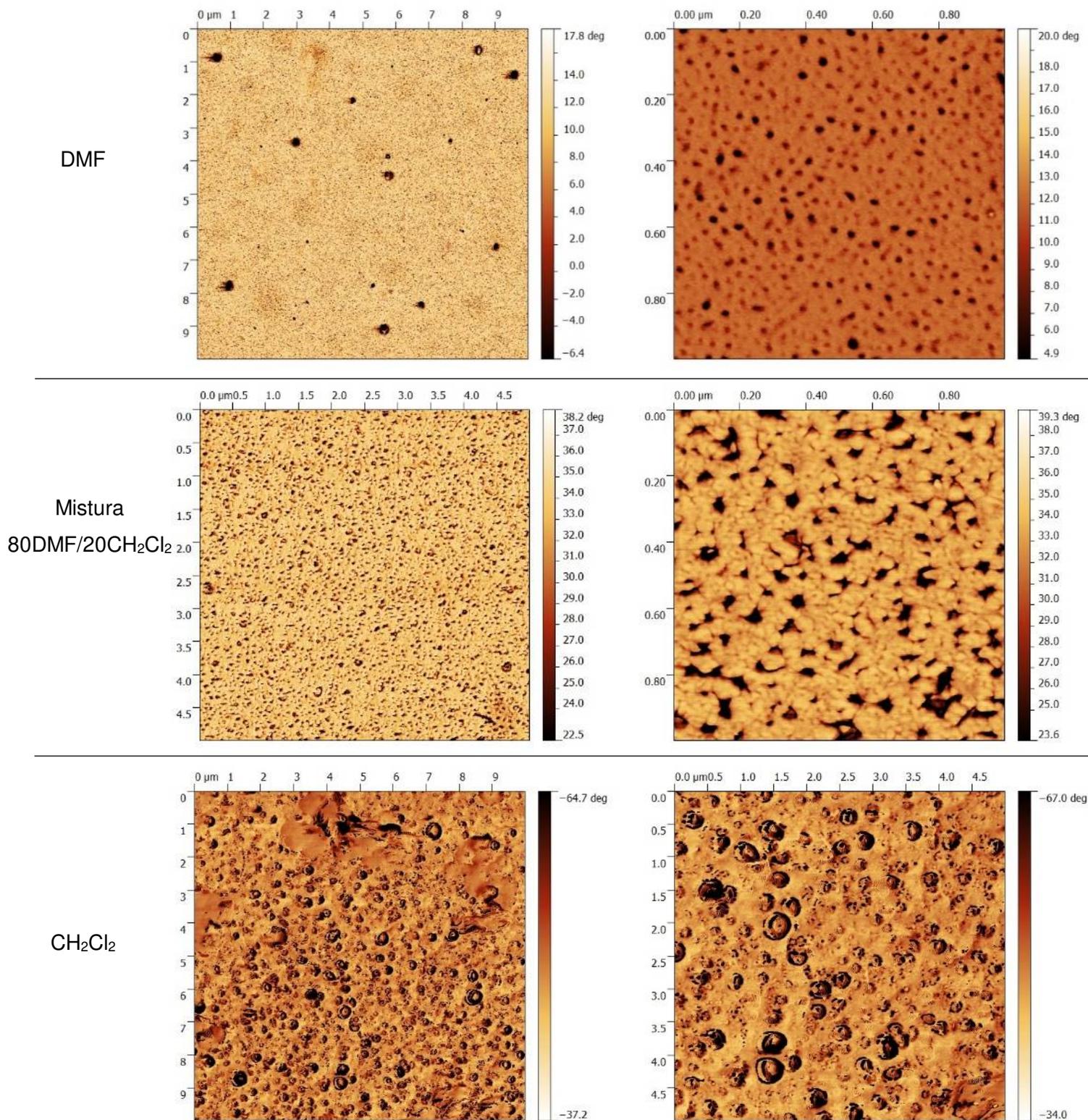


Figura 45. Micrografias de contraste de fase do filme do copolímero P(MMA₁₀₀-b-SMA₂₅) 4:1 RAFT nos solventes: DMF, mistura 80DMF/20CH₂Cl₂ e CH₂Cl₂.

5.3.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Copolímeros em bloco com sequências imiscíveis, por exemplo, blocos A e B, formam estruturas com microdomínios e nanodomínios devido à separação de fases. As condições de separação de fase e o tamanho dos domínios e suas várias morfologias são previstas de acordo com os parâmetros de interação e as características moleculares dos copolímeros. Morfologias de copolímeros com blocos amorfos, em geral copolímeros em bloco de estireno-butadieno, têm mostrado que a fase segregada pode apresentar morfologia esférica, cilíndrica ou lamelar, dependendo da composição volumétrica relativa entre os dois blocos. O tamanho do domínio para uma dada morfologia depende da estrutura química, massa molar, polidispersidade, composição do bloco, temperatura e parâmetro de interação polímero-polímero²³⁴.

A Figura 46 apresenta a micrografia eletrônica de transmissão (TEM) do copolímero P(MMA₁₀₀-*b*-SMA₂₅) 4:1 RAFT antes do coramento com solução aquosa de cloreto de cobalto (2% m/m). Pode-se observar principalmente na micrografia com maior ampliação, Figura 46 (b), a presença de domínios escuros que caracterizam a fase dispersa, ou seja, o bloco PSMA. Para um melhor entendimento desta morfologia, o copolímero foi corado com cloreto de cobalto. Segundo a literatura, derivados de sacarídeo podem complexar com cobalto (II) e (III)^{69,235,236}, aumentando desta forma a densidade eletrônica da fase PSMA.

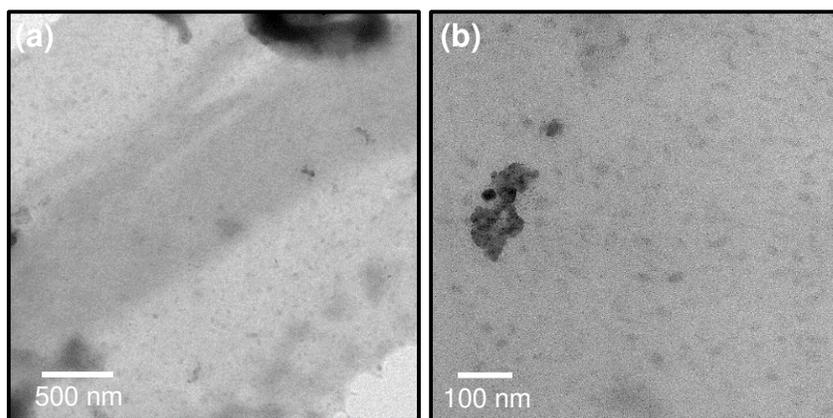


Figura 46. Micrografias eletrônicas de transmissão do copolímero P(MMA₁₀₀-*b*-SMA₂₅) 4:1 RAFT antes do coramento em diferentes ampliações: (a) 500 nm e (b) 100 nm.

O aumento da densidade eletrônica da fase rica em PSMA, aumenta o contraste entre as fases, devido à maior intensidade de espalhamento de elétrons nas regiões ricas no bloco PSMA. Como consequência, nas imagens de TEM a fase PSMA deve se apresentar mais escura. Neste caso, é adequado assumir que os domínios esféricos do bloco PSMA estão dispersos na matriz de PMMA de forma regular, como verificado na Figura 47. Além dos domínios esféricos do bloco PSMA, também observa-se na micrografia (Figura 47 (a)) a presença de domínios escuros com formatos irregulares na matriz clara de PMMA, característico de morfologia co-contínua devido à decomposição espinodal. Resultados semelhantes foram observados nas micrografias de AFM desse copolímero (Figuras 40 e 42). De acordo com a micrografia da Figura 47 (a), obteve-se o diâmetro médio de 130 ± 17 nm dos domínios esféricos da fase dispersa do bloco PSMA e com a micrografia em maior ampliação (Figura 47 (b)), obteve-se o diâmetro médio de 70 ± 8 nm. Isto indica que os domínios esféricos da fase PSMA apresentam ampla distribuição de tamanhos.

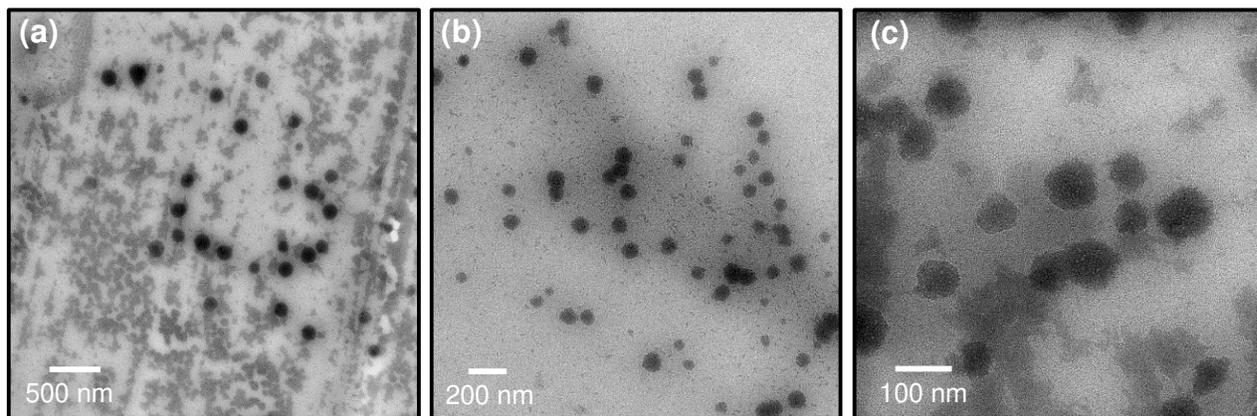


Figura 47. Micrografias eletrônicas de transmissão do copolímero P(MMA₁₀₀-*b*-SMA₂₅) 4:1 RAFT após coramento em diferentes ampliações: (a) 500 nm, (b) 200 nm e (c) 100 nm.

Para o copolímero P(MMA₁₄₆-*b*-SMA₄) 39:1 ATRP não houve necessidade de coramento da amostra, pois o contraste natural entre as fases já foi suficiente para visualizar sua morfologia (Figura 48). Nesta amostra, assim como na anterior, é possível observar domínios esféricos mais escuros. Desta forma, é razoável atribuir a fase dispersa ao bloco PSMA, bem como, a matriz clara ao bloco PMMA. Na micrografia da Figura 48 (a) observa-se a presença de domínios e agregados com formato esférico, porém, nas micrografias com maior ampliação, Figura 48 (b) e (c),

pode-se verificar a presença de domínios com morfologia de bastonetes. De acordo com a micrografia da Figura 48 (a), obteve-se o diâmetro médio de 120 ± 26 nm dos domínios esféricos da fase dispersa do bloco PSMA. Já na micrografia da Figura 48 (c) tem-se que os domínios da fase dispersa possuem 34 ± 7 nm de comprimento médio e 13 ± 1 nm de largura média.

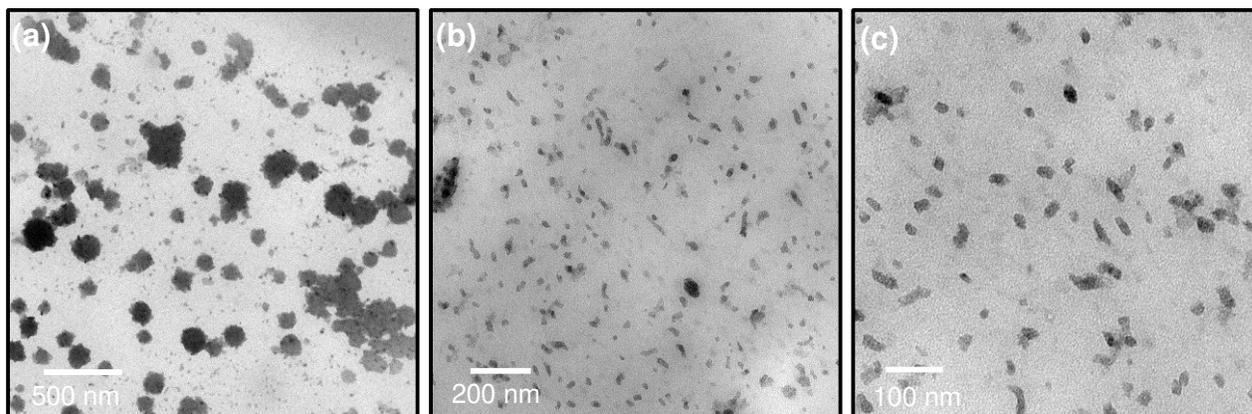


Figura 48. Micrografias eletrônicas de transmissão do copolímero $P(\text{MMA}_{146}\text{-}b\text{-SMA}_4)$ 39:1 ATRP em diferentes ampliações: (a) 500 nm, (b) 200 nm e (c) 100 nm.

