UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

FÁBIO HENRIQUE FRANCO

**Síntese de macro-agentes de transferência de cadeia do
tipo PEO-RAFT e sua utilização na polimerização em
miniemulsão do estireno**

Lorena - SP

2010

FÁBIO HENRIQUE FRANCO

Síntese de macro-agentes de transferência de cadeia do tipo PEO-RAFT e sal utilização na polimerização em miniemulsão do estireno

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na área de concentração Novos Materiais e Química Fina

Orientador: Prof. Dr. Amilton Martins dos Santos

Lorena - SP

2010

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES TRABALHOS, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Catálogo na Publicação
Biblioteca “Cel. Luiz Sylvio Teixeira Leite”
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Franco, Fábio Henrique

Síntese de macro-agentes de transferência de cadeia do tipo PEO-RAFT e sua utilização na polimerização em miniemulsão do estireno / Fábio Henrique Franco ; orientador Amilton Martins dos Santos.—Lorena: 2010.
193 p: il.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Novos Materiais e Química Fina) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.

1. Polimerização RAFT 2. Polimerização em emulsão 3. Estireno. I. Título.

66.095.26– CDU

“Mensagem aos meus Pais

A vocês, que me deram a vida e nos ensinaram a vivê-la com dignidade, não bastaria um obrigado. A vocês, que iluminaram os caminhos obscuros com afeto e dedicação para que os trilhássemos sem medo e cheios de esperanças, não bastaria um muito obrigado. A vocês, que se doaram inteiros e renunciaram aos seus sonhos, para que, muitas vezes, pudesse realizar os meus. Pela longa espera e compreensão durante minha ausência, não bastaria um muitíssimo obrigado. A vocês, pais por natureza, por opção e amor, não bastaria dizer, que não tenho palavras para agradecer tudo isso. Mas é o que me acontece agora, quando procuro arduamente uma forma verbal de exprimir uma emoção ímpar. Uma emoção que jamais seria traduzida por palavras”.

Cada página deste trabalho dedico aos meus pais José e Luzia que, com os calos de suas mãos, me ajudaram a escrever cada linha de minha história. Nunca conseguirei retribuir o que por mim fizeram, mas fica registrada aqui minha eterna gratidão

AGRADECIMENTOS

Gostaria de deixar aqui os meus agradecimentos pelas contribuições com que pude contar durante a execução deste trabalho. Agradeço:

A Deus, pela minha vida e por cada sonho que, por sua vontade, se tornaram realidade, como este trabalho;

Ao Prof. Dr. Amilton Martins dos Santos pela oportunidade de realizar este trabalho, pela orientação recebida, pela ajuda inestimável em minha vida profissional e pela grande amizade;

A minha esposa Clélia pelo inestimável apoio, compreensão e amizade durante a execução deste trabalho;

A minha “segunda família” Graça (in memória), Claudio, Claudinei, Claudia e Cleiton, por terem me acolhido, me ajudado e me apoiado durante este trabalho;

Aos meus irmãos Sergio e Rita pelo incentivo recebido;

Ao grande amigo José Carlos Moreira, pela ajuda sem medidas durante toda a execução deste trabalho e pela grande amizade;

A grande amiga Marli Tabaldi, que muito me incentivou e me ajudou a dar os primeiros passos na realização deste trabalho;

A todos os amigos e companheiros do Laboratório de polímeros, em especial a Gizelda (Giza), que tanto me apoiou com sua ajuda, com sua amizade e com o seu conhecimento;

A Prof. Dra. Jayne e ao Prof. Dr. Aarão, não só pelas análises de RMN e FTIR, mas também pelo apoio e pela amizade que foram fundamentais para a realização deste trabalho.

A Dra. Araújo que com seu profissionalismo me ajudou a realizar este trabalho.

A todos aqueles que colaboraram e que acreditaram na realização deste trabalho.

RESUMO

Franco, F. H. **Síntese de macro-agentes de transferência de cadeia do tipo PEO-RAFT e sua utilização na polimerização em miniemulsão do estireno.** 2010. 200 p. Dissertação (Mestrado em Ciências)- Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

Neste trabalho, dois macro-agentes de transferência de cadeia para polimerizações via RAFT, à base de poli(óxido de etileno), isto é, PEO-CPADB e PEO-CPP, foram sintetizados via duas rotas químicas e utilizados como estabilizantes coloidais e como agentes de controle de massa molecular na polimerização em miniemulsão do estireno. Látices de poliestireno (PS), estabilizados estericamente pelos segmentos de PEO, foram obtidos utilizando 2,2'-azobis(isobutironitrila) como iniciador e hexadecano como co-estabilizador. O consumo de monômero foi determinado via análise gravimétrica. O tamanho de partícula e a distribuição de tamanhos de partículas (PSD) foram determinados por espalhamento de luz (LS). As massas moleculares e a distribuição de massas moleculares ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) dos polímeros foram determinadas por cromatografia de exclusão de tamanho (SEC). Os resultados mostraram que o diâmetro das gotas e das partículas de polímero, assim como a estabilidade coloidal dos látices são fortemente dependentes do tipo e da quantidade de agente de transferência de cadeia utilizado nas polimerizações. Deslocamentos das curvas de distribuição de massas moleculares para massas moleculares maiores, em função da conversão, indicaram que a maioria das cadeias poliméricas apresentava características de cadeias vivas. Análises de GPC também mostraram que a polimerização foi bem controlada quando uma quantidade do macro-agente RAFT PEO-CPP, igual a $4,4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ foi utilizada, o que foi indicado pelo baixos índices de polidispersão obtidos (1,05-1,42).

Palavras-chaves: Macro-agente RAFT. Poli(óxido de etileno). Polimerização em miniemulsão. Estireno.

ABSTRACT

Franco, F. H. **Synthesis of macro-RAFT chain transfer agents and its use in the estirene miniemulsion polimerization.** 2010. Dissertation (Master of Science) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

In this work, two poly(ethylene oxide)-based macro-RAFT agents, ie, PEO-CPADB and PEO-CPP, were synthesized via two chemical routes and used as a stabilizer and a control agent in the miniemulsion polymerization of styrene. Polystyrene (PS) latexes sterically stabilized by the PEO segments were obtained using 2,2'-azobis(isobutyronitrile) as initiator and hexadecane as co-stabilizer. Monomer consumption was monitored by gravimetric analysis. The latex particle size and the particle size distribution (PSD) were measured by light scattering (LS). Molar masses and molar mass distributions ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) of the polymers were determined by size exclusion chromatography (SEC). The results showed that the droplet/particle sizes and the latexes stability are strongly dependent on the type and on the amount of macro-RAFT agent used in the polymerizations. Shifts of the SEC chromatograms toward higher molar masses with conversion indicated that the majority of the polymer chains are living chains. Size Exclusion Chromatography (SEC) analysis also showed that polymerization was well controlled when an amount of macro-RAFT PEO-RAFT agent equal to 4.4×10^{-3} mol. L⁻¹ was used, since low polydispersity indices (1.05-1.42) was achieved.

