

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**MÉTODOS SIMPLIFICADOS DE SÍNTESE DE
COPOLÍMEROS ATRAVÉS DA COMBINAÇÃO DAS
TÉCNICAS SET-LRP E ROP**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Suelen Gauna Trindade

Santa Maria, RS, Brasil

2017

MÉTODOS SIMPLICADOS DE SÍNTESE DE COPOLÍMEROS ATRAVÉS DA COMBINAÇÃO DAS TÉCNICAS SET-LRP E ROP

Suelen Gauna Trindade

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química,
Área de Concentração em Química Orgânica, da Universidade Federal
de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do
grau de **Mestre em Química**.

Orientador: Prof. Dr. Cristiano Giacomelli

Coorientadora: Profa. Dra. Vanessa Schmidt

Santa Maria, RS, Brasil

2017

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Gauna Trindade, Suelen

MÉTODOS SIMPLIFICADOS DE SÍNTESE DE COPOLÍMEROS ATRAVÉS DA COMBINAÇÃO DAS TÉCNICAS SET-LRP E ROP / Suelen Gauna Trindade.- 2017.

102 p.; 30 cm

Orientador: Cristiano Giacomelli

Coorientadora: Vanessa Schmidt

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, RS, 2017

1. Polimerização controlada 2. SET-LRP 3. ROP 4. Metodologia one-pot 5. Copolímeros dibloco I. Giacomelli, Cristiano II. Schmidt, Vanessa III. Título.

**Universidade Federal De Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química**

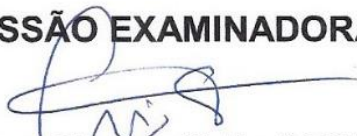
A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**MÉTODOS SIMPLIFICADOS DE SÍNTESE DE COPOLÍMEROS
ATRAVÉS DA COMBINAÇÃO DAS TÉCNICAS SET-LRP E ROP**

elaborada por
Suelen Gauna Trindade

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:



Cristiano Giacomelli, Dr. (UFSM)
(Presidente/orientador)



Nadya Peşce da Silveira, Dra. (UFRGS)



Poliana Pollizello Lopes, Dra. (UFSM)

Santa Maria, 10 de fevereiro de 2017

Aos meu pais, Santa e Raul.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu orientador, professor Cristiano Giacomelli por me conceder a oportunidade de desenvolver este projeto tão inovador e enriquecedor durante o meu mestrado. Todo o conhecimento e experiência adquiridos com este trabalho contribuíram e certamente ainda irão contribuir muito na minha formação científica. Agradeço-lhe por todos os ensinamentos e conhecimentos compartilhados, assim como, por todo o suporte, ajuda, paciência e amizade ao longo destes quase 5 anos de LPC. Serei eternamente grata por todos os conselhos e conversas sobre perspectivas profissionais e por sempre me orientar em cada escolha importante ao longo da minha jornada acadêmica. Sempre terá minha admiração, respeito e gratidão. Muito obrigada.

Agradeço à professora Vanessa Schmidt, por todas as valiosas contribuições e discussões sobre o trabalho em todo o período de mestrado. Sou muito grata por todos os ensinamentos, orientações e conhecimentos compartilhados durante todos estes anos. Obrigada por todo o incentivo, apoio e orientação que sempre me forneceu em todas as etapas da minha formação. Foi um grande prazer tê-la como professora, orientadora e amiga. Muito obrigada.

Agradeço às professoras Nadya Pesce da Silveira e Poliana Pollizello Lopes pela disponibilidade de participar da comissão avaliadora deste trabalho e por todas as valiosas contribuições para a versão final. Agradeço também à professora Roberta Cargnelutti pelas sugestões e correções no exame de qualificação.

À minha grande amiga e colega de laboratório, Tanize Bortolotto, por toda a ajuda, companheirismo e sobretudo pela amizade verdadeira. Agradeço por todo o carinho e por sempre me acolher e proteger nos momentos mais difíceis, assim como, pelos inúmeros momentos felizes que compartilhamos durante todos estes anos. Obrigada por todos os conselhos e por sempre estar ao meu lado em todas as decisões e escolhas, seja elas as mais difíceis, até as mais simples. Obrigada pelos belos momentos partilhados junto à tua família e ao Rafael, o qual também agradeço muito pela amizade e acolhida de sempre. Agradeço também por toda a ajuda no laboratório, reações e discussões de resultados. Sem ti, certamente tudo seria mais difícil, cinza e sem graça. Muito obrigada, minha amiga!

Aos colegas de laboratório, Sara, Jean e Gabrielly, por toda a ajuda e colaboração durante todos estes anos.

A todos os colegas do Lab RMN, por todo o conhecimento compartilhado, ajuda e companheirismo, assim como, pelas ótimas confraternizações.

Aos colegas e amigos de outros grupos de pesquisa, Guilherme, Priscilla e Giancarlo pela amizade, apoio e pelos bons momentos de descontração.

Ao meu amigo e ex-colega de laboratório, Augusto Freitas, por toda a amizade, ensinamentos e ajuda. Sou muito grata por tudo que me ensinastes durante todos os anos em que trabalhamos juntos no laboratório.

Às amigas Maria, Rosângela e Daniela por toda a amizade, carinho e conselhos. Por sempre estarem dispostas a ajudar em tudo que for preciso. Obrigada também, pelas incontáveis xícaras de café quentinho que sempre me ofereceram da forma mais gentil e acolhedora. Agradeço especialmente à Maria pela valiosa amizade, que levarei pra sempre.

À amiga Lenis, pela amizade, carinho e conselhos. És um exemplo de generosidade, positividade e amor ao próximo.

À professora Fátima Squizani, pela amizade, carinho e toda a ajuda que sempre me ofereceu. Sou muito grata por tudo que já fizestes por mim e por todos os ótimos momentos que compartilhamos.

Aos meus amigos Paulo Muraro e Cristiane Ceresa pela valiosa amizade e pela acolhida de sempre. Ao Paulo, agradeço por toda a ajuda e por todos os ensinamentos durante os anos em que trabalhamos juntos no laboratório.

Ao amigo e colega, Liniquer Fontana, pela amizade, ajuda e companheirismo. Obrigada por todo o conhecimento compartilhado desde a graduação e pela parceria nas provas de seleção de doutorado.

Aos meus amigos, Andressa Fröhlich e Bruno Hennemann pela amizade sólida e sincera desde o início da graduação. Obrigada por todas as madrugadas de estudos, discussões e conhecimentos compartilhados. Por toda a sinceridade e reciprocidade da nossa amizade e por sempre poder contar com o apoio de vocês, nos piores e melhores momentos. A vocês, desejo todo o sucesso e felicidade. Muito obrigada.

Aos meus irmãos, Rafael, Tiago e Luciane por todo o amor e carinho de sempre. Apesar da distância, sempre pude contar com o apoio e incentivo de vocês. Muito obrigada.

Por fim, agradeço às duas pessoas que mais amo, minha mãe, Santa Gauna e meu pai, Raul Trindade. Agradeço pelo amor incondicional, carinho e por todo o incentivo que sempre me deram para lutar pelos meus objetivos. Obrigada pela confiança que sempre depositaram sobre mim e por sempre estarem ao meu lado nas decisões mais importantes da minha vida. Obrigada por me ensinarem valores que me fizeram ser quem eu sou hoje. Orgulho-me profundamente de tê-los como meus pais. Amo vocês.

RESUMO

Dissertação de Mestrado

Programa de Pós-Graduação em Química

Universidade Federal de Santa Maria

MÉTODOS SIMPLIFICADOS DE SÍNTESE DE COPOLÍMEROS ATRAVÉS DA COMBINAÇÃO DAS TÉCNICAS SET-LRP E ROP

Autora: Suelen Gauna Trindade

Orientador: Dr. Cristiano Giacomelli

Data e local: Santa Maria, 10 de fevereiro de 2017.

O presente trabalho tem como ênfase a síntese de copolímeros dibloco do tipo poliéster-*bloco*-poli(acrilato) por metodologia *one-pot*, através da combinação das técnicas de polimerização ROP e SET-LRP. A estratégia proposta foi baseada no uso de um iniciador heterofuncional que possui grupos funcionais capazes de iniciar as polimerizações por ambos mecanismos em apenas duas etapas de síntese, no mesmo recipiente reacional e sem a necessidade de purificação prévia entre uma etapa e outra.

No estudo, foram avaliados os efeitos da presença do catalisador ROP, tipo de solvente e estrutura do monômero na cinética da polimerização da etapa SET-LRP e na qualidade dos copolímeros obtidos. Através da otimização das condições de síntese, foram obtidos copolímeros com baixa polidispersão e bom controle de massa molar.

Palavras-chave: SET-LRP. ROP. *One-pot*. Copolímero dibloco. Iniciador heterofuncional.

ABSTRACT

Masters Dissertation
Graduate Program in Chemistry
Federal University of Santa Maria

SIMPLIFIED METHODS FOR THE SYNTHESIS OF COPOLYMERS BY COMBINATION OF THE SET-LRP AND ROP TECHNIQUES

Author: Suelen Gauna Trindade

Supervisor: Dr. Cristiano Giacomelli

Date and Location: Santa Maria, February 10, 2017.

The present work focuses on the synthesis of diblock copolymers of the type polyester-*block*-poly(acrylate) by one-pot methodology, by combining the polymerization techniques ROP and SET-LRP. The proposed strategy was based on the use of a heterofunctional initiator that has functional groups capable of initiating polymerizations by both mechanisms in only two stages of synthesis, in the same reaction vessel and without the need for prior purification between stages.

In the study, the effects of the presence of ROP catalyst, solvent type and monomer structure on the polymerization kinetics of the SET-LRP step and the copolymer quality were evaluated. By optimizing the synthesis conditions, copolymers with low dispersity and well controlled molar mass were obtained.

Keywords: SET-LRP. ROP. *One-pot*. Diblock copolymer. Heterofunctional Initiator.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estratégia <i>one-pot</i> em duas etapas para a síntese de copolímeros em bloco do tipo poliéster- <i>b</i> -poli(acrilato) pela combinação das técnicas ROP e SET-LRP.	20
Figura 2. Ciclo catalítico do mecanismo SET-LRP. Adaptado de Guliashvili e Percec. ⁸	24
Figura 3. Espectros de UV-vis das espécies CuBr e CuBr ₂ em DMSO na ausência (a) e na presença do ligante Me ₆ -TREN (b). ¹⁰	27
Figura 4. Estrutura de alguns ligantes nitrogenados usados nas reações SET-LRP.	27
Figura 5. Espectros de UV-vis da desproporção do CuBr/Me ₆ -TREN em (a) álcoois e (b) em solventes não polares. Adaptado de Levere et al. ⁵	29
Figura 6. Gráficos de conversão do monômero e ln([M] ₀ /[M]) versus tempo de reação em DMSO (a) e em tolueno (b). ³⁵	30
Figura 7. Grau de funcionalização de final de cadeia em função da conversão em DMSO (a) e em tolueno (b). ³⁵	31
Figura 8. Espectro de RMN ¹ H de 500 MHz obtido por LLigadas et al. ³⁵ do polímero PMA isolado a 88 % de conversão.....	32
Figura 9. Espectros de UV-vis do CuBr/Me ₆ -TREN e CuBr ₂ /Me ₆ -TREN em DMSO (a) e na mistura tolueno/fenol (30 mol %) (b).	33
Figura 10. Etapa de iniciação do mecanismo aniônico da ROP da caprolactona. ⁴⁹ ..	39
Figura 11. Etapa de iniciação da ROP catiônica. ⁴⁹	40
Figura 12. Etapa de iniciação da ROP pelo mecanismo de monômero ativado. ⁴⁹	40
Figura 13. Etapa de iniciação da ROP da caprolactona pelo mecanismo de coordenação-inserção. ⁴⁹	41
Figura 14. Esquema de iniciação ROP da caprolactona mediada pelo sistema catalisador/iniciador Sn(Oct) ₂ /ROH. ⁴⁷	42
Figura 15. Formação de espécies ativas para a ROP da caprolactona usando catalisador Sn(Oct) ₂ e um iniciador álcool. ⁵²	42
Figura 16. Formação de uma cadeia dormente durante a polimerização da ε-CL catalisada pelo Sn(Oct) ₂ . ⁵²	43

Figura 17. Polimerização ROP da ϵ -VL e da ϵ -CL usando catalisador DPP pelo mecanismo de monômero ativado. ⁵³	43
Figura 18. Rota sintética utilizada para a obtenção do copolímero enxertado PPEGMEA- <i>g</i> -PBLG. Adaptado de Zhai et al. ⁵⁶	45
Figura 19. Síntese do copolímero tipo escova (PHEMA- <i>g</i> -PEEP)- <i>b</i> -PDMAEMA através da combinação das técnicas SET-LRP e ROP. ⁵⁷	46
Figura 20. Esquema de síntese de copolímeros alifáticos pela combinação das técnicas ROP e SET-LRP. ⁵⁸	47
Figura 21. Rota sintética para a obtenção do copolímero PL(D)LA- <i>b</i> -PAA. ⁵⁹	48
Figura 22. Rota sintética de obtenção do copolímero anfifílico estrelado POSS-(PAA-(PLLA-PEG)). ⁶⁰	49
Figura 23. Esquema das reações envolvidas na síntese do tribloco PCL- <i>b</i> -PBA- <i>b</i> -PCL pelas técnicas de polimerização SET-LRP e ROP, respectivamente. ⁶¹	50
Figura 24. Esquema de síntese do copolímero enxertado P[TMC- <i>co</i> -(α Br γ BL- <i>g</i> -MA)] obtido pela combinação das técnicas ROP e SET-LRP. Adaptado de Undin et al. ⁶²	51
Figura 25. Rota sintética <i>one-pot</i> para síntese do copolímero (PCL) ₂ - <i>b</i> -PMA pela combinação das técnicas de polimerização ROP e SET-LRP.	56
Figura 26. Rota sintética <i>one-pot</i> para síntese do copolímero (PCL) ₂ - <i>b</i> -PIBA pela combinação das técnicas de polimerização ROP e SET-LRP.	57
Figura 27. Gráficos cinéticos de pseudo primeira ordem e conversão <i>versus</i> tempo correspondentes à polimerização SET-LRP do MA (exp. 5, tabela 5) (a) e à polimerização SET-LRP do MA na presença de 0,5 equivalentes do catalisador ROP Sn(Oct) ₂ (exp. 6, tabela 5) (b).	64
Figura 28. Espectros de UV-vis do desproporcionamento do CuBr/Me ₆ -TREN ([CuBr]:[Me ₆ -TREN]: = 1:1 em mistura DMSO/tolueno 1:1 v/v) (em preto) e na presença do catalisador Sn(Oct) ₂ ([CuBr]:[Me ₆ -TREN]:[Sn(Oct) ₂] = 1:1:5 em mistura DMSO/tolueno 1:1 v/v) (em azul).	65
Figura 29. Espectro de RMN de ¹ H para uma solução 0,027 M de Me ₆ -TREN em DMSO- <i>d</i> ₆ antes (em preto) e depois da adição de DPP ([Me ₆ -TREN]:[DPP] = 1:5) (em azul).	66
Figura 30. Espectro de UV-Vis da desproporção do CuBr/Me ₆ -TREN na presença de DPP, nas proporções: (a) [CuBr]:[Me ₆ -TREN]:[DPP] = 1:1:1; (b) [CuBr]:[Me ₆ -TREN]:[DPP] = 1:1:4; (c) [CuBr]:[Me ₆ -TREN]:[DPP] = 1:1:10.	67

Figura 31. Espectros de RMN de ^1H do macroiniciador PCL obtido por ROP (a) e do copolímero final $(\text{PCL})_2\text{-}b\text{-PMA}$ purificado por precipitação após a etapa de polimerização SET-LRP do MA na mistura de solvente tolueno/DMSO (b) (exp. 9, tabela 6).	70
Figura 32. Espectros de RMN de ^1H da segunda etapa da síntese <i>one-pot</i> do copolímero $(\text{PCL})_2\text{-}b\text{-PMA}$, correspondentes à etapa SET-LRP (exp. 9, tabela 6), com conversões de 44 % (a), 63 % (b) e 81 % (c) do bloco PMA.	72
Figura 33. Cromatogramas de GPC do macroiniciador $(\text{PCL})_2\text{-Br}$ obtido por ROP (curva em vermelho) e do copolímero $(\text{PCL})_2\text{-}b\text{-PMA}$ (curva em azul) obtido após crescimento do bloco PMA por SET-LRP na mistura de solventes (a) tolueno/DMSO (exp. 9, tabela 6) e (b) tolueno/DMF (exp. 11, tabela 6). ...	73
Figura 34. Gráficos cinéticos de pseudo primeira ordem e conversão versus tempo correspondentes à etapa SET-LRP da síntese <i>one-pot</i> do copolímero $(\text{PCL})_2\text{-}b\text{-PMA}$ (DP(alvo) $[\text{PCL}]:[\text{PMA}] = 30:222$) na presença das misturas de solventes (a) tolueno/DMSO (exp. 9, tabela 6) e (b) tolueno/DMF (exp. 11, tabela 6).	74
Figura 35. Cromatogramas de GPC do macroiniciador $(\text{PCL})_2\text{-Br}$ obtido por ROP e do copolímero $(\text{PCL})_2\text{-}b\text{-PMA}$ obtido após crescimento do bloco PMA por SET-LRP na presença da mistura de solventes (a) tolueno/DMSO (exp. 10, tabela 6) e (b) tolueno/DMF (exp. 12, tabela 6).	75
Figura 36. Gráficos cinéticos de pseudo primeira ordem e conversão <i>versus</i> tempo correspondentes à etapa SET-LRP da síntese <i>one-pot</i> do copolímero $(\text{PCL})_2\text{-}b\text{-PMA}$ (DP(alvo) $[\text{PCL}]:[\text{PMA}] = 30:148$) na presença das misturas de solventes (a) tolueno/DMSO (exp. 10, tabela 6) e (b) tolueno/DMF (exp. 12, tabela 6).	76
Figura 37. Gráfico cinético de pseudo primeira ordem e conversão versus tempo correspondente à etapa SET-LRP da síntese <i>one-pot</i> do copolímero $(\text{PCL})_2\text{-}b\text{-PMA}$ realizada em tolueno com o uso de fenol como aditivo polar (exp. 16, tabela 6).	78
Figura 38. Cromatogramas de GPC do macroiniciador $(\text{PCL})_2\text{-Br}$ obtido por ROP e do copolímero $(\text{PCL})_2\text{-}b\text{-PMA}$ obtido após crescimento do bloco PMA por SET-LRP em tolueno com uso de 20 equivalentes de fenol, correspondentes ao experimento 14 (a) e experimento 15 (b) da tabela 6.....	79

Figura 39. Cromatogramas de GPC do macroiniciador (PCL) ₂ -Br obtido por ROP e do copolímero (PCL) ₂ - <i>b</i> -PMA obtido após crescimento do bloco PMA por SET-LRP em tolueno com uso de 20 equivalentes de álcool benzílico, correspondentes ao experimento 17 da tabela 6.	80
Figura 40. Espectros de RMN de ¹ H do macroiniciador (PCL) ₂ -Br obtido por ROP (a), do copolímero (PCL) ₂ - <i>b</i> -PIBA durante a etapa SET-LRP de crescimento do bloco PIBA (b) e do copolímero final purificado (PCL) ₂ - <i>b</i> -PIBA (c). (Exp. 22, tabela 7).	84
Figura 41. Gráficos cinéticos de pseudo primeira ordem e conversão <i>versus</i> tempo (a) e relação entre <i>M_n</i> (GPC) e <i>M_w</i> / <i>M_n</i> <i>versus</i> conversão (b) correspondentes à etapa SET-LRP da síntese <i>one-pot</i> do copolímero (PCL) ₂ - <i>b</i> -PIBA realizada em tolueno com o uso de fenol como aditivo polar (exp. 25, tabela 7).....	87
Figura 42. Cromatogramas de GPC do macroiniciador (PCL) ₂ -Br obtido por ROP e do copolímero (PCL) ₂ - <i>b</i> -PIBA obtido após crescimento do bloco PIBA por SET-LRP na mistura de solventes tolueno/DMSO, correspondentes ao experimento 22 da tabela 7.	88
Figura 43. Cromatogramas de GPC do macroiniciador (PCL) ₂ -Br obtido por ROP e do copolímero (PCL) ₂ - <i>b</i> -PIBA obtido após crescimento do bloco PIBA por SET-LRP em tolueno com uso de 20 equivalentes de fenol, correspondentes ao experimento 27 da tabela 7.	89
Figura 44. Curva de TGA e primeira derivada do copolímero (PCL) ₂ - <i>b</i> -PMA (exp. 10, tabela 6).	91
Figura 45. Curva de TGA e primeira derivada do copolímero (PCL) ₂ - <i>b</i> -PIBA (exp. 22, tabela 7).	92
Figura 46. Termograma de DSC do copolímero (PCL) ₂ - <i>b</i> -PMA referente ao experimento 10, tabela 6.	93
Figura 47. Termograma de DSC do copolímero (PCL) ₂ - <i>b</i> -PMA referente ao experimento 19, tabela 6.	93
Figura 48. Termograma de DSC do copolímero (PCL) ₂ - <i>b</i> -PMA referente ao experimento 20, tabela 6.	94
Figura 49. Termograma de DSC do copolímero (PCL) ₂ - <i>b</i> -PIBA referente ao experimento 22, tabela 7.	95
Figura 50. Termograma de DSC do copolímero (PCL) ₂ - <i>b</i> -PIBA referente ao experimento 30, tabela 7.	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AS	Área superficial
BA	Acrilato de butila
BLG-NCA	N-carboxianidrido de L-glutamato de γ -benzila
Bpy	2,2'-bipiridina
DFT	<i>Density functional theory</i> – Teoria do funcional da densidade
DLS	<i>Dynamic Light Scattering</i> – Espalhamento de Luz Dinâmico
DMF	N,N-Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsufóxido
Dp	<i>Degree of polymerization</i> – Grau de polimerização
Dp(alvo)	Grau de polimerização alvo (considera a conversão completa dos monômeros)
DPP	Difenil fosfato
Dp(teo)	Grau de polimerização teórico
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i> - Calorimetria Diferencial de Varredura
ϵ -CL	Épsilon-caprolactona
ϵ -VL	Épsilon-valerolactona
GPC	<i>Gel permeation chromatography</i> – Cromatografia de permeação em gel
HEMA	Metacrilato de 2-hidroxietila
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i> – Orbital molecular ocupado de maior energia
ISSET	<i>Inner-sphere electron transfer</i> – Transferência de elétrons dentro da esfera de coordenação
K_{desp}	Constante de equilíbrio de desproporcionamento
K^*_{desp}	Constante de equilíbrio de desproporcionamento na ausência de ligantes nitrogenados
k_p^{app}	Constante de velocidade de propagação aparente
MA	Acrilato de metila
Me ₆ -TREN	Tris[2-(dimetilamino)etil]amina
M_n	Massa molar média numérica
M_n (alvo)	Massa molar média numérica alvo (considera a conversão completa dos monômeros)
M_n (GPC)	Massa molar média numérica obtida por GPC
M_n (teo)	Massa molar média numérica teórica
M_w/M_n	Índice de polidispersão
(OH) ₂ -SK-Br	2,3-dihidroxipropil 2-bromo-2-metilpropanoato
OSET	<i>Outer-sphere electron transfer</i> - Transferência de elétrons fora da esfera de coordenação
PAA	Poli(ácido acrílico)
PBLG	Poli(L-glutamato de γ -benzila)
PCL	Policaprolactona
(PCL) ₂ -b-PMA	(Policaprolactona) ₂ - <i>bloco</i> -poli(acrilato de metila)
(PCL) ₂ -b-PIBA	(Policaprolactona) ₂ - <i>bloco</i> -poli(acrilato de isobornila)
PEEP	Poli(fosfato de etil etileno)
PEGMEA	Acrilato de poli(etilenoglicol) metil éter
PHEMA	Poli(metacrilato de 2-hidroxietila)

PIBA	Poli(acrilato de isobornila)
PLA	Polilactida
PMA	Poli(acrilato de metila)
PMDETA	N,N,N',N",N"-pentametildietilenotriamina
PPEGMEA	Poli(acrilato de poli(etileno glicol) metil éter).
PRE	<i>Persistente radical effect</i> – Efeito do radical persiste
PtBA	Poli(acrilato de terc-butila)
RMN	Ressonância magnética nuclear
ROP	<i>Ring opening polymerization</i> – Polimerização por abertura de anel
SET-LRP	<i>Single eletron transfer living radical polymerization</i> – Polimerização radicalar viva por transferência de um único elétron
tBA	Acrilato de terc-butila
T_c	Temperatura de cristalização
T_g	Temperatura de transição vítrea
TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i> - Análise termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano
T_m	Temperatura de fusão
$T_{m\acute{a}x}$	Temperatura máxima de degradação térmica
TREN	Tris(2-aminoetil)amina
UV-vis	Ultravioleta e visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Objetivos	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	Polimerização radicalar viva por transferência de um único elétron (SET-LRP)	21
2.1.1	Mecanismo da polimerização SET-LRP.....	21
2.1.2	Etapa de desproporção do CuX/L.....	25
2.1.3	Efeito do solvente.....	28
2.1.4	Catalisadores.....	33
2.2	Polimerização por abertura de anel (ROP)	38
2.3	Síntese de copolímeros em múltiplas etapas pela combinação das técnicas SET-LRP e ROP	44
3	MATERIAIS E MÉTODOS	52
3.1	Materiais	52
3.1.1	Ativação do fio de cobre (Cu(0)).....	52
3.1.2	Purificação do Brometo de Cobre (I) (CuBr).....	53
3.2	Procedimentos de síntese	53
3.2.1	Síntese do ligante tris[2-(dimetilamino)etil]amina (Me ₆ -TREN).....	53
3.2.2	Síntese do iniciador heterofuncional 2,3-dihidroxipropil 2-bromo-2-metilpropanoato ((OH) ₂ -SK-Br).....	54
3.2.3	Procedimentos de polimerização <i>one-pot</i> ROP e SET-LRP.....	55
3.2.3.1	Síntese do copolímero poli(caprolactona) ₂ - <i>bloco</i> -poli(acrilato de metila) (PCL) ₂ - <i>b</i> -PMA.....	55
3.2.3.2	Síntese do copolímero poli(caprolactona) ₂ - <i>bloco</i> -poli(acrilato de isobornila) (PCL) ₂ - <i>b</i> -PIBA.....	56
3.2.4	Experimentos de UV-vis de desproporcionamento do CuBr/Me ₆ -TREN.....	57

3.3	Técnicas de caracterização	58
3.3.1	Análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	58
3.3.2	Análises de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	58
3.3.3	Espectroscopia UV-vis.....	59
3.3.4	Análise termogravimétrica (TGA).....	59
3.3.5	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	59
3.3.6	Espalhamento de luz dinâmico (DLS).....	60
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
4.1	Síntese <i>one-pot</i> de copolímeros (PCL) ₂ - <i>b</i> -PMA por reações ROP e SET-LRP.....	61
4.2	Síntese <i>one-pot</i> de copolímeros (PCL) ₂ - <i>b</i> -PIBA por reações ROP e SET-LRP.....	81
4.3	Análise térmica.....	90
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	97
5.1	Conclusões.....	97
5.2	Perspectivas.....	98
	REFERÊNCIAS	99

1 INTRODUÇÃO

Diversos campos da ciência de materiais e nanotecnologia têm demonstrado crescente interesse na obtenção e aplicações de macromoléculas com funcionalidades específicas e arquiteturas diversificadas. Porém, muitas vezes, a obtenção de tais materiais não é possível através de um único mecanismo de polimerização. Como consequência, vários estudos têm se direcionado para a combinação de técnicas de polimerização mecanicamente distintas, a fim de se ter acesso a materiais poliméricos novos, com propriedades controladas e específicas. No entanto, a grande maioria das metodologias disponíveis na literatura para a obtenção de copolímeros envolvem o emprego de técnicas de polimerização sequenciais, que exigem a realização de várias etapas de reação e de purificação prévia entre uma etapa e outra.¹

Em função disso, a metodologia *one-pot* tem sido cada vez mais direcionada para a química de polímeros, para a síntese rápida e pós-modificação de macromoléculas. A combinação de diferentes técnicas de polimerização controladas por metodologia *one-pot* possibilita a obtenção rápida de copolímeros funcionalizados sem a necessidade de etapas de purificação intermediárias, levando não somente a uma economia de tempo e recursos mas como também, uma redução na produção de resíduos e seus impactos associados.²

Neste contexto, este trabalho tem ênfase na obtenção de copolímeros em bloco do tipo poliéster-*bloco*-poliacrilato através da combinação das técnicas de polimerização ROP (polimerização por abertura de anel) e SET-LRP (polimerização radicalar viva por transferência de um único elétron) por metodologia *one-pot*. A estratégia utilizada baseia-se no uso de um iniciador heterofuncional que contém em sua estrutura, grupos hidroxilas e o grupamento α -haloéster, sítios capazes de iniciar as polimerizações ROP e SET-LRP, respectivamente. Desta forma, os monômeros referentes à cada uma destas técnicas podem ser polimerizados consecutivamente, no mesmo recipiente de reação, para a obtenção dos copolímeros finais, conforme ilustrado no esquema da figura 1.

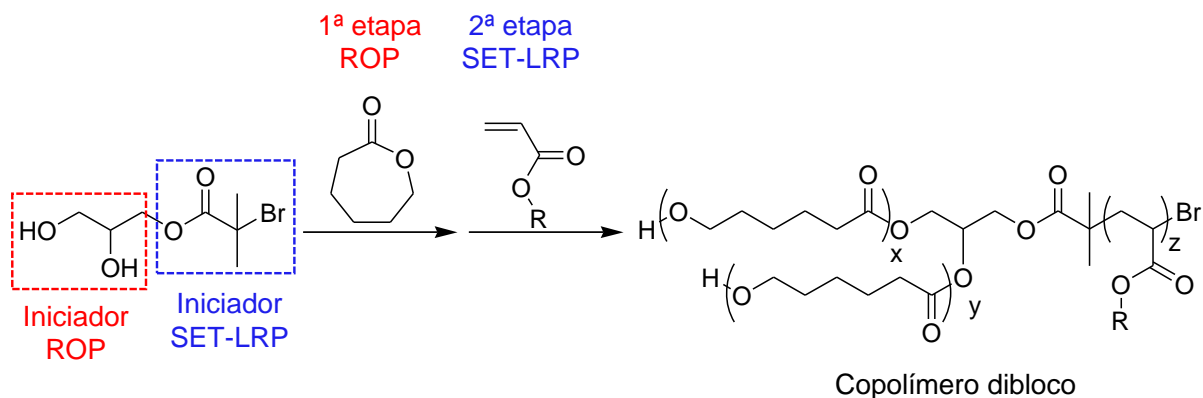


Figura 1. Estratégia *one-pot* em duas etapas para a síntese de copolímeros em bloco do tipo poliéster-*b*-poli(acrilato) pela combinação das técnicas ROP e SET-LRP.

1.1 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo principal a síntese controlada de copolímeros dibloco do tipo poliéster-*b*loco-poli(acrilato) por metodologia *one-pot* em duas etapas através da combinação das técnicas de polimerização ROP e SET-LRP.