De acordo com as análises de AFM e TEM para os copolímeros $P(\text{MMA}_{100}\text{-}b\text{-SMA}_{50})$ 4:1 RAFT e $P(\text{MMA}_{146}\text{-}b\text{-SMA}_4)$ 39:1 ATRP conclui-se que estes copolímeros podem ser morfologicamente descritos como uma matriz heterogênea na qual estão dispersos domínios de PSMA. Além disso, os domínios da fase PSMA apresentam ampla distribuição de tamanhos, sendo que para o copolímero $P(\text{MMA}_{100}\text{-}b\text{-SMA}_{50})$ 4:1 RAFT, verificou-se por AFM domínios com dimensões variando desde 20 nm a 250 nm, enquanto que por TEM, foram observados domínios com dimensões entre 70 nm a 130 nm. Para o copolímero $P(\text{MMA}_{146}\text{-}b\text{-SMA}_4)$ 39:1 ATRP foram observados domínios de PSMA por AFM e TEM com dimensões compreendidas entre 150 nm e 500 nm e 34 nm e 120 nm, respectivamente.

As discrepâncias entre o tamanho dos domínios determinados por AFM e TEM podem ser devido a:

- 1- Diferenças no preparo das amostras: concentração da solução (5 mg mL^{-1} e 10 mg mL^{-1} para AFM e TEM, respectivamente). A solução mais diluída demora mais a evaporar, possibilitando mudanças morfológicas em sistemas que não atingiram o equilíbrio;

- 2- Substrato para o preparo do filme: vidro e Teflon[®] (politetrafluoretileno) para o preparo de amostras para AFM e TEM, respectivamente. Para um polímero anfifílico tais diferenças de substratos (tensão superficial) podem ser determinantes da morfologia;
- 3- AFM é uma análise da superfície do material, enquanto TEM é do *bulk*.

6. CONCLUSÃO

Para a polimerização RAFT do MMA e copolimerização com SMA adotou-se o sistema reacional relatado na literatura AIBN/CPDB/monômero. Porém, para a síntese do macro agente PMMA avaliou-se a influência da razão entre os reagentes, da temperatura e do solvente sobre a eficiência na polimerização. Concluiu-se que a temperatura não afetou a polidispersidade e o solvente não afetou a conversão. A razão entre os reagentes mostrou-se crucial para o controle da massa molar e da polidispersidade.

No caso da rota ATRP estudou-se vários sistemas reacionais, constatando-se que os sistemas iniciador/ligante/catalisador/desativante são mais eficientes na polimerização controlada do MMA do que sistemas contendo iniciador/ligante/catalisador ou iniciador/ligante/catalisador/redutor. Assim, adotou-se o sistema TriBrEt/HMTETA/CuBr/CuBr₂ para a polimerização do MMA e copolimerização com SMA.

Os copolímeros em bloco baseados em metacrilato de metila e 1'-O-metacrilato de sacarose, P(MMA-b-SMA), sintetizados por RAFT e ATRP, são macromoléculas não-reticuladas que apresentam estreita distribuição de massa molar. O método de polimerização RAFT mostrou-se mais eficiente para a obtenção de copolímeros dibloco com composição definida, quando comparado à rota ATRP. Isto está possivelmente relacionado às diferenças de cinética de reação, uma vez que a polimerização RAFT mostrou ser mais rápida.

A presença de segmentos de SMA no copolímero, mesmo em pequenas frações, acarretou em mudanças drásticas nas propriedades em relação ao PMMA, conferindo propriedades características de materiais anfifílicos, como solubilidade dependente da composição e capacidade de intumescimento em água. Além disso, os segmentos de natureza distinta nas cadeias, MMA (hidrofóbico) e SMA (hidrofílico), conferiram aos copolímeros em solução a capacidade de se auto-organizarem em solventes seletivos e de estabilizarem emulsões.

No estado sólido os copolímeros apresentaram-se heterofásicos em decorrência da imiscibilidade dos blocos PSMA e PMMA e com morfologia predominante de domínios de PSMA em uma matriz de PMMA. Quanto à fase PSMA, esta apresentou

distribuição de domínios mono e bimodais, possivelmente decorrente da solidificação decorrente da evaporação de solvente (*casting*) em condições de não-equilíbrio.

A capacidade de auto-organização dos copolímeros P(MMA-*b*-SMA) em solução, assim como suas propriedades no estado sólido foram controladas pela composição e, portanto, pelas condições de síntese.

Dadas as propriedades observadas para os copolímeros em bloco P(MMA-*b*-SMA), provenientes de fonte de matéria-prima renovável e abundante, avalia-se que estes tenham potencial em aplicações de sistemas de liberação de fármacos, agente de compatibilização, surfactantes, dentre outras.

7. REFERÊNCIAS

1. Barros, M. T., Petrova, K. T. & Singh, R. P. Synthesis of hydrophilic and amphiphilic acryl sucrose monomers and their co-polymerisation with styrene, methylmethacrylate and α - and β -pinenes. *International Journal of Molecular Sciences* 11, 1792–1807 (2010).
2. Wind, J., Smeeckens, S. & Hanson, J. Sucrose: metabolite and signaling molecule. *Phytochemistry* 71, 1610–1614 (2010).
3. Varma, A., Kennedy, J. & Galgali, P. Synthetic polymers functionalized by carbohydrates: a review. *Carbohydr. Polym.* 56, 429–445 (2004).
4. De Oliveira, H. F. N. & Felisberti, M. I. Amphiphilic copolymers of sucrose methacrylate and acrylic monomers: bio-based materials from renewable resource. *Carbohydr. Polym.* 94, 317–322 (2013).
5. Odian, G. *Principles of Polymerization*, 4^a Edição, New York, John Willey & Sons, (2004).
6. Wang, J. & Matyjaszewski, K. “Living”/controlled radical polymerization. Transition-metal-catalyzed atom transfer radical polymerization in the presence of a conventional radical initiator. *Macromolecules* 28, 7572–7573 (1995).
7. Rizzardo, E., Meijs, G. F. & Thang, S. H. Chain transfer by radical addition-fragmentation mechanisms: synthesis of macromonomers and end-functional oligomers. *Macromol. Symp.* 23, 101–123 (1995).
8. Alexandridis, P. & Lindman, B. *Amphiphilic Block Copolymers*, 1^a Edição, New York, Elsevier (2000).
9. Manisha, M., Muthuprasanna, P., Prabha, K. S., Rani, P. S., Babu, I. A. S., Chandiran, I. S., Arunachalam, G. & Shalini, S. Basics and potential applications of surfactants - A review. *Int. J. PharmTech Res.* 1, 1354–1365 (2009).
10. Schramm, L. L., Stasiuk, E. N. & Marangoni, D. G. Surfactants and their applications. *Annu. Rep. Prog. Chem. - Sect. C* 99, 3–48, (2003).
11. Zana, R. Dimeric and oligomeric surfactants. Behavior at interfaces and in aqueous solution: a review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 97, 205–253 (2002).
12. Matyjaszewski, K. Atom transfer radical polymerization (ATRP): current status and future perspectives. *Macromolecules* 45, 4015–4039 (2012).
13. Deng, Y., Wei, J., Sun, Z. & Zhao, D. Large-pore ordered mesoporous materials templated from non-pluronic amphiphilic block copolymers. *Chem. Soc. Rev.* 42, 4054–4070 (2013).
14. Hong, L., Zhang, Z., Zhang, Y. & Zhang, W. Synthesis and self-assembly of stimuli-responsive amphiphilic block copolymers based on polyhedral oligomeric silsesquioxane. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 52, 2669–2683 (2014).
15. Raffa, P., Stuart, M. C. a, Broekhuis, A. & Picchioni, F. The effect of hydrophilic and hydrophobic block length on the rheology of amphiphilic diblock polystyrene-b-poly(sodium methacrylate) copolymers prepared by ATRP. *J. Colloid Interface Sci.* 428, 152–161 (2014).
16. Jiang, G. & Xu, H. Synthesis and evaluation of a star amphiphilic block copolymer from poly(ϵ -caprolactone) and poly (ethylene oxide) as load and release carriers for guest molecules. *Journal of Applied Polymer Science* 118, 1372-1379 (2010).
17. Gong, F., Han, Y. & He, P. Synthesis, characterization and application of amphiphilic copolymer poly(vinyl alcohol)-g-poly(butyl acrylate). *J. Macromol. Sci. Part A* 47, 318–323 (2010).

18. Corsi, A., Milchev, A., Rostiashvili, V. & Vilgis, T. Interface stability and copolymers: application to food systems. *Food Hydrocolloids* 21, 870–878 (2007).
19. Oldinski, R., Cranson, C. N. & James, S. P. Synthesis and characterization of a hyaluronan-polyethylene copolymer for biomedical applications. *J. Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomater.* 94, 441–446 (2010).
20. Borisov, O. V, Zhulina, E. B., Leermakers, F. A. M. & Müller, A. H. E. Self-assembled structures of amphiphilic ionic block copolymers : theory, self-consistent field modeling and experiment. *Adv. Polym. Sci.* 241, 57–129 (2011).
21. Balling, S., Catherine, E. & Pcrez, S. Molecular relaxation of sucrose in aqueous solution : how a nanosecond molecular dynamics simulation helps to reconcile NMR data. *J. Phys. Chem.* 99, 13334–13351 (1995).
22. Belgacem, M. N. & Gandini, A. *Monomers, polymers and composites from renewable resources*, 1ª Edição, Amsterdam, Elsevier (2008).
23. *Sugar : World Markets and Trade Global Sugar Consumption Expands While Production Stagnates*, United States Department of Agriculture, (2014).
24. *Sugar cane-history/Saccharum officinarum (sugar cane)*, Royal Botanical Gardens, (2014).
25. Bolling, C. & Suarez, N. R. The brazilian sugar industry: recent developments. *sugar and sweetener situation & outlook* 1, 14–18 (2001).
26. *Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar*, Conab: Companhia Nacional de Abastecimento, (2014).
27. Hickson, J. *Sucrochemistry*, 1ª Edição, Washington, American Chemical Society, (1977).
28. Cruces, M. A., Plou, F. J., Ferrer, M., Bernabé, M. & Ballesteros, A. Improved synthesis of sucrose fatty acid monoesters. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 78, 541–546 (2001).
29. Boscolo, M. *Sucroquímica: síntese e potencialidades de aplicações de alguns derivados químicos de sacarose*. *Quím. Nova* 26, 906–912 (2003).
30. Crucho, C. C., Petrova, K. T., Pinto, R. C. & Barros M. T. Novel unsaturated sucrose ethers and their application as monomers. *Molecules* 13, 762–770 (2008).
31. Thévenet, S., Wernicke, A., Belniak, S., Descotes, G., Bouchu, A. & Queneau, Y. Esterification of unprotected sucrose with acid chlorides in aqueous medium: kinetic reactivity versus acyl- or alkyloxycarbonyl-group migrations. *Carbohydr. Res.* 318, 52–66 (1999).
32. Queneau, Y., Jarosz, S., Lewandowski, B. & Fitremann, J. Sucrose chemistry and applications of sucrochemicals. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* 61, 217–292 (2007).
33. Sachinvala, N. D., Winsor, D. L., Menescal, R. K., Ganjian, I., Niemczura, W. P. & Litt, M. H. Sucrose-based epoxy monomers and their reactions with diethylenetriamine. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 36, 2397–2413 (1998).
34. *Sugar and Sweeteners Outlook*, United States Department of Agriculture, (2011).
35. Giry-Panaud, N., Descotes, G., Bouchu, A. & Queneau, Y. Consequences of the preeminent reactivity of 2-OH in sucrose: cyclic acetalation at 2-OH and 3-OH under basic conditions. *European J. Org. Chem.* 1999, 3393–3398 (1999).
36. Chauvin, C., Baczko, K. & Plusquellec, D. New highly regioselective reactions of unprotected sucrose. Synthesis of 2-O-acylsucroses and 2-O-(N-alkylcarbamoyl)sucroses. *J. Org. Chem.* 2291–2295 (1993).
37. Immel, S. & Lichtenthaler, F. W. The conformation of sucrose in water: a molecular dynamics approach. *Liebigs Ann.* 1, 1925–1937 (1995).