Keywords: Macro-RAFT agent. Poly(ethylene oxide). Miniemulsion polymerization. Styrene.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Capítulo 2

Figura 2.1- Representação de algumas possíveis arquiteturas obtidas a partir das técnicas de polimerização radicalar controlada-----	40
Figura 2.2- Representação esquemática da estrutura dos agentes de transferência de cadeia do tipo tioéster-----	42
Figura 2.3- Mecanismo da polimerização controlada do tipo RAFT-----	44
Figura 2.4- Diretriz para a seleção de um agente RAFT (MOAD et al., 2005)----	45
Figura 2.5- Esquema representativo de reações laterais em um mecanismo RAFT-----	47
Figura 2.6- Esquema da atuação do emulsificante na estabilização dos sistemas dispersos-----	51
Figura 2.7- Esquema ilustrativo do intervalo I de uma polimerização em emulsão conduzida na presença de surfatante-----	53
Figura 2.8- Esquema ilustrativo do intervalo II de uma polimerização em emulsão conduzida na presença de surfatante-----	54
Figura 2.9- Esquema ilustrativo do intervalo III de uma polimerização em emulsão conduzida na presença de surfatante-----	55
Figura 2.10- Esquema do mecanismo de formação de partícula por nucleação homogênea-----	57
Figura 2.11- Potencial químico <i>versus</i> capacidade de super-inchaço (Y) em uma polimerização convencional em meio disperso e em uma polimerização controlada via RAFT em meio disperso (adaptado de LUO et al., 2001)-----	60

Figura 2.12- Esquema representativo da metodologia proposta por Save *et al.* para a síntese de látex via polimerização em emulsão do tipo *ab-initio* a partir do ácido acrílico e do acrilato de *n*-butíla (adaptado de Save *et al.*, (2006))----- 63

Figura 2.13- Esquema representativo da rota química utilizada por Ferguson *et al.* (2002) na síntese de um agente de transferência de cadeia anfifílico (a partir do ácido acrílico e do acrilato de *n*-butíla)----- 65

Figura 2.14- Esquema da metodologia utilizada por Ferguson *et al.* (2005) para obtenção de látex via polimerização em emulsão *ab-initio*----- 66

Figura 2.15- Agentes de transferência de cadeia RAFT anfifílicos, constituídos de oligômeros do ácido acrílico e do estireno, utilizados por Ganeva *et al.* (2007) em sistemas de polimerização em emulsão “*ab-initio*”----- 67

Figura 2.16- Esquema de síntese de um macro-agente RAFT catiônico utilizado por Manguian *et al.* (2006) e de sua utilização na estabilização e no controle da massa molecular na polimerização em emulsão *ab-initio* do estireno----- 69

Figura 2.17- Metodologia adotada por Santos *et al.* (2007) para a síntese de um macro-agente RAFT catiônico/não iônico e sua utilização na estabilização e no controle da massa molecular na polimerização em emulsão *ab-initio* do estireno---
----- 71

Figura 2.18- Metodologia adotada por RIEGER *et al.* (2008) na síntese de látices de PS e de PBuA, utilizando um macro-agente de transferência de cadeia do tipo PEO-RAFT----- 72

Figura 2.19- Metodologia adotada por Wi *et al.* (2008) para a síntese de um macro-agente RAFT anfifílico e sua utilização como estabilizante coloidal e como agente de controle da massa molecular na polimerização em emulsão *ab-initio* do estireno----- 73

Figura 2.20- Esquema ilustrativo do princípio da polimerização em miniemulsão. (adaptado de OLIVEIRA, 2004)----- 76

Figura 2.21- Estrutura dos agentes de transferência de cadeia ditiobenzoato de (2-fenil)isopropila (ou cumil-ditiobenzoato, CDB) e ditiobenzoato de (2-ciano)isopropila (CPDB) utilizados por Tsavalas *et al.* (2001) em sistemas de polimerização em miniemulsão----- 78

Figura 2.22- Estrutura de oligômeros de PS funcionalizados com o agente de transferência de cadeia ditiobenzoato de (2-ciano)isopropila (CPDB), utilizado por Vosloo *et al.* (2002) na polimerização em miniemulsão do estireno----- 80

Figura 2.23- Estrutura do agente de transferência de cadeia RAFT 2-fenil-ditioacetato de (1-fenil)etila (PEPDTA) utilizado por Luo *et al.* (2004) em sistemas de polimerização em miniemulsão----- 81

Figura 2.24- Estrutura dos agentes de transferência de cadeia RAFT ácido 4-ciano-4-[(tiobenzoil)sulfanil] pentanóico (CPADB) e ditiobenzoato de cumila (cumil-RAFT) utilizados por McLeary *et al.* (2004) em sistemas de polimerização em miniemulsão do estireno----- 82

Figura 2.25- (a) Estrutura dos agentes de transferência de cadeia ácido 4-metilditiobenzoil benzóico (TADB) e ditiobenzoato de benzila (BDB) e (b) esquema representativo do comportamento do TADB na polimerização em miniemulsão do estireno (LEE *et al.*, 2005)----- 83

Figura 2.26- (a) Esquema representativo do sistema de reatores tubulares utilizado por Russum *et al.* (2004) para as reações de polimerização em miniemulsão do estireno----- 84

Figura 2.27- Estrutura do xantato etil(oxiditioarbonil) acetato de metila (MESA) utilizado por Russum *et al.* (2005) na polimerização em miniemulsão do acetato de vinila----- 86

Figura 2.28- Representação do complexo formado entre o agente de transferência de cadeia ditiobenzoato de (2-ciano)isopropila (CPDB) e a beta-ciclodextrina (CD), utilizados por Yu *et al.* (2006) em sistemas de polimerização em miniemulsão----- 87

Figura 2.29- Evolução da conversão e do aspecto da polimerização controlada via RAFT em miniemulsão obtidos por Huang *et al.* (2006)----- 89

Figura 2.30- Estrutura dos agentes de transferência benzil butil tritiocarbonato (a) e butil-([[(butiltio)carbonotioil]tio}metil)benziltritiocarbonato (b) e dos surfatantes não iônicos Brij 98 (c) e Igepal CO 990 (d) utilizados por Bowes *et al.* (2007) em sistemas de polimerização em miniemulsão----- 93

Figura 2.31- Estrutura molecular do ácido 2-[(butilsulfaniltiocarbonil)sulfanil]propanóico (a) e dos macro-agentes RAFT anfifílicos sintetizados por BINH *et al.*, (2003) para utilização em sistemas de polimerização em miniemulsão “*ab-initio*” (b e c) ($x = 5$ e $Y = 20$)----- 94

Figura 2.32- (a) Estrutura do agente RAFT anfifílico utilizado por Lu *et al.* (2007) em sistemas de polimerização em miniemulsão “*ab-initio*” e imagens de TEM das partículas de látices obtidas na ausência (b) e na presença (c) do co-surfatante SDS----- 96

Figura 2.33- Esquema da formação de partículas através da utilização do agente RAFT anfifílico (a), representação esquemática da obtenção do agente RAFT anfifílico utilizado por Luo *et al.* (2007) (b), estrutura do agente RAFT utilizado (c), e imagem de TEM das partículas de látex----- 97

Figura 2.34- (a) Estrutura do agente RAFT utilizado por Santos *et al.* (2009) em sistemas de polimerização em miniemulsão, (b) um esquema representativo da formação das partículas “*multi-hollow*”----- 101

Figura 2.35- Micrografia de partículas com morfologia “*multi-hollow*” obtidas por Santos *et al.* (2009)----- 101

Capítulo3

Figura 3.1- Esquema representativo da rota sintética do dissulfeto de ditiobenzoíla-----	106
Figura 3.2- Sistema utilizado para a síntese do composto de Grignard-----	106
Figura 3.3- Sistema utilizado na reação do composto de Grignard com o dissulfeto de carbono (a) início da reação; (b) durante a reação; (c) final da reação-----	107
Figura 3.4- Etapas da síntese do dissulfeto de ditiobenzoíla: (a) adição de éter etílico; (b) adição de água e (c) adição de solução de NaOH 1N-----	108
Figura 3.5- Sistema utilizado na etapa final da síntese do dissulfeto de ditiobenzoíla-----	109
Figura 3.6- Esquema da rota sintética do CPADB-----	109
Figura 3.7- Esquema de purificação do CPADB por coluna cromatográfica----	110
Figura 3.8- Esquema da síntese do SCPADB-----	111
Figura 3.9- Evolução da síntese do SCPADB e aspecto visual do produto final após purificação-----	112
Figura 3.10- Esquema da rota sintética utilizada na síntese do macro-agente PEO-CPADB-----	113
Figura 3.11- Macro-agente PEO-CPADB-----	113
Figura 3.12- Esquema da síntese do bis(propilsulfaniltiocarbonil)ditiol-----	114