Os objetivos específicos desse trabalho são:

- I. Estudar as condições de síntese favoráveis para a combinação das técnicas de polimerização ROP e SET-LRP para a síntese controlada de copolímeros com baixa polidispersão.
- II. Investigar a influência de variações no meio reacional como polaridade do solvente e tipo de catalisador na cinética de polimerização e qualidade dos materiais obtidos.
- III. Determinar as propriedades físico-químicas da série de copolímeros sintetizados pela metodologia proposta.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polimerização radicalar viva por transferência de um único elétron (SET-LRP)

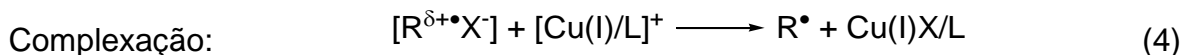
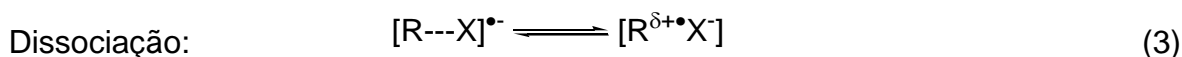
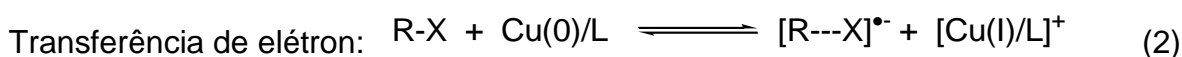
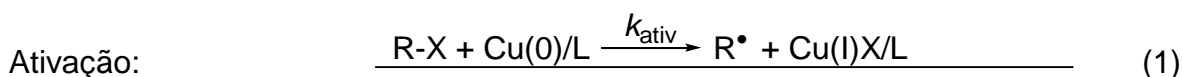
Introduzida em 2002 por Virgil Percec, a polimerização radicalar viva por transferência de um único elétron (SET-LRP, do inglês *single-electron transfer living radical polymerization*) surgiu como uma técnica versátil e robusta para a síntese ultrarrápida de polímeros com alto controle da massa molar, baixa polidispersão e alto grau de funcionalização de final de cadeia.^{3, 4} Comparada com outras técnicas LRP, a SET-LRP tem se destacado como uma das mais simples e fáceis técnicas de polimerização, podendo ser conduzida sob condições brandas, sem a necessidade de procedimentos rigorosos de desoxigenação e de purificação dos produtos. Uma das grandes vantagens que esta técnica de catálise heterogênea apresenta é a facilidade de remoção do catalisador do meio reacional após a polimerização e sua possibilidade de reciclagem.⁴ Além disso, a SET-LRP é compatível com uma ampla variedade de monômeros acrilatos, metacrilatos e acrilamidas de diferentes polaridades,⁴ possibilitando a obtenção de polímeros funcionalizados com as mais diversas arquiteturas como homopolímeros, copolímeros em bloco, copolímeros enxertados, entre outros.³ Porém, como qualquer outra técnica de polimerização, o mecanismo SET-LRP apresenta uma certa complexidade ao responder a uma série de condições reacionais, como a polaridade do solvente e do monômero, a natureza do ligante e sua concentração,⁵ entre outras particularidades que serão discutidas no decorrer deste trabalho.

2.1.1 Mecanismo da polimerização SET-LRP

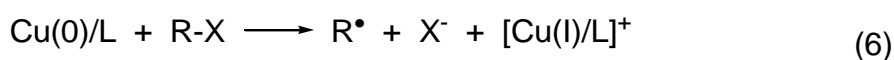
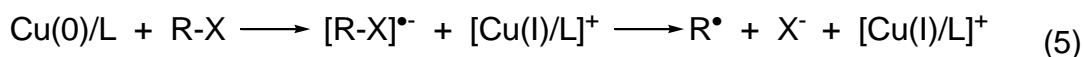
O mecanismo de polimerização SET-LRP pode ser dividido em quatro etapas básicas: (i) ativação reversível do iniciador e das cadeias poliméricas dormentes por

SET heterogênea a partir do Cu(0); (ii) propagação das cadeias de macro radicais; (iii) desproporção do CuX/N-ligante gerado *in situ* levando às espécies Cu(0) e CuX₂/N-ligante; (iv) desativação homogênea dos macro radicais propagantes pela espécie desativante CuX₂/N-ligante.

A primeira etapa do processo SET-LRP é a ativação, na qual a espécie doadora de elétrons, Cu(0), transfere um elétron para o iniciador haleto orgânico, resultando na ruptura da ligação R-X (onde X corresponde a Cl, Br ou I) e na formação de um radical orgânico R•, um ânion haleto X⁻ e o doador de elétrons na sua forma oxidada, Cu(I), complexado e estabilizado por um ligante nitrogenado (L).⁶ A equação 1 apresenta a reação global de ativação do processo SET-LRP, e as equações 2, 3 e 4 apresentam as reações parciais envolvidas.



Dependendo da estrutura do iniciador e a natureza do grupo abandonador, a etapa de transferência de elétrons e fragmentação do ânion radical resultante, pode ocorrer através de duas formas: concertada ou em duas etapas.⁶ O processo em duas etapas ocorre quando a transferência de elétron do Cu(0) para o haleto orgânico leva à formação de um intermediário ânion radical, o qual subsequentemente se decompõe no radical R• e no íon haleto X⁻,⁴ como representado na equação 5. Em contrapartida, no processo concertado, a transferência de um elétron para o haleto orgânico leva à sua heterólise direta, sem a formação de um ânion radical intermediário,⁴ como apresentado na equação 6.

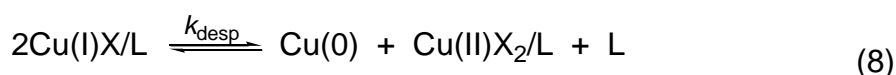


Processos que envolvem a transferência de elétrons podem ocorrer via transferência fora da esfera de coordenação (OSET, do inglês, *outer-sphere electron transfer*) ou dentro da esfera de coordenação (ISET, do inglês, *inner-sphere electron transfer*) dependendo do grau de interação entre a espécie doadora de elétrons e a espécie aceptora. De acordo com a classificação proposta por Taube⁷, no processo ISET, a transferência de elétrons ocorre através de um ligante que pertence à esfera de coordenação interna de ambas espécies doadora e aceptora de elétrons, enquanto que no processo OSET, não há qualquer interação de ponte entre as espécies doadora e aceptora durante a transferência de elétrons. No caso do mecanismo SET-LRP, ocorre o processo OSET pois não há evidências de formação de uma coordenação do tipo [R-X-Cu(0)] durante a transferência de elétrons, como ocorreria em um processo ISET.⁷

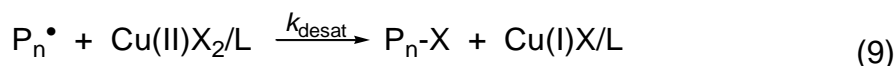
Na etapa de propagação, os radicais R[•] formados a partir do iniciador (R-X) na etapa de ativação, atacam as moléculas de monômero (M) gerando radicais de propagação (P_n[•]), como apresentado na equação 7.



O CuX/L formado *in situ* na etapa de ativação, na presença de solvente polar e um ligante nitrogenado, sofre desproporção espontânea para formar as espécies Cu(0) e CuX₂/L, de acordo com a equação 8. Esta é a etapa fundamental do mecanismo SET-LRP, pois controla a presença das espécies ativante (Cu(0)) e desativante (CuX₂/L) que regulam o equilíbrio de ativação-desativação da polimerização. O Cu(0) nanoparticulado formado nesta etapa contribui no processo de ativação de novas espécies.

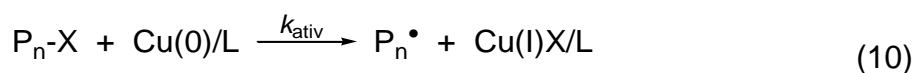


Como já mencionado, o CuX₂/L formado na etapa de desproporção cumpre o papel de desativante da polimerização, isto é, ele atua desativando as espécies radicalares ativas (P_n[•]) em espécies dormentes (P_n-X) ao se reduzir para CuX/L, como mostra a equação 9.



O CuX/L regenerado na etapa de desativação deve sofrer novamente o processo de desproporção, reiniciando assim, o ciclo catalítico.

Após todo o iniciador ($R-X$) ter sido consumido na etapa de ativação para a formação de radicais de propagação (P_n^\bullet), as espécies dormentes (P_n-X) passam a assumir o papel de iniciadores da polimerização, aumentando assim o comprimento de cadeia de forma controlada em função do equilíbrio de ativação-desativação, como pode ser observado pelas equações 10 e 11.



A figura 2 resume esquematicamente o ciclo catalítico envolvido no mecanismo da polimerização SET-LRP.

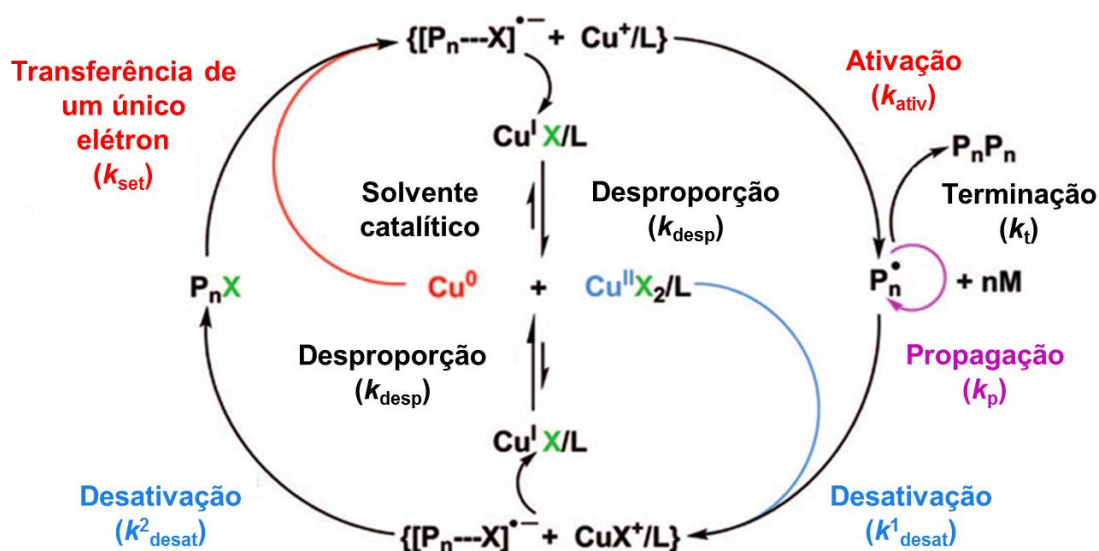


Figura 2. Ciclo catalítico do mecanismo SET-LRP. Adaptado de Guliashvili e Percec.⁸

2.1.2 Etapa de desproporção do CuX/L

A etapa fundamental de um processo SET-LRP bem sucedido é a desproporção espontânea e instantânea do CuX/L formado *in situ* para gerar as espécies Cu(0) ativante e CuX₂/L desativante. Sem a ocorrência do processo de desproporção, não há produção de CuX₂/L suficiente no meio reacional para regular o equilíbrio entre as espécies ativas (P_n•) e dormentes (P_n-X) e, conseqüentemente, a polimerização não ocorre de forma controlada. Geralmente, para suprir a falta de CuX₂/L no meio, o sistema reacional responde de modo a formar CuX₂/L por terminação bimolecular irreversível através do efeito do radical persistente⁹ (PRE, do inglês, *persistent radical effect*). Nestas condições, as cadeias que sofrem terminação bimolecular perdem sua funcionalização de final de cadeia, de modo que não podem mais ser ativadas, o que afeta na massa molecular e na polidispersão do polímero final. No entanto, quando o processo de desproporção ocorre de forma eficiente, a produção de CuX₂/L é suficiente para manter o equilíbrio de ativação-desativação, e o efeito PRE é eliminado.

Como os íons Cu(I) e Cu(II) participantes do processo de desproporção apresentam diferentes perfis de coordenação pelas moléculas de solvente, o equilíbrio da reação de desproporção é fortemente dependente da polaridade e habilidade de coordenação e solvatação do meio. Em água ou meio predominantemente aquoso, o CuX se desproporciona espontaneamente à temperatura ambiente, apresentando nestas condições, uma alta constante de equilíbrio de desproporcionamento (K^*_{desp}) de $8,9 \times 10^6$ a $5,8 \times 10^7$. No entanto, em solventes orgânicos, um significativo aumento na estabilidade do CuX é refletido na redução dos valores de K^*_{desp} e, desta forma, quando puros, não são capazes de mediar o processo de desproporção espontaneamente. Esse comportamento é usualmente atribuído à natureza das interações íon-solvente. Para solventes como água, metanol, etanol e acetona, o K^*_{desp} depende da polaridade do solvente e demonstra uma diminuição sistematicamente relacionada com a constante dielétrica (ϵ) de cada solvente. A tabela 1 apresenta os valores de K^*_{desp} de alguns solventes na ausência de ligantes nitrogenados.

Tabela 1. Valores de K^*_{desp} medidos na ausência de ligantes nitrogenados em diferentes solventes à temperatura ambiente e os valores de constante dielétrica correspondentes.⁴

Solvente	K^*_{desp} (M^{-1})	$\log(K^*_{\text{desp}})$	ϵ (a 25 °C)
H ₂ O	0,89-5.8x10 ⁷	5,73 – 7,74	79
DMF	1,82x10 ⁴	4,26	37
MeOH	4-6,3x10 ³	3,6 – 3,8	33
EtOH	3,6	0,56	25
DMSO	1,52-4,4	0,18 – 0,64	47
Acetona	0,03	-1,5	21
Acetonitrila	6,3x10 ⁻²¹	-20,2	38

É bem estabelecido na literatura que a presença de alguns ligantes nitrogenados pode favorecer o processo de desproporcionamento em meio orgânico, em função da habilidade que apresentam de formar complexos mais estáveis com o CuX_2 do que com o CuX .⁴ A estabilização preferencial do $[CuX^+]/L$, que corresponde à forma dissociada de CuX_2/L , resulta em uma reação de desproporção mais exergônica, e valores de K_{desp} mais elevados. Desta forma, o uso de N-ligantes surgiu como uma alternativa para tornar possível a realização de reações como a SET-LRP em meio orgânico, ampliando assim, a gama de solventes que podem ser utilizados. Percec e colaboradores¹⁰ demonstraram na figura 3, os espectros de UV-vis das espécies $CuBr$ e $CuBr_2$ em DMSO na ausência e na presença do ligante tris[2-(dimetilamino)etil]amina (Me_6 -TREN). Como se pode observar, com a adição do ligante, a banda do $CuBr$ desloca-se para as regiões de 742 e 957 nm, correspondentes à absorção do $CuBr_2$, o que evidencia a ocorrência de desproporção.

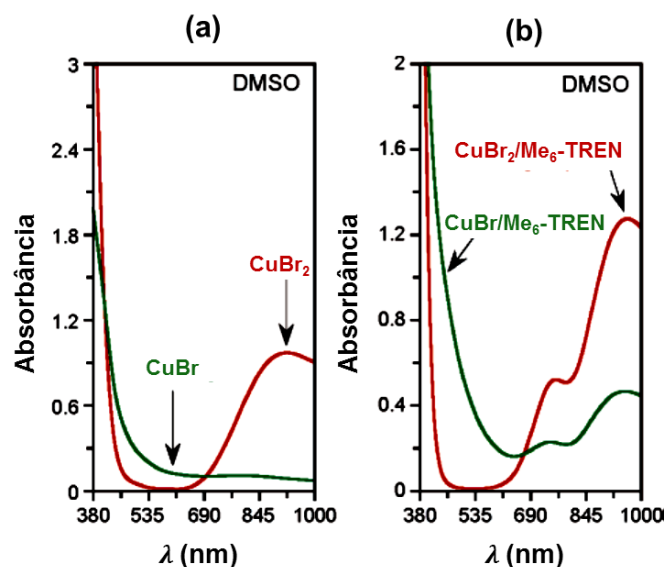


Figura 3. Espectros de UV-vis das espécies CuBr e CuBr₂ em DMSO na ausência (a) e na presença do ligante Me₆-TREN (b).¹⁰

A figura 4 apresenta a estrutura de alguns dos principais ligantes utilizados nas polimerizações SET-LRP, como o Me₆-TREN¹¹, tris(2-aminoetil)amina (TREN),^{11, 12} N,N,N',N'',N'''-pentametildietilenotriamina (PMDETA),^{13, 14} 2,2'-bipiridina (Bpy)^{15, 16} e 4,4'-dinonil-2,2'-bipiridina (diNbpy).¹⁷

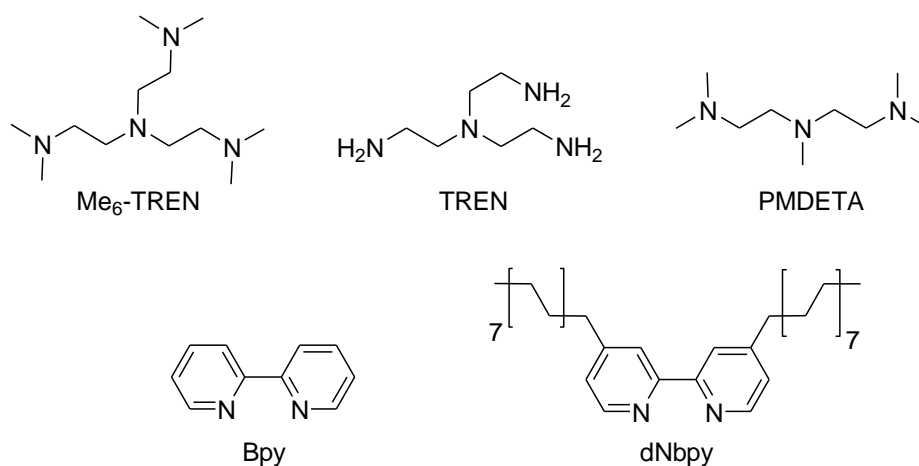


Figura 4. Estrutura de alguns ligantes nitrogenados usados nas reações SET-LRP.

Segundo Rosen e Percec,¹⁸ ligantes nitrogenados multidentados e macrocíclicos alifáticos como o TREN e Me₆-TREN são mais eficientes para reações

SET-LRP, pois são particularmente melhores mediadores do processo de desproporcionamento do CuX, passo crucial do mecanismo SET-LRP, quando comparados a ligantes aromáticos ou bidentados como o Bpy e diNbpy. Em função disso, o Me₆-TREN é o ligante mais utilizado em trabalhos que envolvem reações SET-LRP, e será portanto, o ligante utilizado neste trabalho.

2.1.3 Efeito do solvente

A escolha adequada do solvente é de grande importância na realização de um processo SET-LRP. O solvente cumpre papel fundamental na etapa de desproporção do CuX/L e conseqüentemente, interfere diretamente na cinética de polimerização. Além de ser capaz de mediar eficientemente o processo de desproporcionamento, o solvente deve ter a habilidade de estabilizar e controlar a distribuição de tamanho do Cu(0) coloidal formado *in situ* e garantir a solubilidade do monômero e polímero durante toda a polimerização.

Solventes polares como a água e o DMSO são amplamente aplicados em função da habilidade que apresentam de favorecer o processo de desproporção do CuX/L na presença de N-ligantes. Assim, proporcionam polimerizações com cinética de primeira ordem e com alto grau de funcionalização de final de cadeia.¹⁹

O DMSO é o solvente polar mais utilizado nas reações de polimerização SET-LRP.^{4, 19, 20} As características que o tornam tão atrativo incluem: alta polaridade – o que facilita processos de transferência de elétrons – ; habilidade de solubilização de uma grande variedade de monômeros e polímeros; alta temperatura de congelamento (18 °C) – favorável nos processos de *freeze-pump-thaw* –; e principalmente, sua alta capacidade de coordenação e estabilização da espécie CuX₂ na presença de N-ligantes, favorecendo o processo de desproporcionamento do CuX, passo crucial das reações SET-LRP.^{4, 19}

Álcoois incluindo metanol,²¹ etanol,²¹ isopropanol, 2-metoxietanol, fenol e terc-butanol²¹ também têm mostrado excelente compatibilidade com as reações SET-LRP, favorecendo o processo de desproporção e levando à preparação de polímeros bem definidos de baixa polidispersão.⁴ Levere e colaboradores⁵ demonstraram através de experimentos de UV-vis que a extensão do processo de desproporção depende da

estrutura do álcool, de modo que diminui com o aumento do comprimento da cadeia alquílica e impedimento estérico, como pode ser observado na figura 5a. Em adição, Samanta e colaboradores introduziram o uso de uma nova classe de álcoois fluorados, como o 2,2,2-trifluoretanol²² e 2,2,3,3-tetrafluorpropanol²³ que também são capazes de mediar eficientemente o processo SET-LRP de monômeros acrilatos e metacrilatos, de natureza hidrofóbica e hidrofílica, levando a obtenção de polímeros de baixa polidispersão e com alto grau de retenção de funcionalização de final de cadeia.

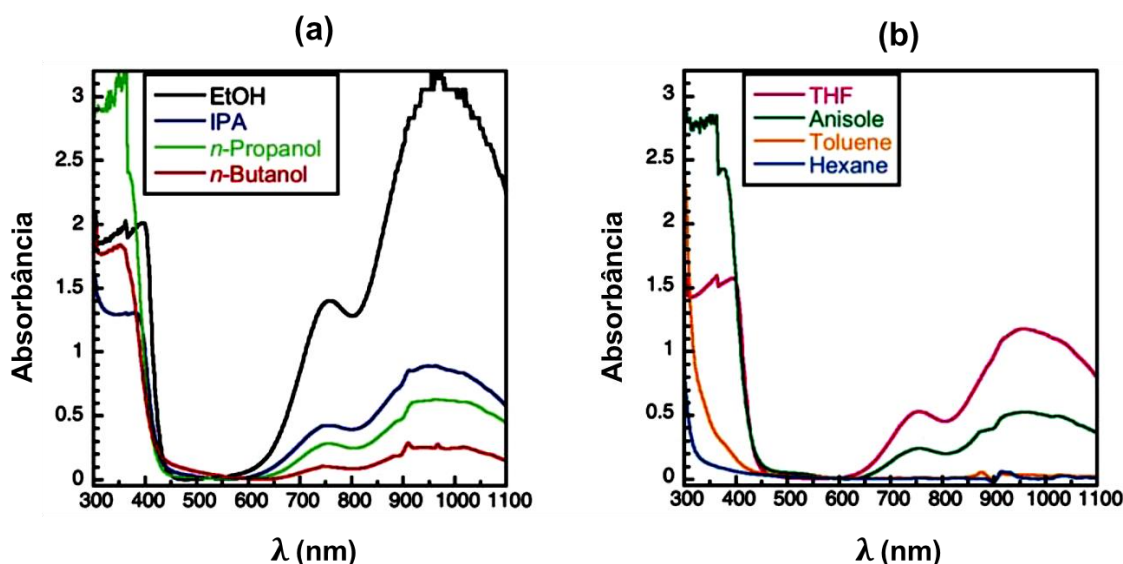


Figura 5. Espectros de UV-vis da desproporção do CuBr/Me₆-TREN em (a) álcoois e (b) em solventes não polares. Adaptado de Levere et al.⁵.

Outros solventes polares como N,N-dimetilformamida (DMF),^{24, 25} N,N-dimetilacetamida²⁶ e carbonato de etileno²⁶ podem também facilitar a desproporção do CuBr e resultar em um processo SET-LRP eficiente.

Misturas binárias de água e solventes orgânicos polares²⁷ como DMSO,²⁸ DMF,^{29, 30} metanol,^{31, 32} etanol, isopropanol,²⁹ 2-metoxietanol e acetona²⁷ apresentam boa compatibilidade com o mecanismo SET-LRP e são amplamente utilizadas para a polimerização de monômeros hidrofílicos. A adição de 5-10 % de água aumenta a polaridade do meio, favorecendo o processo de desproporção do CuX, aumentando o valor de k_p^{app} e melhorando o controle da evolução de massa molar e polidispersão.²⁶ Da mesma forma, misturas binárias de solventes orgânicos polares também podem

ser utilizadas, nas quais o solvente de maior polaridade cumpre o papel de acelerador do processo de desproporção e, conseqüentemente, da reação.²⁶

Enquanto monômeros hidrofílicos podem ser polimerizados de forma bem sucedida em solventes polares, monômeros hidrofóbicos podem não solubilizar ou sofrer separação de fase quando atingem um determinado grau de conversão.^{33, 34} A formação de um sistema bifásico, em alguns casos, pode ser favorável, em função da separação do polímero e do catalisador de cobre, sem a necessidade de processos complexos de purificação posteriores.³³ No entanto, a polimerização de monômeros altamente hidrofóbicos, como acrilatos e metacrilatos de cadeia alquílica longa ocorre de forma descontrolada e não atinge graus de conversão satisfatórios.¹⁹

Solventes não polares como THF, anisol, acetonitrila e principalmente, tolueno e hexano, não favorecem o processo de desproporção do CuX/L à temperatura ambiente (figura 5b), de modo que levam a um desvio da cinética de primeira ordem e conferem uma redução no grau de funcionalização de final de cadeia. Lligadas³⁵ comparou o uso dos solventes DMSO e tolueno na polimerização do MA a 25 °C e demonstrou que, enquanto uma conversão de 95 % é alcançada em apenas 45 min de reação em DMSO, em 17 h, apenas 66 % de conversão é alcançada com o uso de tolueno. A figura 6 apresenta os gráficos cinéticos da polimerização em ambos solventes, onde se observa que ocorre um desvio da cinética de primeira ordem e uma redução de 16 vezes no valor de k_p^{app} quando o solvente utilizado é o tolueno.

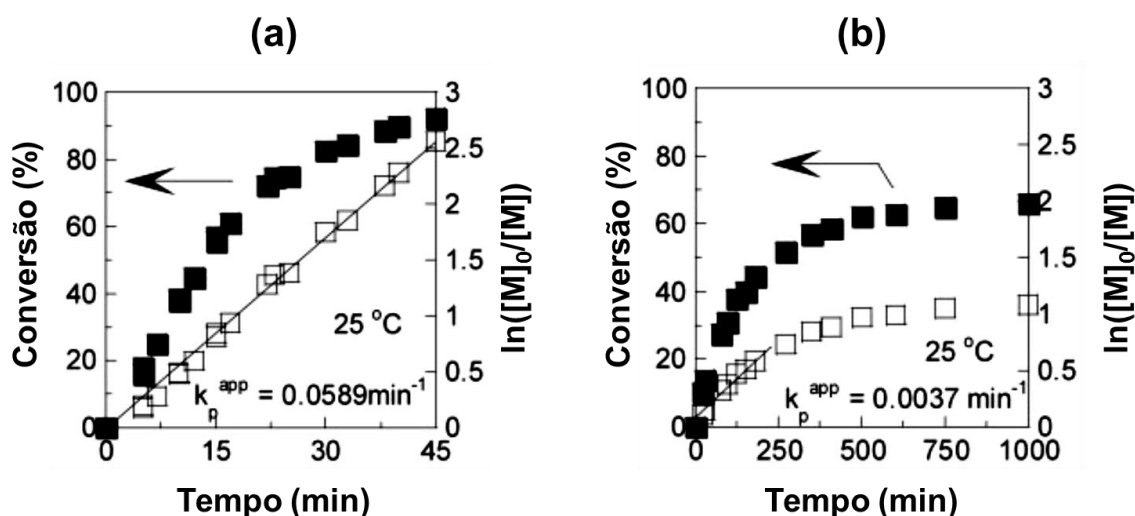


Figura 6. Gráficos de conversão do monômero e $\ln([M]_0/[M])$ versus tempo de reação em DMSO (a) e em tolueno (b).³⁵

Adicionalmente, em tolueno, o meio reacional adquire coloração verde durante o decorrer da reação, indicando a presença de CuBr_2 formado por terminação irreversível, o que é confirmado pela redução do grau de funcionalização de final de cadeia com o aumento da conversão, como observado na figura 7.³⁵

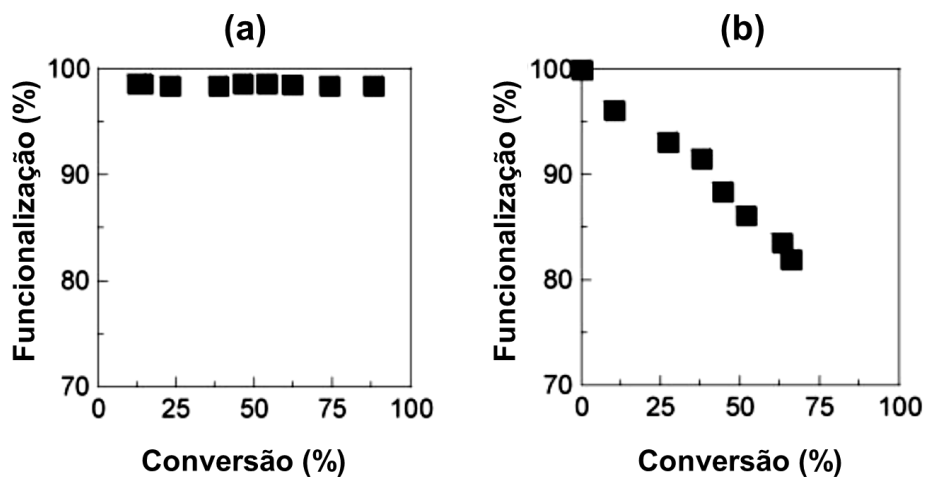


Figura 7. Grau de funcionalização de final de cadeia em função da conversão em DMSO (a) e em tolueno (b).³⁵

O grau de funcionalização de final de cadeia pode ser determinado por RMN de ^1H através da relação entre as integrais dos sinais referentes ao próton na posição alfa ao bromo terminal e dos prótons do grupo metila pertence à porção do iniciador, como demonstrado no espectro da figura 8 e pela equação 12.³⁵

$$\text{Grau de funcionalização (\%)} = [\text{Hk}/(\text{Hc}/3)] \times 100 \quad (12)$$

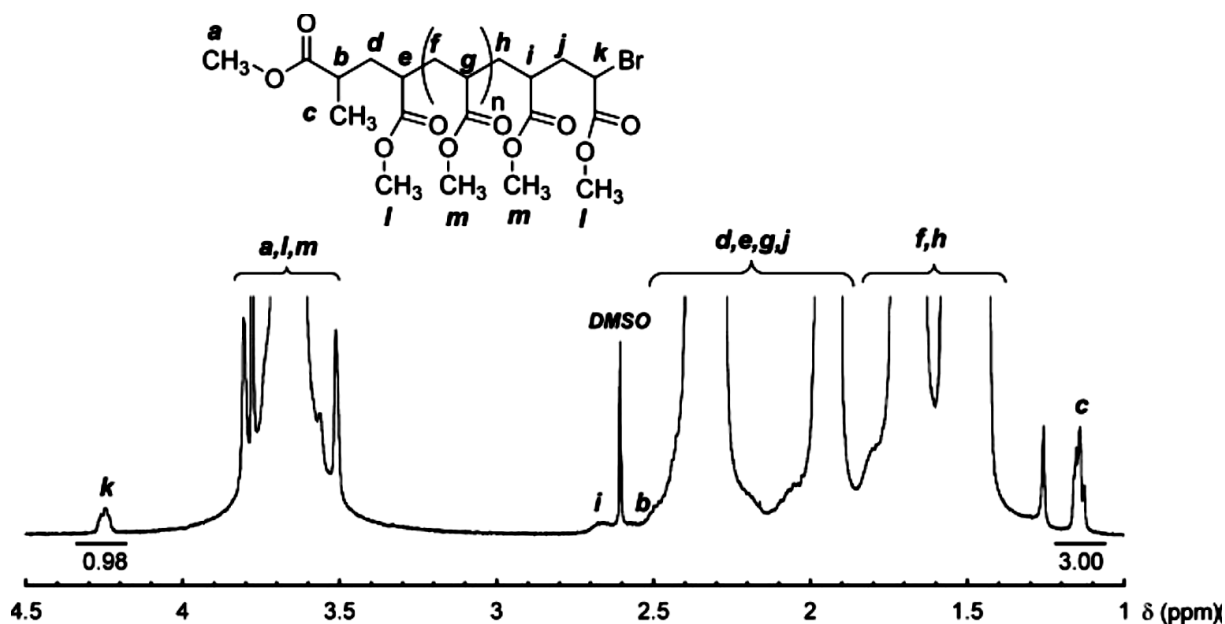


Figura 8. Espectro de RMN ¹H de 500 MHz obtido por LLigadas et al.³⁵ do polímero PMA isolado a 88 % de conversão

Assim, de modo a expandir a aplicação da SET-LRP para monômeros e polímeros de caráter hidrofóbico, faz-se necessário a utilização de combinações de solventes de diferentes polaridades e perfis de solubilidade, que possam garantir ao mesmo tempo, a desproporção do CuX/L e a solubilidade do monômero e polímero durante todo o processo de polimerização.