38. De Oliveira, H. F. N. Copolímeros Anfifílicos Constituídos de Metacrilato de Sacarose e Monômeros Acrílicos. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas (2011).
39. Lichtenthaler, F. W., Immel, S. & Pokinskyj, P. Selective 2-O-benzoylation of sucrose: a facile entry to its 2-deoxy- and 2-keto-derivatives and to sucrosamine. *Liebigs Ann.* 1, 1939–1947 (1995).
40. Riva, S., Chopineau, J., Kieboom, A. P. G. & Klibanov, A. M. Protease-catalysed regioselective esterification of sugar and related compounds in anhydrous dimethylformamide. *J. Am. Chem. Soc.* 584–589 (1988).
41. Potier, P., Bouchu, A., Descotes, G. & Queneau, Y. Proteinase N-catalysed transesterifications in DMSO–water and DMF–water: preparation of sucrose monomethacrylate. *Tetrahedron Lett.* 41, 3597–3600 (2000).
42. Potier, P., Bouchu, A., Gagnaire, J. & Queneau, Y. Proteinase N-catalysed regioselective esterification of sucrose and other mono- and disaccharides. *Tetrahedron: Asymmetry* 12, 2409–2419 (2001).
43. Miura, Y. Synthesis and biological application of glycopolymers. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 45, 5031–5036 (2007).
44. Kloosterman, W. M. J., Jovanovic, D., Brouwer, S. G. M. & Loos, K. Amylase catalyzed synthesis of glycosyl acrylates and their polymerization. *Green Chem.* 16, 203 (2014).
45. Therisodt, M. & Klibanov, A. M. Facile enzymatic preparation of monoacylated sugars in pyridine. *J. Am. Chem. Soc.* 108, 5638–5640 (1986).
46. Therisodt, M. & Klibanov, A. M. Sugars catalyzed by lipases in organic solvents. *J. Am. Chem. Soc.* 109, 3977–3981 (1987).
47. Sharma, A. & Chattopadhyay, S. Lipase catalysed acetylation of carbohydrates. *Biotechnol. Lett.* 15, 1145–1146 (1993).
48. Drueckhammer, D. G., Hennen, W. G., Pederson, R. L., Barbas, C. F., Gautheron, C. M., Krach, T. & Wong, C. H. Enzyme catalysis in synthetic carbohydrate chemistry. *Synthesis* 1, 499–525 (1991).
49. Ruiz, C. C. *Sugar-Based Surfactants: fundamentals and applications*, 1ª Edição, Londres, CRC Press (2008).
50. Wit, D., Maatb, L. & Kieboom, A. P. G. Carbohydrates as industrial raw materials. *Ind. Crops Prod.* 2, 1–12 (1993).
51. Sachinvala, N. D., Niemczura, W. P., Morton, H. L. Monomers from sucrose. *Carbohydr. Res.* 218, 237–245 (1991).
52. Chan, A. W. & Ganem, B. A regioselective, chemoenzymatic synthesis of sucrose-1'-methacrylate. *Biocatalysis* 8, 163–169 (1993).
53. Patil, D. R., Dordick, J. S. & Rethwiech D. G. Chemoenzymatic synthesis of novel sucrose-containing polymers. *Macromolecules* 24, 3462–3463 (1991).
54. Park, H. G. & Chang, H. N. Enzymatic regioselective synthesis of sucrose acrylate esters. *Biotechnol. Lett.* 22, 39–42 (2000).
55. Chen, X., Neubauer, T. K., Linhardt, R., Dordick, J. S. & Rethwisch, D. G. Enzymatic and chemoenzymatic approaches to synthesis of sugar-based polymer and hydrogels. *Carbohydr. Polym.* 28, 15–21 (1995).
56. Castellano, P. & Bertorello, M. Copolymer of sucrose and naphthoquinone imine derivatives. *Polym. Bull.* 45, 41–45 (1989).

57. Patil, D. R., Rethwisch, D. G. & Dordick, J. S. Enzymatic synthesis of a sucrose-containing linear polyester in nearly anhydrous organic media. *Biotechnol. Bioeng.* 37, 639–646 (1991).
58. Jhurry, D., Deffieux, A. & Fontanille, M. Sucrose-based polymers, 1- Linear polymers with sucrose side-chains. *Die Makromol. Chemie* 193, 2997–3007 (1992).
59. Patil, N. S., Li, Y., Rethwisch, D. G. & Dordick, J. S. Sucrose diacrylate: A unique chemically and biologically degradable crosslinker for polymeric hydrogels. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 35, 2221–2229 (1997).
60. Martin, B. D., Ampofoj, S. A., Linhardt, R. J. & J, J. S. D. Biocatalytic synthesis of sugar-containing poly(acrylate)-based hydrogels. *Macromolecules* 25, 7081–7085 (1992).
61. Martin, B. D., Linhardt, R. J. & Dordick, J. S. Highly swelling hydrogels from ordered galactose-based polyacrylates. *Biomaterials* 19, 69–76 (1998).
62. Patil, N. S., Dordick, J. S. & Rethwisch, D. G. Macroporous poly(sucrose acrylate) hydrogel for controlled release of macromolecules. *Biomaterials* 17, 2343–2350 (1996).
63. Liu, X. & Dordick, J. S. Sugar acrylate-based polymers as chiral molecularly imprintable hydrogels. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 37, 1665–1671 (1999).
64. Chen, J. & Park, K. Synthesis of fast-swelling, superporous sucrose hydrogels. *Carbohydr. Polym.* 41, 259–268 (2000).
65. Zamora, M., Strumia, M. & Bertoreilo, H. Preparation of new gels derived from poly(sucrose acrylate) with immobilized Cibacron Blue and their application in affinity chromatography. *Polym. Bull.* 37, 483–488 (1996).
66. Bashiri, A., Burstein, E., Sheiner, E. & Mazor, M. Anemia during pregnancy and treatment with intravenous iron: review of the literature. *Eur. J. Obstet. Gynecol. Reprod. Biol.* 110, 2–7 (2003).
67. Kudasheva, D. S., Lai, J., Ulman, A. & Cowman, M. K. Structure of carbohydrate-bound polynuclear iron oxyhydroxide nanoparticles in parenteral formulations. *J. Inorg. Biochem.* 98, 1757–1769 (2004).
68. Somsook, E., Hinsin, D., Buakhrong, P., Teanchai, R., Mophan, N., Pohmakotr, M. & Shiowatana, J. Interactions between iron(III) and sucrose, dextran, or starch in complexes. *Carbohydr. Polym.* 61, 281–287 (2005).
69. Gyurcsik, B. & Nagy, L. Carbohydrates as ligands: coordination equilibria and structure of the metal complexes. *Coord. Chem. Rev.* 203, 81–149 (2000).
70. Gross, R. A., Kumar, A. & Kalra, B. Polymer synthesis by in vitro enzyme catalysis. *Chem. Rev.* 101, 2097–2124 (2001).
71. Narumi, A. & Kakuchi, T. Synthesis of glycoconjugated branched macromolecular architectures. *Polym. J.* 40, 383–397 (2008).
72. Galgalia, P., Puntambekar, U. S., Gokhaleb, D. V. & Varmaa, A. J. Fungal degradation of carbohydrate-linked polystyrenes. *Carbohydr. Polym.* 55, 393–399 (2004).
73. Förster, S. & Antonietti, M. Amphiphilic block copolymers in structure-controlled nanomaterial hybrids. *Adv. Mater.* 10, 195–217 (1998).
74. Moad, G., Rizzardo, E. & Thang, S. H. Living radical polymerization by the raft process. *Aust. J. Chem.* 58, 379–410 (2005).
75. Braunecker, W. A. & Matyjaszewski, K. Controlled/living radical polymerization: features, developments, and perspectives. *Prog. Polym. Sci.* 32, 93–146 (2007).

76. Beylen, M. V., Bywater, S., Smets, G., Szwarc, M. & Worsfold, D. J. Developments in anionic polymerization - A critical review. *Advances in Polymer Science* 86, 87–143, (2005).
77. Aoshima, S. & Kanaoka, S. A renaissance in living cationic polymerization. *Chem. Rev.* 109, 5245–87 (2009).
78. Silva, E. O. Síntese e caracterização de copolímeros em bloco de estireno com metacrilatos funcionalizados. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (2012).
79. Sordi, M. L. T. Síntese e polimerização radicalar de monômeros metacrilatos contendo heterociclos como substituintes. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (2007).
80. Moad, G., Rizzardo, E. & Thang, S. H. Radical addition–fragmentation chemistry in polymer synthesis. *Polymer* 49, 1079–1131 (2008).
81. Nicolas, J., Guillaneuf, Y., Lefay, C., Bertin, D., Gigmes, D. & Charleux, B. Nitroxide-mediated polymerization. *Prog. Polym. Sci.* 38, 63–235 (2013).
82. Moad, G., Rizzardo, E. & Thang, S. H. Living radical polymerization by the raft process—a first update. *Aust. J. Chem.* 59, 669–692 (2006).
83. Destarac, M. Controlled Radical Polymerization: industrial stakes, obstacles and achievements. *Macromol. React. Eng.* 4, 165–179 (2010).
84. Fischer, H. The persistent radical effect: a principle for selective radical reactions and living radical polymerizations. *Chem. Rev.* 101, 3581–3610 (2001).
85. Goto, A. & Fukuda, T. Kinetics of living radical polymerization. *Prog. Polym. Sci.* 29, 329–385 (2004).
86. Chong, B. Y. K., Krstina, J., Le, T. P. T., Moad, G., Postma, A., Rizzardo, E. & Thang, S. H. Thiocarbonylthio compounds [S=C(Ph)S-R] in free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT polymerization). Role of the free-radical leaving group (R). *Macromolecules* 60, 2256–2272 (2003).
87. Gao, H. & Matyjaszewski, K. Synthesis of functional polymers with controlled architecture by CRP of monomers in the presence of cross-linkers: from stars to gels. *Prog. Polym. Sci.* 34, 317–350 (2009).
88. Sordi, M. L. T., Ceschi, M. A., Petzhold, C. L. & Müller, A. H. E. Controlled radical polymerization of 2,3 epithiopropyl methacrylate. *Macromol. Rapid Commun.* 28, 63–71 (2007).
89. Matyjaszewski, K. Macromolecular engineering: from rational design through precise macromolecular synthesis and processing to targeted macroscopic material properties. *Prog. Polym. Sci.* 30, 858–875 (2005).
90. Matyjaszewski, K. Controlled/Living radical polymerization: Progress in ATRP, 1^a Edição, Washington, American Chemical Society (2009).
91. Moad, G., Rizzardo, E. & Thang, S. H. RAFT polymerization and some of its applications. *Chem. Asian J.* 8, 1634–44 (2013).
92. Charmot, D., Corpart, P., Adam, H., Zard, S. Z., Biadatti, T. & Bouhadir, G. Controlled radical polymerization in dispersed media. *Macromol. Symp.* 150, 23–32 (2000).
93. Schilli, C. M., Zhang, M., Rizzardo, E., Thang, S. H., Chong, Y. K., Edwards, K., Karlsson, G. & Müller, A. H. E. A new double-responsive block copolymer synthesized via raft polymerization: poly(N-isopropylacrylamide)-block-poly(acrylic acid). *Macromolecules* 37, 7861–7866 (2004).

94. Warren, N. J. & Armes, S. P. Polymerization-induced self-assembly of block copolymer nano-objects via RAFT aqueous dispersion polymerization. *J. Am. Chem. Soc.* 136, 10174–85 (2014).
95. Hemp, S. T., Smith, A. E., Bunyard, W. C., Rubinstein, M. H. & Long, T. E. RAFT polymerization of temperature- and salt-responsive block copolymers as reversible hydrogels. *Polymer* 55, 2325–2331 (2014).
96. Allen, M. H., Hemp, S. T., Zhang, M., Zhang, M., Smith, A. E., Moore, R. B. & Long, T. E. Synthesis and characterization of 4-vinylimidazole ABA triblock copolymers utilizing a difunctional RAFT chain transfer agent. *Polym. Chem.* 4, 2333 (2013).
97. Huo, F., Gao, C., Dan, M., Xiao, X., Su, Y. & Zhang, W. Seeded dispersion RAFT polymerization and synthesis of well-defined ABA triblock copolymer flower-like nanoparticles. *Polym. Chem.* 5, 2736 (2014).
98. Gao, C., Li, Q., Cui, Y., Huo, F., Li, S., Su, Y., Zhang, W. Thermoresponsive diblock copolymer micellar macro-RAFT agent-mediated dispersion RAFT polymerization and synthesis of temperature-sensitive ABC triblock copolymer nanoparticles. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 52, 2155–2165 (2014).
99. Chambon, P., Blanazs, A., Battaglia, G. & Armes, S. P. Facile synthesis of methacrylic abc triblock copolymer vesicles by raft aqueous dispersion polymerization. *Macromolecules* 45, 5081–5090 (2012).
100. Moad, G., Rizzardo, E. & Thang, S. H. End-functional polymers, thiocarbonylthio group removal/transformation and reversible addition-fragmentation-chain transfer (RAFT) polymerization. *Polym. Int.* 60, 9–25 (2011).
101. Moad, G., Chong, Y. K., Postma, A., Rizzardo, E. & Thang, S. H. Advances in RAFT polymerization: the synthesis of polymers with defined end-groups. *Polymer* 46, 8458–8468 (2005).
102. Koumba, A. M. B. Design, Synthesis and characterization of novel raft agents. *Dissertação de mestrado, University Stellenbosch*, (2005).
103. Matyjaszewski, K. & Xia, J. Atom Transfer Radical Polymerization. *Chem. Rev.* 101, 2921–2990 (2001).
104. Braunecker, W. A., Brown, W. C., Morelli, B. C., Tang, W., Poli, R. & Matyjaszewski, K. Origin of activity in Cu-, Ru-, and Os-mediated radical polymerization. *Macromolecules* 19, 8576–8585 (2007).
105. Di Lena, F. & Matyjaszewski, K. Atom transfer radical polymerization and the synthesis of polymeric materials. *Prog. Polym. Sci.* 35, 959–1021 (2010).
106. Tang, W., Kwak, Y., Braunecker, W., Tsarevsky, N. V., Coote, M. L. & Matyjaszewski, K. Understanding atom transfer radical polymerization: effect of ligand and initiator structures on the equilibrium constants. *J. Am. Chem. Soc.* 130, 10702–10713 (2008).
107. Coessens, V., Pintauer, T. & Matyjaszewski, K. Functional polymers by atom transfer radical polymerization. *Prog. Polym. Sci.* 26, 337–377 (2001).
108. Patten, T. E. & Matyjaszewski, K. Atom transfer radical polymerization and the synthesis of polymeric materials. *Adv. Mater.* 10, 901–915 (1998).
109. Jakubowski, W., Min, K. & Matyjaszewski, K. Activators regenerated by electron transfer for atom transfer radical polymerization of styrene. *Macromolecules* 39, 39–45 (2006).
110. Kwak, Y. & Matyjaszewski, K. ARGET ATRP of methyl methacrylate in the presence of nitrogen-based ligands as reducing agents. *Polym. Int.* 58, 242–247 (2009).