Figura 3.13- Sistemas utilizados na síntese do bis(propilsulfaniltiocarbonil)ditiol	115
Figura 3.14- Esquema da rota sintética utilizada na obtenção do CPP	115
Figura 3.15- Sistemas utilizados na síntese (a) e na purificação (b) do CPP	116
Figura 3.16- Esquema da síntese do PEO-CPP	117
Figura 3.17- Macro-agente PEO-CPP	117
Figura 3.18- (a) Equipamento utilizado na ultrassonificação da miniemulsão e (b) sistema utilizado na realização das polimerizações em miniemulsão	119
Figura 3.19- Esquema da polimerização do estireno em presença do macro-agente PEO-CPP	119
Figura 3.20- Esquema da polimerização do estireno em presença do macro-agente PEO-CPADB	121

Capítulo 4

Figura 4.1- Espectro de RMN ^1H do dissulfeto de ditiobenzoila	125
Figura 4.2- Espectro de RMN ^1H do ácido 4-cianopentanóico ditiobenzoato (CPADB)	126
Figura 4.3- Espectro de RMN ^1H do ácido 4-ciano-4-(tiobenzoilsulfanil) pentanoato de succinimida (SCPADB)	127
Figura 4.4- Espectro de RMN ^1H do macro-agente PEO-CPADB	128
Figura 4.5- Espectro de infravermelho do PEO-CPADB	129

Figura 4.6- Cromatograma do reagente de partida PEO-NH ₂	129
Figura 4.7- Espectro de RMN ¹ H do bis(propilsulfaniltiocarbonil)ditiol-----	130
Figura 4.8- Espectro de RMN ¹ H do ácido 4-ciano-4-propilsulfaniltiocarbonil-sulfanil pentanóico (CPP)-----	131
Figura 4.9- Espectro de RMN ¹ H do PEO-CPP-----	132
Figura 4.10- Cromatograma do reagente de partida MPEG-----	132
Figura 4.11- Aspecto do meio reacional antes e após o aquecimento do sistema -----	135
Figura 4.12- Variação do diâmetro de partícula em função da conversão para uma concentração de PEO-CPP igual a $2,2 \times 10^{-3}$ mol/L (reação FHF01)-----	138
Figura 4.13- Variação da conversão em função do tempo para a reação FHF01 -----	139
Figura 4.14- (a) Curvas de distribuição de massas moleculares para diferentes valores de conversão e (b) evolução da massa molecular com a conversão (reação FHF01)-----	140
Figura 4.15- Variação da conversão em função do tempo para o látex FHF02-	142
Figura 4.16- Aspecto do meio reacional antes e após o aquecimento do sistema (reação FHF02)-----	142
Figura 4.17- Variação do diâmetro de partículas com a conversão para a reação conduzida com $4,4 \times 10^{-3}$ mol/L de PEO-CPP (reação FHF02)-----	143

Figura 4.18- (a) Curvas de distribuição de massas moleculares para diferentes valores de conversão e (b) evolução da massa molecular com a conversão (reação FHF02)----- 144

Figura 4.19- Gráfico de conversão em função do tempo para a reação FHF03
----- 146

Figura 4.20- Evolução dos diâmetros das partículas de látex em função da conversão obtidos para a reação FHF03----- 147

Figura 4.21- (a) Cromatogramas de GPC para diferentes valores de conversão e (b) evolução da massa molecular com a conversão (reação FHF03)----- 148

Figura 4.22- Evolução do diâmetro médio das partículas de látex em função da conversão para a reação FHF04-----150

Figura 4.23- (a) Curvas de distribuição de massas moleculares para diferentes valores de conversão e (b) Evolução da massa molecular com a conversão (reação FHF04)-----151

Figura 4.24- Variação da conversão em função do tempo para a reação FHF04.
----- 152

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Principais tipos de agentes RAFT tiocarbonílicos-----	45
Tabela 4.1 - Sumário das condições experimentais utilizadas no estudo do efeito da concentração do PEO-CPP na polimerização em miniemulsão do estireno-	137
Tabela 4.2 - Resultados obtidos com o macro-agente PEO-CPP nas condições descritas para o látex FHF01-----	140
Tabela 4.3 - Resultados obtidos com a utilização do macro-agente PEO-CPP nas condições descritas para reação FHF02-----	144
Tabela 4.4 - Resultados obtidos com a utilização do macro-agente PEO-CPP nas condições descritas para a reação FHF03-----	149
Tabela 4.5 - Resultados obtidos na polimerização em miniemulsão do estireno mediada por PEO-CPADB, na concentração de $2,2 \times 10^{-3}$ mol/L (reação FHF04) -----	152

LISTA DE ABREVIações

2 VP	2-vinilpiridina
4 VP	4-vinilpiridina
AA	Ácido acrílico
ACPA	4,4'-azobis(4-cianopentanóico)
AIBN	2,2-Azobisisobutironitrila
AM	Acrilamida
AMBS	3-acrilamido-3-metilbutanoato de sódio
AMPS	2-acrilamido-2-metilpropano-1-sulfonato de sódio
AMS	α -metilestireno
AN	Acrilonitrila
ATRP	Polimerização por Transferência reversível de átomo
BA	Acrilato de butila
BAM	<i>N-terc-butil</i> acrilamida
BDB	benzil-ditiobenzoato
BMA	Metacrilato de butíla
BMDO	5,6-benzil-2-metileno-1,3 dioxepan
BzMA	Metacrilato de benzíla
CD	Ciclodextrina
CDB	Cumil ditiobenzoato
CMC	Concentração micelar crítica
CPADB	4-ciano-4-(tiobenzoilsulfanil) propanóico
CPDB	2-(2-ciano)ditiobenzoato de propila
CPM	2,4,4,6-tetraquis(etóxi carbonil)hepta-1,6-dieno
CPP	4-ciano-4-[(propilsulfaniltiocarbonil)sulfanil] pentanóico
CRP	Polimerização radicalar controlada
CTA	Agente de transferência de cadeia
CTAB	cetil bromo-trimetilamônio
DAGMA	glucose metacrilato de diacetona
DCC	<i>N,N</i> -diciclohexilcarbodiimida
DCC	díciclo-hexilcarbodiimida
DEAEMA	2-(dietilamino)etil metacrilato
DMA	<i>N,N</i> -dimetilacrilamida