Wright e colaboradores³⁶ demonstraram o uso de fenol como um aditivo polar na polimerização de monômeros hidrofóbicos por SET-LRP em tolueno. De acordo com o autor, a adição de 20 equivalentes de fenol em relação ao iniciador promove a desproporção espontânea do CuBr/Me₆-TREN em tolueno à temperatura ambiente. A figura 9 apresenta os espectros de UV-vis do CuBr/Me₆-TREN e CuBr₂/Me₆-TREN na presença de DMSO e na mistura de fenol e tolueno. Como pode ser observado, o fenol conduz a desproporção do CuBr/Me₆-TREN de forma tão eficaz quanto o DMSO puro. Uma das vantagens do uso desta mistura está no fato de que o fenol e o tolueno são miscíveis entre si, de modo que juntos podem garantir a solubilidade de monômeros e polímeros hidrofóbicos durante a polimerização, sem comprometer o processo crucial de desproporção.

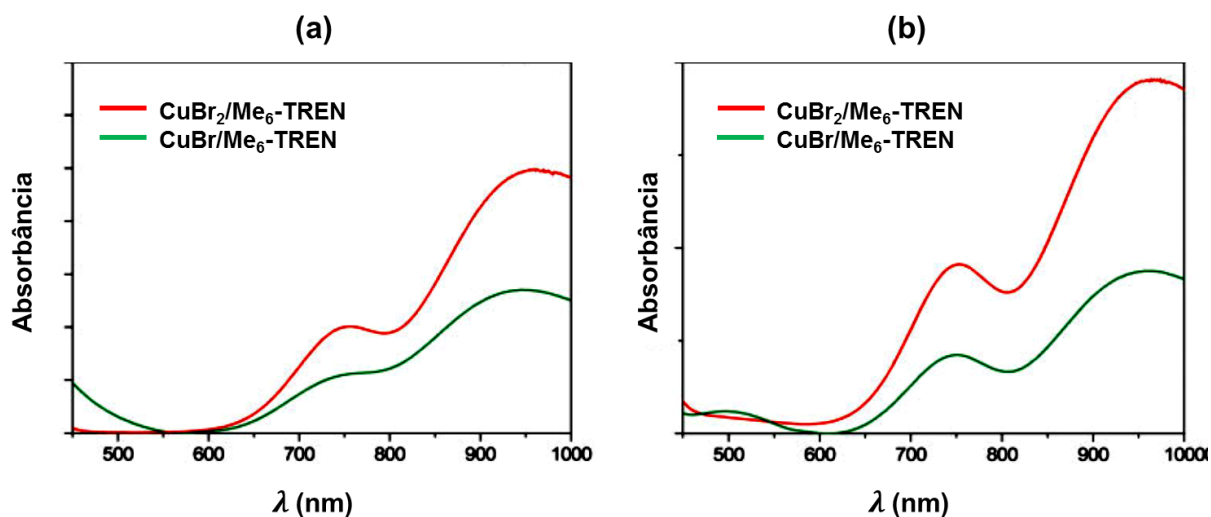


Figura 9. Espectros de UV-vis do $\text{CuBr}/\text{Me}_6\text{-TREN}$ e $\text{CuBr}_2/\text{Me}_6\text{-TREN}$ em DMSO (a) e na mistura tolueno/fenol (30 mol %) (b).

Com o mesmo objetivo, Levere e colaboradores³⁷ testaram o uso de uma série de álcoois como aditivos polares para mediar o processo de desproporção da SET-LRP em tolueno. No estudo, foram testados o metanol, isopropanol, tert-butanol e n-butanol. De acordo com os resultados, quanto maior o comprimento e volume da cadeia alquílica do álcool, menor é a velocidade de polimerização, pois segundo os autores, a coordenação dos pares de elétrons do oxigênio (do grupo hidroxila do álcool) com o centro metálico de cobre é dificultada pelo efeito de impedimento estérico da cadeia alquílica do álcool, de modo que afeta no processo de desproporção do CuX e, conseqüentemente, na cinética da reação. Assim, da série de álcoois testados, o aditivo polar mais eficiente para o processo foi o metanol.³⁷

2.1.4 Catalisadores

Qualquer doador de elétrons que contenha o átomo de cobre e que produza CuX por ativação *in situ*, deve ser capaz de mediar um processo SET-LRP de forma bem sucedida. Assim, um catalisador SET-LRP pode ser tanto o cobre na sua forma metálica, como na forma de sais.

A reatividade de uma espécie doadora de elétrons está relacionada com seu potencial de ionização, de modo que quanto menor for o potencial de ionização, maior é a capacidade de doar elétrons. O potencial de ionização pode ser relacionado também com a energia do orbital HOMO (do inglês, *highest occupied molecular orbital* – orbital molecular ocupado de maior energia). Quanto maior for a energia do HOMO, maior é facilidade da espécie doar elétrons. A tabela 2 apresenta os valores calculados de energia do orbital HOMO de várias espécies de cobre.

Tabela 2. Energias do orbital HOMO de catalisadores de cobre calculadas a partir de métodos HF/DFT (Hartree Fock/ Teoria do Funcional da Densidade).¹⁰

E_{HOMO} (eV)	Catalisador
-7,00	Cu ₂ Te
-7,34	Cu ₂ Se
-7,62	Cu(0)
-7,67	Cu ₂ S
-8,26	Cu ₂ O
-8,84	CuI
-9,71	CuBr
-10,24	CuCl

Assim, de acordo com os dados da tabela 2, os melhores doadores de elétrons para catálise em processos SET-LRP são o Cu₂Te seguido por Cu₂Se, Cu(0), Cu₂S e Cu₂O. Sob condições de polimerização, estas espécies possuem alta capacidade de mediar a etapa de ativação direta por SET.¹⁰ Em contrapartida, CuI, CuBr e, especificamente, CuCl são os piores doadores de elétrons desta série, sendo aplicados mais comumente em processos de transferência de elétrons ISET como ATRA (Adição radicalar por transferência de átomos, ATRA – do inglês, *Atom-Transfer Radical Addition*) e ATRP (Polimerização radicalar por transferência de átomos, ATRP – do inglês, *Atom-Transfer Radical Polymerization*).¹⁰ Além disso, os haletos de Cu(I) são instáveis em condições que favorecem o seu desproporcionamento em Cu(0) e

Cu(II), característica que reduz ainda mais a atividade catalítica de ativação por processo SET destas espécies.

Os sais de Cu_2Te , Cu_2Se e Cu_2S têm sido comumente utilizados na polimerização SET-LRP do MA com o uso de iniciadores halofórmios como CHCl_3 , CHBr_3 e CHI_3 em DMSO a 25 °C, demonstrando um bom controle da polidispersão e massa molecular.⁴ Apesar de apresentarem melhor capacidade de doação de elétrons, os sais Cu_2Te e Cu_2Se apresentam como desvantagem o alto custo de aquisição e dificuldade de reciclagem.

O mecanismo SET-LRP permite a utilização do Cu(0) nas formas de fio³⁸, pó³⁹ e tubo⁴⁰ para a polimerização de uma ampla variedade de monômeros acrilatos e metacrilatos, e na presença de diversos tipos de iniciadores. Além disso, Jiang e colaboradores⁴¹ reportaram também o uso de Cu(0) nanoparticulado formado a partir da desproporção do $\text{CuBr}/\text{Me}_6\text{-TREN}$. Para isso, o Cu(0) nascente foi isolado e testado como catalisador na polimerização SET-LRP do MA em DMSO a 25 °C. Os resultados apontaram que o Cu(0) propiciou uma polimerização mais rápida do que qualquer outra forma de Cu(0) comercial, alcançando uma conversão de 80 % em apenas 5 min de reação. Além de ultrarrápida, a polimerização manteve sua natureza controlada, com evolução linear da massa molecular, baixa polidispersão, e alta retenção da funcionalização de final de cadeia.

O Cu(0) pó quando utilizado como catalisador SET-LRP, fornece polímeros com perfeita ou quase perfeita funcionalização de final de cadeia em uma larga variedade de solventes, incluindo DMSO e álcoois.^{19, 21, 42, 43} Diversos estudos apontam que o tamanho de partícula do Cu(0) apresenta uma grande influência na cinética de polimerização, de forma que quanto menor o tamanho de partícula, maior é a sua área superficial (AS), mais rápida é a reação e, conseqüentemente, maior é o valor da constante de velocidade de propagação aparente (k_p^{app}). Mais especificamente, uma redução de 425 para 0,05 μm no tamanho de partícula leva a uma aumento de quase uma ordem de magnitude no valor de k_p^{app} ,^{4, 39} como apresentado na tabela 3.

Tabela 3. Dependência de k_p^{app} no diâmetro de partícula do Cu(0) pó na polimerização do MA em DMSO a 25°C usando Me₆-TREN como ligante.^{4, 39}

Diâmetro de partícula (µm)	AS ^{1/2} (cm ²) ^{1/2}	k_p^{app} (min ⁻¹)
425	0,071	0,028
75	0,169	0,059
45	0,218	0,060
3	0,845	0,063
0,1	4,63	0,142
0,05	6,54	0,162

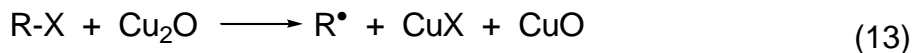
O Cu(0) na forma de fio é o catalisador mais empregado nas polimerizações SET-LRP,^{4, 19} possivelmente em função das várias vantagens que apresenta em relação ao Cu(0) pó, incluindo fácil controle da velocidade de reação, fácil manuseio, remoção e reciclabilidade. Além disso, Cu(0) fio proporciona um melhor controle da massa molecular e polidispersão dos polímeros devido à maior uniformidade de sua superfície catalítica. Por estas razões, neste trabalho, será utilizado Cu(0) na forma de fio como catalisador das reações SET-LRP.

Como as reações da etapa de ativação da polimerização se processam na superfície do catalisador, as dimensões do fio de cobre exercem um efeito significativo na cinética da polimerização. A tabela 4 apresenta o efeito de variações no diâmetro e comprimento do fio na polidispersão e velocidade de polimerização do MA em DMSO a 25 °C.³⁸ Como se pode observar, o aumento da área superficial do cobre é acompanhado por aumento do valor da velocidade de propagação, k_p^{app} . Assim, constata-se que uma das grandes vantagens do uso do Cu(0) na forma de fio é a possibilidade de controlar a velocidade da polimerização simplesmente através de modificações de suas dimensões.

Tabela 4. Dependência de k_p^{app} nas dimensões do fio de Cu(0) na SET-LRP do MA iniciado com MBP em DMSO a 25 °C.³⁸

Gauge	Diâm. (cm)	Compr. (cm)	Massa (mg)	AS (cm ²)	k_p^{app} (min ⁻¹)	Conv. (%)	t (min)	M_w/M_n
16	0,129	3,3	4,81	1,39	0,045	85,8	46	1,19
16	0,129	6,4	9,34	2,65	0,058	90,8	45	1,19
16	0,129	14,8	21,59	6,05	0,073	88,9	31	1,18
16	0,129	27,0	39,38	11,0	0,114	85,4	18	1,18
18	0,102	4,2	3,83	1,38	0,045	88,4	50	1,23
18	0,102	15,5	14,14	5,02	0,079	89,0	29	1,22
18	0,102	29,0	26,44	9,36	0,099	83,5	19	1,26
20	0,0820	4,5	2,60	1,17	0,041	90,4	60	1,20
20	0,0820	10,0	5,78	2,57	0,051	89,0	45	1,19
20	0,0820	12,5	7,22	3,21	0,066	90,2	37	1,17
20	0,0820	15,0	8,69	3,85	0,061	90,6	41	1,15
20	0,0820	30,0	17,34	7,67	0,082	91,0	30	1,20
24	0,0518	3,00	0,69	0,49	0,027	86,7	77	1,21
24	0,0518	4,00	0,91	0,65	0,035	86,5	60	1,23
24	0,0518	8,40	1,92	1,36	0,044	86,5	47	1,26
30	0,0261	4,00	0,23	0,32	0,021	88,6	105	1,28
30	0,0261	180,0	10,26	14,40	0,132	86,8	16	1,27

Diversos estudos cinéticos de reações SET-LRP catalisadas com cobre metálico apontaram a ocorrência de um período de indução de taxa lenta no início da polimerização.^{26, 27, 38} Esse período foi associado com a presença de Cu₂O na superfície do cobre metálico comercial. O Cu(0) oxida-se espontaneamente na presença de ar à temperatura ambiente, formando uma camada fina de Cu₂O em sua superfície. O Cu₂O também é capaz de mediar eficientemente a ativação em reações SET-LRP (equação 13), porém mais lentamente que o Cu(0), e por isso ocorre o período de indução no início da polimerização.



A partir disso, evidenciou-se a necessidade da realização de um pré-tratamento superficial do cobre antes de sua utilização, de modo a remover o depósito de óxido e, conseqüentemente, eliminar o período de indução. Em 2010, Nguyen e Percec⁴⁴ introduziram uma metodologia simples de ativação superficial do Cu(0) através do tratamento com hidrazina hidratada (N₂H₄.2H₂O). O método consiste na redução efetiva do Cu₂O em Cu(0) pela ação da hidrazina, sob atmosfera de N₂ à temperatura ambiente. Os resultados cinéticos da polimerização do acrilato de metila em DMSO a 25 °C demonstraram o desaparecimento do período de indução quando Cu(0) ativado foi utilizado como catalisador. Além disso, observou-se uma aceleração de cerca de 2 vezes na velocidade de polimerização e um bom controle da polidispersão. Quando adicionada no meio reacional, a hidrazina possibilita também, a realização de reações SET-LRP na presença de ar, em função de sua capacidade de consumir todo o óxido de cobre formado *in situ* na superfície do Cu(0) metálico durante a polimerização.⁴⁵

Outro método alternativo para a remoção da camada de óxido da superfície do Cu(0) é via dissolução em ácidos concentrados, como ácido clorídrico, ácido nítrico e ácido acético glacial.⁴⁶ De acordo com os testes realizados por Nguyen e colaboradores,⁴⁶ embora os valores de k_p^{app} sejam semelhantes aos valores obtidos com o uso do Cu(0) não ativado, com a ativação ácida do Cu(0) o período de indução é eliminado e a polimerização ocorre de forma bem controlada. O método de dissolução ácida apresenta as vantagens de ser rápido, simples e de baixo custo.

2.2 Polimerização por abertura de anel (ROP)

Poliésteres alifáticos derivados de lactonas e lactidas têm se destacado como materiais de grande interesse em indústrias biomédicas e farmacêuticas, em função de suas propriedades de hidrolisabilidade, biocompatibilidade e biodegradabilidade.^{47, 48} Tais características os tornam ideais para uma variedade de aplicações médicas específicas, como em próteses, peles artificiais, implantes dentários, enxertos vasculares, pinos, parafusos de ossos e veículos de entrega controlada de drogas.⁴⁷

Os principais poliésteres de importância biomédica são derivados da glicolida, lactida, β -butirolactona e ϵ -caprolactona.⁴⁷

A policaprolactona (PCL), obtida a partir da polimerização da ϵ -caprolactona, caracteriza-se como um polímero biodegradável, biocompatível, resistente e flexível, com um ponto de fusão de 61 °C e temperatura de transição vítrea muito abaixo da temperatura ambiente (-60 °C).⁴⁷ Assim, apresenta-se no estado de borracha à temperatura ambiente e exibe permeabilidade à espécies moleculares pequenas à temperatura corporal. Tais propriedades tornam a PCL um candidato potencial para aplicações biológicas que envolvem a liberação controlada de drogas.⁴⁷

A polimerização por abertura de anel (ROP, do inglês, *Ring Opening Polymerization*) é a principal técnica empregada na síntese controlada de poliésteres alifáticos.^{47, 49, 50} Além disso, a ROP pode ser eficientemente combinada com outras técnicas de polimerização controladas por métodos sequenciais para a preparação de copolímeros em bloco lineares, enxertados e estrelados, através do emprego de iniciadores heterofuncionais ou monômeros funcionalizados.⁵⁰

Existem quatro mecanismos principais para a polimerização ROP de lactonas, os quais se diferenciam em função do tipo de catalisador empregado. São eles: aniônico, catiônico, coordenação-inserção e monômero ativado.⁴⁹

O mecanismo aniônico, como apresentado na figura 10, envolve o ataque de um iniciador negativamente carregado no carbono carbonílico do monômero, levando à abertura do anel pelo rompimento da ligação acila-oxigênio.⁴⁷ A espécie crescente formada é um alcóxido carregado negativamente que irá atuar como nucleófilo na abertura de um novo monômero. Este método é passível de sofrer transterificação intramolecular nos últimos estágios da polimerização, isto é, pode ocorrer o ataque do carbono carbonílico pelo alcóxido da própria cadeia polimérica, resultando em polímeros de baixa massa molecular.⁴⁹

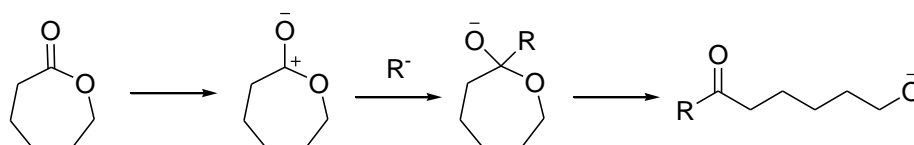


Figura 10. Etapa de iniciação do mecanismo aniônico da ROP da caprolactona.⁴⁹

O mecanismo catiônico envolve a formação de uma espécie catiônica que é atacada pelo oxigênio carbonílico do monômero através de uma reação de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2), como apresentado na figura 11.⁴⁹

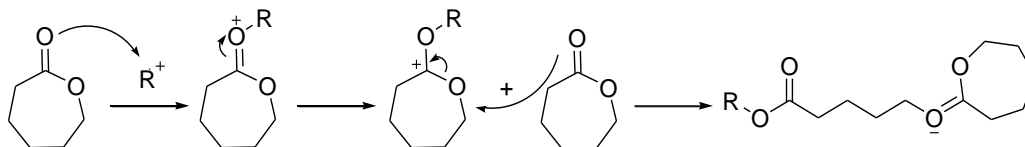


Figura 11. Etapa de iniciação da ROP catiônica.⁴⁹

No mecanismo de monômero ativado, a eletrofilicidade do carbono carbonílico do monômero é aumentada pela ação de um catalisador, de modo a facilitar o ataque de uma espécie nucleofílica (geralmente um álcool). O exemplo apresentado na figura 12 mostra a ativação do monômero caprolactona pela ação de um catalisador ácido.

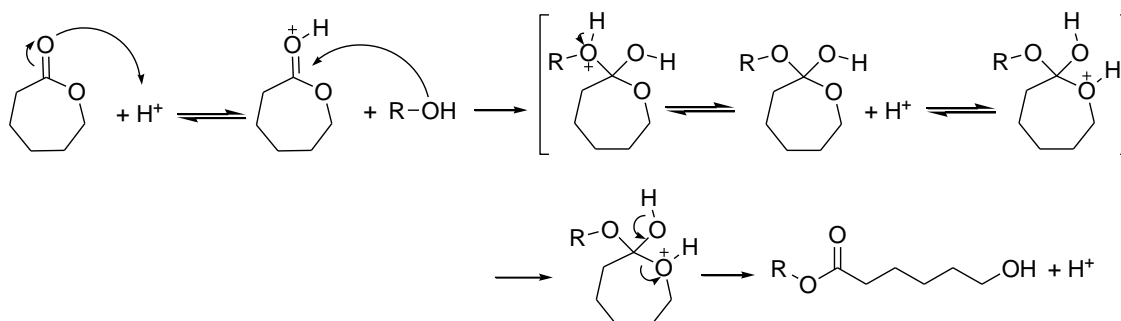


Figura 12. Etapa de iniciação da ROP pelo mecanismo de monômero ativado.⁴⁹

O mecanismo de coordenação-inserção envolve geralmente o uso de catalisadores alcóxidos e carboxilatos de alumínio e estanho com orbitais d vazios capazes de se coordenar ao monômero. A coordenação do monômero com o metal do catalisador torna o grupo carbonila polarizado e mais susceptível a sofrer um ataque nucleofílico. A polimerização procede através da clivagem da ligação acila-oxigênio do monômero e sua inserção à ligação metal-oxigênio do catalisador.⁴⁷ Durante a propagação, a cadeia em crescimento permanece ligada ao metal através de uma ligação alcóxido.⁴⁹

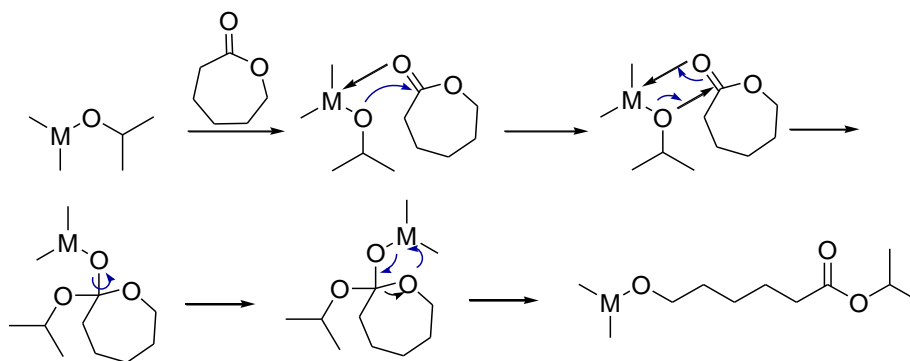


Figura 13. Etapa de iniciação da ROP da caprolactona pelo mecanismo de coordenação-inserção.⁴⁹

O 2-etil-hexanoato de estanho, representado aqui como $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, é o catalisador que tem sido mais utilizado na polimerização da ϵ -CL por processo ROP.⁴⁹ As características que o tornam tão atrativo para esta finalidade incluem: disponibilidade comercial, baixo custo, facilidade de manuseio e boa solubilidade em uma ampla gama de solventes orgânicos e monômeros lactonas.^{47, 49} Porém, apresenta como desvantagem a necessidade de altas temperaturas de reação, o que pode levar à ocorrência de reações laterais como esterificação inter e intramolecular, aumentando assim, a polidispersão do polímero resultante.⁵¹

Geralmente, o $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ é empregado juntamente com um composto nucleofílico (normalmente um álcool) que atua como iniciador da reação. Na ausência de um nucleófilo álcool, as impurezas presentes no $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ (cerca de 1,8 mol% de espécies com grupos OH) cumprem o papel de iniciador, porém, a polimerização ocorre de forma não controlada.⁴⁹ Considerando o mecanismo de monômero ativado, o grupo carbonílico da CL é ativado através da coordenação com o Sn do catalisador, de modo a tornar-se mais susceptível ao ataque do iniciador, e assim, ocorrer sua inserção numa ligação Sn-O por rearranjo de elétrons, como ilustrado na figura 14. A reação é terminada por hidrólise, e os finais das cadeias poliméricas se apresentam funcionalizados com o grupo hidroxila.

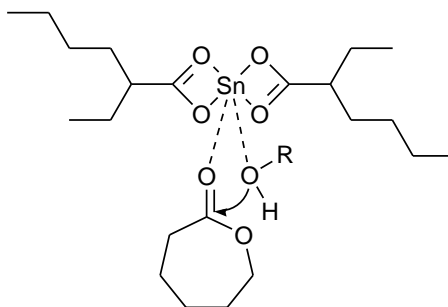


Figura 14. Esquema de iniciação ROP da caprolactona mediada pelo sistema catalisador/iniciador $\text{Sn}(\text{Oct})_2/\text{ROH}$.⁴⁷

Kowalski et al.⁵² propôs um mecanismo alternativo, no qual sugere que no momento em que o $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ e o iniciador álcool são misturados, forma-se um complexo de iniciação antes da polimerização. O estabelecimento do equilíbrio entre $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ e o álcool resulta na liberação de ácido a partir do catalisador, como apresentado na figura 15.

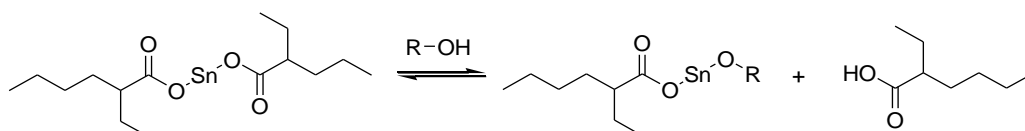


Figura 15. Formação de espécies ativas para a ROP da caprolactona usando catalisador $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ e um iniciador álcool.⁵²

Kowalski e colaboradores⁵² estudaram a influência das condições de reação na velocidade de polimerização e observou que a concentração de espécies crescentes mantém-se constante durante o processo, e que a adição de iniciador álcool aumenta o número de sítios ativos, resultando em uma maior taxa de polimerização. Em contraste, o ácido carboxílico temporariamente converte as espécies crescentes em moléculas dormentes, reduzindo assim, a velocidade da reação.^{49, 52} Assim, quanto mais álcool é adicionado, mais o equilíbrio da reação apresentada na figura 16 se desloca para a direita e mais espécies ativas são criadas. Em contraste, com o aumento da concentração de ácido carboxílico, o equilíbrio se desloca para a esquerda e menos espécies ativas estarão presentes no meio.

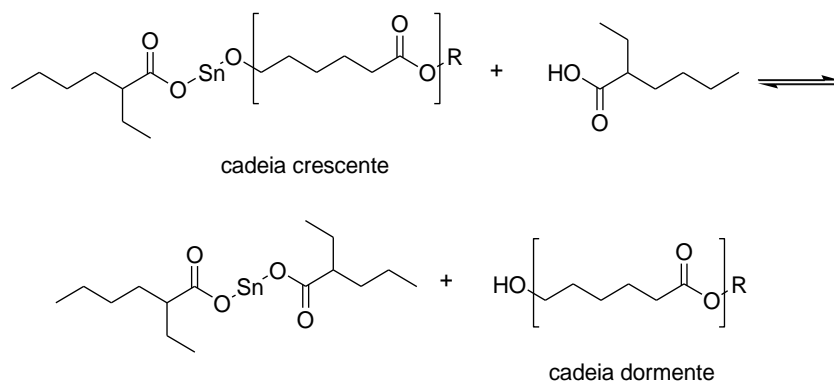


Figura 16. Formação de uma cadeia dormente durante a polimerização da ϵ -CL catalisada pelo $\text{Sn}(\text{Oct})_2$.⁵²

Além de catalisadores organometálicos e enzimas, a polimerização ROP permite também o uso de organocatalisadores, os quais apresentam a vantagem da obtenção de polímeros livres da presença de metais, o que é essencial para aplicações biológicas e em dispositivos eletrônicos.⁵³⁻⁵⁵

Em 2011, Makiguchi e colaboradores⁵³ reportaram pela primeira vez o uso do difenil fosfato (DPP) como organocatalisador ácido da polimerização ROP da valerolactona e caprolactona. Com o uso de iniciadores hidróxi-funcionalizados e do catalisador DPP, a reação segue o mecanismo de monômero ativado, no qual o catalisador protona o oxigênio da carbonila do monômero tornando o carbono carbonílico mais eletrofílico para sofrer o ataque nucleofílico do iniciador álcool. Após a abertura do anel do monômero, o final da cadeia apresenta-se funcionalizado com o grupo hidroxila, de modo que pode atuar como nucleófilo na abertura de um próximo monômero, como representado no esquema da figura 17.

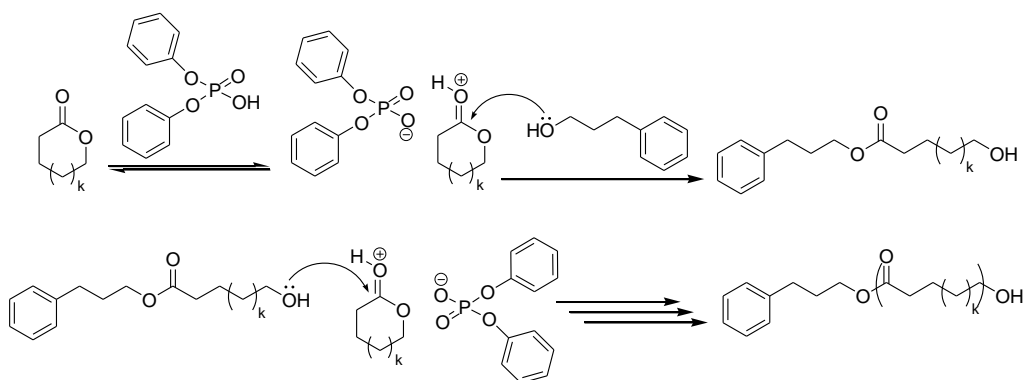


Figura 17. Polimerização ROP da ϵ -VL e da ϵ -CL usando catalisador DPP pelo mecanismo de monômero ativado.⁵³

2.3 Síntese de copolímeros em múltiplas etapas pela combinação das técnicas SET-LRP e ROP

A combinação das técnicas de polimerização ROP e SET-LRP já foi reportada por alguns estudos recentes para a síntese de copolímeros com funcionalidades específicas. Tais abordagens demonstram a combinação destas técnicas mecanisticamente distintas, porém, em todas as estratégias relatadas, a síntese foi realizada em múltiplas etapas, muitas vezes envolvendo reações intermediárias de funcionalização e processos de purificação prévia entre uma etapa e outra. De modo que, em nenhum destes trabalhos foram estudados os efeitos ou interferências que uma das técnicas pode exercer sobre a outra.

Zhai e colaboradores⁵⁶ demonstraram a síntese em múltiplas etapas de copolímeros anfifílicos enxertados de poli(acrilato de poli(etilenoglicol) metil éter) (PPEGMEA) e poli(L-glutamato de γ -benzila) (PBLG) através da combinação das técnicas de polimerização SET-LRP e ROP. A cadeia principal de PPEGMEA foi primeiramente construída pela SET-LRP do macromonômero PEGMEA em meio THF/H₂O e, posteriormente, foi submetida a reações de modificação pós-polimerização em múltiplas etapas para a obtenção do macroiniciador funcionalizado com grupos amino, PPEGMEA-NH₂. Por fim, o macroiniciador PPEGMEA-NH₂ foi então utilizado na polimerização ROP do monômero N-carboxianidrido de L-glutamato de γ -benzila (BLG-NCA) em dioxano para a obtenção do polímero enxertado PPEGMEA-g-BLG. As condições e reações envolvidas em cada etapa da síntese estão esquematizadas na figura 18. Pela estratégia utilizada pelos autores, foi possível a obtenção de copolímeros anfifílicos bem definidos com distribuições de massa molecular estreitas ($M_w/M_n = 1,06-1,21$), porém, foram necessárias cinco etapas de reação, sempre seguidas por procedimentos dispendiosos de purificação.