111. Matyjaszewski, K., Dong, H., Jakubowski, W., Pietrasik, J. & Kusumo, A. Grafting from surfaces for “everyone”: ARGET ATRP in the presence of air. *Langmuir* 23, 4528–31 (2007).
112. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/722987> – Acessado em 05/12/2014.
113. Penzel, E. *Ullmann’s Encyclopedic of Industrial Chemistry*, 1ª Edição, Weinheim, VCH Publishers (1999).
114. Oh, S. H., Choi, S. Y., Choi, S. H., Lee, Y. K. & Kim, K. N. The influence of lithium fluoride on in vitro biocompatibility and bioactivity of calcium aluminate-PMMA composite cement. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 15, 25–33 (2004).
115. Larsson, R., Selén, G., Björklund, H. & Fagerholm, P. Intraocular PMMA lenses modified with surface-immobilized heparin: evaluation of biocompatibility in vitro and in vivo. *Biomaterials* 10, 511–516 (1989).
116. Kutz, M. *Standard Handbook of Biomedical Engineering & Design*, 1ª Edição, New York, McGRAW-HILL (2003).
117. Deng, Y., Liu, C., Gu, D., Yu, T., Tu, B. & Zhao, D. Thick wall mesoporous carbons with a large pore structure templated from a weakly hydrophobic PEO–PMMA diblock copolymer. *J. Mater. Chem.* 18, 91 (2008).
118. Xiao, G.; Hu, Z.; Zeng, G.; Wang, Y.; Huang, Y., Hong, X., Xia, B. & Zhang, G. Effect of hydrophilic chain length on the aqueous solution behavior of block amphiphilic copolymers PMMA-*b*-PDMAEMA. *J. Appl. Polym. Sci.* 124, 202–208 (2012).
119. Wang, L. P., Wang, Y. P., Pei, X. W. & Peng, B. Synthesis of poly(methyl methacrylate)-*b*-poly(N-isopropylacrylamide) (PMMA-*b*-PNIPAM) amphiphilic diblock copolymer brushes on halloysite substrate via reverse ATRP. *React. Funct. Polym.* 68, 649–655 (2008).
120. Dewangan, B. & Jagtap, R. N. Amphiphilic block copolymers of PtBA-*b*-PMMA as compatibilizers for blends of PET and PMMA. *Polymer Engineering and Science* 1, 1147–1152 (2006).
121. Wang, L., Lv, X., Li, G. & Li, Y. Fabrication of poly(methyl methacrylate)-block-poly(N-isopropylacrylamide) amphiphilic diblock copolymer on silicon substrates via surface-initiated reverse iodine transfer polymerization. *Polymer Engineering and Science* 1, 925–931(2014).
122. 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. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 47, 2608–2619 (2009).
123. Jeon, H. J., Youk, J. H., Ahn, S. H., Choi, J. H. & Cho, K. S. Synthesis of high molecular weight 3-arm star PMMA by ARGET ATRP. *Macromol. Res.* 17, 240–244 (2009).
124. Ashaduzzaman, M. & Kunitake, M. Poly(methylmethacrylate)-block-poly(N-hydroxyethylacrylamide) diblock copolymers: direct ATRP synthesis and characterization. *Iran. Polym. J.* 22, 493–499 (2013).
125. Ran, F., Nie, S., Zhao, W., Li, J., Su, B., Sun, S. & Zhao, C. Biocompatibility of modified polyethersulfone membranes by blending an amphiphilic triblock co-polymer of poly(vinyl pyrrolidone)-*b*-poly(methyl methacrylate)-*b*-poly(vinyl pyrrolidone). *Acta Biomater.* 7, 3370–81 (2011).
126. Li, G., Xu, A., Geng, B., Yang, S., Wu, G., Zhang, S. Synthesis and characterization of fluorinated diblock copolymer of 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate and

- methyl methacrylate based on RAFT polymerization. *J. Fluor. Chem.* 165, 132–137 (2014).
127. Roy, S. G., Bauri, K., Pal, S., Goswami, A., Madras, G. & De, P. Synthesis, characterization and thermal degradation of dual temperature- and pH-sensitive RAFT-made copolymers of N,N(dimethylamino)ethyl methacrylate and methyl methacrylate. *Polym. Int.* 62, 463–473 (2013).
128. Nguyen, M. N., Bressy, C. & Margaillan, A. Synthesis of novel random and block copolymers of tert-butyldimethylsilyl methacrylate and methyl methacrylate by RAFT polymerization. *Polymer* 50, 3086–3094 (2009).
129. Tang, T., Castelletto, V., Parras, P., Hamley, I. W., King, S. M., Roy, D., Perrier, S., Hoogenboom, R., Schubert, U. S. Thermo-responsive poly(methyl methacrylate)-block-poly(N-isopropylacrylamide) block copolymers synthesized by RAFT polymerization: micellization and gelation. *Macromol. Chem. Phys.* 207, 1718–1726 (2006).
130. Sordi, M. L. T., Riegel, I. C., Ceschi, M. A., Müller, A. H. E. & Petzhold, C. L. Synthesis of block copolymers based on poly(2,3-epithiopropylmethacrylate) via RAFT polymerization and preliminary investigations on thin film formation. *Eur. Polym. J.* 46, 336–344 (2010).
131. Escal, P., Ting, S. R. S., Khoukh, A., Rubatat, L., Save, M., Stenzel, M. H. & Billon, L. Synthetic route effect on macromolecular architecture : from block to gradient copolymers based on acryloyl galactose monomer using RAFT polymerization. *Macromolecules* 44, 5911–5919 (2011).
132. Ohno, K., Tsujii, Y. & Fukuda, T. Synthesis of a well-defined glycopolymer by atom transfer radical polymerization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 36, 2473–2481 (1998).
133. Albertin, L. & Cameron, N. R. RAFT polymerization of methyl 6-O-Methacryloyl-R-D-glucoside in homogeneous aqueous medium. A detailed kinetic study at the low molecular weight limit of the process. *Macromolecules* 40, 6082–6093 (2007).
134. Muthukrishnan, S., Erhard, D. P., Mori, H. & Müller, A. H. E. Synthesis and characterization of surface-grafted hyperbranched glycomethacrylates. *Macromolecules* 39, 2743–2750 (2006).
135. Bernard, J., Hao, X., Davis, T. P., Barner-Kowollik, C. & Stenzel, M. H. Synthesis of various glycopolymer architectures via RAFT polymerization: from block copolymers to stars. *Biomacromolecules* 7, 232–8 (2006).
136. Hyun, H., Lee, J. W., Cho, J. S., Kim, Y. H., Lee, C. R., Kim, M. S., Khang, G. & Lee, H. B. Polymeric nano-micelles using poly(ethylene glycol) and poly(trimethylene carbonate) diblock copolymers as a drug carrier. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 313, 131–135 (2008).
137. 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).
138. Farias, M. A., Gonçalves, M. C. Síntese e caracterização do copolímero em bloco poli(estireno)-b-poli(vinilpirrolidona) via combinação das técnicas de ATRP e RAFT. SLAP, Bogotá, Colômbia (2012).
139. Dirany, M., Lacroix, P., Boutevin, B., Sinturel, C. & Gerhardt, I. C. Polystyrene-block-poly lactide obtained by the combination of atom transfer radical polymerization and ring-opening polymerization with a commercial dual initiator. *J. Appl. Polym. Sci.* 122, 2944–2951 (2011).

140. Choochottiros, C., Park, E. & Chin, I. J. Synthesis and characterization of polylactide–poly(methyl methacrylate) copolymer by combining of ROP and AGET ATRP. *J. Ind. Eng. Chem.* 18, 993–1000 (2012).
141. Sordi, M. L. T., Silva, E. O. S., Ceschi, M. A. & Petzhold, C. L. Synthesis and radical polymerization of bifunctionalized aziridinic methacrylates. *React. Funct. Polym.* 71, 648–654 (2011).
142. Bai, R., You, Y. & Pan, C. Study on controlled free-radical polymerization in the presence of dithiobenzoic acid (DTBA). *Polym. Int.* 49, 898–902 (2000).
143. Moad, G. Mechanism and kinetics of dithiobenzoate-mediated raft polymerization - status of the dilemma. *Macromol. Chem. Phys.* 215, 9–26 (2014).
144. Zhang, M. & Ray, W. H. Modeling of “living” free-radical polymerization with RAFT chemistry. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 4336–4352 (2001).
145. Benaglia, M., Rizzardo, E., Alberti, A. & Guerra, M. Searching for more effective agents and conditions for the RAFT polymerization of MMA: influence of dithioester substituents, solvent, and temperature. *Macromolecules* 38, 3129–3140 (2005).
146. Mayadunne, R. T. A., Rizzardo, E., Chiefari, J., Chong, Y. K., Moad, G. & Thang, S. H. Living radical polymerization with reversible addition - fragmentation chain transfer (RAFT polymerization) using dithiocarbamates as chain transfer agents. *Macromolecules* 32, 6977–6980 (1999).
147. Chiefari, J., Mayadunne, R. T., Moad, G., Rizzardo, E. & Thang, S. H. Polymerization process with living characteristics and polymers made therefrom, Patente US 6,642,318 B1 (2003).
148. Buback, M., Meiser, W. & Vana, P. Mechanism of CPDB-mediated RAFT polymerization of methyl methacrylate: influence of pressure and RAFT agent concentration. *Aust. J. Chem.* 62, 1484 (2009).
149. Biasutti, J. D., Davis, T. P., Lucien, F. P. & Heuts, J. P. a. Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization of methyl methacrylate in suspension. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 43, 2001–2012 (2005).
150. Sawada, H. Thermodynamics of Polymerization I. *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.* 3, 313–338 (1969).
151. Roberts, D. E. Heats of polymerization. A summary of published values and their relation to structure. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 44, 221–232 (1950).
152. Arita, T., Buback, M. & Vana, P. Cumyl dithiobenzoate mediated RAFT polymerization of styrene at high temperatures. *Macromolecules* 38, 7935–7943 (2005).
153. Chong, B., Moad, G., Rizzardo, E., Skidmore, M. & Thang, S. H. Thermolysis of RAFT-synthesized poly(methyl methacrylate). *Aust. J. Chem.* 59, 755–762 (2006).
154. Xu, J., He, J., Fan, D., Tang, W. & Yang, Y. Thermal decomposition of dithioesters and its effect on RAFT polymerization. *Macromolecules* 39, 3753–3759 (2006).
155. Matyjaszewski, K., Wang, J., Grimaud, T. & Shipp, D. A. Controlled/“living” atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate using various initiation systems. *Macromolecules* 31, 1527–1534 (1998).
156. G. Moad, Solomon, D. H. *The Chemistry of Radical Polymerization*, 2^a Edição, Amsterdam, Elsevier (2006).
157. Matyjaszewski, K., Davis, K., Patten, T. E. & Wei, M. Observation and analysis of a slow termination process in the atom transfer radical polymerization of styrene. *Tetrahedron* 53, 15321–15329 (1997).

158. Beuermann, S., Buback, M., Davis, T. P., Gilbert, R. G., Hutchinson, Robin A., Kajiwarra, A., Klumperman, B. & Russell, G. T. Critically evaluated rate coefficients for free-radical polymerization, 3^a Propagation rate coefficients for alkyl methacrylates. *Macromol. Chem. Phys.* 201, 1355–1364 (2000).
159. Beuermann, S., Buback, M., Davis, T. I., Gilbert, R. G., Hutchinson, R. A., Olaj, F. O., Russell, G. O., Schueerh, J. & Herk, A. M. V. Critically evaluated rate coefficients for free-radical, 2^a Propagation rate coefficients for methyl methacrylate. *Macromol. Chem. Phys.* 198, 1545–1560 (1997).
160. Haddleton, D. M., Crossman, M. C., Dana, B. H., Duncalf, D. J., Heming, A. M., Kukulj, D. & Shooter, A. J. Atom transfer polymerization of methyl methacrylate mediated by alkylpyridylmethanimine type ligands, copper(I) bromide, and alkyl halides in hydrocarbon solution. *Macromolecules* 32, 2110–2119 (1999).
161. Aubrecht, K. B. & Grubbs, R. B. Synthesis and characterization of thermoresponsive amphiphilic block copolymers incorporating a poly(ethylene oxide-stat-propylene oxide) block. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 43, 5156–5167 (2005).
162. Mishra, A. K., Ramesh, K., Paira, T. K., Srivastava, D. N., Mandal, T. K., Misra, N. & Ray, B. Synthesis and self-assembly properties of well-defined four-arm star poly(ϵ -caprolactone)-*b*-poly(N-vinylpyrrolidone) amphiphilic block copolymers. *Polym. Bull.* 70, 3201–3220 (2013).
163. Heald, C. R., Stolnik, S., Kujawinski, K. S., Matteis, C. D., Garnett, M. C., Illum, L., Davis, S. S., Purkiss, S. C., Barlow, R. J. & Gellert, P. R. Poly(lactic acid)-poly(ethylene oxide) (PLA-PEG) nanoparticles: NMR studies of the central solidlike PLA core and the liquid PEG corona. *Langmuir* 18, 3669–3675 (2002).
164. Granel, C., Dubois, P., Jérôme, R. & Teyssié, P. Controlled radical polymerization of methacrylic monomers in the presence of a bis(ortho-chelated) arylnickel (ii) complex and different activated alkyl halides. *Macromolecules* 29, 8576–8582 (1996).
165. Matsuyama, M., Kamicaito, M. & Sawamoto, M. Sulfonyl chlorides as initiators for the ruthenium-mediated living radical polymerization of methyl methacrylate. *Rapid Commun.* 34, 3585–3589 (1996).
166. Hawker, C. J., Hedrick, J. L., Malmstro, E. E., Trollsås, M., Mecerreyes, D., Moineau, G., Dubois, P. & Jérôme, R. Dual living free radical and ring opening polymerizations from a double-headed initiator. *Macromolecules* 31, 213–219 (1998).
167. Ando, T., Kato, M., Kamigaito, M. & Sawamoto, M. Living radical polymerization of methyl methacrylate with ruthenium complex: formation of polymers with controlled molecular weights and very narrow distributions. *Macromolecules* 29, 1070–1072 (1996).
168. Percec, V., Guliashvili, T., Ladislaw, J. S., Wistrand, A., Stjerndahl, A., Sienkowska, M. J., Monteiro, M. J. & Sahoo, S. Ultrafast synthesis of ultrahigh molar mass polymers by metal-catalyzed living radical polymerization of acrylates, methacrylates, and vinyl chloride mediated by SET at 25°C. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 14156–14165 (2006).
169. Lligadas, G., Ladislaw, J. S., Guliashvili, T. & Percec, V. Functionally terminated poly(methyl acrylate) by SET-LRP initiated with CHBr_3 and CHI_3 . *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 46, 278–288 (2008).
170. Rousseau, R. M. Detection limit and estimate of uncertainty of analytical XRF results. *The Rigaku Journal* 18, 33-47 (2001).