DMAEMA	<i>N,N</i> -(dimetilamino)etil metacrilato
DMAP	4-(dimetilamino)piridina
DMAP	<i>N,N</i> -dimetilaminopiridina
EA	Acrilato de etila
EHA	2-etilhexil acrilato
EHMA	2-etilhexil metacrilato
EtOAc	Acetato de etila
	Fourrier
FTIR	Espectrometria de infravermelho por transformada de
GMA	Metacrilato de glicedila
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
HD	Hexadecano
HEA	2-hidroxietil acrilato
HEMA	2-hidroximetil metacrilato
HPLC	Cromatografia líquida de alto desempenho
iBMA	Metacrilato de isobutila
KPS	Persulfato de potássio
MA	Acrilato de metila
MAH	Anidrido maleico
MESA	Metil(etiloxycarbonotioil)sulfanil acetato
MMA	Metacrilato de metila
MMD	Distribuição de massas moleculares
MPEG	éter mono-metílico de poli(etileno glicol)
MPEG	éter mono-metílico de poli(etileno glicol)
NHS	<i>N,N</i> -hidroxisuccinimida
NIPAAM	<i>N</i> -isopropilacrilamida
NMP	Polimerização mediada por nitróxidos
NPMI	<i>N</i> -fenilmaleimida
NVP	<i>N</i> -vinilpirrolidone
PEO	Poli(óxido de etileno)
PEO-NH ₂	poli(óxido de etileno) aminado
PEPDTA	1-feniletil fenil-ditioacetato
PSD	Distribuição de diâmetros de partículas
RAFT	Adição, fragmentação e transferência reversíveis

RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SAc	4-acetoxiestireno
SCPADB	4-ciano-4-(tiobenzoilsulfanil) pentanato de succinimida
SDS	Dodecil sulfato de sódio
SLS	Lauril sulfato de sódio
SMB	Metabissulfito
SMe	4-metilestireno
SSO ₃ Na	estireno-4-sulfonato de sódio
Sty	Estireno
TADB	4-metilditiobenzoato benzóico
tBA	Acrilato de <i>terc</i> -butila
THF	Tetrahidrofurano
TTCA	ácido 2-(dodeciltiocarbonotioiltio)-2-(metil) propanóico
VAc	Acetato de viníla
VBz	Benzoato de viníla
VDC	Cloro vinilideno
XMA	Metacrilatos funcionais

LISTA DE SÍMBOLOS

$[CTA]$	Concentração do CTA
$[CTA]_0$	Concentração inicial de CTA
$[iniciador]$	Concentração do iniciador
$[M]_0$	Concentração inicial de monômero
$[M]_t$	Concentração de monômero no tempo t de reação intermediário
	intermediário
J_{crit}	Grau de polimerização crítico
K_{-add}	Constante de fragmentação do radical intermediário
K_d	Constante de dissociação do iniciador
$K_{f,cta}$	Constante de transferência de cadeia ao CTA
$K_{f,m}$	Constante de transferência de cadeia ao monômero
$K_{f,p}$	Constante de transferência de cadeia ao polímero
$K_{f,s}$	Constante de transferência de cadeia ao solvente
K_p	Constante de propagação
K_{pi}	Constante de propagação do iniciador
$K_{t,a}$	Constante de terminação por acoplamento
$K_{t,d}$	Constante de terminação por desproporcionamento
K_{add}	Constante de adição para formação do radical
K_β	Constante de fragmentação do radical intermediário
$K_{-\beta}$	Constante de adição para a formação do radical
L	Ligante utilizado nas polimerizações controladas ATRP
M	Monômero
M_{CTA}	Massa molecular do CTA
M_m	Massa molecular do monômero
M_n	Massa molecular média numérica
$M_t^{(N)}$	Metal de transição com número de oxidação (N)
N_d	Número de gotas
N_p	Número de partículas
$P_m^\bullet$	Radical polimérico livre
P_mX	Radical polimérico desativado reversivelmente
$P_n^\bullet$	Radical polimérico livre

P_nX	Radical polimérico desativado reversivelmente
$R(M)_n^*$	Cadeia polimérica em crescimento
R^*	Radical Livre
$X^\bullet$	Agente de controle de massa molecular (radical estável)
X_n	Grau de polimerização

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	31
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	35
2.1- Polimerização Via Radical Livre	35
2.2- Polimerizações Radicalares Controlada (CRPs)	38
2.2.1- <i>Polimerização via radical livre viva/controlada do tipo RAFT</i>	42
2.2.1.1- O mecanismo RAFT	43
2.2.1.2- Escolha do agente RAFT	44
2.2.1.3- Reações laterais	46
2.3- Polimerização via radical livre controlada em meio disperso	48
i)- <i>Polimerização em meio disperso</i>	48
ia)- <i>Polimerização em emulsão</i>	50
2.3.1- <i>Polimerização via RAFT em emulsão</i>	57
2.3.1.1- <i>Polimerização em emulsão “ab-initio”</i>	61
2.3.1.2- <i>Polimerização em emulsão “ab-initio” mediada por macro-agentes RAFT</i>	68
ib)- <i>Polimerização em miniemulsão</i>	74
2.3.2- <i>Polimerização via RAFT em miniemulsão</i>	77
2.3.2.1- <i>Polimerização em miniemulsão mediada por agentes RAFT anfífilos</i>	93
2.3.2.2- <i>Polimerização em miniemulsão mediada por macro-agentes RAFT</i>	98
3- MATERIAIS E MÉTODOS	103
3.1- Reagentes e solventes	103
3.2- Métodos	103
3.2.1- <i>Secagem do tetrahidrofurano</i>	103
3.2.2- <i>Secagem do clorofórmio</i>	104
3.2.3- <i>Secagem do acetato de etila</i>	104
3.2.4- <i>Secagem do tolueno</i>	104
3.2.5- <i>Secagem do diclorometano</i>	104
3.2.6- <i>Secagem do éter etílico</i>	105
3.2.7- <i>Síntese do dissulfeto de ditiobezoíla</i>	106
3.2.8- <i>Síntese do ácido 4-ciano-4-(tiobenzoilsulfanil) pentanóico</i>	109

3.2.9- Síntese do éster 4-ciano-4-(tiobenzoilsulfanil) pentanato de succinimida (SCPADB)-----	110
3.2.10- Síntese do macro-agente de transferência PEO-CPADB-----	112
3.2.11- Síntese do bis(propilsulfaniltiocarbonil)ditiol-----	113
3.2.12- Síntese do ácido 4-ciano-4-[(propilsulfaniltiocarbonil)sulfanil] pentanóico(CPP)-----	115
3.2.13- Síntese do macro-agente de transferência PEO-CPP-----	116
3.2.14- Polimerização em miniemulsão-----	117
i)- Polimerização em miniemulsão na presença do macro-agente RAFT PEO-CPP-----	118
ii)- Polimerização em miniemulsão na presença do macro-agente RAFT PEO-CPADB-----	119
3.3- Caracterização dos materiais-----	121
3.3.1- Ressonância Magnética Nuclear (RMN ¹ H)-----	121
3.3.2- Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)-----	121
3.3.3- Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)-----	121
3.3.4- Análise de Diâmetro Médio de Partículas e Polidispersidade do Látex--	122
3.3.5- Estudo Cinético das Polimerizações Através de Dados de Conversão---	122
3.3.6- Cálculo da massa molecular teórica das cadeias poliméricas obtidas na polimerização em miniemulsão do estireno-----	123
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO-----	124
4.1- Síntese e caracterização dos macro-agentes PEO-RAFT-----	124
4.1.1- Obtenção do dissulfeto de ditiobenzoíla-----	124
4.1.2- Obtenção do ácido 4-ciano-4-(tiobenzoilsulfanil) pentanóico (CPADB)--	125
4.1.3- Obtenção do 4-ciano-4-(tiobenzoilsulfanil) pentanoato de succinimida(SCPADB)-----	126
4.1.4- Síntese do macro-agente de transferência PEO-CPADB-----	127
4.1.5- Síntese do bis (propilsulfaniltiocarbonil) ditiol-----	130
4.1.6- Síntese do ácido 4-ciano-4-(propilsulfaniltiocarbonil) sulfanil pentanóico (CPP)-----	130
4.1.7- Síntese do macro-agente de transferência PEO-CPP-----	131

4.2- Polimerizações em miniemulsão mediada por macro-agentes PEO-RAFT

----- 133

4.2.1- Estudo do efeito da concentração do macro-agente PEO-CPP no controle da massa molecular e na estabilização coloidal na polimerização em miniemulsão do estireno----- 137

4.2.2- Estudo do efeito do grupo funcional do agente de controle (ditioéster ou tritioéster) no controle de massa molecular e na estabilização coloidal na polimerização em miniemulsão do estireno----- 149

5- CONCLUSÃO----- 153

REFERÊNCIAS----- 155

1 - INTRODUÇÃO

Um dos mecanismos de polimerização que mais tem sido utilizado na preparação de polímeros em larga-escala, e que por isso vem sendo objeto constante de pesquisa, é a polimerização via radical livre. A importância e ampla utilização deste mecanismo de polimerização se devem a importantes características como: baixo custo, possibilidade de utilização para uma grande variedade de monômeros, tolerância a diferentes grupos funcionais e impurezas, elevada velocidade de polimerização e a possibilidade de aplicação em meio homogêneo (massa e solução) ou heterogêneo (suspensão, emulsão e miniemulsão) (MCLEARY et al., 2006; MOAD et al., 2005).