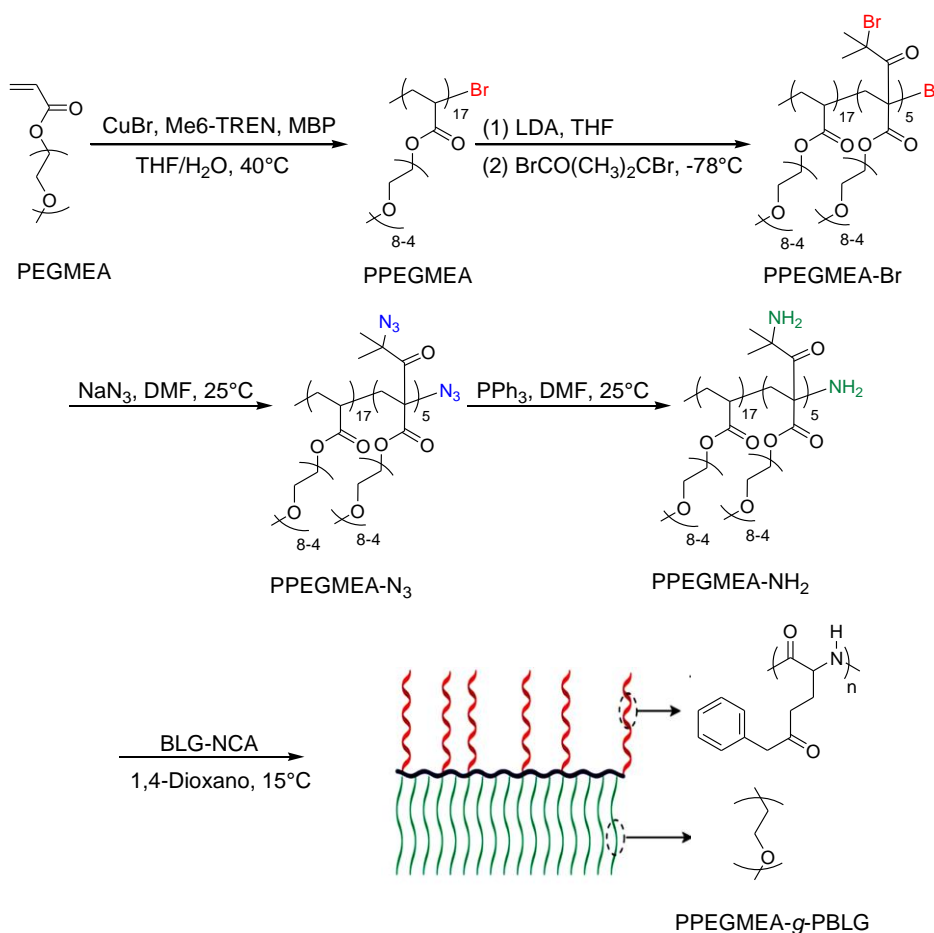


Figura 18. Rota sintética utilizada para a obtenção do copolímero enxertado PPEGMEA-g-PBLG. Adaptado de Zhai et al.⁵⁶

No mesmo ano, Hao e colaboradores⁵⁷ também utilizaram a combinação das técnicas SET-LRP e ROP na obtenção do copolímero tipo escova poli(metacrilato de 2-hidroxi-etila)-*graft*-poli(fosfato de etil etileno)-*bloco*-poli(metacrilato de etil 2-dimetilamino), PHEMA-*g*-PEEP-*b*-PDMAEMA. A estratégia de síntese envolveu a polimerização do monômero HEMA por SET-LRP, o qual após polimerizado e purificado, foi utilizado como macroiniciador na polimerização do monômero DMAEMA, também por processo SET-LRP. O copolímero dibloco PHEMA-*b*-PDMAEMA purificado foi então utilizado como macroiniciador da polimerização ROP do fosfato de etil etileno. As reações envolvidas em cada etapa da síntese e as estruturas dos polímeros estão ilustradas na figura 19. Os grupos hidroxilas do bloco PHEMA desempenharam o papel de iniciadores da polimerização ROP, de modo que os blocos de PEEP ficaram conectados nas porções de PHEMA, levando à uma estrutura enxertada.

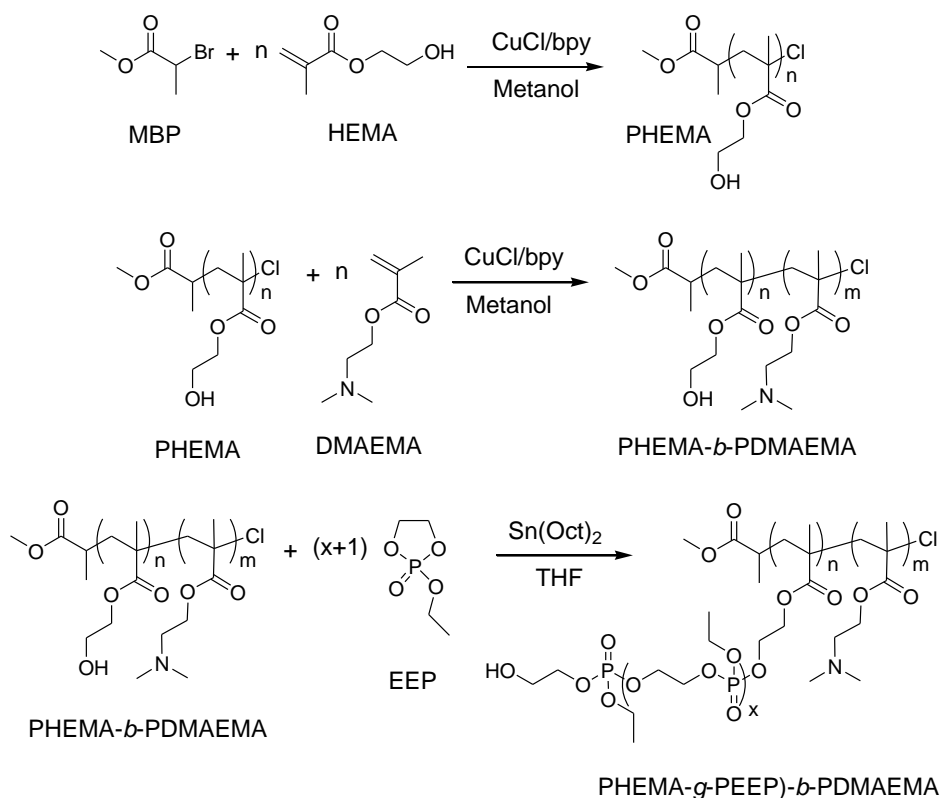


Figura 19. Síntese do copolímero tipo escova (PHEMA-*g*-PEEP)-*b*-PDMAEMA através da combinação das técnicas SET-LRP e ROP.⁵⁷

Em 2014, Olsén e colaboradores⁵⁸ utilizaram o α -bromo- γ -butirolactona ($\alpha\text{Br } \gamma\text{BL}$) como um comonômero ROP com a ϵ -caprolactona e L-lactida para produzir copolímeros com sítios ativos disponíveis para iniciar a polimerização SET-LRP de uma ampla variedade de acrilatos de diferentes polaridades. Os autores testaram os monômeros hidrofóbicos acrilato de butila (BA) e metacrilato de metila (MMA) e o monômero hidrofílico metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA) para a SET-LRP, usando o solvente álcool fluorado, 2,2,2-trifluór etanol. A obtenção dos copolímeros enxertados envolveu duas etapas de síntese (ROP e SET-LRP) seguidas por processos de purificação. A figura 20 apresenta as reações envolvidas e as estruturas dos monômeros e polímeros envolvidos na síntese.

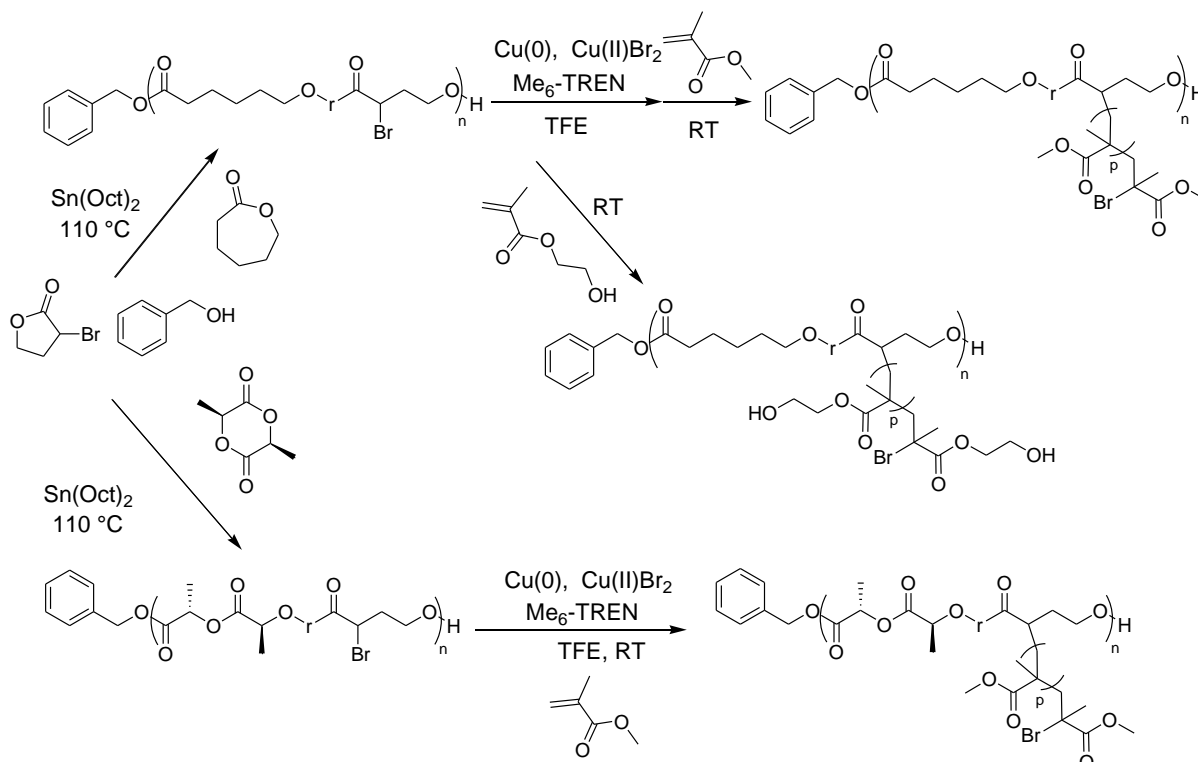


Figura 20. Esquema de síntese de copolímeros alifáticos pela combinação das técnicas ROP e SET-LRP.⁵⁸

Fan e colaboradores⁵⁹ demonstraram a síntese de copolímeros anfifílicos poli(lactida)-*bloco*-poli(ácido acrílico) através da combinação das técnicas SET-LRP e ROP, envolvendo várias etapas de purificação e reações intermediárias de funcionalização. Primeiramente, o homolímero poli(acrilato de t-butila) funcionalizado com um grupo alil (alil-(PtBA-2Br)₂) (1) foi obtido por SET-LRP e, em seguida, foi funcionalizado com grupos hidroxilas através da reação “click” tio-bromo com 1-tioglicerol para posterior esterificação com brometo de 2-bromopropionil (2). O macroiniciador obtido foi então utilizado em uma nova etapa de polimerização do tBA por SET-LRP para a obtenção do polímero (3) de estrutura dendrítica. Na sequência, o polímero foi submetido a uma nova reação click tio-bromo com 1-hexanotiol (4). O polímero foi então funcionalizado com grupos hidroxilas através da reação do grupo alílico com 2-mercaptoetanol para posterior aplicação na ROP da lactida. Por fim, o blocos de PtBA foram hidrolisados à PAA para a obtenção do copolímero anfifílico de estrutura dendrítica l-PLA-*b*-d-PAA (6). Como pode ser visualizado no esquema da figura 21, a rota sintética proposta pelos autores envolve, ao todo, 8 etapas de reação.

Em 2015, Fan e colaboradores⁶⁰ utilizaram novamente a combinação das reações SET-LRP, *click* tio-bromo e ROP para a síntese de copolímeros anfifílicos estrelados de poli(silsesquioxano oligomérico)-poli(ácido acrílico)-*bloco*-(poli(L-lactida)-poli(etilenoglicol)) POSS-(PAA-(PLLA-PEG)). A estratégia utilizada envolveu várias etapas de reação seguidas por processos de purificação dos produtos intermediários. A figura 22 apresenta o esquematicamente a rota sintética utilizada no trabalho.

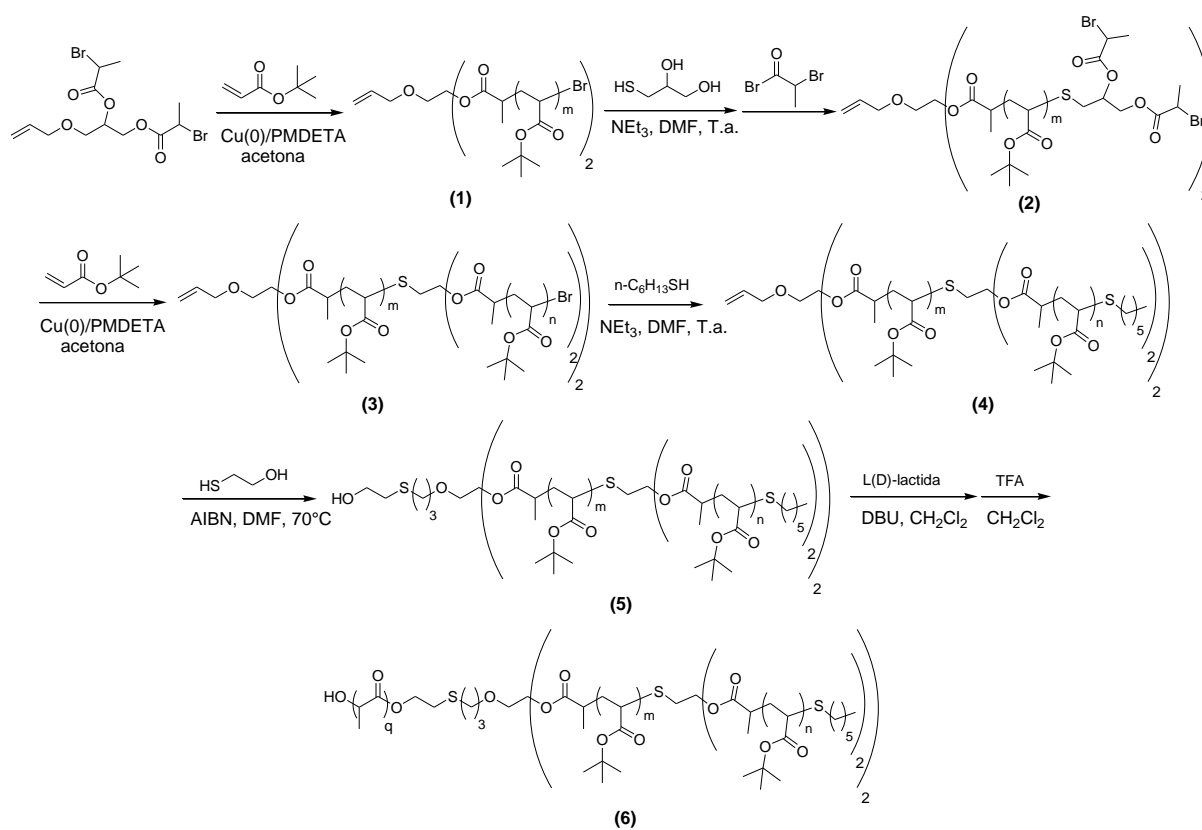


Figura 21. Rota sintética para a obtenção do copolímero PL(D)LA-b-PAA.⁵⁹

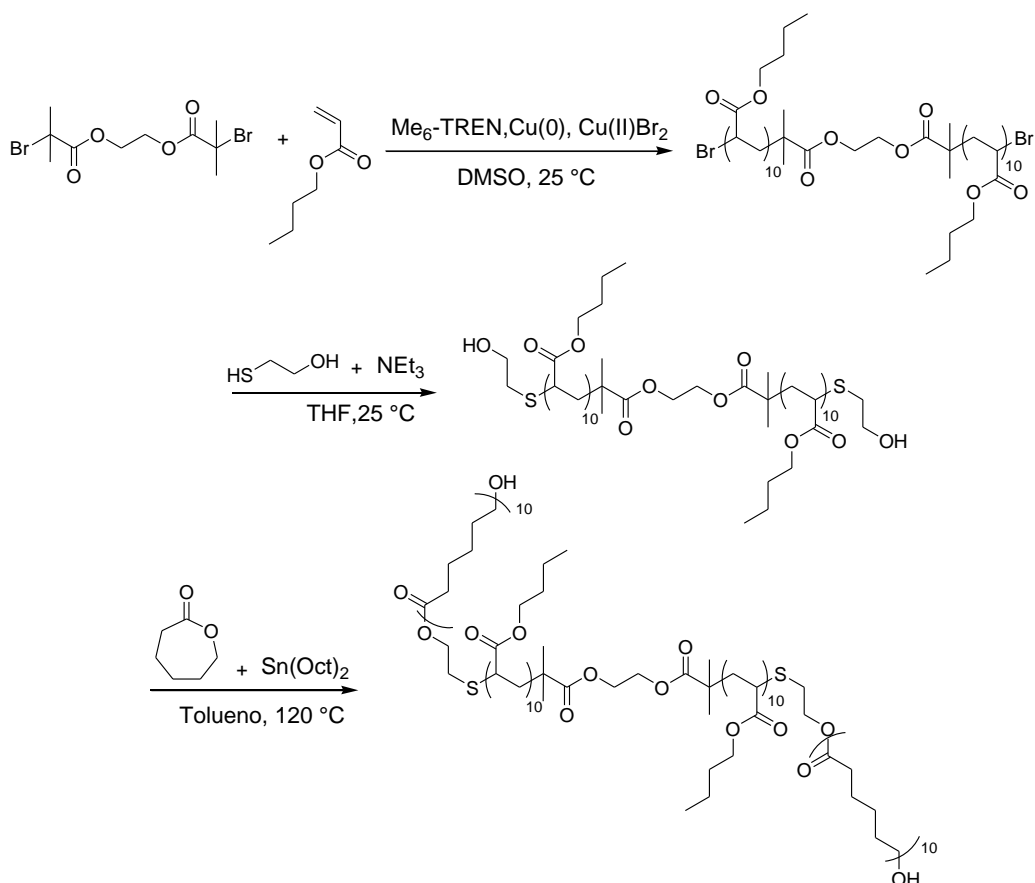


Figura 23. Esquema das reações envolvidas na síntese do tribloco PCL-*b*-PBA-*b*-PCL pelas técnicas de polimerização SET-LRP e ROP, respectivamente.⁶¹

Em um estudo mais recente, Undin e colaboradores⁶² demonstraram a síntese de copolímeros enxertados através da polimerização SET-LRP do MA partindo do macroiniciador poli(carbonato de trimetileno-*co*- α -bromo- γ -butirolactona) (P(TMC-*co*- α Br γ BL)) obtido por ROP na primeira etapa, como apresentado na figura 24. Os grupos α -bromo éster dos segmentos α Br γ BL serviram como sítios de iniciação da SET-LRP do MA, realizada na segunda etapa da reação, levando a um copolímero enxertado P[TMC-*co*-(α Br γ BL-*g*-MA)]. A síntese foi realizada com purificação prévia entre as etapas ROP e SET-LRP.

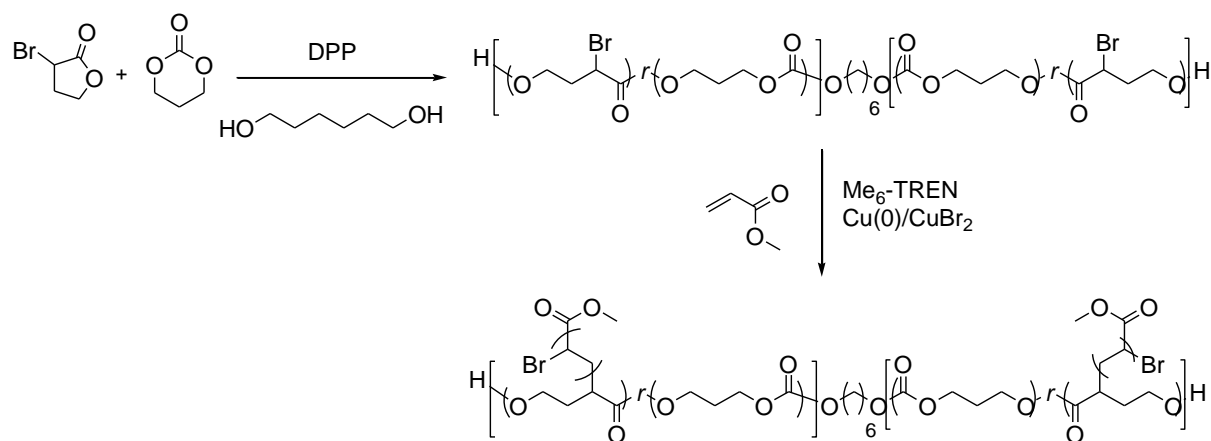


Figura 24. Esquema de síntese do copolímero enxertado P[TMC-co-(α Br γ BL-g-MA)] obtido pela combinação das técnicas ROP e SET-LRP. Adaptado de Undin et al.⁶².

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os monômeros acrilato de metila (MA, 99 %) e acrilato de isobornila (IBA, 98,5%) foram adquiridos da Sigma Aldrich® e antes de serem utilizados foram passados através de coluna de alumina neutra para a remoção do inibidor 4-metoxifenol. O cobre metálico na forma de fio ($\geq 99,9\%$, $\phi = 1$ mm) foi adquirido da Sigma Aldrich® e ativado antes do uso conforme procedimento descrito no item 3.1.1. O brometo de cobre (I) (CuBr) foi adquirido da Sigma Aldrich® e tratado antes do uso conforme procedimento descrito no item 3.1.2. Os demais reagentes e solventes utilizados nos procedimentos de síntese deste trabalho foram obtidos comercialmente a partir das empresas Sigma Aldrich® e Vetec® com grau de pureza PA ou espectroscópico, de modo que foram utilizados como recebidos, sem qualquer tratamento prévio.

3.1.1 Ativação do fio de cobre (Cu(0))

A ativação do fio de cobre metálico foi realizada de acordo com o procedimento descrito por Nguyen et al.⁴⁶

Primeiramente, o fio de cobre metálico foi enrolado à uma barra magnética e colocado no interior de um balão de 25 mL sob fluxo de gás N₂. Em seguida, 6 mL de ácido acético glacial foram adicionados e o balão foi então imerso em banho de óleo a 35 °C. Após 10 minutos, o fio foi rapidamente transferido para um segundo balão adaptado com septo de borracha e conectado a uma linha de gás N₂. O fio foi seco sob fluxo de N₂ durante 1 hora e mantido sob atmosfera inerte até a polimerização.

3.1.2 Purificação do Brometo de Cobre (I) (CuBr)

Em um béquer foi adicionado 1,0 g de CuBr e 10 mL de ácido acético glacial, a mistura foi deixada em agitação durante pelo menos 5 h. Após, a mistura foi filtrada sob pressão reduzida em funil de Buschner e o CuBr lavado diversas vezes com etanol. Por fim, o CuBr foi recolhido e seco sob vácuo.

3.2 Procedimentos de síntese

3.2.1 Síntese do ligante tris[2-(dimetilamino)etil]amina (Me₆-TREN)

A síntese do ligante Me₆-TREN foi realizada de acordo com o procedimento descrito por Britovsek et al.⁶³

Em um balão de 1 L, foram adicionados 24,5 mL (330 mmol, 37%) de solução de formaldeído sobre uma solução de 300 mL de acetonitrila, 67,5 mL de ácido acético e 1,5 mL (10 mmol) de tris(2-aminoetil)amina (TREN). Após 1 h de agitação, a mistura foi resfriada a 0 °C para a adição lenta de 5 g (132,2 mmol) de borohidreto de sódio (NaBH₄). Após 48 h de reação com agitação constante, todo o solvente foi removido em rotaevaporador e o produto foi basificado pela adição de solução 3 M de hidróxido de sódio (NaOH) até pH 14. A solução foi então transferida para um funil de separação e extraída 3 vezes com diclorometano. A fase orgânica foi recolhida e tratada com sulfato de magnésio (MgSO₄) e filtrada. Após a remoção do diclorometano, o óleo obtido foi dissolvido em pentano e filtrado. Por fim, o pentano foi removido em rotaevaporador para a obtenção de um óleo amarelo claro, o Me₆-TREN. Rendimento: 75 %. RMN ¹H 400 MHz em CDCl₃ (δ, ppm): 2,55 (m, 6H), 2,32 (m, 6H), 2,16 (s, 18H).

3.2.2 Síntese do iniciador heterofuncional 2,3-dihidroxi-propil 2-bromo-2-metilpropanoato ((OH)₂-SK-Br).

A síntese do iniciador (OH)₂-SK-Br foi realizada de acordo com o procedimento descrito por Perrier et al.^{64, 65}

Em um balão de 100 mL, foram adicionados 5 mL (40 mmol) de solketal, 11,16 mL (80 mmol) de trietilamina e 35 mL de THF. A mistura foi resfriada a 0 °C para a adição lenta de uma solução de 5 mL (40,4 mmol) de brometo de 2-bromoisobutirila em 15 mL de THF. Após 4 h de reação à temperatura ambiente, o produto foi transferido para um béquer contendo 100 mL de água gelada sob agitação. A solução foi então extraída com éter etílico (3 x 60 mL) e a fase orgânica obtida foi extraída respectivamente com solução saturada de carbonato de sódio (NaCO₃, 3 x 60 mL), solução de ácido clorídrico com pH entre 4 e 4,5 (HCl, 3 x 60 mL) e, por fim, novamente com solução saturada de NaCO₃ (3 x 60 mL). A fase orgânica final foi então tratada com MgSO₄ e filtrada. O solvente foi removido em rotaevaporador para a obtenção de um óleo amarelo escuro, o 2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-metoxi-(2'-bromo-2'-metilpropionil) (SK-Br). Rendimento: 85 %. RMN ¹H 400 MHz em CDCl₃ (δ, ppm): 4,35 (m, 1H), 4,23 (m, 2H), 4,09 (dd, 1H), 3,83 (dd, 1H), 1,95 (s, 6H), 1,45-1,37 (s, 3H cada).

Para a obtenção do iniciador (OH)₂-SK-Br, 3 g (11 mmol) de SK-Br, 9 mL de ácido acético glacial, 24 mL de água deionizada e 0,14 g de 4-metoxifenol foram adicionados em um balão e mantidos sob agitação a 80 °C em atmosfera de N₂ durante 1 h. Após, a solução foi resfriada a 25 °C para a adição de 30 mL de éter etílico em funil de separação. A fase aquosa foi saturada com a adição lenta de bicarbonato de sódio (NaHCO₃) e extraída com éter etílico (3 x 30 mL). As fases orgânicas foram combinadas e tratadas com MgSO₄, e o solvente foi então removido por rotaevaporador. O óleo obtido foi então recristalizado em tolueno (25 mL para cada 1 g de produto), para a obtenção do produto puro na forma de cristais brancos. Rendimento: 80 %. RMN ¹H 400MHz em CDCl₃ (δ, ppm): 4,26 (qd, 2H), 4,00 (dd, 1H), 3,74 (ddd, 1H), 3,66 (dt, 1H), 3,02 (d, 1H), 2,65 (t, 1H), 1,95 (s, 6H).

3.2.3 Procedimentos de polimerização *one-pot* ROP e SET-LRP

A síntese de todos os copolímeros dibloco deste trabalho foi realizada em duas etapas consecutivas no mesmo recipiente de reação (*one-pot*), sem purificação prévia entre uma etapa e outra, conforme descrito nos procedimentos a seguir.

3.2.3.1 Síntese do copolímero poli(caprolactona)₂-*b*-poli(acrilato de metila) (PCL)₂-*b*-PMA

Para a polimerização ROP, o iniciador bifuncional (OH)₂-SK-Br (43,0 mg, 0,180 mmol), o solvente tolueno (1 mL) e o monômero ϵ -CL (1,03 g, 9,0 mmol) foram adicionados nesta ordem a um frasco *schlenk* de 25 mL. A mistura foi então resfriada em banho de gelo e submetida à purga sob fluxo de gás nitrogênio. O catalisador ROP Sn(Oct)₂ (36,5 mg, 0,09 mmol) ou DPP (45,0 mg, 0,180 mmol) foi adicionado à mistura sob fluxo de gás N₂ e logo após o frasco foi fechado e imediatamente imerso em banho de óleo a 115 °C (para Sn(Oct)₂) ou 50 °C (para DPP) sob agitação magnética constante. Após determinado tempo (14 h com o uso de Sn(Oct)₂ e 2 h com DPP), a reação foi parada por resfriamento brusco em banho de gelo e abertura do frasco ao ar.

Na sequência, foram adicionados ao mesmo frasco, os reagentes referentes à polimerização SET-LRP: o solvente DMSO (1 mL), o ligante Me₆-TREN (6,93 mg, 0,018 mmol) e o monômero acrilato de metila (MA) (1,55 mg, 18 mmol). A mistura foi resfriada e submetida à purga sob fluxo de gás N₂ durante 20 minutos. O frasco, ainda sob purga de N₂, foi colocado em banho de óleo a 30 °C, e o fio de cobre (12,5 cm, ativado e enrolado à barra magnética) foi então rapidamente adicionado à mistura reacional. Para evitar a possível presença de O₂ na atmosfera da reação, a purga foi mantida por mais alguns minutos, e então o frasco foi fechado. Após determinado tempo, a reação foi parada pela remoção do fio de cobre do meio reacional e resfriamento. O copolímero resultante foi dissolvido em THF e purificado por

precipitação em metanol gelado e secagem a vácuo. O esquema da figura 25 ilustra as reações e condições envolvidas na síntese por metodologia *one-pot*.

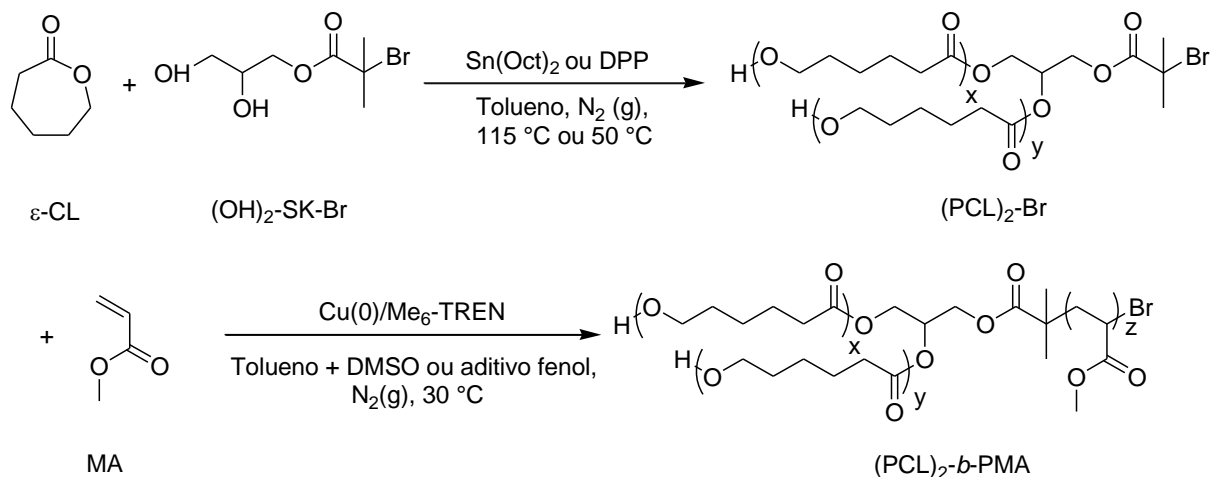


Figura 25. Rota sintética *one-pot* para síntese do copolímero $(PCL)_2-b-PMA$ pela combinação das técnicas de polimerização ROP e SET-LRP.

3.2.3.2 Síntese do copolímero poli(caprolactona)₂-*bloco*-poli(acrilato de isobornila) $(PCL)_2-b-PIBA$

Para a polimerização ROP, o iniciador bifuncional $(OH)_2-SK-Br$ (43 mg, 0,180 mmol), o solvente tolueno (2 mL) e o monômero ϵ -CL (1,03 g, 9,0 mmol) foram adicionados em um frasco *schlenk* de 25 mL. A mistura foi então resfriada em banho de gelo e submetida à purga sob fluxo de gás nitrogênio. O catalisador ROP $Sn(Oct)_2$ (36,5 mg, 0,09 mmol) ou DPP (45,0 mg, 0,180 mmol) foi adicionado à mistura sob fluxo de gás N_2 e logo após o frasco foi fechado e imediatamente imerso em banho de óleo a $115\text{ }^\circ\text{C}$ (para $Sn(Oct)_2$) ou $50\text{ }^\circ\text{C}$ (para DPP) sob agitação magnética constante. Após determinado tempo (14 h com o uso de $Sn(Oct)_2$ e 2 h com DPP), a reação foi parada por resfriamento brusco em banho de gelo e abertura do frasco ao ar.