171. Kashiwagi, T., Inaba, A. & Brown, J. E. effects of weak linkages on the thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylates). *Macromolecules* 19, 2160–2168 (1986).
172. Lima, V., Jiang, X., Brokken-Zijp, J., Schoenmakers, P. J., Klumperman, B. & Linde, R. V. D. Synthesis and characterization of telechelic polymethacrylates via RAFT polymerization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 43, 959–973 (2005).
173. Patton, D. L., Mullings, M., Fulghum, T. & Advincula, R. C. A Facile synthesis route to thiol-functionalized α,ω -telechelic polymers via reversible addition fragmentation chain transfer polymerization. *Macromolecules* 38, 8597–8602 (2005).
174. Depuy, C.H., King, R. W. Pyrolytic cis eliminations. *Chem. Rev.* 60, 431–457 (1960).
175. Bressy, C., Ngo, V. G. & Margailan, A. A first insight into the thermal degradation mechanism of silylated methacrylic homopolymers synthesized via the RAFT process. *Polym. Degrad. Stab.* 98, 115–121 (2013).
176. Katsikas, L., Avramovic, M., Cortés, B., Milovanovic, M., Kalagasidis-Krusic, M & Popovic, Ivanka. The thermal stability of poly(methyl methacrylate) prepared by raft polymerization. *J. Serbian Chem. Soc.* 73, 915–921 (2008).
177. Sui, X., Yuan, J., Zhou, Mi, Zhang, J., Yang, H. & Yuan, W. Synthesis of cellulose-graft-poly(N,N-dimethylamino-2-ethyl methacrylate) copolymers via homogeneous ATRP and their aggregates in aqueous media. *Biomacromolecules* 9, 2615–2620 (2008).
178. Demirelli, K., Kaya, E., Coşkun, M. & Bağci, E. Thermal degradation of two different polymers bearing amide pendant groups prepared by ATRP method. *J. Therm. Anal. Calorim.* 114, 917–926 (2013).
179. Kim, O. H., Lee, K., Kim, K., Lee, B. H. & Choe, S. Effect of PVA in dispersion polymerization of MMA. *Polymer* 47, 1953–1959 (2006).
180. Li, J., Jiang, T., Shen, J. & Ruan, H. Preparation and characterization of PMMA and its derivative via RAFT technique in the presence of Disulfide as a source of chain transfer agent. *Journal of Membrane and Separation Technology* 1, 117–128 (2012).
181. Fergusont, R. C. & Ovenall, D. W. High resolution NMR analysis of the stereochemistry of poly(methyl methacrylate). *Macromolecules* 20, 1245–1248 (1987).
182. Rodriguez-Delgado, A., Mariott, W. R. & Chen, E. Y.-X. Living and syndioselective polymerization of methacrylates by constrained geometry titanium alkyl and enolate complexes. *Macromolecules* 37, 3092–3100 (2004).
183. Rasmussen, W. L. Novel carbazole based methacrylates, acrylates, and dimethacrylates to produce high refractive index polymers. Tese de doutorado, VirginiaTech (2002).
184. Ohya, T. Otsu, T. Head-to-head vinyl polymers. X. Cyclopolymerization of *o*-dimethacryloyloxybenzene. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 21, 3169–3180 (1983).
185. Takolpuckdee, P. & Mars, C. A. Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization: end group modification for functionalized polymers and chain transfer agent recovery. *Macromolecules* 38, 2033–2036 (2005).
186. Takolpuckdee, P., Westwood, J. & Lewis, D. M. Versatile chain transfer agents for reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization to synthesize functional polymeric architectures. *Macromolecules* 37, 2709–2717 (2004).
187. Arshad, M., Masud, K. & Arif, M. The thermoanalytical, infrared and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometric sifting of poly (methyl methacrylate) in the presence of phosphorus tribromide. *Nat. Sci.* 2, 307–319 (2010).

188. Manring, L. E., Sogah, D. Y., Cohen & G. M. Thermal degradation of poly(methyl methacrylate). 3. Polymer with head-to-head linkages. *Macromolecules* 22, 4652–4654 (1989).
189. Manring, L. E. Thermal degradation of poly(methyl methacrylate). 2. Vinyl-terminated polymer. *Macromolecules* 22, 2673–2677 (1989).
190. Manring, L. E. Thermal degradation of poly(methyl methacrylate). 4. Random side-group scission. *Macromolecules* 24, 3304–3309 (1991).
191. Beevers, R. B. & White E. F. T. Physical properties of vinyl polymers - Dependence of the glass-transition temperature of polymethylmethacrylate on molecular weight. *Trans. Faraday Soc.* 56, 744–752 (1960).
192. Loshaek, S. Crosslinked polymers. II. Glass temperatures of copolymers of methyl methacrylate and glycol dimethacrylates. *J. Polym. Sci.* 15, 391–404 (1955).
193. Teng, H., Koike, K., Zhou, D., Satoh, Z., Koike, Y. & Okamoto, Y. High glass transition temperatures of poly (methyl methacrylate) prepared by free radical initiators. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 47, 315–317 (2009).
194. Felisberti, M. I. & Cassu, S. N. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. *Quím. Nova* 28, 255–263 (2005).
195. Dionísio, M. S., Moura-Ramos, J. J. Dielectric relaxation in poly(n-alkylmethacrylate)s and their mixtures with p-nitroaniline. *Polymer* 35, 1705–1713 (1994).
196. Calleja, R. D., Devine, I., Gargallo, L. & Radic, D. Dielectric relaxation properties of poly(dimethylphenyl methacrylate)s. *Polymer* 35, 151–156 (1994).
197. Olabisi, O., Rubison, I. W., Shaw, M. T. *Polymer-Polymer Miscibility*, 1ª Edição, Amsterdam, Academic Press (1979).
198. Barros, M. T., Petrova, K. T. & Ramos, A. M. Regioselective copolymerization of acryl sucrose monomers. *J. Org. Chem.* 69, 7772–7775 (2004).
199. Fox, T. G., Garrett, B. S., Goode W. E., Gratch, S., Kincaid, J. F., Spell, A. & Stroupe, J. D. Crystalline polymers of methyl methacrylate. *J. Am. Chem. Soc.* 80, 1768–1769 (1958).
200. Shobhana, E. X-ray diffraction and uv-visible studies of PMMA thin films. *Int. J. Mod. Eng. Res.* 2, 1092–1095 (2012).
201. Hussain, R. & Mohammad, D. X-ray diffraction study of the changes induced during the thermal degradation of poly(methyl methacrylate) and poly(methacryloyl chloride). *Turkish J. Chem.* 28, 725–729 (2004).
202. Baskaran, R., Selvasekarapandian, S., Kuwata, N., Kawamura, J. & Hattori, T. Conductivity and thermal studies of blend polymer electrolytes based on PVAc–PMMA. *Solid State Ionics* 177, 2679–2682 (2006).
203. Mark, J. *Polymer Data Handbook*, 1ª Edição, Oxford, Oxford University Press (1999).
204. Sperling, L. H. *Introduction to Physical Polymer Science*, 4ª Edição, New Jersey, John Wiley & Sons (2006).
205. Wind, M., Graf, R., Renker, S., Spiess, H. W. & Steffen, W. Structure of amorphous poly-(ethylmethacrylate): a wide-angle x-ray scattering study. *J. Chem. Phys.* 122, 14906–14916 (2005).
206. Hirano, T., Masuda, S., Nasu, S., Ute, K. & Sato, T. Syndiotactic-specific radical polymerization of N,N-dimethylacrylamide in the presence of tartrates: a proposed mechanism for the polymerization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 47, 1192–1203 (2009).

207. Cocco, D. R. Blendas de poli(metacrilato de metila) e do elastômero ASA obtidas por polimerização *in situ*. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, (2011).
208. Mark, J. E. Physical Properties of Polymers Handbook, 2ª Edição, New York, Springer (2007).
209. Spevacek, J., Schneider, B., Dybal, J., Stokr, J. & Baldrian, J. study of ordered structures of syndiotactic poly(methyl methacrylate) in solution and in the solid state. J. Polym. Sci. Polym. Phys. 22, 617–635 (1984).
210. Sedlacek, B., Spevacek, J., Mrkvicková, L., Stejskal, J., Horska, J., Baldrian, J. & Quadrat, O. Aggregation of syndiotactic poly(methyl methacrylate) in dilute solutions. Macromolecules 17, 825–837 (1984).
211. Kitayama, T., Shinozaki, T., Masuda, E., Yamamoto, M. & Hatada, K. Highly syndiotactic poly(methyl methacrylate) with narrow molecular weight distribution formed by tert-butyllithium-trialkylaluminum in toluene. Polym. Bull. 20, 505–510 (1988).
212. Malanga, M. & Vogl, O. Head to head polymers. XXV: Properties of head to head polyisobutylene. Polym. Eng. Sci. 23, 597–600 (1983).
213. Barros, M. T. & Petrova, K. T. Ziegler–Natta catalysed polymerisation for the preparation of copolymers with pendant sucrose moieties. Eur. Polym. J. 45, 295–301 (2009).
214. Morais, J. M. De. Desenvolvimento e avaliação do processo de obtenção de emulsões múltiplas A/O/A em etapa única empregando óleo de canola e tensoativo não iônico derivado do óleo de rícino. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo (2008).
215. Santos, F. R. A. Emulsões múltiplas: formulação, caracterização, estabilidade e aplicações. Dissertação de mestrado, Universidade Fernando Pessoa (2011).
216. Israelachvili, J. The science and applications of emulsions - an overview. Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 91, 1–8 (1994).
217. Saito, H. & Shinoda, K. The stability of W/O type emulsions as a function of temperature and of the hydrophilic chain length of the emulsifier. J. Colloid Interface Sci. 32, 647–651 (1970).
218. Blaaderen, A. V. Colloids get complex. Nature 439, 545–546 (2006).
219. Hamley, I. W. & Castelletto, V. Small-angle scattering of block copolymers in the melt, solution and crystal states. Prog. Polym. Sci. 29, 909–948 (2004).
220. Mai, S., Fairclough, J. P. A., Terrill, N. J., Turner, S. C., Hamley, I. W., Matsen, M. W., Ryan, A. J. & Booth, C. Microphase separation in poly(oxyethylene)-poly(oxybutylene) diblock copolymers. Macromolecules 31, 8110–8116 (1998).
221. António, N. N. Estudo dos mecanismos de despolimerização térmica do poli(metacrilato de metila). Dissertação de mestrado, Universidade Técnica de Lisboa, (2007).
222. Sánchez, M. S., Mateo, M., Colomer, F. J. R. & Ribelles, J. L. G. Nanoindentation and tapping mode AFM study of phase separation in poly(ethyl acrylate-co-hydroxyethyl methacrylate) copolymer networks. Eur. Polym. J. 42, 1378–1383 (2006).
223. Eaton, P. & West, P. Atomic Force Microscopy, 1ª Edição, New York, Oxford University Press (2010).
224. Bar, G., Ganter, M., Brandsch, R. & Delineau, L. Examination of butadiene/styrene-co-butadiene rubber blends by tapping mode atomic force microscopy. Importance of the indentation depth and reduced tip - sample energy

