

## Polimerização Radicalar Controlada por Transferência de Átomo (ATRP) de Acrilatos e Metacrilatos

Rodrigo Morandi Osório (BIC-UCS), Johnny de Nardi Martins, Cristiano Giacomelli, Eduardo Oliveira da Silva, Estevão Freire (orientador).

### 1. INTRODUÇÃO

A polimerização radicalar é a técnica mais usada na produção industrial de polímeros, devido ao seu baixo custo, adequação a um grande número de monômeros e utilizar condições reacionais amenas. As etapas de uma polimerização radicalar são: iniciação, propagação, transferência de cadeia e terminação. Esta última etapa pode ser por combinação de radicais ou desproporcionamento.

A Figura 1 ilustra um esquema de propagação em uma reação de copolimerização radicalar.

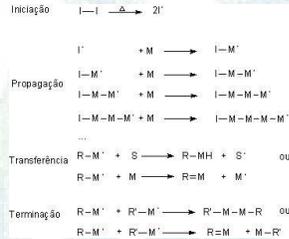


Figura 1: Esquema geral de reação de polimerização utilizado radicais livres.

Uma característica intrínseca do mecanismo destas reações de polimerização é o fato das cadeias em propagação apresentarem uma tendência de sofrer terminação prematura. Este fato dificulta um bom controle da massa molar e da distribuição das massas molares, afetando negativamente as propriedades mecânicas dos materiais obtidos.

### 2. OBJETIVO DA PESQUISA

A polimerização radicalar controlada é uma técnica versátil e robusta para preparar polímeros orgânicos bem definidos. Em processos de polimerização radicalar convencional, os radicais gerados por decomposição do iniciador sofrem propagação e reações de terminação bimolecular em segundos. Na CRP a vida útil de um radical pode ser estendida por horas, permitindo a preparação de polímeros com massas molares pré-definidas, baixa dispersão e composições e funcionalidade controladas.

A ATRP ("atom transfer radical polymerization") permite a síntese reprodutível e altamente controlada de homo e copolímeros capazes de formar morfologias ordenadas. A investigação da cinética de reação é um aspecto importante para se definir as melhores condições de tempo e temperatura das reações. Neste trabalho foram utilizados dois monômeros acrílicos para o estudo cinético da polimerização via ATRP.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A polimerização radicalar controlada difere da polimerização radicalar convencional em muitos aspectos:

- A iniciação é lenta e o iniciador, normalmente, não é consumido totalmente em RP. Em muitos sistemas CRP, a iniciação é muito rápida e um crescimento instantâneo de todas as cadeias pode ser atingido, o que permite um controle sobre a estrutura das cadeias
- Aproximadamente todas as cadeias estão mortas em RP, ao passo que em CRP a proporção de cadeias mortas é normalmente menor que 10%.
- A terminação normalmente ocorre entre longas cadeias em RP. Em CRP todas as cadeias são pequenas nos primeiros estágios da reação e se tornam maiores progressivamente, assim a taxa de terminação diminui progressivamente com o tempo.

O processo ATRP consiste na transferência atômica do átomo de halogênio de um composto orgânico halogenado para um complexo de metal de transição para gerar radicais reativos. Um metal em baixo estado de oxidação é complexado por um ligante ( $MT + zLn$ ), que abstrai o átomo de halogênio do radical alquila ( $R^*$ ), o qual pode então, reagir com a ligação dupla de um alqueno, por exemplo. O novo radical formado ( $RR^*$ ) abstrai novamente o átomo de halogênio do metal em estado de oxidação maior ( $M^{z+1}LnX$ ) para formar um produto alqueno-alquil halogenado ( $RR'X$ ) e regenerar o baixo estado de oxidação do metal

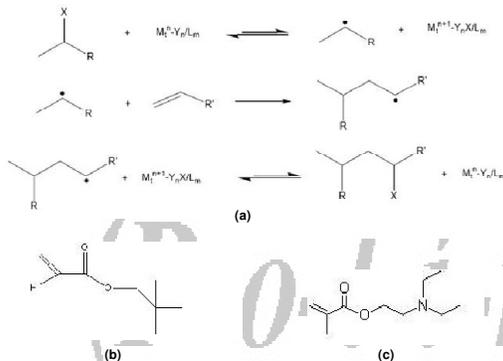


Figura 2: (a) Mecanismo geral de ATRP, (b) 2-(diethylamino)metacrilato de etila (DEA) e (c) acrilato de t-butila (t-BuA)