Na sequência, foram adicionados ao mesmo frasco, os reagentes referentes à polimerização SET-LRP: a mistura de solventes tolueno (2 mL) e fenol (340 mg, 3,61 mmol), o ligante Me_6-TREN (41,5 mg, 0,180 mmol) e o monômero acrilato de isobornila

(IBA) (3,75 g, 18,0 mmol). A mistura foi resfriada e submetida à purga sob fluxo de gás N₂ durante 20 minutos. O frasco, ainda sob purga de N₂, foi colocado em banho de óleo a 30 °C, e o fio de cobre (12,5 cm ativado e enrolado à barra magnética) foi então rapidamente adicionado à mistura reacional. Para evitar a possível presença de O₂ na atmosfera da reação, a purga foi mantida por mais alguns minutos, e então o frasco foi fechado. Após determinado tempo, a reação foi parada por resfriamento e remoção do fio de cobre do meio reacional. O copolímero resultante foi dissolvido em THF e purificado por precipitação em metanol gelado e secagem a vácuo. O esquema da figura 26 ilustra as reações e condições envolvidas na síntese por metodologia *one-pot*.

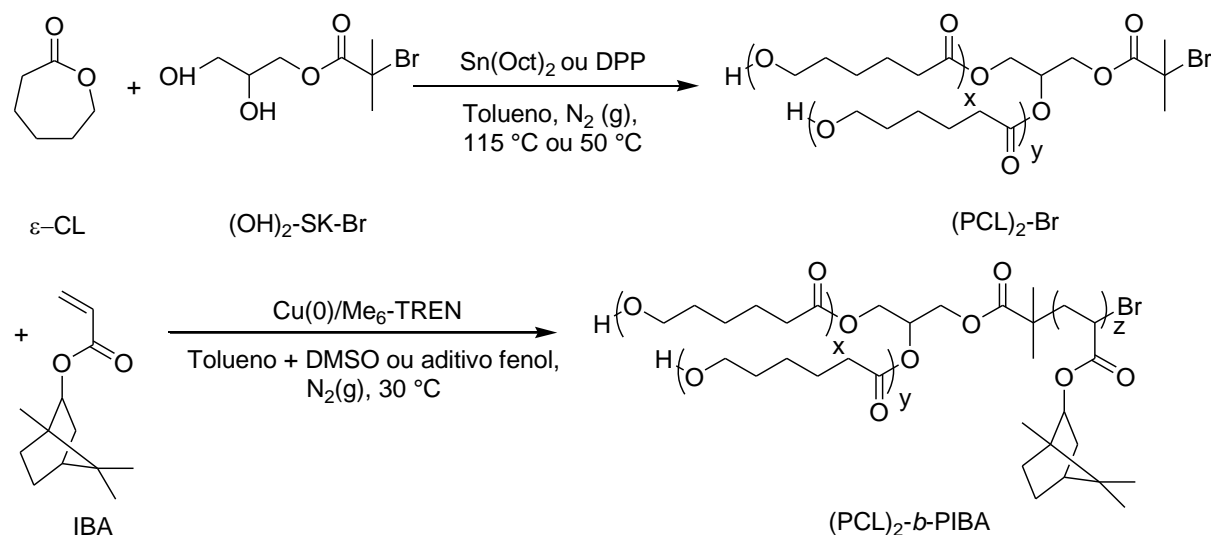


Figura 26. Rota sintética *one-pot* para síntese do copolímero (PCL)₂-*b*-PIBA pela combinação das técnicas de polimerização ROP e SET-LRP.

3.2.4 Experimentos de UV-vis de desproporcionamento do CuBr/Me₆-TREN

Para o estudo da desproporção do CuBr/Me₆-TREN por UV-vis, uma solução de Me₆-TREN (11,3 mg, 0,049 mmol) em 3 mL de mistura tolueno/DMSO 1:1 (v/v) foi adicionada em uma cubeta de quartzo (10 mm) contendo determinada quantidade de catalisador ROP (para Sn(Oct)₂: 5 equivalentes em relação ao Me₆-TREN; para DPP: 1, 4 e 10 equivalentes em relação ao Me₆-TREN). A mistura foi imersa em banho de

gelo e submetida à purga com fluxo de gás nitrogênio. Por fim, o CuBr (7,00 mg, 0,049 mmol) foi adicionado à mistura sob fluxo de N₂ e logo depois a cubeta foi fechada e levada para as análises de UV-vis.

3.3 Técnicas de caracterização

3.3.1 Análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H) foram obtidos a partir do espectômetro Bruker DPX 400 MHz pertencentes ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria. Para as análises, foram utilizados os solventes deuterados CDCl₃ e DMSO-*d*₆.

3.3.2 Análises de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

As análises de cromatografia de permeação em gel foram realizadas no Laboratório de Polímeros e Coloides da Universidade Federal de Santa Maria em um cromatógrafo Shimadzu equipado com controlador SCK-10A, bomba LC-10AD, detectores de índice de refração RI-10AD e UV-vis SPD-20A e um sistema de colunas constituído de pré-coluna SKgel H_{XL} e coluna TSKgel G3000H_{XL} termostatizadas à 40 °C em forno CTO-20A. Tetrahydrofurano (THF) foi utilizado como eluente sob fluxo de 1 mL/min. O preparo das amostras para as análises consistiu em solubilização em THF e filtração em filtros de membrana de Nylon com poros de 0,45 µm. As massas molares foram determinadas com base em padrões de poliestireno monodispersos.

3.3.3 Espectroscopia UV-vis

As análises de UV-vis foram realizadas em espectrofotômetro Shimadzu UV2600, pertencente ao Laboratório de Polímeros e Coloides da Universidade Federal de Santa Maria. Para as medidas, 3,0 mL de solução foram adicionados a uma cubeta de quartzo de 10 mm. Todos os espectros foram obtidos na faixa de comprimento de onda de 300-900 nm a uma taxa de varredura de 600 nm min⁻¹ (integração de 0,1 s por 1,0 nm).

3.3.4 Análise termogravimétrica (TGA)

Os estudos de degradação térmica foram realizados em equipamento TGA Q5000 (TA Instruments Inc., USA), pertencente ao Núcleo de Análises e Pesquisas Orgânicas da Universidade Federal de Santa Maria. As amostras foram aquecidas de 30 a 900 °C em uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ sob atmosfera inerte de N₂ (50 mL.min⁻¹). As curvas de perda de massa em função da temperatura foram registradas e a temperatura da decomposição máxima de cada componente foi obtida a partir das curvas de primeira derivada.

3.3.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises de DSC (do inglês, *Differential Scanning Calorimetry*) foram realizadas em equipamento DSC Q2000 (TA Instruments Inc., USA) pertencente ao Núcleo de Análises e Pesquisas Orgânicas da Universidade Federal de Santa Maria. As amostras foram submetidas a três ciclos de aquecimento e resfriamento na faixa de temperatura de -80 a 200 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ sob atmosfera inerte de N₂.

3.3.6 Espalhamento de luz dinâmico (DLS)

As análises de DLS (do inglês, *Dynamic Light Scattering*) foram realizadas em equipamento Brookhaven consistindo de um sistema de espalhamento de luz constituído por um laser He-Ne de 75 mW de operação linear polarizada de comprimento de onda (λ) de 632,8 nm, um goniômetro BI200SM e um detector de fotodiodo avalanche BI-APD, pertencente ao Laboratório de Polímeros e Coloides da Universidade Federal de Santa Maria. As funções de auto correlação foram adquiridas usando um correlator digital BI-9000AT e gravadas utilizando o software de controle Correlator BI-DLSW. Para as análises, as amostras foram filtradas em filtros de membrana de Nylon com poros de 0,45 μm e adicionadas em células de vidro 10 mm de diâmetro.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir da metodologia de síntese proposta neste trabalho.

Para avaliar a viabilidade e versatilidade da estratégia proposta, foram testados dois monômeros acrilatos com diferentes graus de hidrofobicidade na etapa SET-LRP: o acrilato de metila (MA) e o acrilato de isobornila (IBA).

4.1 Síntese *one-pot* de copolímeros (PCL)₂-*b*-PMA por reações ROP e SET-LRP.

As técnicas de polimerização ROP e SET-LRP além de serem mecanisticamente diferentes, apresentam também diferenças de compatibilidade com a polaridade do meio reacional. É bem estabelecido na literatura que a ROP da ϵ -CL é preferencialmente realizada em solventes orgânicos de baixa polaridade como THF,⁵² dioxano^{47, 66} e principalmente, tolueno^{50, 53, 55, 66}. Em contrapartida, a SET-LRP necessita obrigatoriamente de um meio polar que seja capaz de mediar os processos de transferências de elétrons e, principalmente, o desproporcionamento do CuX/L, passo crucial do ciclo catalítico. No entanto, a mesma apresenta a possibilidade de ser realizada em misturas binárias de solventes polares e apolares,⁶⁷ ou com o uso de aditivos polares em meio hidrofóbico.^{36, 37}

Testes preliminares de reações ROP da ϵ -CL em DMSO e DMF foram realizados com o intuito de investigar a possibilidade de ambas reações ROP e SET-LRP serem realizadas com o uso de um único solvente de natureza polar. Porém, após 24 h de reação, foram obtidas baixas conversões em ambos solventes, como apresentado na tabela 5, experimentos 1 e 2. A partir disso, evidenciou-se a incompatibilidade da reação ROP com solventes polares.

Tabela 5. Condições experimentais e propriedades dos homopolímeros PCL e PMA obtidos pelos processos ROP e SET-LRP, respectivamente.

Exp	[I]:[cat.]:[CL]:[MA]: [Me ₆ -TREN]	Solvente	Temperatura (°C)	Tempo de reação ROP (h)	Tempo de reação SET-LRP (h)	Conversão CL (%)	Conversão MA (%)	M _n (alvo)	M _n (teo)	M _n (GPC)	M _w /M _n
<i>ROP; cat. = DPP</i>											
1	1:1:100:--:--	DMSO	50	24	--	26	--	11650	3200	2000	1,07
2	1:1:100:--:--	DMF	50	24	--	30	--	11650	3600	2600	1,11
3	1:1:50:--:--	Tolueno	50	1	--	99	--	5900	5900	3300	1,08
<i>ROP; cat. = Sn(Oct)₂</i>											
4	1:0,5:50:--:--	Tolueno	115	14	--	100	--	5900	5900	3500	1,35
<i>SET-LRP; sem catalisador ROP</i>											
5	1:--:--:100:0,1	DMSO	30	--	0,5	--	93	8850	8200	7900	1,04
<i>SET-LRP; cat.= Sn(Oct)₂</i>											
6	1:0,5:--:100:0,1	DMSO	30	--	0,5	--	91	8850	8000	7800	1,06
<i>SET-LRP; cat. = DPP</i>											
7	1:1:--:100:0,1	DMSO	30	--	15	--	18	8850	1789	ND	ND
8	1:1:--:100:1	DMSO	30	--	2	--	97	8850	8600	7900	1,08

Na etapa ROP foram testados dois catalisadores, o 2-etil-hexanoato de estanho ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) e o difenil fosfato (DPP). Tais catalisadores têm sido amplamente utilizados e têm demonstrado grande eficiência na polimerização ROP da ϵ -CL e demais lactonas usando álcoois como iniciadores.^{49, 52-54} Além de atuarem por mecanismo diferentes, estes catalisadores diferem também na temperatura e tempo de reação que demandam. Reações que envolvem o uso de $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ geralmente são realizadas em temperaturas altas na faixa de 100-120 °C,^{50, 51, 66} enquanto que com o uso de DPP as reações podem ser realizadas em temperaturas mais brandas ou até mesmo à temperatura ambiente.^{53, 54} Como observado a partir dos experimentos 3 e 4 da tabela 5, neste trabalho foi possível a obtenção de homolímeros PCL bem definidos e com conversão quase completa após apenas 1 h de reação com o uso de DPP a 50 °C e após 14 h com o uso de $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ a 120 °C.

Para avaliar os possíveis efeitos dos catalisadores $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ e DPP na etapa de polimerização SET-LRP, foram realizados testes de polimerização do monômero acrilato de metila (MA) na presença destes catalisadores. Esta avaliação é importante no desenvolvimento de uma metodologia *one-pot* para se ter conhecimento das possíveis interferências que o meio reacional de um dos mecanismo de polimerização podem exercer sobre o mecanismo da segunda etapa, neste caso, os efeitos do meio reacional da polimerização ROP sobre a polimerização SET-LRP, realizada na sequência sem qualquer purificação intermediária.

Para isso, primeiramente foi realizado um acompanhamento cinético de uma reação típica de polimerização do MA por SET-LRP (experimento 5, tabela 5), na qual, com o uso de uma proporção 1:0,1 entre o iniciador $(\text{OH})_2\text{-SK-Br}$ e o ligante $\text{Me}_6\text{-TREN}$ foi possível a obtenção do homopolímero PMA com estreita distribuição de massa molar ($M_w/M_n = 1,04$) e conversão quase completa em apenas 30 min de reação. Nestas condições, a reação se processou com um perfil cinético de primeira ordem, com valor de constante de propagação aparente relativamente elevado, $k_p^{\text{app}} = 0,127 \text{ min}^{-1}$, como pode ser observado na figura 27a. Com base nessas condições reacionais e na proporção típica entre iniciador e catalisador $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ utilizada em uma reação ROP ($[\text{I}]:[\text{Sn}(\text{Oct})_2] = 1:0,5$) (experimento 4, tabela 5), foi realizado um acompanhamento da cinética da polimerização do MA na presença do catalisador $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ nas proporções $[\text{I}]:[\text{MA}]:[\text{Sn}(\text{Oct})_2]:[\text{Me}_6\text{-TREN}] = 1:100:0,5:0,1$ (experimento 6, tabela 5). Como pode ser observado na figura 27b, a polimerização do MA manteve sua natureza controlada e seu perfil cinético de primeira ordem na presença do

catalisador $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, o qual provocaria apenas uma pequena redução na velocidade da reação, como pode ser observado pelo menor valor da constante de velocidade de propagação aparente ($k_p^{\text{app}} = 0,114 \text{ min}^{-1}$).

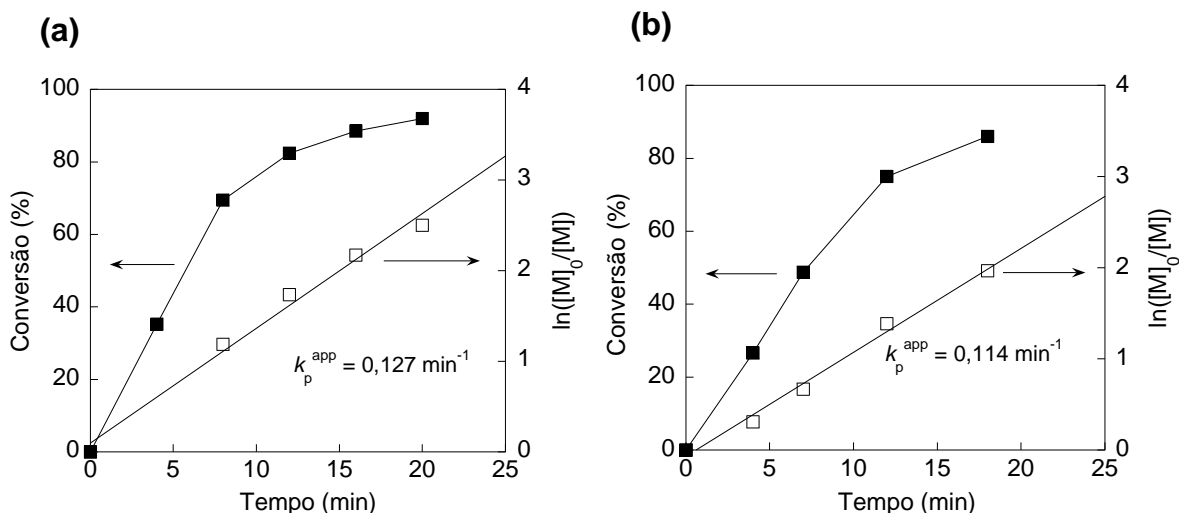


Figura 27. Gráficos cinéticos de pseudo primeira ordem e conversão *versus* tempo correspondentes à polimerização SET-LRP do MA (exp. 5, tabela 5) (a) e à polimerização SET-LRP do MA na presença de 0,5 equivalentes do catalisador ROP $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ (exp. 6, tabela 5) (b).

Para verificar se o $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ exerce alguma interferência no ciclo catalítico da SET-LRP, foi realizado um experimento de UV-vis do desproporcionamento do CuBr na presença do catalisador $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ em proporções que simulam as condições experimentais que seriam utilizadas na etapa de polimerização SET-LRP. A partir dos espectros da figura 28 é possível observar que a presença do catalisador $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ não afeta o processo de desproporção do CuBr , pois foram observadas as bandas nas regiões de 730 e 870 nm referentes ao complexo CuBr_2 formado pelo processo.

Desta forma, evidencia-se que o $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ não exerce nenhuma interferência significativa na polimerização SET-LRP, de modo que pode ser utilizado como catalisador da etapa ROP para a síntese do macroiniciador PCL, primeira etapa da metodologia *one-pot* abordada neste trabalho.

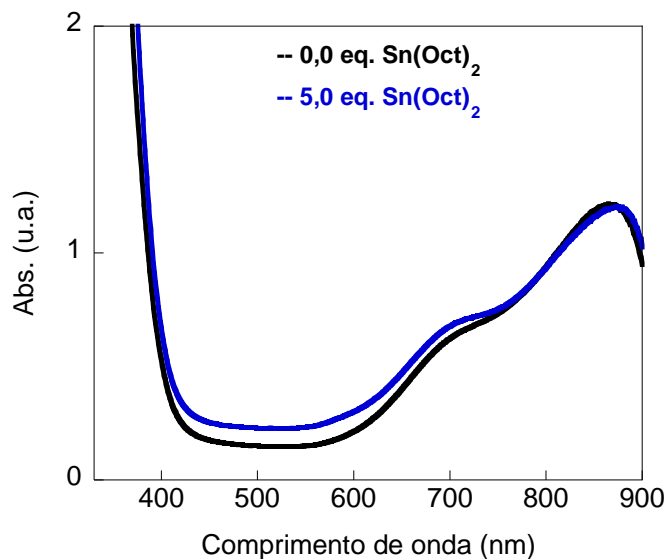


Figura 28. Espectros de UV-vis do desproporcionamento do CuBr/Me₆-TREN ([CuBr]:[Me₆-TREN]: = 1:1 em mistura DMSO/tolueno 1:1 v/v) (em preto) e na presença do catalisador Sn(Oct)₂ ([CuBr]:[Me₆-TREN]:[Sn(Oct)₂] = 1:1:5 em mistura DMSO/tolueno 1:1 v/v) (em azul).

O efeito do catalisador DPP também foi estudado. Na polimerização SET-LRP do MA na presença de DPP nas proporções [I]:[MA]:[Me₆-TREN]:[DPP] = 1:100:0,1:1 (experimento 7, tabela 5), foi observado que após 15 h de reação, a conversão de monômero atingida foi de apenas 18 %, considerando que quando realizada nas mesmas condições na ausência de DPP, atinge uma conversão de 93 % em apenas 30 min. Isso ocorre porque o DPP apresenta acidez (pka = 3,7)⁴⁸ suficiente para protonar os grupos amina terciários do ligante Me₆-TREN. Como o DPP foi adicionado na reação em uma proporção 1:0,1 em relação ao Me₆-TREN, a protonação dos 4 grupos amina do ligante é estequiometricamente possível.

A interação ácido base entre o DPP e o ligante foi comprovada por análises de RMN de ¹H, através da mudança significativa nos valores de deslocamento químico dos sinais do Me₆-TREN após a adição do DPP. Como pode ser observado no espectro da Figura 29, após a adição de 5 equivalentes de DPP, ocorre uma mudança para campo mais alto nos valores de deslocamento químico dos sinais referentes aos grupos metileno (-CH₂-) e metila (-CH₃) do Me₆-TREN, em virtude da protonação dos grupos amina.

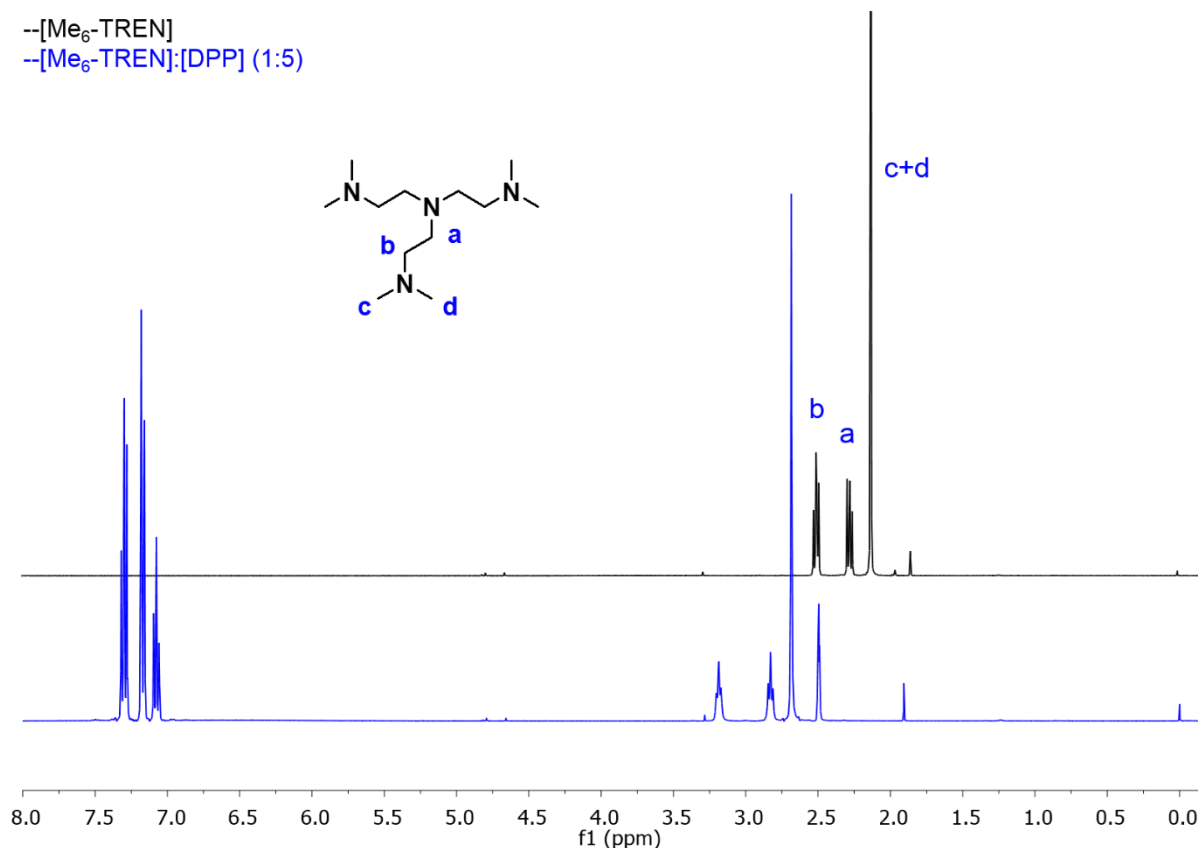


Figura 29. Espectro de RMN de ¹H para uma solução 0,027 M de Me₆-TREN em DMSO-*d*₆ antes (em preto) e depois da adição de DPP ([Me₆-TREN]:[DPP] = 1:5) (em azul).

Os espectros de UV-vis da figura 30 mostram que com a adição de uma quantidade maior que 4 equivalentes de DPP em relação a quantidade de Me₆-TREN, ocorre a inibição do processo de desproporção do CuBr, isto é, não são observadas as bandas nas regiões de 730 e 870 nm correspondentes ao complexo CuBr₂/Me₆-TREN formado por desproporção. Possivelmente esta interferência ocorre pois com a total ou quase completa protonação dos grupos amina, o Me₆-TREN se torna incapaz de se complexar eficientemente com a espécie CuBr, não podendo assim, mediar o processo de desproporção para a formação das espécies desativante CuBr₂ e ativante Cu(0), mediadoras do ciclo catalítico da SET-LRP. Justifica-se assim, porque as reações em que [DPP] / [Me₆-TREN] > 4 não ocorrem eficientemente, atingindo conversões muito baixas após longo tempo de reação.

No entanto, ajustando-se a estequiometria da reação com o aumento da proporção de ligante, como no experimento 8 (tabela 5) em que [I]:[MA]:[Me₆-TREN]:[DPP] = 1:100:1:1, a reação atinge uma alta conversão (97%) em apenas 2 h de reação, mantendo um bom controle da distribuição de massa molar. Nestas

condições ($[\text{Me}_6\text{-TREN}]:[\text{DPP}] = 1:1$), apenas 25 % do $\text{Me}_6\text{-TREN}$ pode ser protonado pelo DPP, de modo que pode participar da complexação das espécies de cobre durante a reação SET-LRP, como evidenciado também pelo espectro de UV-vis da figura 30.

Desta forma, evidencia-se que com o ajuste das condições experimentais, o DPP pode ser utilizado como catalisador da etapa ROP, sem comprometer o processo SET-LRP realizado na segunda etapa da metodologia *one-pot*.

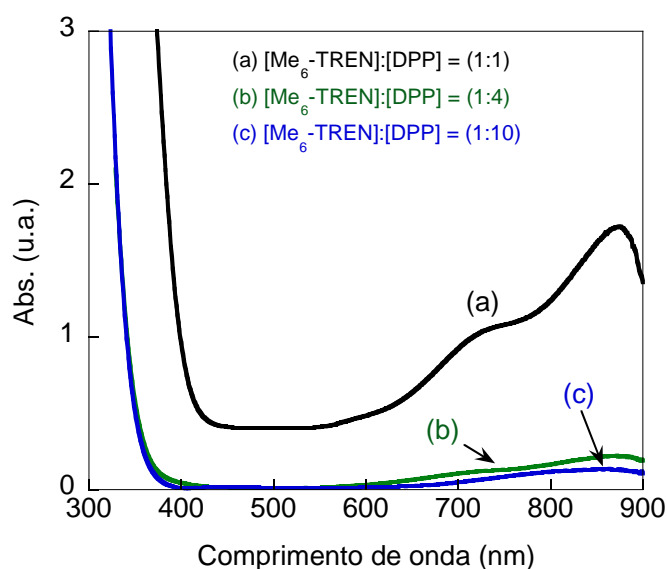


Figura 30. Espectro de UV-Vis da desproporção do $\text{CuBr}/\text{Me}_6\text{-TREN}$ na presença de DPP, nas proporções: (a) $[\text{CuBr}]:[\text{Me}_6\text{-TREN}]:[\text{DPP}] = 1:1:1$; (b) $[\text{CuBr}]:[\text{Me}_6\text{-TREN}]:[\text{DPP}] = 1:1:4$; (c) $[\text{CuBr}]:[\text{Me}_6\text{-TREN}]:[\text{DPP}] = 1:1:10$.

Conforme discutido anteriormente, a etapa ROP deve ser conduzida em solventes de baixa polaridade, de modo que se evidencia a necessidade do uso de uma mistura de solventes de diferentes polaridades para a etapa correspondente à SET-LRP. Em virtude disso, em todos os experimentos de obtenção dos copolímeros $(\text{PCL})_2\text{-}b\text{-PMA}$ realizados, a primeira etapa da reação consiste na polimerização ROP da $\varepsilon\text{-CL}$, seguida pela polimerização SET-LRP do MA. Desta forma, a ROP é conduzida em tolueno sem a interferência do solvente polar que é adicionado somente na segunda etapa da reação juntamente com os reagentes da SET-LRP.

Tendo em vista o grande número de publicações que demonstram a eficiência do DMSO como solvente da SET-LRP do MA,^{35, 44, 67, 68} o primeiro sistema de

solventes testado seguindo a metodologia *one-pot* foi a mistura de solventes tolueno/DMSO. Na sequência, foi testada a adição de DMF na etapa SET-LRP, em função do seu alto valor de K^*_{desp} ($1,82 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$), propriedade que apresenta grande importância em processos que envolvem a desproporção do Cu(I) no ciclo catalítico. Por fim, foi estudado o uso de aditivos polares como fenol e álcool benzílico, os quais, de acordo com alguns autores,^{36, 37} favorecem a polimerização controlada do MA em meio hidrofóbico como o tolueno. A tabela 6 apresenta as condições de síntese e as propriedades físico-químicas dos copolímeros obtidos utilizando os três sistemas de solventes.

De modo geral, na primeira etapa de síntese por estratégia *one-pot*, a polimerização ROP da ϵ -CL com o uso do iniciador (OH)₂-SK-Br com dois grupos hidroxilas, leva a uma PCL com duas cadeias poliméricas e funcionalizada com o grupo α -bromo éster, a qual será representada nesse trabalho pela abreviação (PCL)₂-Br. Na segunda etapa, a (PCL)₂-Br funcionalizada atua como macroiniciador da polimerização SET-LRP do MA, levando ao copolímero dibloco em estrela (PCL)₂-*b*-PMA, com estrutura do tipo A₂B.⁶⁹

Tabela 6. Condições de síntese e propriedades físico-químicas dos copolímeros (PCL)₂-*b*-PMA obtidos por reações ROP e SET-LRP por estratégia *one-pot*.

Exp.	[I]:[cat]:[CL]:[MA]: [Me ₆ -TREN]	Solventes ROP/SET-LRP (v/v)	Tempo SET-LRP (h)	Conversão PCL:PMA (%)	DP(alvo) PCL:PMA	DP(teo) PCL:PMA	M _n (alvo)	M _n (teo)	M _n (GPC)	M _w /M _n
Catalisador ROP = Sn(Oct) ₂										
9	1:0,5:30:222:0,1	Tolueno/DMSO (1/3)	4	100:81	30:222	30:180	22800	19150	28200	1,36
10	1:0,5:30:148:0,1	Tolueno/DMSO (1/2)	5	100:74	30:148	30:110	16400	13100	14400	2,05
11	1:0,5:30:222:0,1	Tolueno/DMF (1/3)	6	100:85	30:222	30:189	22800	19900	23700	1,29
12	1:0,5:30:148:0,1	Tolueno/DMF (1/2)	6	100:75	30:148	30:110	16400	13100	14450	1,79
13	1:0,5:30:110:0,1	Tolueno/DMF (1/1)	7	100:43	30:110	30:47	13150	7740	10100	2,21
14	1:0,5:50:123:1	Tolueno/Fenol (1/ 20 eq.)	3	100:98	50:123	50:121	16550	16370	12500	1,30
15	1:0,5:50:123:1	Tolueno/Tolueno + Fenol (1/1 + 20 eq.)	6	100:98	50:123	50:121	16550	16370	16900	1,24
16	1:0,5:100:123:1	Tolueno/Fenol (1/ 20 eq.)	4	100:99	100:123	100:122	22250	22150	13900	1,29
17	1:0,5:50:123:1	Tolueno/Tolueno + Álcool benzílico (1/1 + 20 eq.)	6,5	100:97	50:123	50:119	16550	16220	13300	1,39
Catalisador ROP = DPP										
18	1:1:30:90:1	Tolueno/DMSO 1/1	2	86	30:90	30:78	11400	10400	10350	1,16
19	1:1:30:180:1	Tolueno/DMSO 1/2	3	95	30:180	30:171	19160	18400	21250	1,13
20	1:1:50:100:1	Tolueno/DMSO 1/1	3	92	50:100	50:92	14600	13870	14400	1,22

A figura 31 apresenta os espectros de RMN ^1H do macroiniciador $(\text{PCL})_2\text{-Br}$, obtido por ROP na primeira etapa da síntese, e do copolímero final $(\text{PCL})_2\text{-}b\text{-PMA}$ obtido após a polimerização SET-LRP do MA, referentes ao experimento 9 da tabela 6. Como pode ser visualizado no espectro (a) (Figura 31), a ausência dos sinais referentes ao monômero $\epsilon\text{-CL}$ indica que o macroiniciador $(\text{PCL})_2\text{-Br}$ atingiu uma conversão quantitativa após 14 h de reação. No espectro (b) (Figura 31), o singlete de alta intensidade em 3,66 ppm correspondente ao grupo metila da porção PMA, aponta a formação do copolímero dibloco $(\text{PCL})_2\text{-}b\text{-PMA}$.