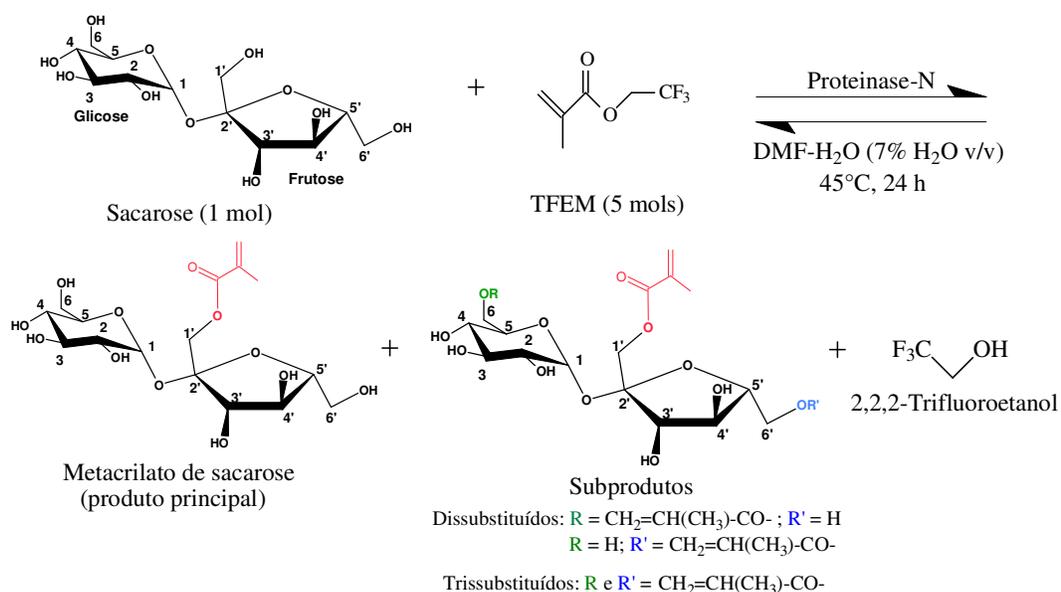
- dissipation in tapping mode atomic force microscopy study of elastomers. *Langmuir* 16, 5702–5711 (2000).
225. Beake, B. D., Leggett, G. J. & Shipway, P. H. Frictional, adhesive and mechanical properties of polyester films probed by scanning force microscopy. *Surf. Interface Anal.* 27, 1084–1091 (1999).
226. Garc, R., Tamayo, J. & Paulo, A. S. Phase contrast and surface energy hysteresis in tapping mode scanning force microscopy. *Surf. Interface Anal.* 316, 312–316 (1999).
227. Bar, G., Thomann, Y., Brandsch, R., Cantow, H. & Carolina, N. Factors affecting the height and phase images in tapping mode atomic force microscopy. study of phase-separated polymer blends of poly(ethene-co-styrene) and poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide). *Langmuir* 13, 3807–3812 (1997).
228. Oslanec, R., Costa, A. C., Composto, R. J. & Vlcek, P. Effect of block copolymer adsorption on thin film dewetting kinetics. *Macromolecules* 33, 5505–5512 (2000).
229. Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*, 1^a Edição, Ithaca, Cornell University Press (1953).
230. Peters, R. D., Stasiak, P., Matsen, M. W. & Dalnoki-Veress, K. Morphology induced spinodal decomposition at the surface of symmetric diblock copolymer films. *ACS Macro Lett.* 2, 441–445 (2013).
231. Li, X., Peng, J., Wen, Y., Kim, D. H. & Knoll, W. Morphology change of asymmetric diblock copolymer micellar films during solvent annealing. *Polymer* 48, 2434–2443 (2007).
232. Fu, J., Luan, B., Yu, X., Cong, Y., Li, J., Pan, C., Han, Y., Yang, Y. & Li, B. Self-assembly of crystalline-coil diblock copolymer in solvents with varying selectivity: from spinodal-like aggregates to spheres, cylinders, and lamellae. *Macromolecules* 37, 976–986 (2004).
233. Godehardt, R., Lebek, W., Adhikari, R., Rosenthal, M., Martin, C., Frangov, S., Michler, G. H. Optimum topographical and morphological information in AFM tapping mode investigation of multicomponent polyethylene. *Eur. Polym. J.* 40, 917–926 (2004).
234. Bahadur, P. Block copolymers – Their microdomain formation (in solid state) and surfactant behaviour (in solution). *Curr. Sci.* 80, 1002–1007 (2001).
235. Parada, J., Bunel, S., Ibarra, C., Larrazabal, G., Moraga, E., Gillitt, N. D., Bunton, C. A. Complexation of sucrose with cobalt(III)bis(phenanthroline). *Carbohydr. Res.* 329, 195–197 (2000).
236. Parada, J., Bunel, S., Ibarra, C., Larrazabal, G., Moraga, E., Gillitt, N. D., Bunton, C. A. Formation and structure of a complex of sucrose with cobalt(III)bis(phenanthroline). *Carbohydr. Res.* 333, 185–195 (2001).

8. ANEXOS

8.1 ANEXO A

8.1.1 SÍNTESE DO MONÔMERO 1'-O-METACRILATO DE SACAROSE

A rota sintética utilizada para a síntese do monômero 1'-O-metacrilato de sacarose foi baseada em trabalhos estabelecidos na literatura^{1,2} e no nosso grupo de pesquisa³. O Esquema A.1 resume a rota utilizada para a síntese do monômero 1'-O-metacrilato de sacarose.



Esquema A.1: Rota sintética para obtenção do monômero 1'-O-Metacrilato de Sacarose (Adaptado da Referência⁴).

Portier e colaboradores¹ estabeleceram a rota mostrada no Esquema A.1 e avaliaram a relação entre o rendimento de reação e a concentração dos reagentes. Por outro lado, no trabalho desenvolvido por Oliveira⁴ a rota foi otimizada, buscando elevar a razão SMA/1',6 (ou 6')-O-dimetacrilato de sacarose. Este estudo permitiu determinar as condições reacionais que fornecem SMA com elevado rendimento de síntese e simultaneamente, uma minimização de subprodutos, tais como o 1',6 (ou 6')-O-dimetacrilato de sacarose (DSMA). O DSMA é indesejável por promover reticulação durante o processo de polimerização por via radicalar e por tornar a etapa de separação por cromatografia mais dispendiosa quando em elevadas quantidades.

Desta forma, baseando-se nos trabalhos citados anteriormente^{2,4} o monômero SMA foi sintetizado e purificado, tendo rendimento reacional de 50%. O material resultante, um sólido branco, foi caracterizado por RMN ¹H e RMN ¹³C, confirmando a obtenção do mesmo. A Tabela A.1 sumariza as atribuições dos sinais obtidos pelos espectros de RMN ¹H e RMN ¹³C obtidos para o SMA (Figura A.1), que evidenciam a obtenção da molécula SMA.

Tabela A.1: Sinais observados nos espectros de RMN ¹H e RMN ¹³C para o SMA.

RMN ¹ H		RMN ¹³ C	
Sinal	δ/ ppm	Sinal	δ/ ppm
2H, 2s, =CH ₂	6,04 e 5,63	1C, CO	168,68
1H, d, C1	5,33	1CH, -=	135,31
7H, hidroxilas	4,62	1CH ₂ , =CH ₂	127,42
2H, 2d, C1'	4,29 e 4,14	1C, C2'	103,31
1H, d, C3'	4,08	1CH, C1	92,61
1H, t, C4'	3,94	1CH, C5'	81,43
1H, C5	Sinais sobrepostos na região entre 3,50 e 3,80 ppm.	1CH, C3'	76,05
2H, C6		1CH, C4'	73,25
2H, C6'		1CH, C5	72,39
1H, C5'		1CH, C3	72,39
1H, C3		1CH, C2	70,86
1H, dd, C2	3,42	1CH, C4	69,07
1H, t, C4	3,33	1CH ₂ , C1'	62,75
3H, s, -CH ₃	1,81	1CH ₂ , C6'	61,90
-	-	1CH ₂ , C6	59,95
-	-	1CH ₃	16,68

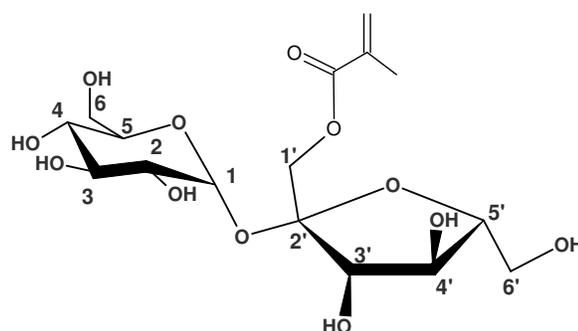


Figura A.1: Estrutura do 1'-O-metacrilato de sacarose (SMA).

No espectro de RMN ¹H, além dos valores de deslocamento químicos referentes ao SMA, foram também observados sinais residuais para o DMF (-CHO em 7,79 ppm e -CH₃ em 2,87 ppm e 2,71 ppm) e para o metanol (-CH₃ em 3,21 ppm). No espectro RMN¹³C verificou-se o sinal em 48,5 ppm para o grupo metílico do metanol e o sinal em 162,6 ppm característico do DMF. Mesmo após etapas de purificação, é comum detectar resíduo de DMF nas amostras em consequência do seu elevado ponto de ebulição⁴.

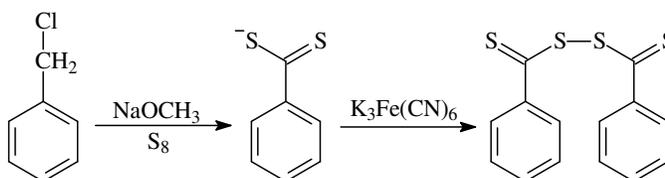
8.1.2 SÍNTESE DO AGENTE DE TRANSFERÊNCIA DE CADEIA (CPDB)

A primeira etapa da síntese do agente de transferência ditiobenzoato de 2-cianopropila (CPDB) compreende a síntese do seu precursor, o dissulfeto de

bis(tiobenzoíla)^{5,6,7,8}. Desta forma, o precursor foi sintetizado, purificado, caracterizado e posteriormente utilizado para a síntese do CPDB.

SÍNTESE DO PRECURSOR DISSULFETO DE BIS(TIOBENZOÍLA) (DBT)

O Esquema A.2 resume a rota utilizada para a síntese do precursor dissulfeto de bis(tiobenzoíla)⁷.



Esquema A.2: Rota de síntese do dissulfeto de bis(tiobenzoíla)⁷.

As análises de UV-vis, FTIR e RMN ¹H foram utilizadas para caracterizar o composto obtido. De acordo com o espectro UV-vis para o dissulfeto de bis(tiobenzoíla) (Figura A.2) pode-se observar a banda em 525 nm característica do composto devido à presença da ligação C=S⁷.

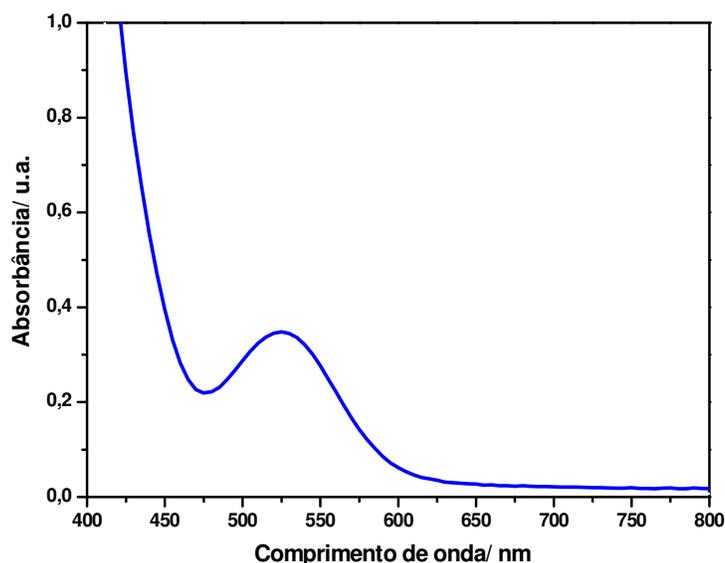


Figura A.2: Espectro UV-vis para o dissulfeto de bis(tiobenzoíla) em diclorometano.

Pelo espectro infravermelho (Figura A.3) do dissulfeto de bis(tiobenzoíla), pode-se observar bandas características deste material tal como o estiramento em 1428 cm⁻¹,

referente a ligação C=C de aromático, o estiramento em 1038 cm^{-1} , referente a ligação C=S, e as deformações em 629 cm^{-1} da ligação C-S e em 565 cm^{-1} da ligação S-S⁷.

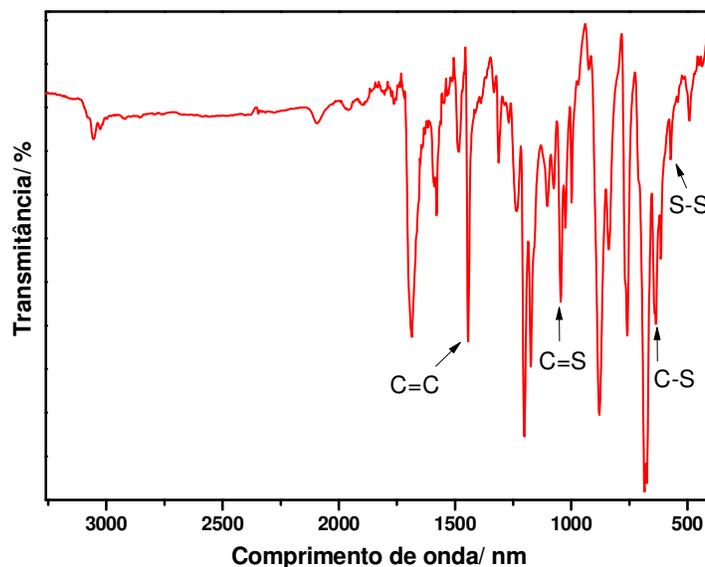


Figura A.3: Espectro infravermelho do dissulfeto de bis(tiobenzoíla).