Entretanto, é importante ressaltar que o mecanismo de polimerização radicalar convencional apresenta limitações com respeito ao controle da massa molecular e da distribuição de massa molecular (MMD) das cadeias poliméricas obtidas, além de não apresentar um controle eficiente de sua composição e arquitetura. Polímeros com arquiteturas mais complexas como copolímeros em bloco e polímeros com ramificações controladas podem ser obtidos através da polimerização aniônica. Entretanto, este mecanismo de polimerização não é adequado a alguns monômeros como, por exemplo, o ácido acrílico e exige condições bastante específicas de reação, como a utilização de um meio reacional completamente isento de impurezas e umidade.

Durante a última década o desenvolvimento de novos mecanismos de polimerização permitiu superar as limitações apresentadas pelos mecanismos de polimerização radicalar convencional na obtenção de polímeros com estrutura controlada (MCLEARY et al., 2006; SAVE et al., 2006). Estes mecanismos, conhecidos como polimerização via radical livre controlada (CRP's), além de possuírem a versatilidade dos processos radicalares convencionais, permitem a preparação de polímeros com estreita distribuição de massas moleculares (MMD muito próximo de 1,0), além de composição e arquitetura molecular bem definidas, permitindo o desenvolvimento de materiais para aplicação nas mais diversas áreas como, por exemplo, obtenção de surfatantes, dispersantes, na fabricação de tintas, adesivos, biomateriais, membranas, encapsulação de ativos para a liberação controlada de fármacos, materiais para microeletrônica, dentre outras aplicações (MOAD et al., 2005).

Dentre os mecanismos de polimerização via radical livre controlada existentes, também conhecida como polimerização radicalar “viva”, os que têm apresentado maior destaque são as polimerizações mediadas por nitróxidos (NMP – *Nitroxide-Mediated Controlled Free-Radical Polymerization*), as polimerizações radicalares por transferência de átomos (ATRP - *Atom-Transfer Radical-Polymerization*) e as polimerizações mediadas por agentes de transferência de cadeia, via mecanismo reversível de adição-fragmentação (RAFT - *Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer*) (MOAD et al., 2005).

As técnicas de polimerização em meio homogêneo (massa ou solução) são as mais comumente utilizadas no estudo das polimerizações via radical livre controladas. Porém, nos últimos anos, um crescente número de pesquisas tem sido direcionado ao estudo da aplicação destes novos mecanismos de polimerização em meio heterogêneo (suspensão, emulsão e miniemulsão) devido à grande importância industrial atribuída a estas técnicas.

As polimerizações em meio heterogêneo (suspensão, emulsão e miniemulsão) apresentam importantes vantagens, especialmente para produções em larga escala, tais como: (i) possibilidade de obter simultaneamente polímeros de alta massa molecular com elevadas velocidades de polimerização; (ii) obtenção de elevadas conversões, com consequente redução no teor de compostos orgânicos voláteis no produto final; (iii) o produto é obtido na forma de um látex que pode ser diretamente utilizado para aplicações como tintas, adesivos, etc.; (iv) a utilização de água como fase contínua que proporciona baixa viscosidade e eficiente dissipação de calor durante toda a polimerização (SAVE et al., 2006); e (v) vantagens ambientais e econômicas trazidas pela eliminação da necessidade do uso de solventes orgânicos (ANTONIETTI et al., 2002).

Dentre as técnicas de polimerização em meio heterogêneo, a polimerização em miniemulsão tem apresentado algumas características importantes em relação à polimerização em emulsão e que justificam a sua crescente utilização e interesse por parte dos pesquisadores e do setor industrial. Em uma polimerização em emulsão a nucleação micelar é o principal mecanismo de formação de partículas, levando a necessidade da existência de um transporte difusional de materiais das gotas de monômero para as micelas durante a polimerização. Por outro lado, nas polimerizações em miniemulsão, a nucleação das próprias gotas de monômero constitui o principal mecanismo de formação de

partículas, o que elimina a ocorrência de problemas difusionais, principalmente com a utilização de espécies altamente hidrofóbicas, e possibilita a obtenção de um látex com uma distribuição mais homogênea de tamanho final de partículas (BOWES et al., 2007). Outra importante vantagem é a redução na geração de calor durante a polimerização devido à ausência da nucleação micelar.

Apesar dos avanços alcançados com a utilização das técnicas de polimerização em meio aquoso, principalmente no caso das polimerizações em miniemulsão, o uso das técnicas de polimerização controlada em meio heterogêneo ainda encontra sérias limitações como: baixo controle da massa molecular, formação de coágulos, separação de fase (formação de camadas coloridas), além de baixas velocidades de polimerização. Estas limitações têm sido atribuídas principalmente ao baixo poder de difusão do agente RAFT (hidrofóbico) das gotas de monômero para as partículas (no caso específico das polimerizações em emulsão), a saída de pequenos radicais das partículas de polímero em formação e a lenta obtenção de polímeros com alta massa molecular (McLEARY et al., 2006; ZHOU et al., 2007).

Recentemente, novos métodos estão sendo estudados na tentativa de superar as limitações dos mecanismos de polimerização radicalar controlada (CRPs) em meio heterogêneo. Dentro deste contexto, merece destaque o método pioneiro que possibilitou o sucesso na aplicação das polimerizações controladas em meio disperso: a obtenção de látices via polimerização em emulsão *ab-initio*. Nesse novo método de polimerização, agentes RAFT hidrossolúveis são usados para formar pequenos segmentos estabilizantes com monômeros também solúveis em água, seguido da polimerização de monômeros hidrofóbicos para a formação *in situ* de espécies anfífilas capazes de conferir estabilidade coloidal e de controlar a massa molecular e a distribuição de massa molecular dos polímeros no interior das partículas (SAVE et al., 2006; FERGUSON et al., 2002; Ganeva et al., 2007). Este novo método de polimerização, além de conferir maior estabilidade ao sistema de polimerização, elimina a necessidade da utilização dos surfatantes convencionais.

Outro grande avanço na utilização das polimerizações controladas via RAFT em meio disperso é o emprego dos macro-agentes de transferência RAFT, principalmente, a base de poli(óxido de etileno) (PEO). Estas macromoléculas, constituídos por cadeias hidrofílicas de polímeros quimicamente ligados a um

agente de transferência de cadeia RAFT, possuem reduzida mobilidade em água e são melhores ancorados na superfície das partículas, conferindo uma eficiente estabilização coloidal (MANGUIAN et al., 2006; SANTOS et al., 2007; RIEGER et al., 2008).