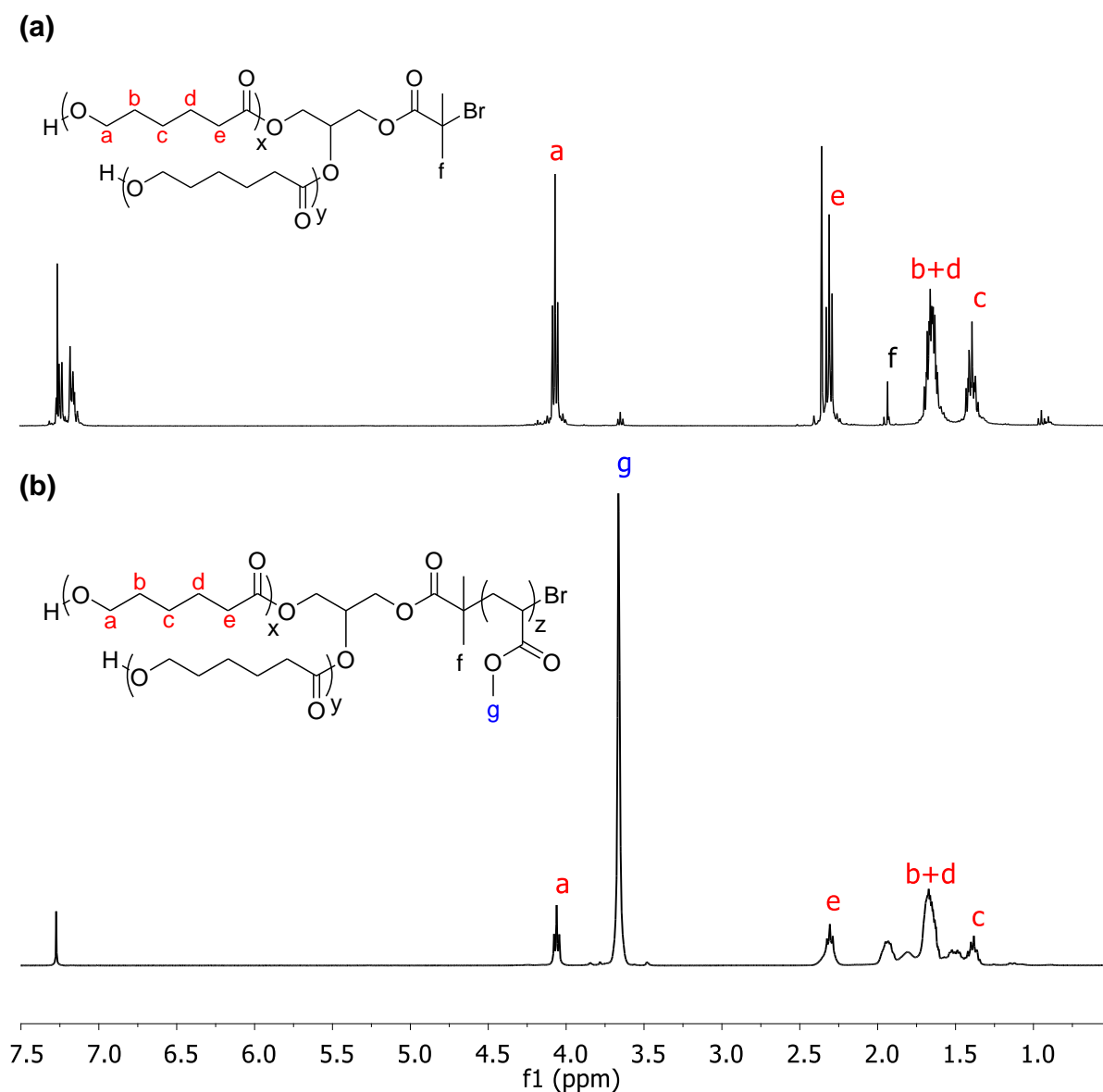


Figura 31. Espectros de RMN de ^1H do macroiniciador PCL obtido por ROP (a) e do copolímero final $(\text{PCL})_2\text{-}b\text{-PMA}$ purificado por precipitação após a etapa de polimerização SET-LRP do MA na mistura de solvente tolueno/DMSO (b) (exp. 9, tabela 6).

Na figura 32, os espectros de RMN de ^1H registrados com diferentes tempos de reação (1 h, 2 h e 4 h) da etapa SET-LRP demonstram a evolução da polimerização do MA através da relação entre a área dos sinais do monômero e polímero. Esta relação permite a determinação do grau de conversão teórico do PMA. A equação 14 apresenta a fórmula utilizada para o cálculo da conversão do PMA, com base na relação entre as integrais dos sinais referentes ao grupo metila do monômero em 3,76 ppm (H4, figura 32) e do polímero em 3,66 ppm (Hg, figura 32) com os sinais do grupamento vinílico do MA, dos quais o sinal em 6,40 ppm (H1, figura 32) é parametrizado com valor de integral igual à 1,00.

A partir dos valores de conversão determinados por RMN de ^1H com auxílio da equação 14, foram calculados também os graus de polimerização teóricos ($DP(\text{teo})$) e as massas molares teóricas ($M_n(\text{teo})$). O $M_n(\text{RMN})$ não foi determinado em virtude da baixa intensidade dos sinais de hidrogênio da porção do iniciador, situado na junção entre os blocos de PCL e PMA, em relação aos sinais de alta intensidade das cadeias poliméricas, não sendo portanto, visíveis no espectro de RMN de ^1H .

$$\text{Conversão PMA (\%)} = \left(\frac{A(3,66 \text{ ppm}) - 3 \times A(6,40 \text{ ppm})}{A(3,66 \text{ ppm})} \right) \times 100 \quad (14)$$

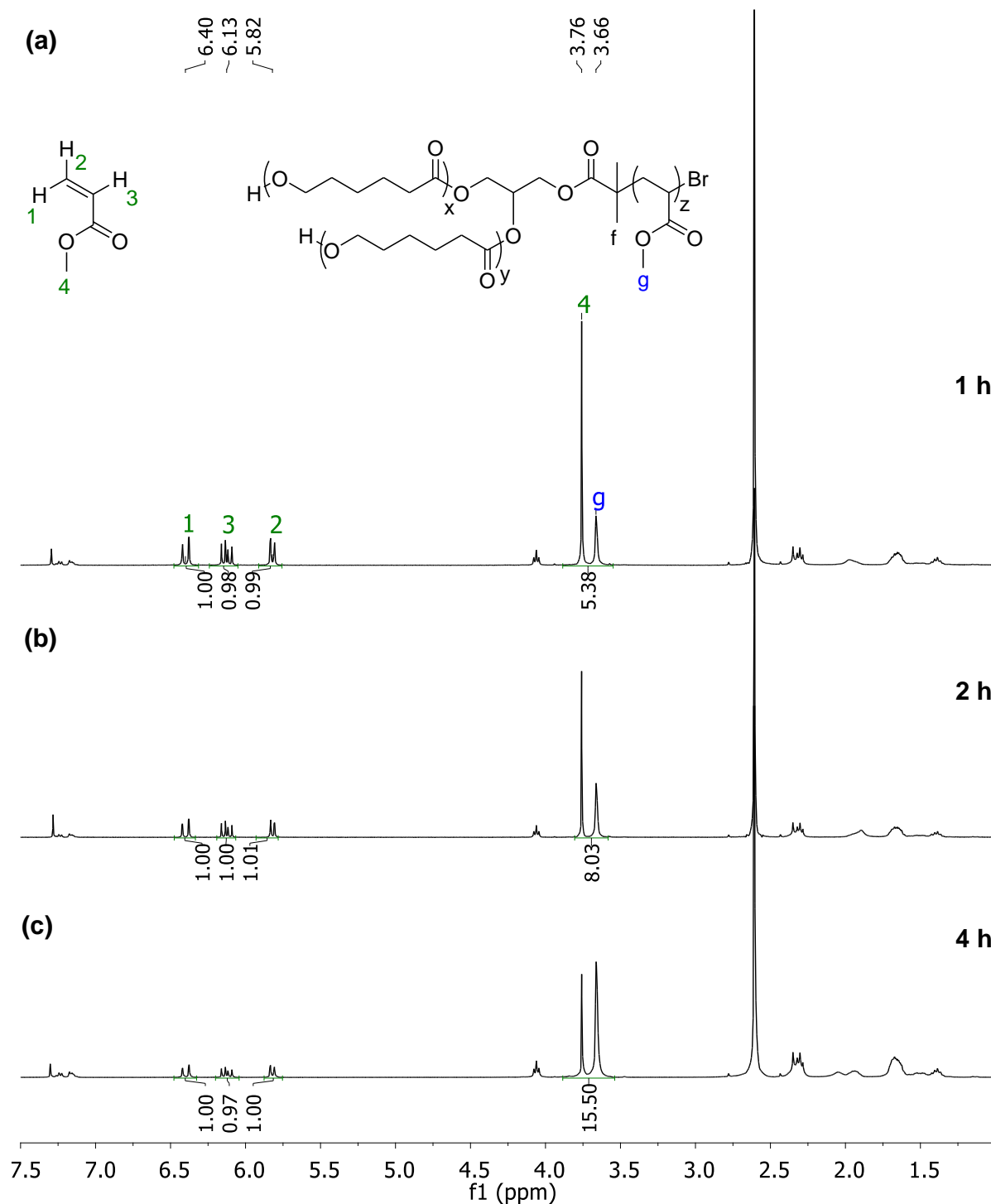


Figura 32. Espectros de RMN de ^1H da segunda etapa da síntese *one-pot* do copolímero $(\text{PCL})_2\text{-}b\text{-PMA}$, correspondentes à etapa SET-LRP (exp. 9, tabela 6), com conversões de 44 % (a), 63 % (b) e 81 % (c) do bloco PMA.

A formação do copolímero dibloco $(\text{PCL})_2\text{-}b\text{-PMA}$ também foi comprovada através de análises de GPC, pelo deslocamento da curva referente ao macroiniciador $(\text{PCL})_2\text{-Br}$ para massas molares maiores, indicando a presença do bloco PMA após a

segunda etapa de reação, como pode ser observado no cromatograma da figura 33a. Pode-se observar também, que o copolímero obtido apresenta uma distribuição de massa molar estreita, com valor de índice de polidispersão (M_w/M_n) igual a 1,36, indicando assim, um bom controle da polimerização na mistura de solventes tolueno/DMSO.

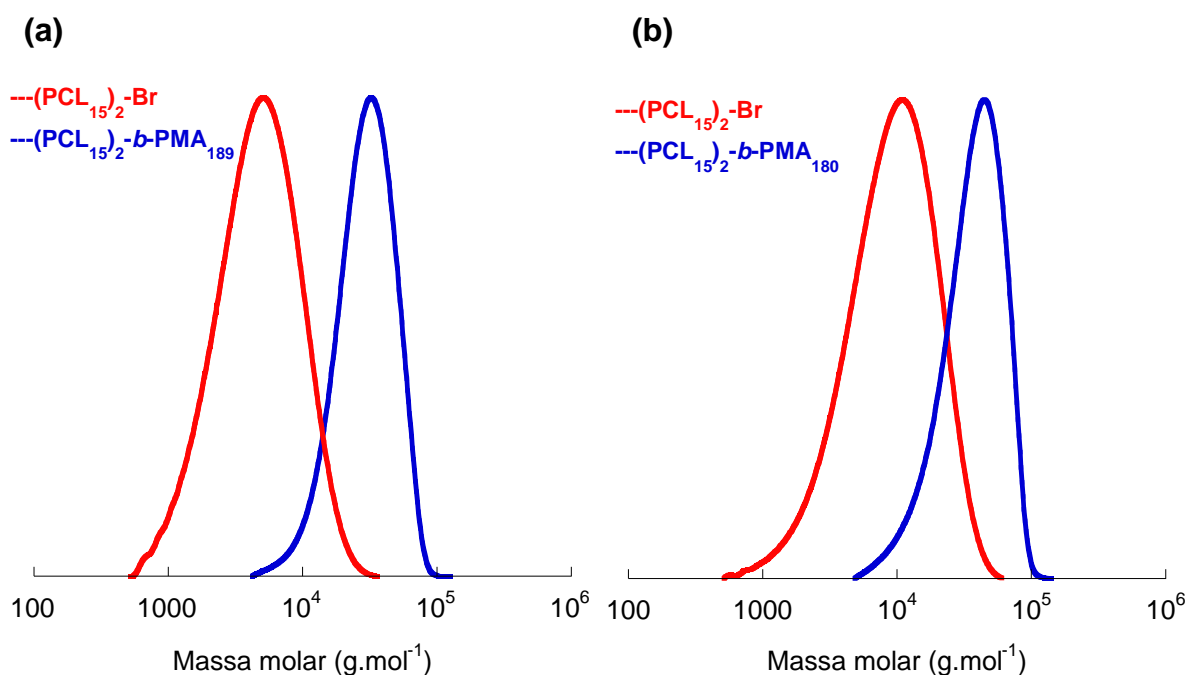


Figura 33. Cromatogramas de GPC do macroiniciador $(PCL)_2\text{-Br}$ obtido por ROP (curva em vermelho) e do copolímero $(PCL)_2\text{-}b\text{-PMA}$ (curva em azul) obtido após crescimento do bloco PMA por SET-LRP na mistura de solventes (a) tolueno/DMSO (exp. 9, tabela 6) e (b) tolueno/DMF (exp. 11, tabela 6).

De modo similar, a reação realizada com os mesmos DPs alvos ($[PCL]:[PMA] = 30:222$) com o uso da mistura de solventes tolueno/DMF na etapa SET-LRP (experimento 11, tabela 6) também foi bem sucedida, pois resultou na formação do copolímero dibloco $(PCL)_2\text{-}b\text{-PMA}$ de baixa polidispersão ($M_w/M_n = 1,29$) e com alta conversão de ambos os blocos. Os cromatogramas de GPC da figura 33b apresentam as diferentes distribuições de massa molar do macroiniciador $(PCL)_2\text{-Br}$ e do copolímero final.

A figura 34 apresenta os gráficos cinéticos de pseudo primeira ordem e conversão *versus* tempo da etapa SET-LRP nas misturas de solvente tolueno/DMSO e tolueno/DMF (experimentos 9 e 11, tabela 6), nos quais se observa, em ambos os

casos, a dependência linear de $\ln([M]_0/[M])$ com o tempo. Os valores de constante de propagação aparente (k_p^{app}) obtidos a partir destas retas demonstram que a polimerização do MA na mistura tolueno/DMSO ($k_p^{app} = 0,00673 \text{ min}^{-1}$) é mais rápida do que na mistura tolueno/DMF ($k_p^{app} = 0,00520 \text{ min}^{-1}$), fato que pode ser justificado pela diferença de polaridade entre os solventes DMSO e DMF. De acordo com os parâmetros de polaridade de *Dimroth-Reichardt* normalizados (E_T^N), o DMSO ($E_T^N = 0,444$) possui uma polaridade maior do que o DMF ($E_T^N = 0,386$), e portanto, tem maior capacidade de mediar o processo de desproporção do CuBr/Me₆-TREN e, conseqüentemente, de conduzir a polimerização de forma mais rápida.²⁶

Além disso, os valores de k_p^{app} obtidos em ambas misturas são significativamente menores do que os obtidos por Jian et. al²⁶ para a síntese do homopolímero PMA nos solventes DMSO ($k_p^{app} = 0,0719 \text{ min}^{-1}$) e DMF ($k_p^{app} = 0,0338 \text{ min}^{-1}$) puros, com o mesmo DP(alvo), ligante (Me₆-TREN) e dimensões do fio de Cu(0). Esta redução nos valores de k_p^{app} reflete o efeito de desaceleração da velocidade da reação provocada pela presença do tolueno no meio reacional, o qual atua reduzindo a polaridade do meio e, conseqüentemente, interferindo no processo de desproporção do CuBr/Me₆-TREN.³⁵

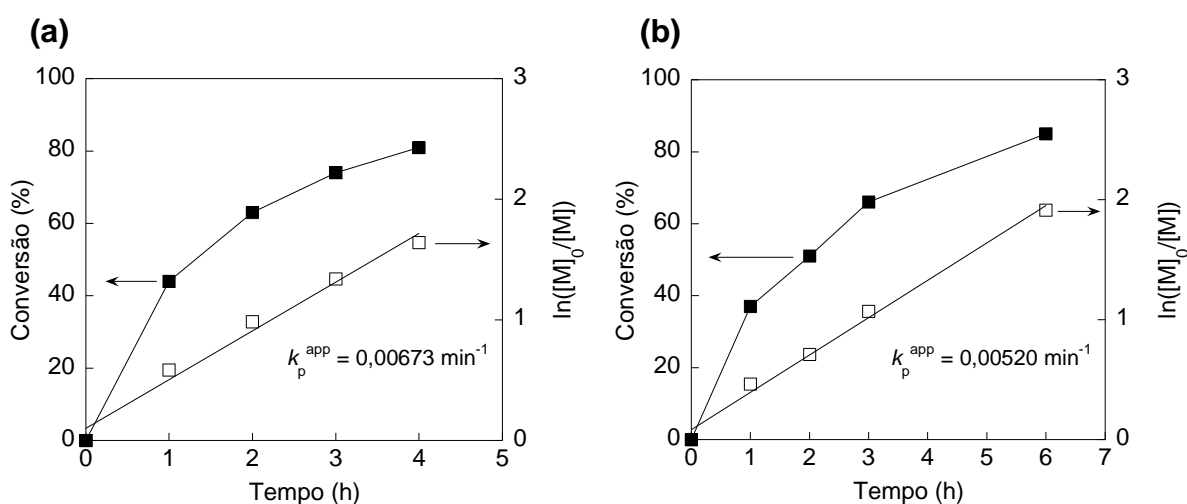


Figura 34. Gráficos cinéticos de pseudo primeira ordem e conversão versus tempo correspondentes à etapa SET-LRP da síntese *one-pot* do copolímero (PCL)₂-b-PMA (DP(alvo) [PCL]:[PMA] = 30:222) na presença das misturas de solventes (a) tolueno/DMSO (exp. 9, tabela 6) e (b) tolueno/DMF (exp. 11, tabela 6).

Comparando-se os experimentos 10 e 12 com os experimentos 9 e 11 da tabela 6, observa-se que com a redução do DP(alvo) do bloco PMA e da proporção dos solventes polares DMSO e DMF na mistura com tolueno, ocorre um aumento considerável na polidispersidade dos copolímeros finais como pode ser evidenciado pela largas distribuições de massas molares nos cromatogramas de GPC da figura 35.

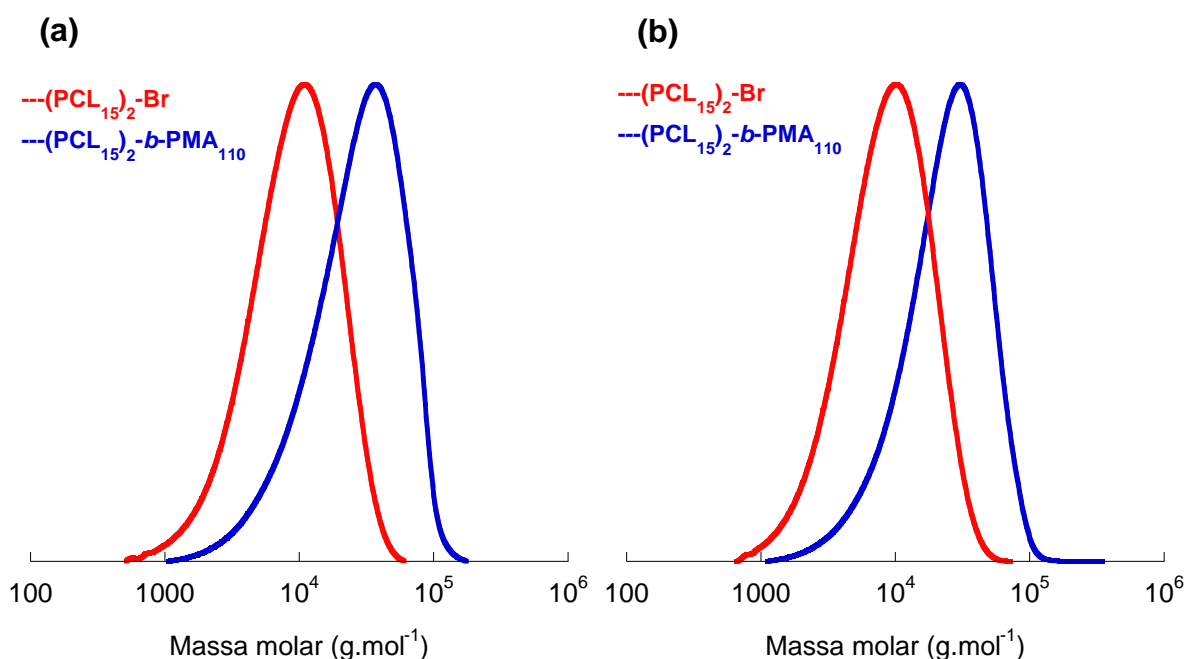


Figura 35. Cromatogramas de GPC do macroiniciador $(PCL)_2\text{-Br}$ obtido por ROP e do copolímero $(PCL)_2\text{-}b\text{-PMA}_{110}$ obtido após crescimento do bloco PMA por SET-LRP na presença da mistura de solventes (a) tolueno/DMSO (exp. 10, tabela 6) e (b) tolueno/DMF (exp. 12, tabela 6).

Além disso, a velocidade de reação da etapa SET-LRP também foi afetada, como pode ser visualizado pelos gráficos cinéticos da figura 36, a partir dos quais pode-se observar também que a dependência de $\ln([M]_0/[M])$ com o tempo sofre um desvio de linearidade após 2 h de reação em ambos os casos. Ou seja, após 2 h de reação, a taxa de polimerização sofre uma desaceleração. Este comportamento indica que a concentração de espécies ativas (P_n^\bullet) não é constante durante a polimerização e, nestas condições, a etapa SET-LRP perde sua característica de polimerização controlada.⁶⁷ Este efeito foi ainda mais pronunciado no experimento 13 (tabela 6) realizado em mistura 1:1 de tolueno/DMF, no qual o bloco PMA atingiu apenas 43 %

de conversão após 7 h de reação e o copolímero final apresentou um alto valor de índice de polidispersão igual a 2,21.

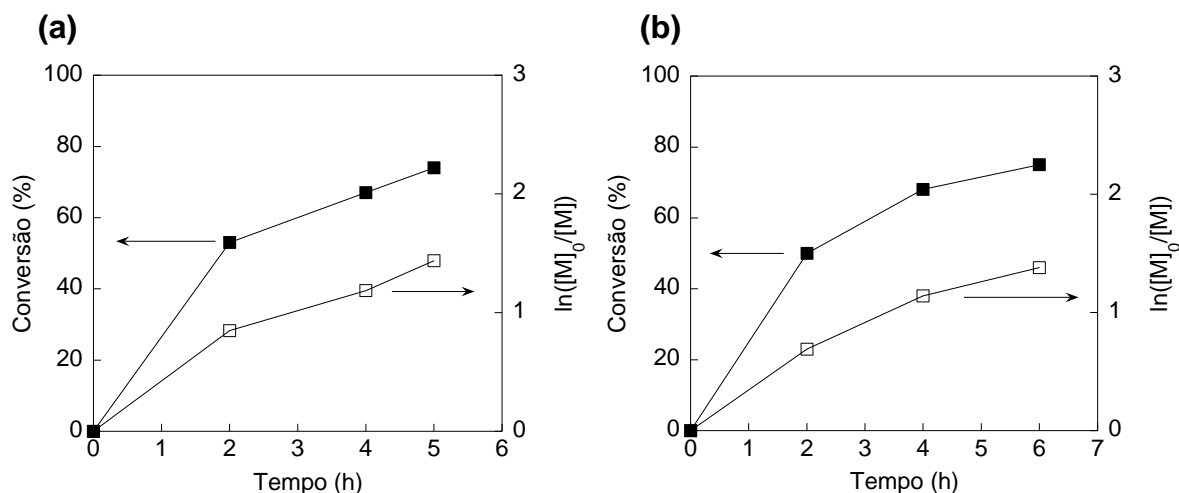


Figura 36. Gráficos cinéticos de pseudo primeira ordem e conversão *versus* tempo correspondentes à etapa SET-LRP da síntese *one-pot* do copolímero (PCL)₂-*b*-PMA (DP(alvo) [PCL]:[PMA] = 30:148) na presença das misturas de solventes (a) tolueno/DMSO (exp. 10, tabela 6) e (b) tolueno/DMF (exp. 12, tabela 6).

Lligadas e colaboradores⁶⁷ mostraram que esse desvio de linearidade nos gráficos cinéticos de pseudo primeira ordem da SET-LRP do MA ocorre inclusive em misturas de DMSO e acetonitrilina ($E_T^N = 0,460$)²⁶, a qual é consideravelmente mais polar do que o tolueno ($E_T^N = 0,099$)²⁶, mas que já provoca reduções significativas nos valores de k_p^{app} da polimerização e no grau de funcionalização de final de cadeia, quanto maior seu teor na mistura.

O grau de funcionalização de final de cadeia do bloco PMA da série de copolímeros sintetizados não pôde ser determinado pois os sinais referentes ao próton na posição α ao bromo terminal e os grupos metilas da porção do iniciador não foram visíveis nos espectros de RMN de ¹H em função de suas baixas intensidades em relação aos sinais das cadeias poliméricas e pela sobreposição de sinais nos deslocamentos químicos em que ocorrem. Porém, os altos valores de polidispersão dos copolímeros referentes aos experimentos 10, 12 e 13 (tabela 6) podem ser considerados como indicativos da ocorrência de terminação bimolecular, e conseqüentemente, da redução do grau de funcionalização de final de cadeia do bloco PMA. Segundo Lligadas,⁶⁷ este efeito pode ser conseqüência da formação insuficiente

do desativante $\text{CuBr}_2/\text{Me}_6\text{-TREN}$ pelo processo de desproporção do $\text{CuBr}_2/\text{Me}_6\text{-TREN}$, o qual é afetado pela presença do tolueno no meio reacional. Nestas condições, as cadeias poliméricas sofrem terminação bimolecular pelo efeito do radical persistente (PRE). Desta forma, evidencia-se que o meio hidrofóbico da etapa ROP contribui antagonicamente para a etapa SET-LRP, comprometendo o controle da polimerização e reduzindo a velocidade de reação.

O uso de aditivos polares na etapa correspondente à polimerização do MA por SET-LRP em tolueno também foi estudado. As condições experimentais e proporções de reagentes utilizadas foram ajustadas com base nos trabalhos de Wright³⁶ e Levere³⁷, e estão resumidas na tabela 6, experimentos 14 a 17. De modo geral, foram utilizados 20 equivalentes de aditivo polar (fenol ou álcool benzílico) em relação a quantidade de iniciador, e uma maior proporção de ligante $\text{Me}_6\text{-TREN}$ ($[\text{I}]:[\text{Me}_6\text{-TREN}] = 1:1$).

Como uma primeira análise dos resultados obtidos a partir dos experimentos 14 a 16 (tabela 6), pode-se observar que em todos os casos, o bloco PMA atingiu conversões quase completas em poucas horas de reação, evidenciando a viabilidade da adição de fenol como aditivo polar na etapa SET-LRP em tolueno. Mesmo em proporções consideravelmente pequenas no meio reacional (20 equivalentes em relação ao iniciador), o fenol possui polaridade suficiente ($E_T^N = 0,701$) para promover a desproporção espontânea do $\text{CuBr}_2/\text{Me}_6\text{-TREN}$ em tolueno. Além disso, o uso de uma maior proporção de ligante na reação ($[\text{I}]:[\text{Me}_6\text{-TREN}] = 1:1$) também contribui efetivamente para promover a polimerização de forma mais rápida e controlada.

No entanto, comparando-se os experimentos 14 e 15, pode-se observar que com o aumento do teor de tolueno na mistura, a polaridade do meio reacional é reduzida e a reação torna-se mais lenta, atingindo uma conversão completa com um maior tempo de reação.

A figura 37 apresenta o gráfico cinético de *pseudo* primeira ordem correspondente à etapa SET-LRP do experimento 16, a partir do qual se pode observar a relação linear entre $\ln([M]_0/[M])$ e o tempo de reação. Este comportamento indica que a concentração de espécies radicalares ativas (Pn^\bullet) mantém-se constante durante toda a polimerização, indicando assim, que todo o processo ocorre de forma controlada.

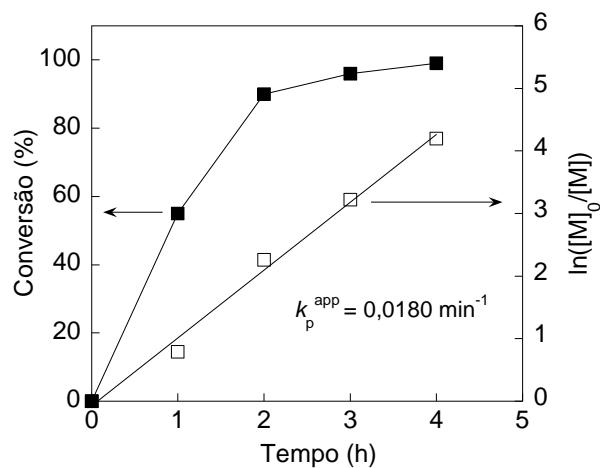


Figura 37. Gráfico cinético de pseudo primeira ordem e conversão versus tempo correspondente à etapa SET-LRP da síntese *one-pot* do copolímero (PCL)₂-*b*-PMA realizada em tolueno com o uso de fenol como aditivo polar (exp. 16, tabela 6).

A natureza controlada do processo de polimerização pode ser evidenciada também pelas distribuições estreitas de massa molar dos copolímeros obtidos, os quais apresentaram valores de índice de polidispersão variando (M_w/M_n) entre 1,24 e 1,30. A figura 38 apresenta os cromatogramas de GPC correspondentes ao copolímeros obtidos nos experimentos 14 e 15 da tabela 6.

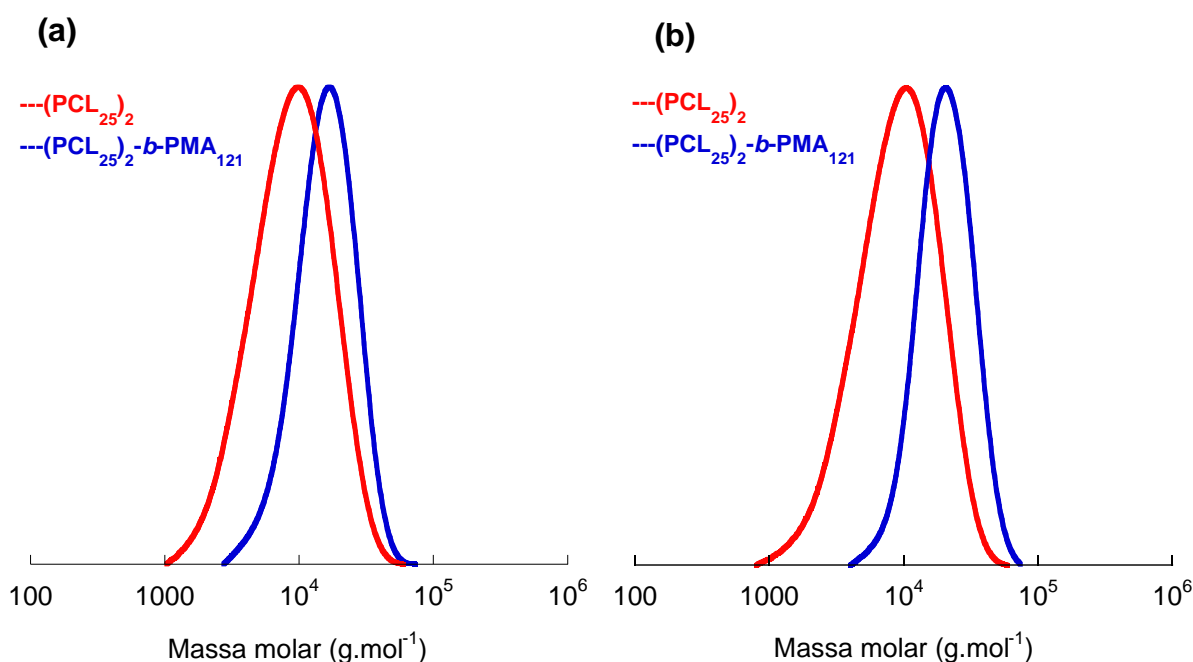


Figura 38. Cromatogramas de GPC do macroiniciador $(PCL)_2\text{-Br}$ obtido por ROP e do copolímero $(PCL)_2\text{-}b\text{-PMA}$ obtido após crescimento do bloco PMA por SET-LRP em tolueno com uso de 20 equivalentes de fenol, correspondentes ao experimento 14 (a) e experimento 15 (b) da tabela 6.