No espectro de RMN ^1H do dissulfeto de bis(tiobenzoíla), Figura A.4, pode-se verificar o sinal em 8,09 ppm, referente ao próton H^c, em 7,62 ppm o sinal referente ao próton H^b e em 7,44 ppm o sinal referente ao próton H^a. O sinal a 7,25 ppm se refere ao solvente CDCl_3 e em 1,61 ppm o sinal referente à H_2O ⁷.

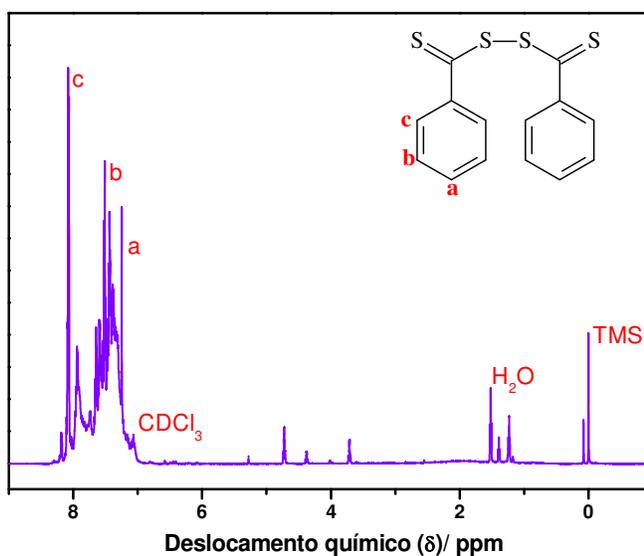


Figura A.4: Espectro RMN ^1H em CDCl_3 do dissulfeto de bis(tiobenzoíla).

produtivo. Desta forma, a adição lenta do radical no meio reacional, ao longo do período de reação, é o modo de síntese mais eficaz⁷.

O produto obtido na síntese foi purificado em coluna cromatográfica para a eliminação do precursor dissulfeto de bis(tiobenoíla) (DBT) que não reagiu com o AIBN durante a síntese e de impurezas. Na Figura A.5, pode-se observar as características da coluna cromatográfica durante a purificação do material. Diante da informação que o composto ditiobenzoato de 2-cianopropila (CPDB) é de coloração vermelho intenso, decidiu-se separar as alíquotas da purificação por coluna cromatográfica de acordo com a coloração. Por meio de análises de RMN ¹H foi possível verificar que as amostras (c) e (d) da Figura A.6, correspondem à molécula do agente de transferência ditiobenzoato de 2-cianopropila (CPDB).

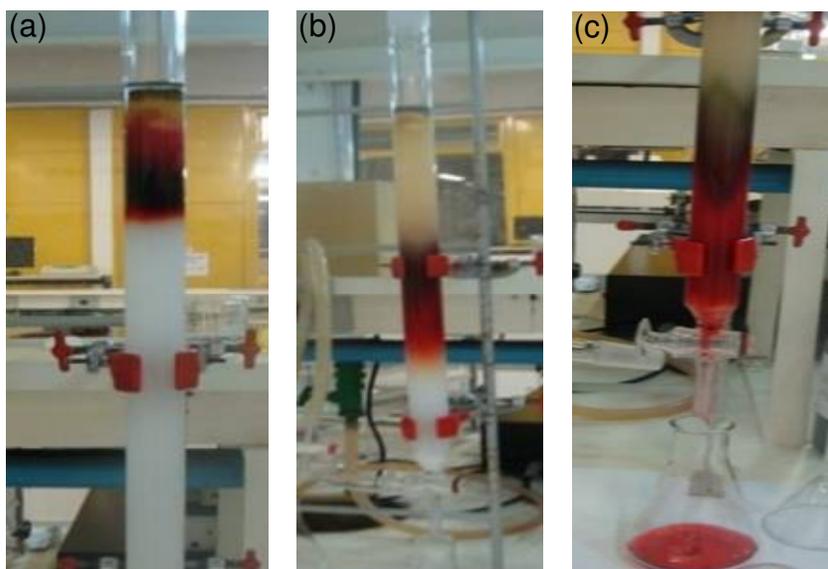


Figura A.5: Purificação do produto de síntese do agente de transferência ditiobenzoato de 2-cianopropila (CPDB) por coluna cromatográfica: (a) início, (b) meio e (c) fim.

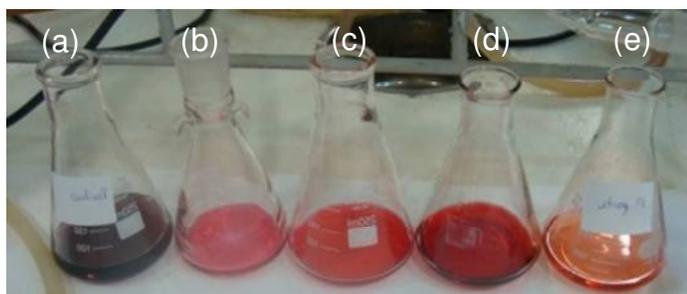


Figura A.6: Amostras obtidas após purificação por coluna cromatográfica. A amostra (a) corresponde à primeira amostra coletada durante a purificação e a amostra (e) corresponde à última amostra.

No espectro de RMN ^1H do CPDB, Figura A.7, pode-se verificar o sinal em 2,39 ppm, referente ao próton H^a , em 7,27 ppm o sinal referente ao próton H^c e em 7,91 ppm o sinal referente ao próton H^b . O sinal a 7,25 ppm se refere ao solvente CDCl_3 e em 1,61 ppm se refere à H_2O . Neste espectro aparecem também sinais residuais para o acetato de etila ($-\text{CH}_3$ em 1,26 ppm e em 2,04 ppm, e $-\text{CH}_2$ em 4,12 ppm) e para algumas impurezas não identificadas.

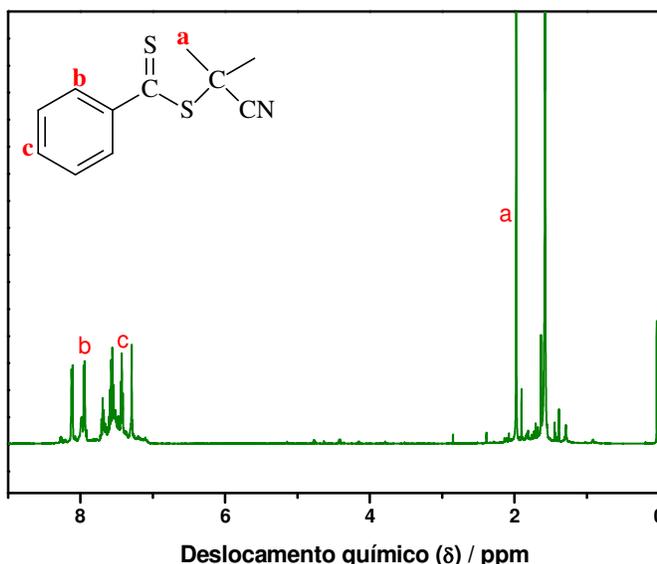


Figura A.7: Espectro RMN ^1H em CDCl_3 para o ditiobenzoato de 2-cianopropila.

De acordo com o espectro de massas teórico para a molécula CPDB (Figura A.8 (a)), pode-se observar os fragmentos dos principais produtos (m/z - uma) 222:223:224. Para a molécula CPDB sintetizada (Figura A.8 (b)), observa-se além destes fragmentos, a presença de outros sinais. Isto indica que o CPDB sintetizado não se encontra com elevado grau de pureza.

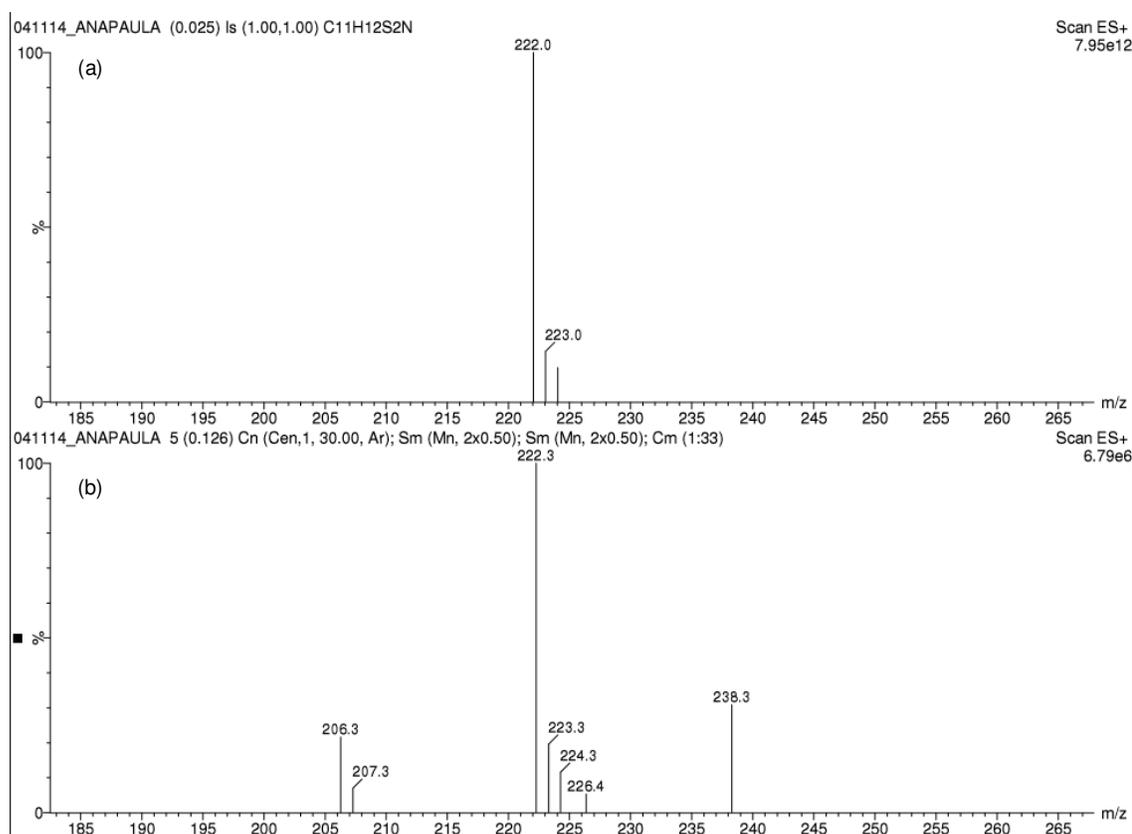


Figura A.8: (a) Espectro de massas teórico para a molécula CPDB e (b) para a molécula sintetizada.

REFERÊNCIAS DO ANEXO A

1. Potier, P., Bouchu, A., Descotes, G. & Queneau, Y. Proteinase N-catalysed transesterifications in DMSO–water and DMF–water: preparation of sucrose monomethacrylate. *Tetrahedron Lett.* 41, 3597–3600 (2000).
2. Potier, P., Bouchu, A., Gagnaire, J. & Queneau, Y. Proteinase N-catalysed regioselective esterification of sucrose and other mono- and disaccharides. *Tetrahedron: Asymmetry* 12, 2409–2419 (2001).
3. De Oliveira, H. F. N. & Felisberti, M. I. Amphiphilic copolymers of sucrose methacrylate and acrylic monomers: bio-based materials from renewable resource. *Carbohydr. Polym.* 94, 317–322 (2013).
4. De Oliveira, H. F. N. Copolímeros Anfifílicos Constituídos de Metacrilato de Sacarose e Monômeros Acrílicos. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, (2011).
5. Sordi, M. L. T. Síntese e polimerização radicalar de monômeros metacrilatos contendo heterociclos como substituintes. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, (2007).
6. Chong, B. Y. K., Krstina, J., Le, T. P. T., Moad, G., Postma, A., Rizzardo, E. & Thang, S. H. Thiocarbonylthio compounds [S=C(Ph)S-R] in free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT polymerization). Role of the free-radical leaving group (R). *Macromolecules* 60, 2256–2272 (2003).

7. Koumba, A. M. B. Design, Synthesis and Characterization of Novel Raft Agents. Dissertação de mestrado, University Stellenbosch, (2005).
8. Sordi, M. L. T., Riegel, I. C., Ceschi, M. A., Müller, A. H. E. & Petzhold, C. L. Synthesis of block copolymers based on poly(2,3-epithiopropylmethacrylate) via RAFT polymerization and preliminary investigations on thin film formation. *Eur. Polym. J.* 46, 336–344 (2010).