Além disso, as técnicas de polimerização *ab-initio* também têm sido empregadas com sucesso na aplicação das polimerizações radiculares controladas em polimerizações em miniemulsão. Dentro deste contexto, a utilização de macro-agentes RAFT hidrofílicos tem sido o método mais eficiente para adaptar a técnica RAFT às polimerizações em miniemulsão. A polimerização de monômeros hidrofóbicos em presença destas macro-moléculas permite a formação “*in situ*” de macro-agentes RAFT anfifílicos que atuam como eficientes agentes de estabilização coloidal, desde que possuam um grau de polimerização adequado que evite a sua migração entre as pequenas gotas de monômero (SANTOS et al., 2009).

Este trabalho tem como objetivo sintetizar diferentes macro-agentes de transferência de cadeia do tipo PEO-RAFT por diferentes rotas químicas e avaliar a eficiência dos macro-agentes RAFT obtidos como agentes de estabilização coloidal e de controle de massa molecular na polimerização em miniemulsão do estireno.

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- POLIMERIZAÇÃO VIA RADICAL LIVRE

A polimerização via radical livre constitui um dos mecanismos mais importantes utilizados pela indústria de polímeros na obtenção de materiais voltados às mais diversas aplicações. Este mecanismo de reação, pertencente à classe das polimerizações via poliadição, ocorrem através do rompimento da dupla ligação de monômeros vinílicos e sua sucessiva reação com as duplas ligações de outras moléculas de monômeros, levando a obtenção de cadeias poliméricas de elevada massa molecular já no início da polimerização. O rompimento da dupla ligação e a consecutiva formação de duas novas ligações simples gera um processo exotérmico que libera aproximadamente 20 kcal/mol.

A polimerização via radical livre apresenta três etapas distintas: iniciação, propagação, e terminação (BILLMEYER,1984; MANO, 1990; CANEVAROLO, 2002).

i) **Iniciação:** a iniciação de uma polimerização em cadeia via radicais livres normalmente ocorre através do uso de iniciadores que se decompõe por ação do calor (termo-iniciador) ou pela aplicação de radiação (foto-iniciador) dando origem a formação de centros ativos. Estes radicais gerados no meio reacional reagem com a dupla ligação dos monômeros vinílicos, transferindo o centro ativo e dando início a polimerização.

onde K_d é a constante de dissociação do iniciador e K_{pi} a constante de propagação do iniciador.

ii) **Propagação:** é a fase do crescimento da macromolécula. Durante a propagação, as espécies reativas geradas na iniciação incorporam sucessivamente moléculas de monômero, formando a cadeia polimérica. Esta etapa da polimerização em cadeia é muito importante, pois, a velocidade da polimerização é influenciada diretamente pela velocidade de propagação.

iii) **Terminação:** A terminação corresponde à desativação de uma macromolécula em crescimento sem a ocorrência da geração de um novo radical, podendo ocorrer de duas maneiras distintas:

a) por acoplamento ou combinação: quando a terminação ocorre pela união dos centros ativos de duas espécies radiculares.

onde $K_{t,a}$ é a constante de terminação por acoplamento ou combinação.

b) por desproporcionamento: quando é causada pela transferência de um radical hidrogênio de uma cadeia em crescimento para outra cadeia em crescimento, formando uma ligação C-H numa extremidade e criando uma dupla ligação (C=C) na extremidade da outra cadeia. Este tipo de mecanismo leva a formação de cadeias de comprimento inferior às cadeias obtidas pelo mecanismo de terminação por acoplamento ou combinação.

onde $K_{t,d}$ é a constante de terminação por desproporcionamento.

A ocorrência simultânea destes mecanismos de terminação leva a formação de cadeias poliméricas com diferentes massas moleculares e a um consequente aumento na distribuição da massa molecular (MMD) dos polímeros obtidos.

Outro importante mecanismo a ser considerado é a transferência de cadeia. Durante o crescimento de uma cadeia polimérica, esta pode abstrair um radical de hidrogênio de outras moléculas finalizando o sítio ativo da cadeia polimérica. Este hidrogênio radicalar pode ser abstraído do solvente, do monômero, da própria cadeia de polímero (originando cadeias ramificadas) ou de uma molécula colocada no meio reacional propositadamente, a qual é chamada de agente de transferência de cadeia.

onde $K_{f,s}$ é a constante de transferência para o solvente, $K_{f,m}$ a constante de transferência para o monômero, $K_{f,p}$ a constante de transferência para o polímero e $K_{f,cta}$ a constante de transferência para o agente de transferência de cadeia (CTA).

Durante o processo de polimerização, novas cadeias poliméricas são continuamente iniciadas, propagadas e terminadas, sendo que a massa molecular das cadeias poliméricas geradas no início da polimerização é mais elevada do que a massa das cadeias geradas nos últimos estágios da polimerização, devido à progressiva diminuição na concentração dos monômeros no meio reacional. A concentração das espécies ativas no estado estacionário é aproximadamente 10^{-7} mol. L⁻¹ e as cadeias permanecem ativas por um curto período de 5 - 10 segundos (MOAD et al., 2005). A polidispersidade das cadeias poliméricas formadas, expressa pela razão entre a massa molecular média ponderal ($\bar{M}_w$) e a massa molecular média numérica ($\bar{M}_n$), é elevada, estando geralmente acima de 1,5.

A polimerização via radical livre é comumente utilizada na produção em larga-escala de uma enorme variedade de produtos (SAVE et al., 2006), devido, principalmente, ao fato de apresentar importantes vantagens como: possibilidade de utilização para uma grande variedade de monômeros (acrilatos, metacrilatos, estireno, acrilamidas, metacrilamidas, butadieno e acetato de vinila), tolerância a uma variedade de grupos funcionais, técnicas de polimerização (massa, solução, suspensão, emulsão e miniemulsão) e impurezas, além de apresentar altas velocidades de polimerização (MOAD et al., 2005). A utilização deste mecanismo de polimerização em meio heterogêneo é comumente aplicada na indústria, na qual a polimerização em emulsão é largamente utilizada na síntese de produtos denominados látex. (SAVE et al., 2006; MOAD et al., 2005).

Apesar das diversas vantagens apresentadas pelo uso das polimerizações via radical livre, estes mecanismos não permitem a realização de um eficiente controle da massa molecular, da distribuição de massa molecular (MMD) e da arquitetura das cadeias poliméricas. Estas limitações se devem a algumas características típicas deste mecanismo de polimerização, tais como a contínua geração de novas cadeias durante o processo de iniciação e a desativação irreversível (terminação) das cadeias em crescimento que ocorre, principalmente, pelos mecanismos de combinação bimolecular, desproporcionamento e de transferência de cadeia, o que faz com que o tempo de vida de um radical individual (cadeia polimérica) seja da ordem de segundos ao passo que a duração dos típicos processos de polimerização é da ordem de horas (SAVE et al., 2006). Estes parâmetros afetam diretamente as propriedades químicas e mecânicas dos materiais produzidos, ocasionando uma redução em seu desempenho, dependendo da aplicação final a qual se destina o material (VOSLOO et al., 2002).

Outra consequência desfavorável da terminação irreversível das cadeias poliméricas é a impossibilidade de sintetizar copolímeros em bloco, ou polímeros com ramificações controladas, já que o término irreversível das cadeias impossibilita a continuidade do seu crescimento mesmo após a adição de monômero (SAVE et al., 2006).

Dentro deste contexto, um grande número de pesquisas tem sido direcionado ao desenvolvimento de novos métodos que permitam superar essas limitações, principalmente através da utilização de novas e revolucionárias técnicas conhecidas com polimerizações radiculares controladas (CRP's).