O uso de álcool benzílico como aditivo polar (experimento 17, tabela 6) também mostrou-se eficiente para promover a polimerização do MA em tolueno. Porém, o copolímero obtido apresentou uma polidispersão maior ($M_w/M_n = 1,39$) quando comparado ao copolímero obtido pelo uso de fenol ($M_w/M_n = 1,24$), nas mesmas proporções (experimento 17, tabela 6), como pode ser evidenciado pelas distribuições de massa molar nos cromatogramas de GPC da figura 39.

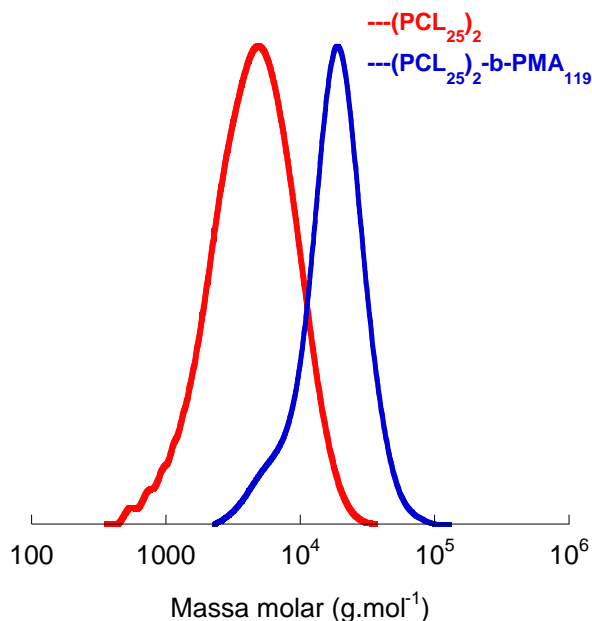


Figura 39. Cromatogramas de GPC do macroiniciador (PCL)₂-Br obtido por ROP e do copolímero (PCL)₂-*b*-PMA obtido após crescimento do bloco PMA por SET-LRP em tolueno com uso de 20 equivalentes de álcool benzílico, correspondentes ao experimento 17 da tabela 6.

Por fim, foi testada a síntese dos copolímeros (PCL)₂-*b*-PMA na mistura de solventes tolueno/DMSO com o uso de DPP como catalisador da etapa ROP. Como discutido anteriormente, na presença de DPP, a proporção de Me₆-TREN na reação SET-LRP deve ser aumentada de modo a reduzir os efeitos provocados pela protonação dos grupos amina no processo de desproporção. Assim, os experimentos 18-20 da tabela 6 foram realizados com a proporção [I]:[DPP]:[Me₆-TREN] = 1:1:1. Como pode ser observado nos resultados na tabela 6, foram obtidas conversões quase completas do bloco PMA em apenas 2–3 horas de reação. Nota-se que as reações realizadas na mistura de solventes tolueno/DMSO na presença de DPP são consideravelmente mais rápidas do que as reações realizadas na presença de Sn(Oct)₂, isso pode ser justificado pela maior concentração de ligante Me₆-TREN usada nas reações com DPP.

Assim, pode-se concluir a partir dos experimentos da tabela 6, que a síntese dos copolímeros (PCL)₂-*b*-PMA pode ser realizada eficientemente através de ajustes das condições experimentais tanto com o uso do catalisador Sn(Oct)₂ como com DPP e que a etapa SET-LRP pode ser conduzida de forma bem sucedida nas misturas de solventes tolueno/DMSO e tolueno/fenol. No entanto, evidencia-se que com o uso do

DPP como catalisador ROP e a mistura de solventes tolueno/DMSO é possível a obtenção de copolímeros $(PCL)_2$ -*b*-PMA com estreita distribuição de massa molar de forma mais rápida, em menos de 6 horas de reação.

4.2 Síntese *one-pot* de copolímeros $(PCL)_2$ -*b*-PIBA por reações ROP e SET-LRP

A síntese *one-pot* dos copolímeros dibloco poli(caprolactona)₂-*b*-bloco-poli(acrilato de isobornila) ($(PCL)_2$ -*b*-PIBA) pela combinação das técnicas ROP e SET-LRP foi conduzida pela mesma estratégia utilizada para a síntese dos copolímeros da série $(PCL)_2$ -*b*-PMA. Primeiramente, o macroiniciador $(PCL)_2$ -Br foi sintetizado por ROP na primeira etapa a partir do iniciador heterofuncional $(OH)_2$ -SK-Br e, na sequência, no mesmo recipiente reacional, o bloco PIBA foi obtido por SET-LRP.

As condições de síntese da etapa SET-LRP do acrilato de isobornila (IBA) foram adaptadas com base nos experimentos realizados com o monômero acrilato de metila (MA), pois não foram encontrados relatos na literatura sobre a sua polimerização pelo mecanismo SET-LRP. Desta forma, foram testadas as mesmas proporções de ligante, dimensões do fio de cobre e solventes utilizados nas reações com MA. Em todos os experimentos, a etapa ROP foi realizada em tolueno e a etapa SET-LRP em misturas com DMSO e aditivos de fenol, em vista da eficiência apresentada por estes solventes para mediar o processo de desproporcionamento do CuBr/Me₆-TREN nas reações de síntese dos copolímeros $(PCL)_2$ -*b*-PMA. Na tabela 7 estão apresentadas as condições de síntese e as propriedades físico-químicas dos copolímeros $(PCL)_2$ -*b*-PIBA obtidos através da estratégia proposta.

Tabela 7. Condições de síntese e propriedades físico-químicas dos copolímeros (PCL)₂-*b*-PIBA obtidos por reações ROP e SET-LRP por estratégia *one-pot*.

Exp.	[I]:[cat]:[CL]:[IBA]: [Me ₆ -TREN]	Solventes ROP/SET-LRP (v/v)	Tempo SET- LRP (h)	Conversão PCL:PIBA (%)	DP(alvo) PCL:PIBA	DP(teo) PCL:PIBA	M _n (alvo)	M _n (teo)	M _n (GPC)	M _w /M _n
<i>Catalisador ROP: Sn(Oct)₂</i>										
21	1:0,5:50:157:0,1	Tolueno/DMSO (1/3)	21,5	100:40	50:157	50:63	38650	19070	117850	1,13
22	1:0,5:50:50:0,1	Tolueno/DMSO (1/1)	18	100:79	50:50	50:41	16780	14490	112180	1,14
23	1:0,5:50:25:0,1	Tolueno/DMSO (1/1)	15,5	100:55	50:25	50:14	11370	8900	111705	1,13
24	1:0,5:50:25:0,1	Tolueno/DMSO (1/0,5)	7	100:48	50:25	50:12	11370	8560	114000	1,15
25	1:0,5:50:50:1	Tolueno/Tolueno + fenol (1/1 + 20 eq.)	6,5	100:91	50:50	50:47	16780	15800	10120	1,36
26	1:0,5:50:157:1	Tolueno/Tolueno + Fenol (1/3 + 20 eq.)	6	100:54	50:157	50:85	38650	23600	26560	1,37
27	1:0,5:50:50:1	Tolueno/Tolueno + Fenol (1/2 + 20 eq.)	6,5	100:75	50:50	50:37	16360	13760	13800	1,17
28	1:0,5:50:25:1	Tolueno/Tolueno + Fenol (1/1 + 20 eq.)	4	100:87	50:25	50:22	11150	10480	9020	1,35
<i>Catalisador ROP: DPP</i>										
29	1:1:50:100:1	Tolueno/DMSO (1/2)	5	100:30	50:100	50:30	26780	12200	71530	1,14
30	1:1:50:100:1	Tolueno/Tolueno + Fenol (1/2 + 20 eq.)	17	100:83	50:100	50:83	26780	23250	19350	1,14
31	1:1:50:25:1	Tolueno/Tolueno + Fenol (1/1 + 20 eq.)	5	100:46	50:25	50:12	11150	8450	7150	1,29

Em todos os experimentos, cada etapa de síntese foi analisada por RMN de ^1H para a confirmação da formação do macroiniciador por ROP e do copolímero final após a segunda etapa. A figura 40 apresenta os espectros de RMN de ^1H do macroiniciador $(\text{PCL})_2\text{-Br}$ obtido por ROP na primeira etapa, do copolímero $(\text{PCL})_2\text{-}b\text{-PIBA}$ durante o crescimento do bloco PIBA na segunda etapa de reação, e do copolímero final $(\text{PCL})_2\text{-}b\text{-PIBA}$ purificado, correspondentes ao experimento 22 da tabela 7. Como pode ser visualizado a partir do espectro (a), o desaparecimento dos sinais referentes ao monômero $\epsilon\text{-CL}$ indica a conversão completa do macroiniciador $(\text{PCL})_2\text{-Br}$ após 14 h de reação ROP. No espectro (b), correspondente à alíquota de reação coletada após 18 h da etapa SET-LRP, pode ser observada a presença dos sinais do monômero IBA que não reagiu e do bloco PIBA em crescimento. O espectro (c), obtido a partir do produto final após purificação por precipitação, evidencia a formação do copolímero dibloco $(\text{PCL})_2\text{-}b\text{-PIBA}$ ao apresentar os sinais característicos de ambos blocos policaprolactona e poli(acrilato de isobornila).

O grau de conversão do bloco PIBA foi determinado a partir dos espectros de RMN de ^1H de alíquotas de reação coletadas ao final da etapa SET-LRP, sem purificação. Para o cálculo, foi aplicada a equação 15, a qual relaciona as integrais dos sinais referentes ao próton do carbono alfa ao oxigênio éster do monômero IBA em 4,74 ppm (H4, figura 40b) e do polímero PIBA em 4,63 ppm (Hg, figura 40b) com os sinais do grupamento vinílico do monômero, dos quais o sinal em 6,33 ppm (H1, figura 40b) foi parametrizado com valor de integral igual à 1,00. A partir dos valores de grau de conversão, foram calculados também, os valores de grau de polimerização teórico ($\text{DP}(\text{teo})$) e as massas molares teóricas ($M_n(\text{teo})$), os quais estão apresentados na tabela 7.

$$\text{Conversão PIBA (\%)} = \left(\frac{A(4,63 \text{ ppm}) - 1 \times A(6,33 \text{ ppm})}{A(4,63 \text{ ppm})} \right) \times 100 \quad (15)$$

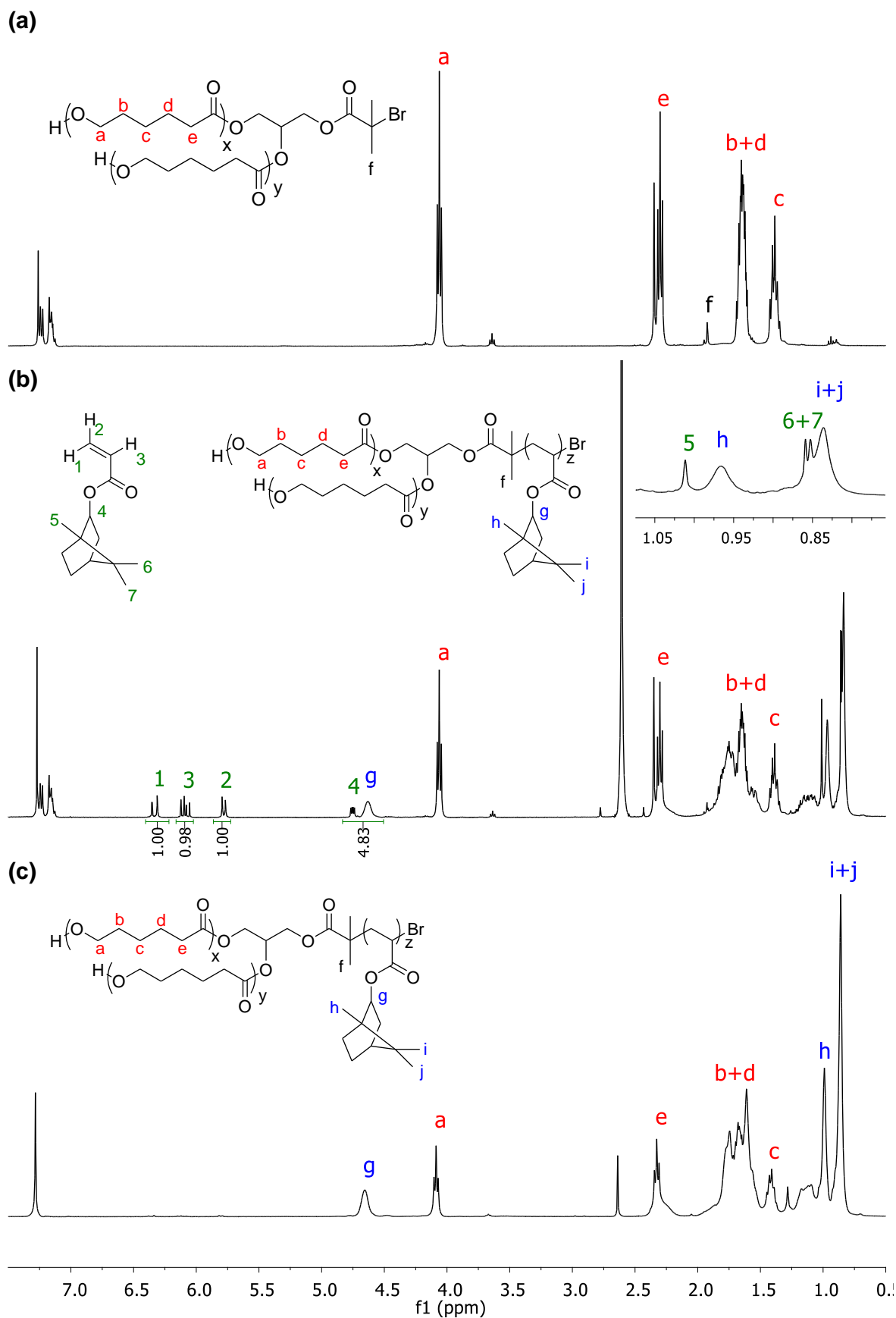


Figura 40. Espectros de RMN de ^1H do macroiniciador $(\text{PCL})_2\text{-Br}$ obtido por ROP (a), do copolímero $(\text{PCL})_2\text{-}b\text{-PIBA}$ durante a etapa SET-LRP de crescimento do bloco PIBA (b) e do copolímero final purificado $(\text{PCL})_2\text{-}b\text{-PIBA}$ (c). (Exp. 22, tabela 7).

Na etapa de polimerização SET-LRP do IBA, em todos os experimentos realizados com a mistura de solventes tolueno/DMSO, foi observado um aumento significativo da viscosidade do meio com a evolução da polimerização, de modo que quando o bloco PIBA atinge um determinado grau de conversão, o meio se torna tão viscoso que a agitação da reação é interrompida, prejudicando a continuação do processo e comprometendo o controle da polimerização. Este fato justifica os baixos graus de conversão obtidos na maioria dos experimentos. Os tempos de reação apresentados na tabela 7 correspondem ao momento em que a reação SET-LRP foi parada em função da alta viscosidade do meio reacional, mesmo em baixos graus de conversão. Em todos os casos, ao final da reação, a mistura reacional apresentou aspecto de cola com coloração branca, não sendo totalmente solúvel em THF. Durante a purificação por precipitação em metanol gelado, o polímero precipitou na forma de fios ou gotas.

A alta viscosidade adquirida pelo meio durante a polimerização pode estar relacionada com a estrutura alquílica volumosa e hidrofóbica do grupo isobornila do monômero IBA, o qual tem sua solubilidade gradativamente reduzida no solvente polar DMSO durante o progresso da reação. Além disso, comparando-se com os resultados obtidos com o monômero MA (tabela 6), foi observado em todos os casos, que os tempos de reação SET-LRP do IBA são significativamente maiores do que os do MA, o que indica que a estrutura volumosa do monômero IBA afeta a cinética de polimerização.

Alguns autores relatam que a polimerização de monômeros hidrofóbicos de cadeia alquílica longa em solventes polares puros como o DMSO, pode sofrer separação de fase, formando um sistema bifásico constituído de uma fase de polímero e outra de solvente, catalisador e monômero.^{33, 34} Porém, nos experimentos deste trabalho esse comportamento não foi observado, possivelmente em função da presença do solvente tolueno e da policaprolactona provenientes da primeira etapa da síntese, os quais se apresentam solubilizados juntamente com o DMSO na etapa SET-LRP, contribuindo para a redução da polaridade do meio reacional. Adicionalmente, foi observado que quanto maior o teor de DMSO na mistura e maior o DP(teo) do IBA, maior é o tempo de reação, ou seja, mais lenta é a polimerização. Tal comportamento indica que a solubilidade do monômero e polímero no meio reacional também pode interferir na velocidade da polimerização. Isto é, apesar do meio polar ser necessário para mediar os processos de transferência de elétrons do

mecanismo SET-LRP, ele também pode atuar retardando o processo ao ser incapaz de manter a solubilidade do monômero e polímero durante a polimerização.

Desta forma, considerando-se a estrutura hidrofóbica do IBA, a presença do tolueno na mistura de solventes contribui para a solubilização do monômero e do copolímero formado durante a reação. Em vista disso, foi testada a adição de tolueno e 20 equivalentes (em relação ao iniciador) do solvente polar fenol na etapa SET-LRP. Nos experimentos 25-28 (tabela 7) realizados com este sistema de solventes e com o uso do catalisador $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ na etapa ROP, o bloco PIBA atingiu conversões elevadas em poucas horas de reação (3 – 6,5 h), sem a ocorrência de um aumento excessivo na viscosidade do meio reacional, evidenciando assim, a eficiência deste sistema de solventes para, ao mesmo tempo, mediar os processos de transferências de elétrons da SET-LRP e manter a solubilidade do monômero e polímero. A figura 41a apresenta o gráfico cinético de pseudo primeira ordem e conversão em função do tempo correspondente à etapa SET-LRP do experimento 25 (tabela 7), a partir do qual se pode observar que após 4 horas de reação ocorre uma mudança na inclinação da reta $\ln([M]_0/[M])$ versus tempo. Este comportamento indica que a reação apresenta inicialmente uma taxa rápida de polimerização com k_{p1}^{app} igual a $0,0066 \text{ min}^{-1}$ e, após 4 horas, sofre uma desaceleração com redução de aproximadamente duas vezes no valor da constante de propagação aparente ($k_{p2}^{\text{app}} 0,0032 \text{ min}^{-1}$). No entanto, ainda assim apresenta uma relação linear entre a evolução de $M_n(\text{GPC})$ e conversão, comportamento característico de processos de polimerização controlada (figura 41b).

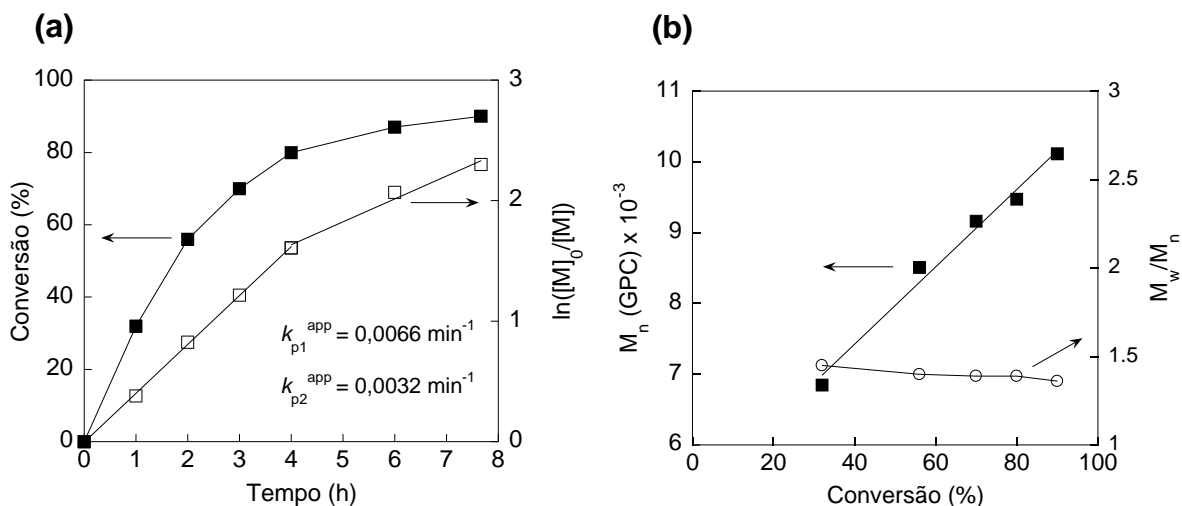


Figura 41. Gráficos cinéticos de pseudo primeira ordem e conversão *versus* tempo (a) e relação entre M_n (GPC) e M_w/M_n *versus* conversão (b) correspondentes à etapa SET-LRP da síntese *one-pot* do copolímero (PCL)₂-*b*-PIBA realizada em tolueno com o uso de fenol como aditivo polar (exp. 25, tabela 7).

Todos os copolímeros da série (PCL)₂-*b*-PIBA foram caracterizados por GPC para a determinação da massa molar e índice de polidispersão. Como pode ser observado a partir dos resultados da tabela 7, em todos os experimentos realizados na mistura de solventes tolueno/DMSO foram obtidos valores de M_n (GPC) significativamente maiores que os valores de M_n (teo). O cromatograma de GPC da figura 42 mostra o acentuado deslocamento de massa molar entre o macroiniciador e o copolímero final, correspondentes ao experimento 22 da tabela 7.

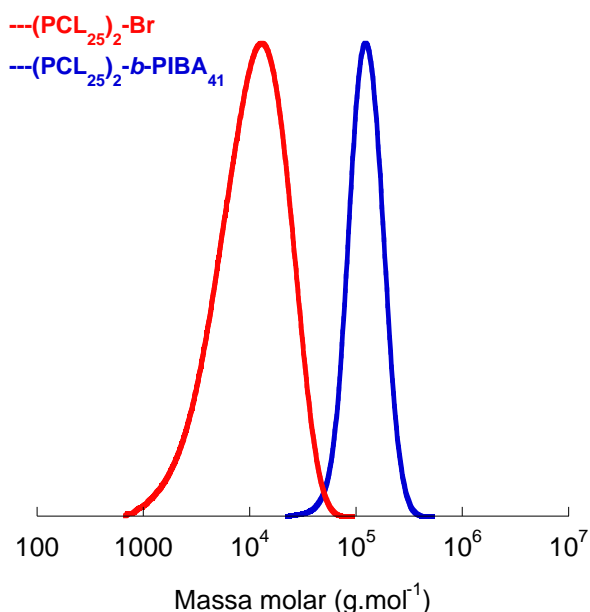


Figura 42. Cromatogramas de GPC do macroiniciador (PCL)₂-Br obtido por ROP e do copolímero (PCL)₂-*b*-PIBA obtido após crescimento do bloco PIBA por SET-LRP na mistura de solventes tolueno/DMSO, correspondentes ao experimento 22 da tabela 7.

Este comportamento pode estar associado com o aprisionamento de solvente dentro da estrutura do polímero, o que poderia levar a um aumento do volume hidrodinâmico do copolímero. Para analisar este comportamento, foram realizadas análises de DLS de todos os copolímeros (PCL)₂-*b*-PIBA da tabela 7 solubilizados em THF (mesmo solvente de análise do GPC) na concentração de 3,0 mg/mL. De todos os copolímeros, apenas os sintetizados na mistura de solventes tolueno/DMSO apresentaram espalhamento de luz, o que pode indicar a formação de agregados em solução, resultantes do aprisionamento de moléculas de DMSO entre as cadeias de PIBA. A presença de DMSO incorporado entre as cadeias do copolímero purificado pode ser confirmada através análises de RMN de ¹H, pela presença de um singlete em 2,62 ppm correspondente ao grupos metila do DMSO, como pode ser observado no espectro da figura 40c. A tabela 8 traz o valores de raio das partículas obtidos a partir das análises de DLS.

Tabela 8. Raios de partícula obtidos por análises de DLS no ângulo de 90° dos copolímeros $(PCL)_2$ -*b*-PIBA, em THF na concentração de 3 mg/mL.

Experimento	R_H (nm)
21	30
22	29
23	27
24	17
29	13

Desta forma, evidencia-se que o uso da mistura tolueno/DMSO não é um sistema de solventes adequado para a síntese de copolímeros $(PCL)_2$ -*b*-PIBA, pois além de ser ineficiente na manutenção da solubilidade do polímero durante a reação, seu uso demandaria processos mais sofisticados de purificação do polímero final para a eliminação de solvente residual.

Em contrapartida, os copolímeros $(PCL)_2$ -*b*-PIBA sintetizados em tolueno com aditivos de fenol (experimentos 25-28, 30 e 31, tabela 7) apresentaram valores de M_n (GPC) em boa concordância com os valores de M_n (teo), assim como, distribuições estreitas de massa molar ($M_w/M_n = 1,37 - 1,14$), como pode ser exemplificado a partir cromatogramas da figura 43 referente ao experimento 27 (tabela 7).

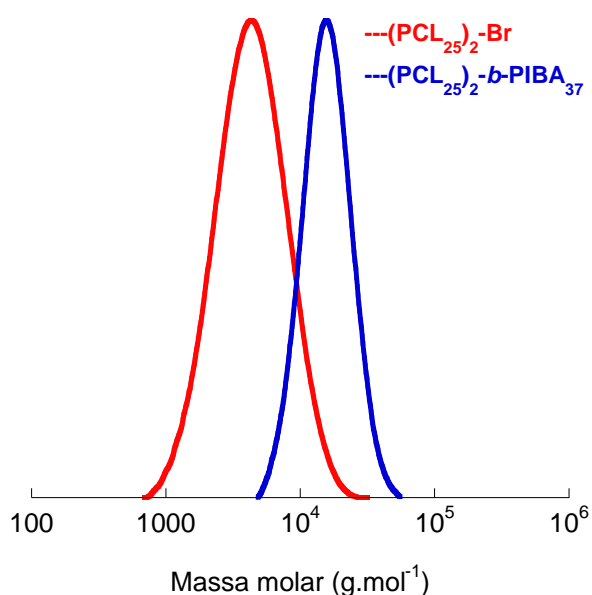


Figura 43. Cromatogramas de GPC do macroiniciador $(PCL)_2$ -Br obtido por ROP e do copolímero $(PCL)_2$ -*b*-PIBA obtido após crescimento do bloco PIBA por SET-LRP em tolueno com uso de 20 equivalentes de fenol, correspondentes ao experimento 27 da tabela 7.

Por fim, pode-se avaliar a partir dos experimentos 30 e 31 em que DPP é usado como catalisador ROP, a etapa SET-LRP de polimerização do IBA é significativamente mais lenta quando comparada aos experimentos realizados com o catalisador $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ no mesmo sistema de solventes (tolueno/tolueno + aditivo fenol), esse resultado pode estar associado com as interações entre o DPP e $\text{Me}_6\text{-TREN}$, já discutidas anteriormente, as quais somadas a menor reatividade do monômero IBA, podem resultar em taxas de polimerização mais lentas.

4.3 Análise térmica

O comportamento térmico dos copolímeros $(\text{PCL})_2\text{-}b\text{-PMA}$ e $(\text{PCL})_2\text{-}b\text{-PIBA}$ foi avaliado através de análises de TGA e DSC. A figura 44 apresenta a curva de TGA e primeira derivada do copolímero $(\text{PCL})_2\text{-}b\text{-PMA}$ (experimento 10, tabela 6). Como pode ser observado, o copolímero apresenta apenas uma etapa de perda de massa, com temperatura máxima de degradação térmica ($T_{\text{máx}}$) igual 410 °C, indicando que a decomposição térmica de ambos os blocos do copolímero ocorre na mesma faixa de temperatura. O valor de $T_{\text{máx}}$ obtido é intermediário entre os valores encontrados na literatura referentes ao homopolímeros PCL ($T_{\text{máx}} = 405 \text{ °C}$)⁷⁰ e PMA, ($T_{\text{máx}} = 440 \text{ °C}$).⁷¹ Possivelmente, a decomposição térmica do copolímero ocorre em uma única etapa em virtude das temperaturas de degradação características da PCL e PMA na forma de homopolímeros serem relativamente próximas, de modo que quando conectados na forma de copolímero, degradam em uma temperatura intermediária, pela contribuição de cada bloco na estabilidade térmica do copolímero.

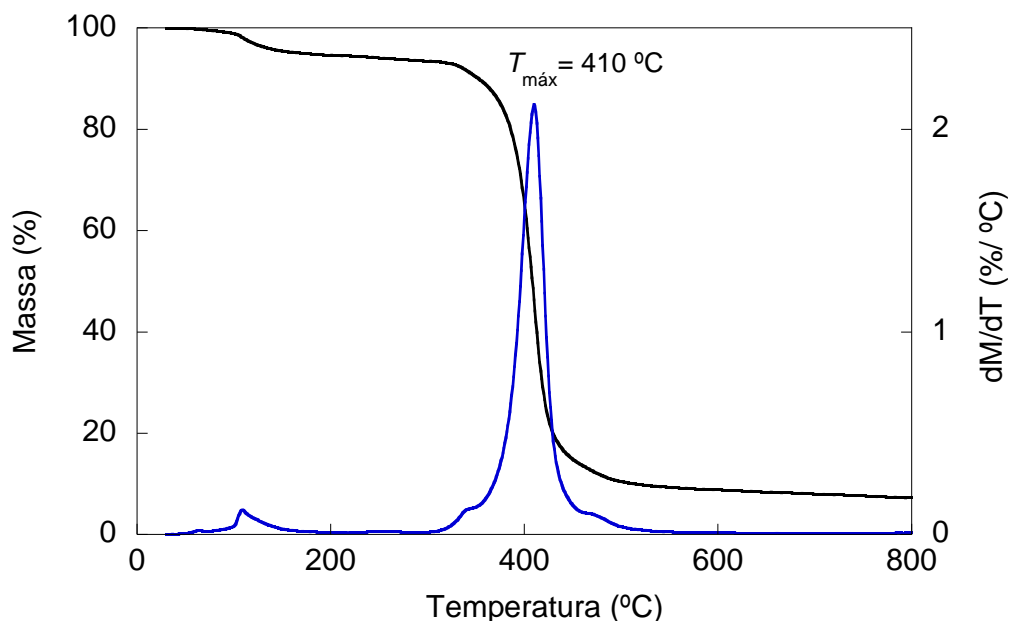


Figura 44. Curva de TGA e primeira derivada do copolímero (PCL)₂-*b*-PMA (exp. 10, tabela 6).

A figura 45 apresenta a curva de TGA e primeira derivada do copolímero (PCL)₂-*b*-PIBA. Conforme pode ser observado, o copolímero apresenta duas etapas de perda de massa. A primeira etapa corresponde à degradação do bloco PIBA em $T_{máx} = 293 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e a segunda etapa corresponde à degradação do bloco PCL, em $T_{máx} = 417,2 \text{ }^{\circ}\text{C}$. O bloco PIBA apresentou uma temperatura de degradação inferior ao valor encontrado na literatura para um homolímero PIBA, no qual a $T_{máx}$ ocorre em $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$,⁷² enquanto que o bloco PCL apresentou um valor maior de $T_{máx}$ em relação a um homolímero PCL ($T_{máx} = 405 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Este resultado indica que os blocos exercem influência na estabilidade térmica um do outro no copolímero.