8.2 ANEXO B

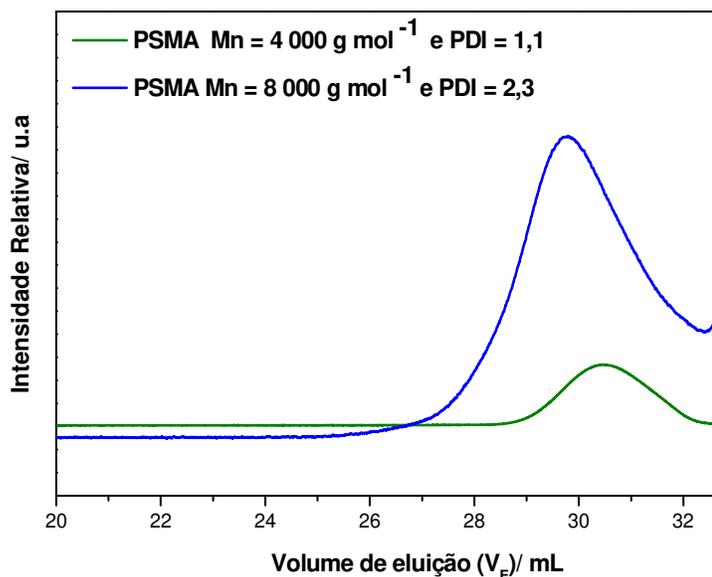


Figura B.1: Cromatogramas de GPC em THF para os homopolímeros PSMA RAFT.

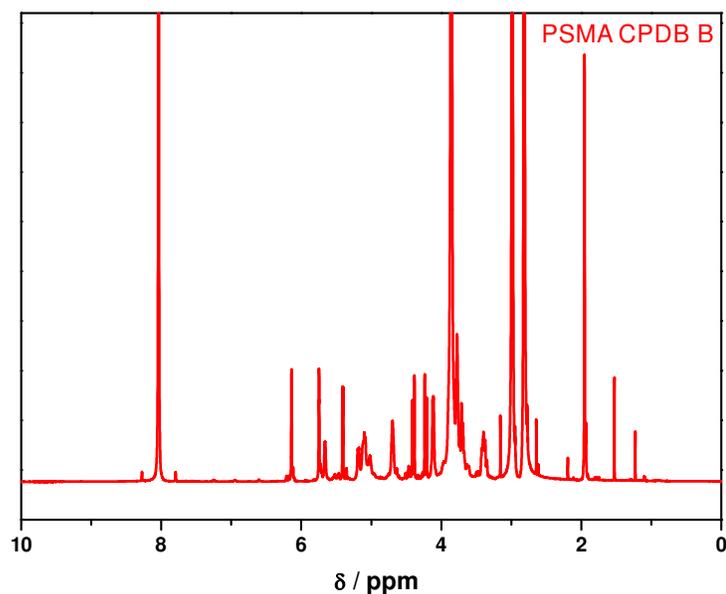


Figura B.2: Espectro RMN ^1H da alíquota do meio reacional da polimerização do SMA via RAFT.

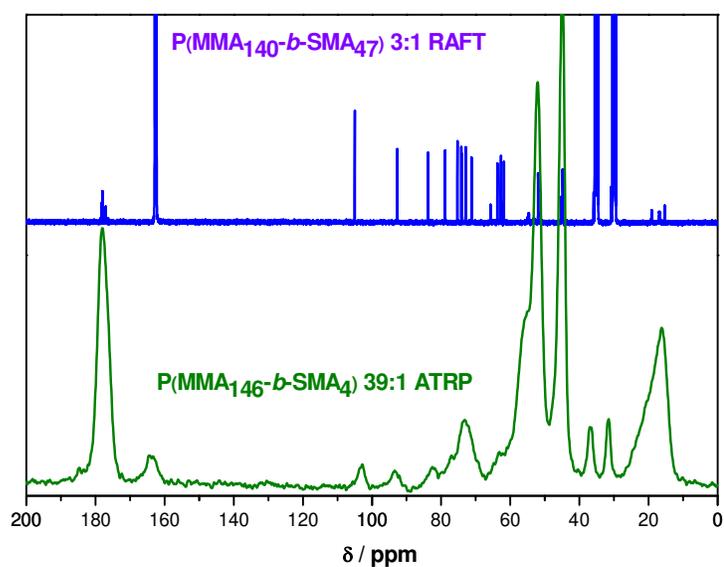
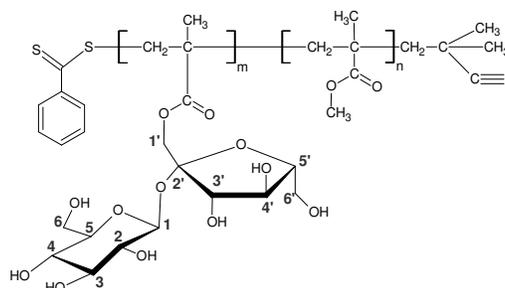
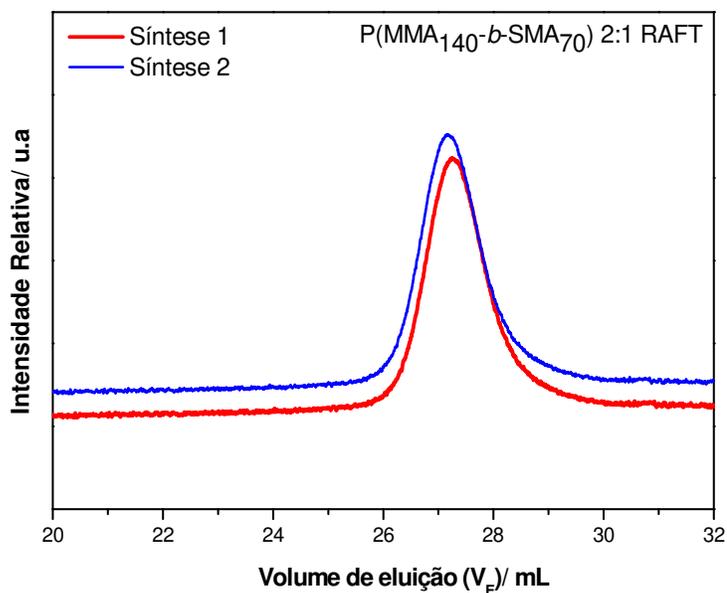


Figura B.3: Espectros RMN ^{13}C para o copolímero $\text{P}(\text{MMA}_{140}\text{-}b\text{-SMA}_{47})$ 3:1 RAFT em solução de DMF- d_7 e para o copolímero $\text{P}(\text{MMA}_{146}\text{-}b\text{-SMA}_4)$ 39:1 ATRP sólido

Tabela B.1: Sinais observados nos espectros de RMN ^{13}C para os copolímeros P(MMA-*b*-SMA).

Bloco PSMA		Bloco PMMA	
Sinal	δ / ppm	Sinal	δ / ppm
1C, CO	168,68	CO	178,5-176
1C, C2'	103,31	CH ₃	16,2-21,5
1CH, C1	92,61		
1CH, C5'	81,43		
1CH, C3'	76,05		
1CH, C4'	73,25		
1CH, C5	72,39		
1CH, C3	72,39		
1CH, C2	70,86		
1CH, C4	69,07		
1CH ₂ , C1'	62,75		
1CH ₂ , C6'	61,90		
1CH ₂ , C6	59,95		
1CH ₃	16,68		

Figura B.4: Estrutura do copolímero P(MMA-*b*-SMA) RAFTFigura B.5: Cromatogramas de GPC em THF para a síntese do copolímero P(MMA₁₄₀-*b*-SMA₇₀) 2:1 RAFT: síntese 1 e síntese 2 (replicata).

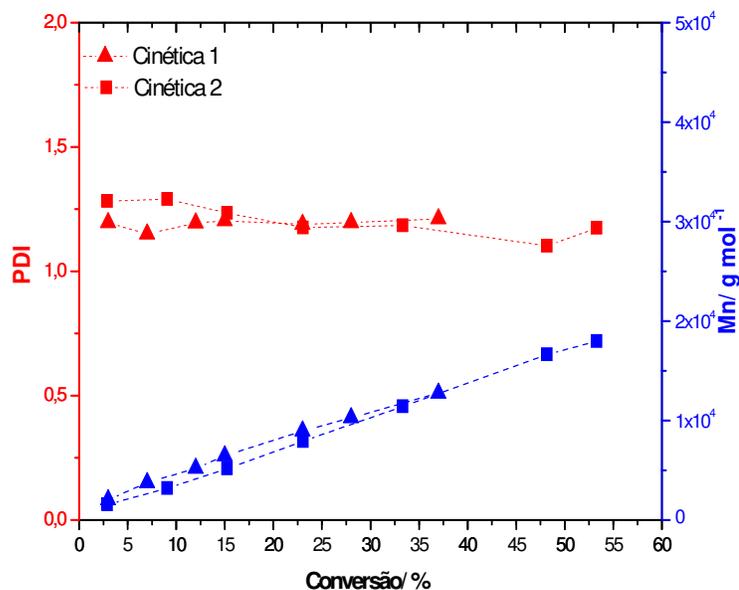


Figura B.6: Massa molar média numérica e distribuição das massas molares em função da conversão para a cinética 1 e cinética 2 (replicata) da polimerização ATRP do MMA.

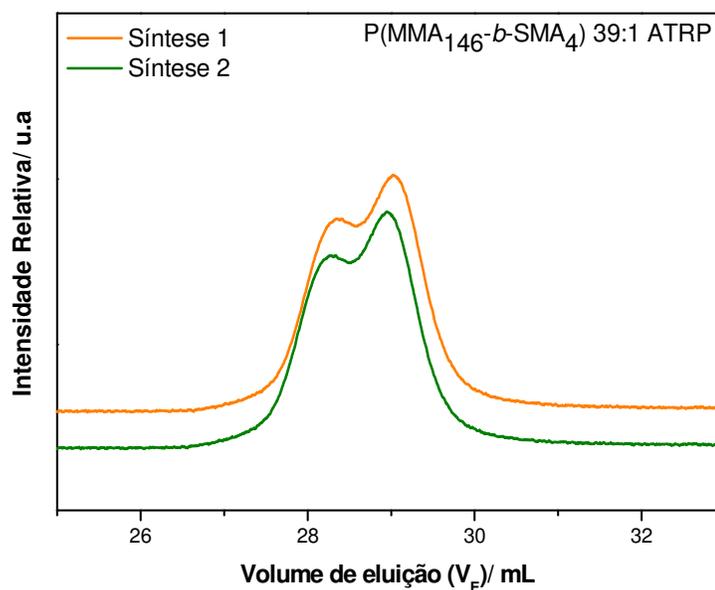
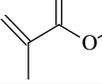
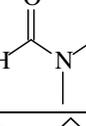
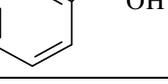


Figura B.7: Cromatogramas de GPC em THF para a síntese do copolímero $P(MMA_{146}-b-SMA_4)$ 39:1 ATRP: síntese 1 e síntese 2 (replicata).

Tabela B.2: Nomenclatura, estrutura, tempo de retenção e fragmentos dos principais produtos obtidos na análise de CG-MS do PMMA₁₀₀ RAFT.

Nomenclatura	Estrutura	Tempo de retenção / min	Principais fragmentos - m/z (uma)
2,3 dimetilbutano		9,3	14; 28; 43; 57; 71; 86
3-metilpentano		10,1	14; 27; 41; 57; 71; 86
Hexano		10,7	27; 41; 57; 71; 86
Metilciclopentano		12,2	27; 41; 56; 70; 84
CHCl ₃		13,4	28; 47; 69; 83
Metacrilato de metila		17,1	15; 28; 41; 55; 69; 85; 101
Tolueno		19,3	14; 28; 44; 65; 91
Dimetilformamida		22,4	15; 30; 44; 58; 73; 86
N-metil-1,2-etanodiamina		22,4	15; 30; 44; 58; 73; 86
ditiobenzoato de 2-cianopropila		22,4	15; 30; 44; 58; 73; 86
Benzaldeído		28,5	14; 28; 44; 57; 77; 105
Álcool benzílico		31,4	28; 51; 79; 108
4-ciano benzofenona		34,5	28; 51; 77; 105; 130; 177; 207
N,N-dimetil-benzamida		39,9	28; 51; 77; 105; 148; 177

Tabela B.3: Nomenclatura, estrutura, tempo de retenção e fragmentos dos principais produtos obtidos na análise de CG-MS do PMMA₁₄₆ ATRP.

Nomenclatura	Estrutura	Tempo de retenção / min	Principais fragmentos - m/z (uma)
Bromometano		5,9	15; 47; 81; 94
2,3 dimetilbutano		9,3	14; 28; 43; 57; 71; 86
3-metilpentano		10,1	14; 27; 41; 57; 71; 86
Hexano		10,7	27; 41; 57; 71; 86
Metilciclopentano		12,2	27; 41; 56; 70; 84
THF		13,1	14; 27; 42; 55; 72
heptano		15,1	14; 28; 43; 57; 71; 85; 100
Metacrilato de metila		16,8	15; 28; 41; 55; 69; 85; 100
1-pentanol		20,2	14; 28; 42; 55; 70
Dimetilformamida		22,4	15; 30; 44; 58; 73; 86
Álcool benzílico		31,0	28; 44; 51; 63; 79; 108
Estrutura não identificada	-	31,6	28; 44; 71; 99
Estrutura não identificada	-	38,7	18; 43; 65; 82; 99; 116; 133; 162; 188; 207; 226; 242
Estrutura não identificada	-	41,9	28; 57; 81; 105; 127; 145; 177 205; 223