2.2- POLIMERIZAÇÕES RADICARES CONTROLADAS (CRPS)

Durante as últimas décadas o desenvolvimento de novos e revolucionários métodos de polimerização tem viabilizado a utilização das polimerizações via radical livre na síntese de polímeros com estruturas bem definidas, controlando a massa molecular e a distribuição de massa molecular (MMD), além de permitir a preparação de polímeros com arquiteturas complexas, tais como: blocos, estrelas, enxertado, microgel, dendrítico dentre outras (Figura 2.1). Estas novas técnicas,

além de possibilitarem um melhor controle da estrutura macromolecular, possuem a versatilidade da polimerização via radical livre convencional. Essa versatilidade não é encontrada nos mecanismos convencionais de polimerização “viva”, como a polimerização aniônica e catiônica (MOAD et al., 2005; AAMER et al., 2007; LEE et al., 2005; BOWES et al., 2007; HOUILLOT et al., 2007).

Os polímeros sintetizados através destas novas técnicas possuem uma larga aplicação para novos ou avançados matérias tais como surfatantes, tintas, adesivos, biomateriais, materiais aplicados à medicina e microeletrônica (SAVE et al., 2006; LEE et al., 2005; MCLEARY et al., 2006).

Para que uma polimerização seja considerada controlada deve obedecer aos seguintes requisitos: (SAVE et al., 2006; MOAD et al., 2005):

- i. O processo de polimerização deverá ter 100% de conversão. A adição de uma nova carga de monômero deverá dar continuidade à polimerização, ou seja, não existe a terminação das cadeias poliméricas;
- ii. A massa molecular média é linearmente dependente da conversão;
- iii. O número de cadeias poliméricas é constante durante a polimerização;
- iv. A massa molecular pode ser controlada pela relação entre as concentrações de monômero e de agentes de controle; e
- v. A distribuição de massa molecular (MMD) do polímero deve ser baixa ($MMD < 1,5$).

Em uma polimerização radicalar controlada ideal as cadeias são geradas principalmente no início da polimerização, crescem a uma mesma taxa e se mantêm “vivas” durante todo o processo de polimerização, permanecendo desativadas, de maneira reversível, após o consumo total dos monômeros por apresentarem o agente de controle ainda ligado na extremidade da cadeia polimérica (SAVE et al., 2006). Isso permite a obtenção de arquiteturas moleculares mais complexas com uma estreita distribuição de massa molecular. Entretanto, é importante ressaltar que os mecanismos de terminação e de transferência irreversíveis, na prática, não são totalmente eliminados. Para manter um bom controle de uma polimerização radicalar controlada as condições devem ser escolhidas de modo a minimizar estes eventos, enquanto o polímero é formado a uma taxa de reação aceitável (SAVE et al., 2006). A Figura 2.1 mostra

a estrutura de algumas possíveis arquiteturas que podem ser preparadas com a utilização das polimerizações controladas.

Figura 2.1- Representação de algumas possíveis arquiteturas obtidas a partir das técnicas de polimerização radicalar controlada.

Existem essencialmente três diferentes tipos de CRP (SAVE et al., 2006):

i)- A primeira é baseada em um mecanismo de terminação reversível através de um radical estável presente no meio reacional, e é representado pela polimerização mediada por nitroxídeos (NMP- Nitroxide Mediated Polymerization) (ANEXO A):

onde $\text{X}^\bullet$ é um radical estável e P_nX é uma cadeia em crescimento desativada de maneira reversível.

ii)- A segunda é baseada em um mecanismo reversível de transferência de cadeia. Estas reações ocorrem na presença de agentes de transferência de cadeia e são conhecidas como polimerização via transferência de cadeia, pelo mecanismo de adição-fragmentação reversíveis, ou ainda polimerização RAFT (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer):

onde M é o monômero, $\text{P}_n^\bullet$ e $\text{P}_m^\bullet$ são radicais em crescimento, P_mX e P_nX são espécies em crescimento desativadas reversivelmente com um agente de transferência de cadeia e $\text{P}_m\text{X}^\bullet\text{P}_n$ é um radical intermediário.

iii)- A terceira é baseada em um processo de terminação reversível, através da transferência reversível de um átomo e é representado pela técnica ATRP (polimerização por transferência de átomos) (ANEXO A):

onde L é um ligante e $\text{M}_t^{(N)}$ é um metal de transição com número de oxidação (N).

Em cada caso a constante de equilíbrio do processo é fundamental na determinação da extensão em que reações indesejáveis (particularmente a terminação de radicais em propagação) poderão ocorrer levando à perda do controle da massa molecular e da característica viva da reação (SAVE et al., 2006).

Cada uma dessas três técnicas possui vantagens e desvantagens: ATRP requer a otimização do sistema de catalisador e das condições de reação para um bom desempenho a cada novo monômero utilizado; NMP normalmente necessita de altas temperaturas e é mais eficiente para a polimerização do estireno e para os acrilatos; e a técnica RAFT, apesar de ser a mais versátil, ou seja, ser compatível com uma grande variedade de monômeros, técnicas e condições de reação, requer a síntese de um agente de transferência de cadeia (MOAD et al., 2005; MCLEARY et al., 2006).

Nos processos de polimerização radicalar controlada o grau médio de polimerização ($\bar{X}_n$) das reações é dado pela razão entre a concentração de monômeros e a concentração total de cadeias poliméricas presentes no meio reacional (equação 2.1). No caso das polimerizações controladas do tipo NMP e ATRP o número de cadeias é dado pela concentração inicial das espécies

responsáveis pelo controle da reação. No caso da polimerização RAFT, as cadeias criadas por iniciadores convencionais também devem ser consideradas; porém, as condições de reação normalmente são ajustadas de forma que a concentração destas “cadeias extras” possa ser desprezível. Para um determinado agente de controle **X**, o grau médio de polimerização será dado por:

$$X_n = \frac{\text{número de mol do monômero consumido}}{\text{número de mol de X}} \quad (2.1)$$

2.2.1- Polimerização via radical livre viva/controlada do tipo RAFT

A técnica RAFT apresenta vantagens com relação às demais técnicas de polimerização radicalar controlada devido ao fato de ser compatível com uma larga variedade de monômeros, grupos funcionais, técnicas de polimerização (massa, solução, suspensão, emulsão e miniemulsão) e condições experimentais (GANEVA et al., 2007; AAMER et al., 2007).

Os agentes de transferência de cadeia utilizados nesta técnica são compostos tiocarbonílicos $[RSC(Z)=S]$ que apresentam um grupo estabilizante (Z) e um grupo de saída (R), que irão influenciar na cinética e no grau de controle da polimerização (Figura 2.2). A eficiência de cada agente RAFT utilizado depende de uma série de fatores, destacando o tipo de monômero que está sendo polimerizado, a capacidade de reiniciação do grupo de saída (R^*) e a reatividade da dupla ligação entre enxofre (S) e carbono (C), determinada pelo grupo estabilizante utilizado (Z) (MOAD et al., 2005; AAMER et al., 2007).

Figura 2.2- Representação esquemática da estrutura dos agentes de transferência de cadeia do tipo tioéster.

As principais características de uma polimerização RAFT ideal são (MOAD et al., 2005):

- ✓ A polimerização RAFT pode ser realizada pela simples adição de uma quantidade determinada de um agente RAFT apropriado a uma polimerização radicalar convencional. Os mesmos monômeros, solventes, iniciadores e temperaturas podem ser utilizados;
- ✓ A polimerização RAFT possui as características associadas à polimerização radicalar viva: as cadeias iniciam seu crescimento no início da polimerização e continuam a crescer até que todo o monômero seja consumido. A massa molecular aumenta linearmente com a conversão e a ocorrência de terminações irreversíveis das cadeias poliméricas é altamente suprimida;
- ✓ A massa molecular média numérica ($\bar{M}_n$) pode ser prevista pela seguinte equação:

$$\bar{M}_n = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[CTA]_0} M_m + M_{CTA} \quad (2.2)$$

onde $[M]_0 - [M]_t$ representa o consumo de monômero (conversão), M_m a massa molar do monômero, M_{CTA} é a massa molar do agente de transferência de cadeia e $[CTA]_0$ é a concentração inicial do agente de transferência de cadeia.