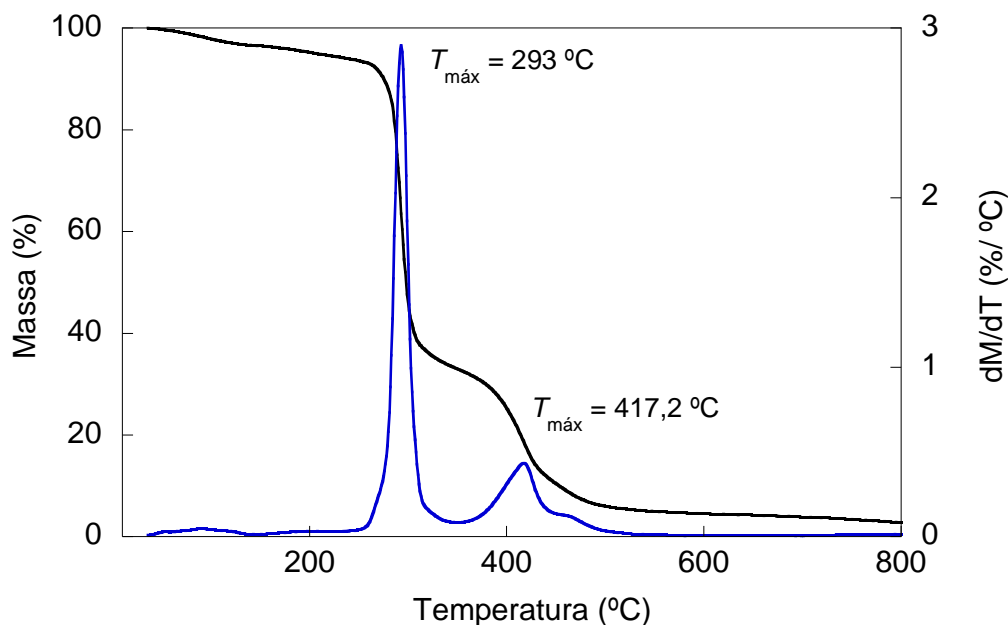


Figura 45. Curva de TGA e primeira derivada do copolímero (PCL)₂-*b*-PIBA (exp. 22, tabela 7).

As figuras 46 e 47 apresentam os termogramas de DSC dos copolímeros (PCL)₂-*b*-PMA referentes aos experimentos 10 e 19 (tabela 6), respectivamente. Em ambos termogramas, são visíveis os picos de fusão dos copolímeros, os quais ocorrem nas temperatura de 49,20 °C (experimento 10) e 49,32 °C (experimento 19). Estes valores são menores que o ponto de fusão encontrado na literatura para o homopolímero PCL, o qual ocorre em 61 °C.⁴⁷ Foi possível observar também a ocorrência de uma transição vítrea nos experimentos 10 e 19, com valores de temperatura de transição vítrea (T_g) igual a 1,4 °C e 1,18 °C, respectivamente. Tais valores de T_g correspondem ao bloco PMA, pois são relativamente próximos ao valor de $T_g = 10$ °C⁷¹ para um homopolímero PMA, de acordo com a literatura. O valor de T_g para o bloco PCL não foi observado nos termogramas das figuras 46 e 47.

É bem estabelecido na literatura que o homopolímero de policaprolactona tem carácter semicristalino, podendo apresentar até 69 % de cristalinidade.⁴⁹ No entanto, nos termogramas dos copolímeros (PCL)₂-*b*-PMA não foram observados quaisquer picos de cristalização. Este resultado pode estar relacionado com o comprimento das cadeias dos blocos PCL no copolímero. Em ambos os casos, o bloco PCL apresenta um total de apenas 30 repetições, compondo apenas 27% (experimento 10) e 23 % (experimento 19) da massa total do copolímero, de modo que podem ter sua

cristalinidade afetada ou suprimida pela presença dos blocos PMA predominantes.^{73,}

74

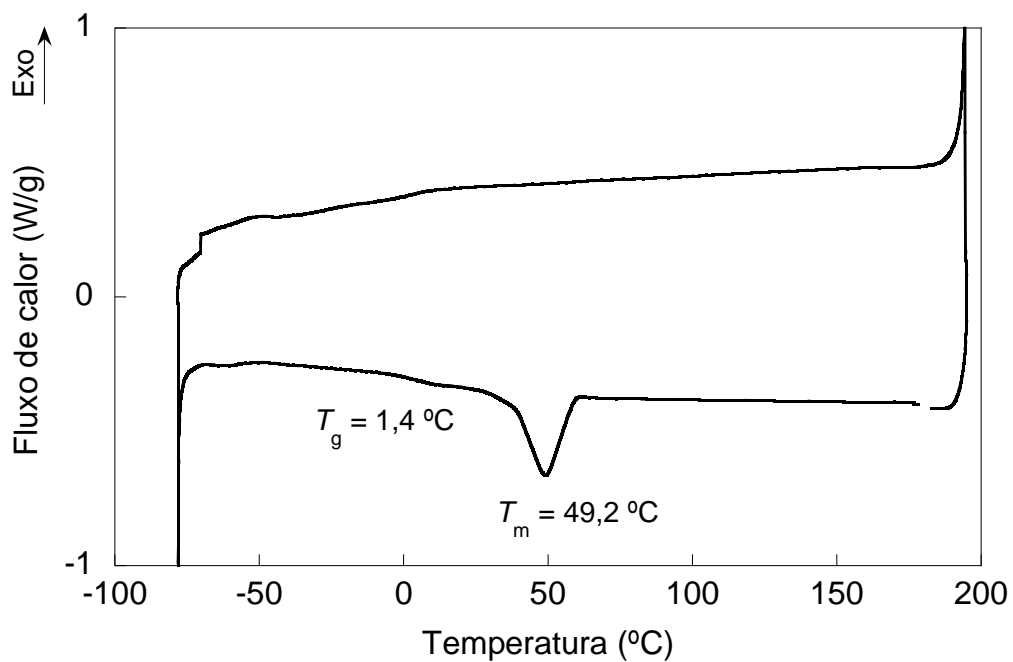


Figura 46. Termograma de DSC do copolímero (PCL)₂-b-PMA referente ao experimento 10, tabela 6.

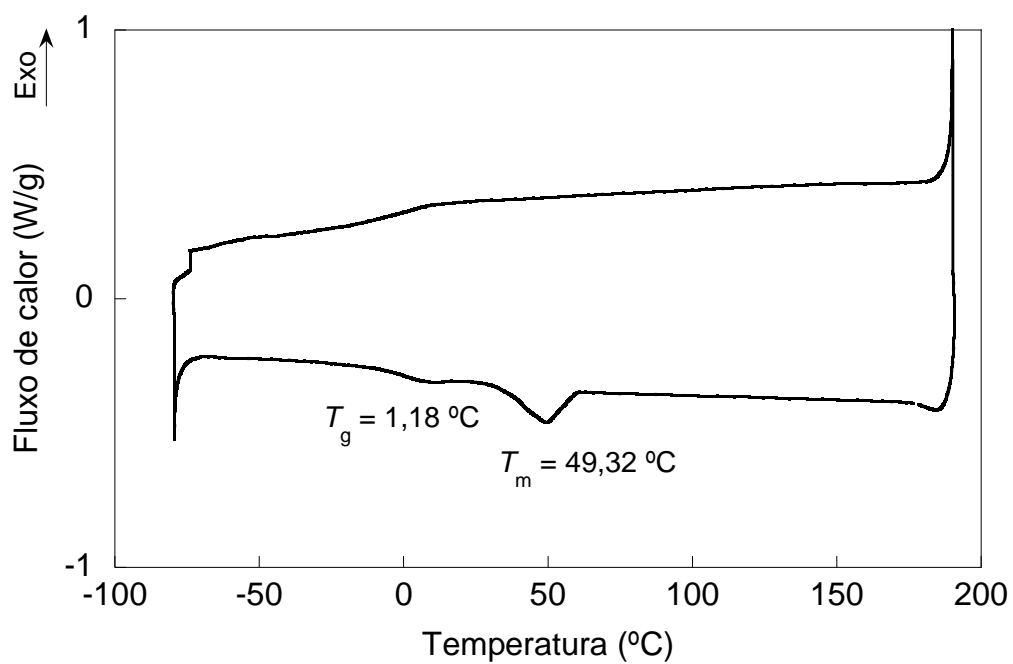


Figura 47. Termograma de DSC do copolímero (PCL)₂-b-PMA referente ao experimento 19, tabela 6.

Em contrapartida, no termograma da figura 48 correspondente ao experimento 20 (tabela 6), é observado o pico de cristalização do copolímero (PCL)₂-*b*-PMA com temperatura de cristalização (T_c) em 18,5 °C. Neste caso, a cadeia de PCL possui um comprimento total de 50 repetições, compondo 42 % da massa total do copolímero. Desta forma evidencia-se que a cristalinidade da PCL é fortemente afetada pelo comprimento dos blocos PCL e composição de PMA no copolímero.⁷³ De acordo com alguns autores,^{73, 74} com o aumento do conteúdo de um segundo bloco amorfo no copolímero, ocorre uma redução do grau de cristalinidade e na temperatura de fusão do bloco PCL. Foi observado também, a ocorrência de uma transição vítrea na temperatura de -5°C, possivelmente referente ao bloco PMA.

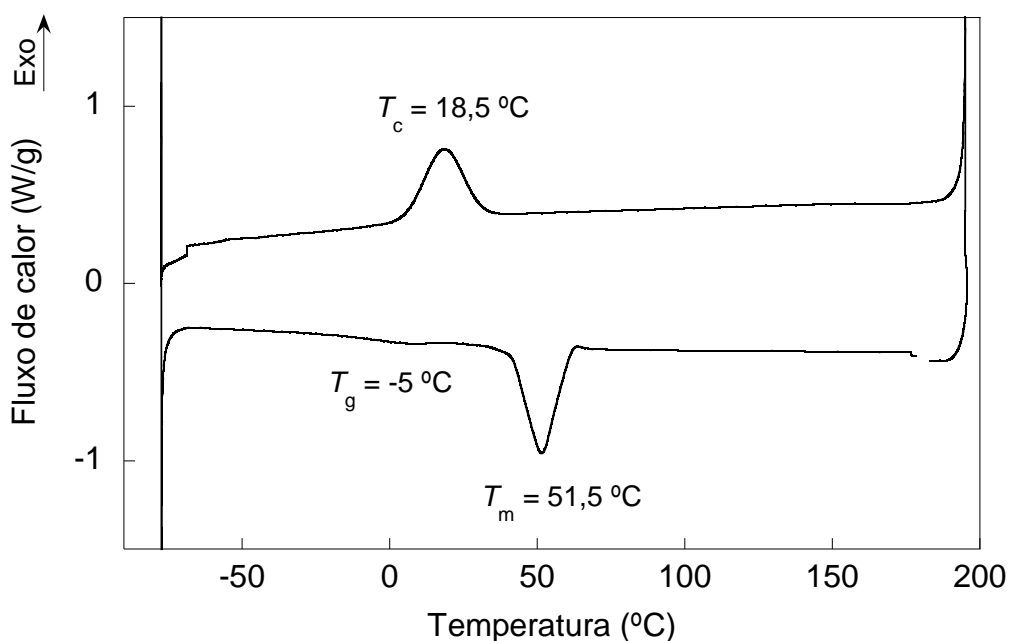


Figura 48. Termograma de DSC do copolímero (PCL)₂-*b*-PMA referente ao experimento 20, tabela 6.

Os copolímeros (PCL)₂-*b*-PIBA também foram analisados por DSC. As figuras 49 e 50 apresentam os termogramas de DSC dos copolímeros referentes aos experimentos 22 e 30 da tabela 7, respectivamente. Como se pode observar a partir dos termogramas, os picos de fusão ocorrem nas temperaturas de 51,97 °C (experimento 22) e 52,83 °C (experimento 30). Assim como nos termogramas das figuras 46 e 47 dos copolímeros (PCL)₂-*b*-PMA, não foram observados picos de cristalização para os copolímeros (PCL)₂-*b*-PIBA. Novamente, este comportamento

pode estar associado com a proporção em massa de PCL no copolímero, que em ambos os casos é menor que a proporção do bloco PIBA (experimento 22 = 40% e experimento 30 = 25 % de PCL).

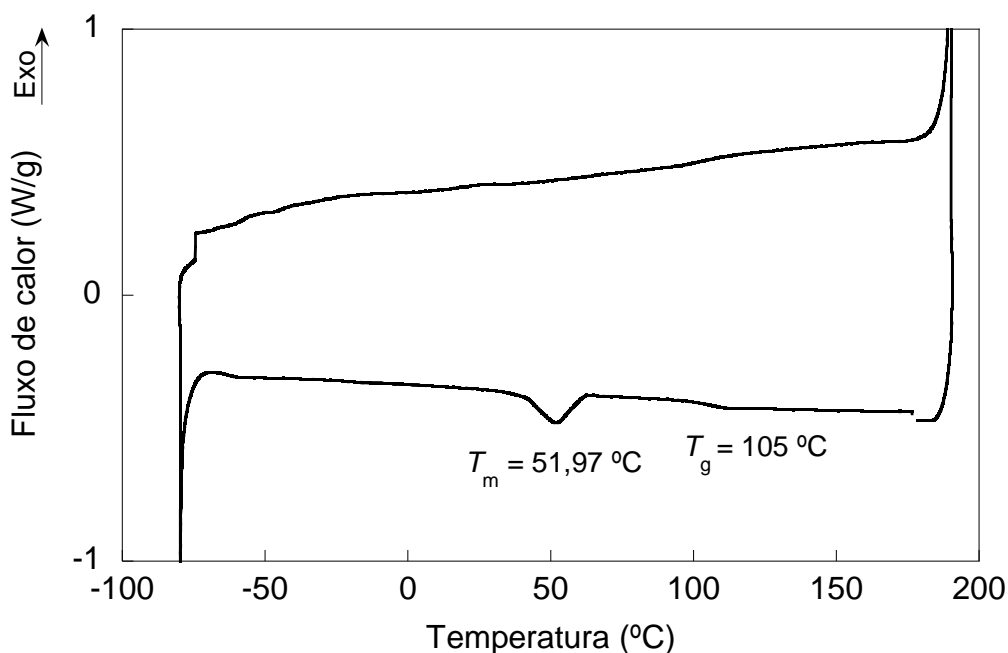


Figura 49. Termograma de DSC do copolímero $(PCL)_2$ -*b*-PIBA referente ao experimento 22, tabela 7.

No termograma da figura 49 foi observada a presença de uma temperatura de transição vítrea em 105 °C, correspondente ao bloco PIBA. O valor de T_g obtido é significativamente maior que o valor referente a um homopolímero PIBA ($T_g = 86$ °C)⁷², o que pode indicar que o bloco PCL exerce forte influência no comportamento térmico do bloco PIBA no copolímero. A T_g correspondente ao bloco PCL não foi visualizada no termograma.

No termograma da figura 50 foi possível identificar a presença de duas transições vítreas, as quais ocorre em -36,46 °C e 77 °C. O valor de $T_g = 77$ °C corresponde ao bloco PIBA e a $T_g = -36,46$ °C corresponde ao bloco PCL (PCL homopolímero, $T_g = -60$ °C)⁷⁴. Novamente, pode-se observar que os blocos PCL e PIBA interferem no comportamento térmico um do outro através das variação nos valores de temperatura de transição vítrea.

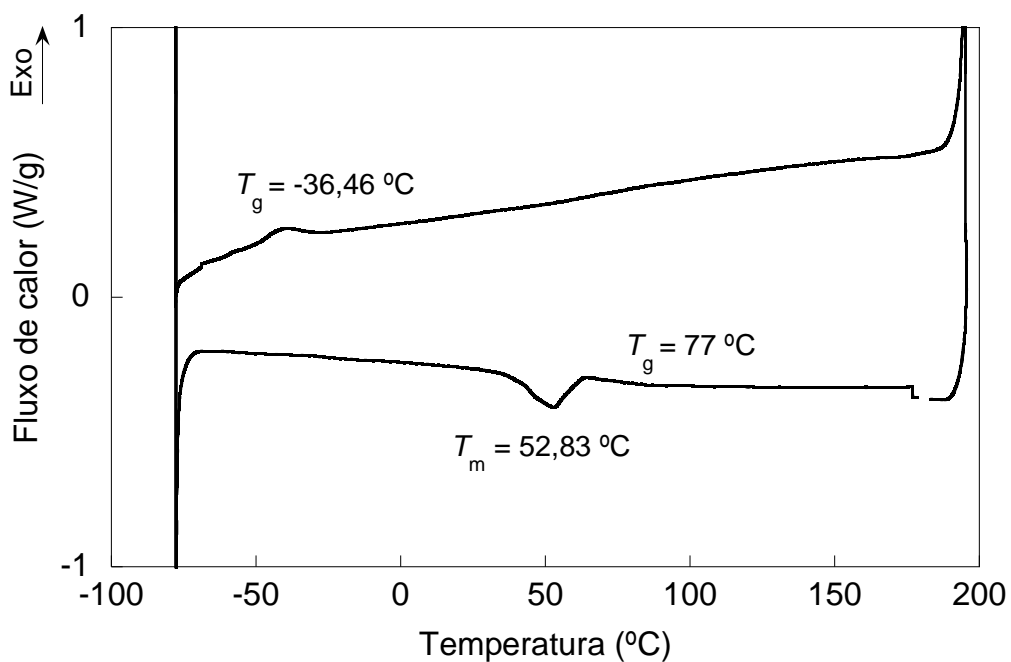


Figura 50. Termograma de DSC do copolímero (PCL)₂-*b*-PIBA referente ao experimento 30, tabela 7.

Como pôde ser observado, na maioria dos termogramas de DSC analisados, não foi possível identificar claramente todas as temperaturas de transição vítrea dos copolímeros (PCL)₂-*b*-PMA e (PCL)₂-*b*-PIBA. Possivelmente, a taxa de aquecimento de 10 °C/ min em que foram realizadas as análises tenha sido muito lenta, desfavorecendo o aparecimento das T_g nos termogramas.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 Conclusões

A partir do estudo realizado neste trabalho, concluiu-se que é possível uso da metodologia *one-pot* para a síntese de copolímeros em estrela do tipo poliéster-*bloco*-poli(acrilato) através da combinação das técnicas de polimerização ROP e SET-LRP.

A principal vantagem da estratégia utilizada consiste na possibilidade de obtenção de copolímeros com composição diversificada em apenas duas etapas de reação, sem a necessidade de processos dispendiosos de purificação intermediários. Rotas sintéticas com estas características ainda são pouco desenvolvidas e mostram-se como alternativas viáveis para a redução da geração de resíduos químicos e a economia de tempo e recursos aplicados na síntese de polímeros, tanto em escala laboratorial como industrial.

Através da metodologia proposta, foram obtidos copolímeros dibloco em estrela do tipo poli(caprolactona)₂-*bloco*-poli(acrilato de metila) e poli(caprolactona)₂-*bloco*-poli(acrilato de isobornila), os quais podem ser considerados materiais poliméricos novos com aplicações ainda desconhecidas.

No estudo, foi observado que a cinética de polimerização da etapa SET-LRP e a polidispersão dos copolímeros obtidos são significativamente afetados pela polaridade do meio reacional, de modo que variações nas proporções e tipos de solventes podem acelerar ou desacelerar o processo de polimerização. Além disso, comparando-se o uso dos monômeros acrilato de metila e acrilato de isobornila, foi verificado que a estrutura do monômero exerce forte influência na viscosidade do meio reacional e na cinética da polimerização SET-LRP. No entanto, com a otimização das condições de síntese, foi possível a obtenção de copolímeros com baixa polidispersão e bom controle de massa molar.

5.2 Perspectivas

Como perspectivas para a continuidade do trabalho, sugere-se:

- Testar o uso do iniciador heterofuncional 2,2,2-tribromoetanol para a obtenção de copolímeros dibloco lineares do tipo poliéster-*bloco*-poli(acrilato) pela metodologia *one-pot*. Este iniciador poli-halogenado tem uso conhecido em reações ATRP,^{75, 76} nas quais se comporta como um iniciador monofuncional, de modo que o mesmo comportamento é esperado para reações SET-LRP.¹² Desta forma, espera-se que após iniciar a etapa ROP através do grupo hidroxila (OH), o 2,2,2-tribromoetanol atue na iniciação da SET-LRP através de um dos seus grupamentos brometo (Br), resultando na formação de um copolímero de arquitetura linear do tipo AB.
- Testar o uso de monômeros hidrofílicos na etapa SET-LRP para a obtenção de copolímeros de natureza anfifílica, os quais apresentam a possibilidade de formar estruturas auto-organizadas em meio aquoso, podendo ser utilizadas em aplicações que envolvem o encapsulamento de moléculas hidrofóbicas, por exemplo.
- Realizar um estudo mais aprofundado do comportamento térmico dos copolímeros (PCL)₂-*b*-PMA e (PCL)₂-*b*-PIBA, através de análises de DSC e TGA, para avaliar os efeitos da variação de composição e comprimento dos blocos na estabilidade térmica, cristalinidade e grau de miscibilidade dos copolímeros.
- Estudar as propriedades mecânicas dos copolímeros (PCL)₂-*b*-PMA e (PCL)₂-*b*-PIBA e suas possíveis aplicações como aditivos no processo de produção de diversos tipos de materiais.

REFERÊNCIAS

1. K. Matyjaszewski, Y. Gnanou and L. Leibler, in *Macromolecular Engineering*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007, DOI: 10.1002/9783527631421.ch1, pp. 1-6.
2. A. G. O. de Freitas, S. G. Trindade, P. I. R. Muraro, V. Schmidt, A. J. Satti, M. A. Villar, A. E. Ciolino and C. Giacomelli, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2013, 214, 2336-2344.
3. A. Anastasaki, V. Nikolaou, G. Nurumbetov, P. Wilson, K. Kempe, J. F. Quinn, T. P. Davis, M. R. Whittaker and D. M. Haddleton, *Chemical Reviews*, 2016, 116, 835-877.
4. B. M. Rosen and V. Percec, *Chemical Reviews*, 2009, 109, 5069-5119.
5. M. E. Levere, N. H. Nguyen, X. Leng and V. Percec, *Polymer Chemistry*, 2013, 4, 1635-1647.
6. N. H. Nguyen and V. Percec, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2011, 49, 4227-4240.
7. B. M. Rosen and V. Percec, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2008, 46, 5663-5697.
8. T. Guliashvili and V. Percec, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2007, 45, 1607-1618.
9. H. Fischer, *Chemical Reviews*, 2001, 101, 3581-3610.
10. V. Percec, T. Guliashvili, J. S. Ladislaw, A. Wistrand, A. Stjerndahl, M. J. Sienkowska, M. J. Monteiro and S. Sahoo, *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128, 14156-14165.
11. N. H. Nguyen, M. E. Levere and V. Percec, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2012, 50, 35-46.
12. T. Hatano, B. M. Rosen and V. Percec, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2010, 48, 164-172.
13. E. Nicol, T. Derouineau, F. Puaud and A. Zaitsev, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2012, 50, 3885-3894.
14. L. Voorhaar, S. Wallyn, F. E. Du Prez and R. Hoogenboom, *Polymer Chemistry*, 2014, 5, 4268-4276.
15. X.-H. Liu, G.-B. Zhang, B.-X. Li, Y.-G. Bai and Y.-S. Li, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2010, 48, 5439-5445.

16. H. Yu, Y. Wu, J. Gao, W. Wang, Z. Zhang and X. Zhu, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2012, 50, 4983-4989.
17. J. Tom, B. Hornby, A. West, S. Harrisson and S. Perrier, *Polymer Chemistry*, 2010, 1, 420-422.
18. B. M. Rosen and V. Percec, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2007, 45, 4950-4964.
19. A. Anastasaki, V. Nikolaou, G. Nurumbetov, P. Wilson, K. Kempe, J. F. Quinn, T. P. Davis, M. R. Whittaker and D. M. Haddleton, *Chemical Reviews*, 2015, DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00191.
20. A. Anastasaki, V. Nikolaou and D. M. Haddleton, *Polymer Chemistry*, 2016, DOI: 10.1039/c5py01916h.
21. G. Lligadas and V. Percec, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2008, 46, 2745-2754.
22. S. R. Samanta, M. E. Levere and V. Percec, *Polymer Chemistry*, 2013, 4, 3212-3224.
23. S. R. Samanta, A. Anastasaki, C. Waldron, D. M. Haddleton and V. Percec, *Polymer Chemistry*, 2013, 4, 5555-5562.
24. W. Wang, Z. Zhang, Y. Wu, J. Zhu, Z. Cheng, N. Zhou, W. Zhang and X. Zhu, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2012, 50, 711-719.
25. J. Ma, H. Chen, M. Zhang and L. Chen, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2011, 49, 2588-2593.
26. X. Jiang, S. Fleischmann, N. H. Nguyen, B. M. Rosen and V. Percec, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2009, 47, 5591-5605.
27. N. H. Nguyen, B. M. Rosen, X. Jiang, S. Fleischmann and V. Percec, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2009, 47, 5577-5590.
28. N. H. Nguyen, X. Leng, H.-J. Sun and V. Percec, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2013, 51, 3110-3122.
29. W. Ding, C. Lv, Y. Sun, X. Liu, T. Yu, G. Qu and H. Luan, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2011, 49, 432-440.
30. N. H. Nguyen, B. M. Rosen and V. Percec, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2010, 48, 1752-1763.
31. S. Fleischmann and V. Percec, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2010, 48, 2236-2242.
32. X. Leng, N. H. Nguyen, B. van Beusekom, D. A. Wilson and V. Percec, *Polymer Chemistry*, 2013, 4, 2995-3004.

33. C. Boyer, A. Atme, C. Waldron, A. Anastasaki, P. Wilson, P. B. Zetterlund, D. Haddleton and M. R. Whittaker, *Polymer Chemistry*, 2013, 4, 106-112.
34. W. Ren, L. Jiang, W. Wang and Y. Dan, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2010, 48, 2793-2797.
35. G. Lligadas and V. Percec, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2008, 46, 6880-6895.
36. P. M. Wright, G. Mantovani and D. M. Haddleton, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2008, 46, 7376-7385.
37. M. E. Levere, I. Willoughby, S. O'Donohue, P. M. Wright, A. J. Grice, C. Fidge, C. Remzi Becer and D. M. Haddleton, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2011, 49, 1753-1763.
38. N. H. Nguyen, B. M. Rosen, G. Lligadas and V. Percec, *Macromolecules*, 2009, 42, 2379-2386.
39. G. Lligadas, B. M. Rosen, C. A. Bell, M. J. Monteiro and V. Percec, *Macromolecules*, 2008, 41, 8365-8371.
40. N. Chan, M. F. Cunningham and R. A. Hutchinson, *Macromolecular Rapid Communications*, 2011, 32, 604-609.
41. X. Jiang, B. M. Rosen and V. Percec, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2010, 48, 403-409.
42. G. Lligadas, J. S. Ladislaw, T. Guliashvili and V. Percec, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2008, 46, 278-288.
43. G. Lligadas and V. Percec, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2007, 45, 4684-4695.
44. N. H. Nguyen and V. Percec, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2010, 48, 5109-5119.
45. S. Fleischmann, B. M. Rosen and V. Percec, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2010, 48, 1190-1196.
46. N. H. Nguyen and V. Percec, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2011, 49, 4241-4252.
47. A.-C. Albertsson and I. K. Varma, *Biomacromolecules*, 2003, 4, 1466-1486.
48. T. Saito, Y. Aizawa, K. Tajima, T. Isono and T. Satoh, *Polymer Chemistry*, 2015, 6, 4374-4384.
49. M. Labet and W. Thielemans, *Chemical Society Reviews*, 2009, 38, 3484-3504.
50. M. Le Hellaye, C. Lefay, T. P. Davis, M. H. Stenzel and C. Barner-Kowollik, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2008, 46, 3058-3067.

51. M. Möller, R. Kånge and J. L. Hedrick, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2000, 38, 2067-2074.
52. A. Kowalski, A. Duda and S. Penczek, *Macromolecular Rapid Communications*, 1998, 19, 567-572.
53. K. Makiguchi, T. Satoh and T. Kakuchi, *Macromolecules*, 2011, 44, 1999-2005.
54. K. Makiguchi, Y. Ogasawara, S. Kikuchi, T. Satoh and T. Kakuchi, *Macromolecules*, 2013, 46, 1772-1782.
55. K. Makiguchi, S. Kikuchi, K. Yanai, Y. Ogasawara, S.-i. Sato, T. Satoh and T. Kakuchi, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2014, 52, 1047-1054.
56. S. Zhai, X. Song, C. Feng, X. Jiang, Y. Li, G. Lu and X. Huang, *Polymer Chemistry*, 2013, 4, 4134-4144.
57. Y. Hao, J. He, M. Zhang, Y. Tao, J. Liu and P. Ni, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2013, 51, 2150-2160.
58. P. Olsen, J. Undin, K. Odelius and A.-C. Albertsson, *Polymer Chemistry*, 2014, 5, 3847-3854.
59. X. Fan, Z. Wang, D. Yuan, Y. Sun, Z. Li and C. He, *Polymer Chemistry*, 2014, 5, 4069-4075.
60. X. Fan, Z. Wang and C. He, *Journal of Materials Chemistry B*, 2015, 3, 4715-4722.
61. A. Simula, G. Nurumbetov, A. Anastasaki, P. Wilson and D. M. Haddleton, *European Polymer Journal*, 2015, 62, 294-303.
62. J. Undin, P. Olsén, J. Godfrey, K. Odelius and A.-C. Albertsson, *Polymer*, 2016, 87, 17-25.
63. G. J. P. Britovsek, J. England and A. J. P. White, *Inorganic Chemistry*, 2005, 44, 8125-8134.
64. S. Perrier, S. P. Armes, X. S. Wang, F. Malet and D. M. Haddleton, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2001, 39, 1696-1707.
65. S. Perrier and D. M. Haddleton, *Macromolecular Symposia*, 2002, 182, 261-272.
66. A. Bhaw-Luximon, D. Jhurry, S. Motala-Timol and Y. Lochee, *Macromolecular Symposia*, 2005, 231, 60-68.
67. G. Lligadas, B. M. Rosen, M. J. Monteiro and V. Percec, *Macromolecules*, 2008, 41, 8360-8364.

68. N. H. Nguyen, M. E. Levere and V. Percec, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2012, 50, 860-873.
69. N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, H. Iatrou and G. Sakellariou, in *Controlled and Living Polymerizations*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010, DOI: 10.1002/9783527629091.ch7, pp. 343-443.
70. M. D. Ninago, A. G. O. De Freitas, V. Hanazumi, P. I. R. Muraro, V. Schmidt, C. Giacomelli, A. E. Ciolino and M. A. Villar, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2015, 216, 2331-2343.
71. K. Deng, X. Ren, Y. Jiao, H. Tian, P. Zhang, H. Zhong and Y. Liu, *Iranian Polymer Journal*, 2010, 19, 17-25.
72. B. Dervaux, W. Van Camp, L. Van Renterghem and F. E. Du Prez, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2008, 46, 1649-1661.
73. Y.-F. Zhao, X. Fan, X. Chen, X. Wan and Q.-F. Zhou, *Polymer*, 2005, 46, 5396-5405.
74. J. Heuschen, R. Jérôme and P. Teyssié, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1989, 27, 523-544.
75. M. Dirany, P. Lacroix-Desmazes, M. Vayer, R. Erre, B. Boutevin and C. Sinturel, *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 122, 2944-2951.
76. R. P. Vieira, A. Ossig, J. M. Perez, V. G. Grassi, C. L. Petzhold, A. C. Peres, J. M. Costa and L. M. F. Lona, *Polymer Engineering & Science*, 2015, 55, 2270-2276.