### 4. MATERIAS E MÉTODOS

Em um tubo tipo Schlenk seco contendo um agitador magnético foram adicionados o monômero acrilato de t-butila (5mL), o iniciador EBIB (0,1011 mL), o ligante PMDETA (0,1438 mL) e 5 mL de tolueno como solvente. O tubo foi selado com um septo de borracha e submetido à uma purga com nitrogênio durante 20 minutos para remover o oxigênio dissolvido no meio. Após esse período de tempo o septo foi removido e o CuBr(I) (0,0988 g) foi adicionado ao meio. Após a adição o tubo foi novamente fechado com o septo e uma nova purga de nitrogênio foi realizada por 5 minutos. O tubo foi então imediatamente imerso em um banho de óleo mantido a 80°C para iniciar a polimerização. Alíquotas do material foram retiradas com uma hora, duas horas e quatro horas de reação para posteriores análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN H1) e Cromatografia de Permeação de Gel (GPC) com o objetivo de se avaliar a cinética da reação de polimerização. A reação foi interrompida após quatro horas de polimerização.

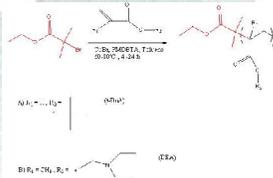
As análises de ressonância magnética nuclear das alíquotas retiradas das reações de polimerização foram analisadas em um espectrômetro Varian modelo VXR 200 (BO = 4,7 T) 300 MHz para o átomo de hidrogênio. As amostras foram preparadas dissolvendo aproximadamente 30 mg de material em 1 mL de clorofórmio deuterado. As medidas foram realizadas com o objetivo de se obter as conversões de monômero em polímero para posterior análise cinética das reações. Alíquotas foram retiradas com 1, 2 e 4 horas de reação para os monômeros t-BuA e DEA.



Figura 3: Sistema usado nas reações de ATRP

O cromatógrafo utilizado foi um aparelho de cromatografia de permeação de gel WATERS 510, equipado com quatro colunas empacotadas com PS/DVB com porosidades de 100, 1000 e 10000 Å e uma mistura. As amostras, aproximadamente 10 mg foram solubilizadas em tetrahydrofurano (THF) destilado e degaseificado. As medidas foram realizadas tendo como eluente o THF a 45°C de temperatura interna 35 com uma vazão de 1ml/min. Foram analisadas as amostras somente após o término das reações de polimerização.

### 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO



A Figura 4 ilustra o esquema de reação por ATRP para os monômeros utilizados neste trabalho.

Figura 4: Polimerização por ATRP dos monômeros t-BuA (A), DEA (B)

Tabela 2 - Características dos polímeros sintetizados a 60°C

Polímero	M <sub>n</sub> (Alvo) (g/mol)	M <sub>n</sub> (GPC) (g/mol)	Dispersividade D = M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Grau de Polimerização <sup>o</sup>
PtBuA	5255	4376	1,14	40
PDEA	9263,5	7476	1,37	50

Os resultados das análises de GPC mostram que houve a formação de polímero após quatro horas de reação. Os polímeros obtidos foram o poli(acrilato t-butila) (PtBuA) e o poli[metacrilato de (2-dietilamino etila)](PDEA)

A cinética de polimerização para as reações de ATRP conduzidas neste estudo foi investigada com base nas conversões das reações

A Figura 5 apresenta as curvas cinéticas para as reações de primeira ordem para os polímeros sintetizados neste estudo a 60 C.

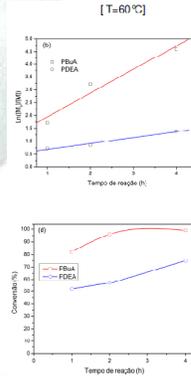


Figura 5: Curvas cinéticas para a ATRP dos monômeros t-BuA, DEA e respectivas curvas de conversão vs tempo.

Observa-se que todas as curvas apresentam um comportamento linear, o que caracteriza uma cinética reacional de primeira ordem, fato que comprova que a polimerização foi bem controlada.

Observa-se na Figura um aumento na conversão com o tempo de reação a 60 C.

Os resultados de GPC também evidenciam que os polímeros formados em ambas as temperaturas de trabalho possuem baixa dispersividade, demonstrando que a reação de polimerização foi bem controlada, e que, como planejado, foi possível obter polímeros com distribuição de peso molecular uniforme.

### 6. CONCLUSÕES

Os polímeros Pt-BuA e PDEA obtidos neste estudo apresentaram uma distribuição de massas molares monomodais e uniformes nas duas temperaturas de trabalho, o que caracterizou o controle sobre a polimerização, mostrando que a técnica de ATRP pode ser usada na obtenção destes polímeros.