- ✓ Estreita distribuição de massas moleculares (MMD); e
- ✓ Possibilidade de obtenção de copolímeros em bloco, estrela e outras arquiteturas complexas.

2.2.1.1- O mecanismo RAFT

Na polimerização controlada via RAFT a iniciação e a terminação ocorrem da mesma forma que em uma polimerização radicalar convencional. Nos primeiros estágios da polimerização, a adição de radicais monoméricos gerados no processo de iniciação (P_m^*) ao agente de transferência (1) dará origem a um radical intermediário (2) que, logo em seguida, irá se decompor dando origem a um composto tiocarbonílico polimérico (3) e a um novo radical (R^*). Esta primeira etapa do mecanismo é comumente referida como pré-equilíbrio. A reação deste radical com outras moléculas de monômero dará origem a um novo radical propagante (P_n^*). Um rápido equilíbrio, comumente referido como equilíbrio

principal, é então estabelecido entre as espécies propagantes ativas (P_n^* e P_m^*) e os compostos tiocarbonílicos poliméricos dormentes (3 e 5), fornecendo igual probabilidade para o crescimento de todas as cadeias poliméricas e permite, desta forma, a obtenção de cadeias poliméricas com estreita distribuição de massa molecular (MOAD et al., 2005; McLEARY et al., 2006). A Figura 2.3 apresenta o mecanismo da polimerização controlada via RAFT.

* Iniciação

* Transferência de Cadeia Reversível (Pré-equilíbrio)

* Reiniciação e Propagação

* Equilíbrio Principal

* Terminação

Figura 2.3- Mecanismo da polimerização controlada do tipo RAFT.

onde K_{add} e K_{β} são as constantes de adição para a formação do radical intermediário e K_{-add} e K_{β} são as constantes de fragmentação do radical intermediário.

2.2.1.2- Escolha do agente RAFT

O uso de uma grande variedade de agentes RAFT tiocarbonílicos (Figura 2.2) tem sido relatado na literatura, incluindo ditioésteres, tritiocarbonatos, xantatos e ditiocarbamatos. A Tabela 2.1 mostra um esquema representativo da estrutura apresentada por cada um desses compostos.

Tabela 2.1 – Principais tipos de agentes RAFT tiocarbonílicos.

Estrutura	Grupo estabilizante
Z = -R	Ditioésteres
	Z = -S-R	Tritiocarbonatos (tritioésteres)
	Z = -O-R	Xantatos
	Z = -N-R	Ditiocarbamatos
	onde: R = alquil ou aril;	

A eficiência do agente RAFT utilizado, como já mencionado anteriormente, está diretamente relacionada ao monômero que está sendo polimerizado e às propriedades dos grupos de saída (R) e dos grupos estabilizantes (Z), que modificam a estabilidade dos radicais intermediários. A Figura 2.4 fornece uma orientação para uma escolha adequada de agentes RAFT para determinados tipos de monômeros. Para Z, a velocidade de adição diminui e a de fragmentação aumenta da esquerda para a direita. Para R, a velocidade de fragmentação diminui da esquerda para a direita. As linhas pontilhadas indicam controle parcial (ex: controle da massa molecular, mais larga polidispersão ou substancial retardação no caso do acetato de vinila), onde MMA = Metacrilato de metila, AM = acrilamida; VAc = acetato de vinila; AN = Acrilonitrila; MA = Acrilato de metila; Sty = Estireno.

Figura 2.4- Diretriz para a seleção de um agente RAFT (MOAD et al., 2005).

A escolha de um eficiente agente RAFT deve levar em conta os seguintes critérios (MOAD et al., 2005):

- ✓ Os agentes RAFT utilizados (compostos 1 e 3, Figura 2.3) devem possuir duplas ligações muito reativas; a taxa de adição de radicais à dupla ligação é mais elevada quando Z = aril, alquil (ditioésteres) ou S-alquil (tritiocarbonatos) e é mais baixa quando Z = O-alquil (xantatos) ou *N,N*-dialquil (ditiocarbamatos);
- ✓ Os radicais intermediários (compostos 2 e 4, Figura 2.3) devem se fragmentar rapidamente, evitando a ocorrência de reações laterais; e
- ✓ Os radicais (R*) formados pela decomposição dos radicais intermediários devem ser capazes de reiniciar novas cadeias de maneira eficiente.

Outro fator determinante para a eficiência de uma polimerização controlada em presença de agentes RAFT é a escolha adequada da relação [agente RAFT]/[iniciador]. Em uma polimerização controlada a terminação ocorre da mesma forma que em uma polimerização convencional (na ausência de agentes RAFT). Estas reações concorrem com a propagação dos radicais em crescimento, de forma que a sua ocorrência deve ser evitada com o objetivo de se manter um bom controle da polimerização. Para que isso seja possível, a concentração de radicais propagantes deverá ser muito menor do que a concentração de espécies dormentes (cadeias dormentes, (3) e (5)). Por isso, é utilizada uma pequena quantidade de iniciador e, portanto, elevadas razões de [CTA]/[Iniciador]. Por outro lado, razões muito altas deixam a reação muito lenta,

podendo comprometer o controle da polimerização. Existe, portanto, uma condição ótima entre cinética e controle da polimerização determinada pela razão $[CTA]/[Iniciador]$.

2.2.1.3- Reações laterais

Uma variedade de reações laterais pode complicar o mecanismo da polimerização RAFT causando retardação, subprodutos ou anomalias na distribuição da massa molecular. Essas reações se originam da combinação do agente RAFT/monômero e das condições reacionais.

A retardação é um período caracterizado por uma redução significativa nas conversões das polimerizações controladas quando comparadas com as conversões obtidas nas mesmas reações conduzidas na ausência do agente RAFT. A retardação é observada em polimerizações RAFT quando altas concentrações de agente RAFT são usadas e/ou por uma escolha inadequada deste agente. Com base em uma série de reações de polimerização em presença de diferentes agentes RAFT e no mecanismo proposto para a polimerização RAFT, Moad et al., (2000) propuseram que as principais causas associadas à retardação são:

- ✓ Lenta fragmentação dos radicais intermediários (compostos 2 e 4, Figura 2.3);
- ✓ Lenta reiniciação da polimerização pelo grupo de saída R^* do agente RAFT; e
- ✓ Maior tendência apresentada pelo radical R^* e pelo radical propagante (P_n^*) em reagir com o próprio agente RAFT.

No caso particular das polimerizações em miniemulsão, a saída dos radicais dos locais de polimerização para a fase aquosa também tem sido apontada como causa da retardação observada nestes sistemas.

Fragmentações lentas devem provavelmente também ser a causa de reações laterais tais como acoplamentos com espécies radicalares por combinação ou desproporcionamento (Figura 2.5).

Figura 2.5- Esquema representativo de reações laterais em um mecanismo RAFT.

onde $\text{R-CH}_2\text{-C}^*$ e R^* são radicais em crescimento e R-CH=C é um radical desativado.

2.3- POLIMERIZAÇÃO VIA RADICAL LIVRE CONTROLADA EM MEIO DISPERSO

Grande parte dos estudos realizados com as CRP's são conduzidos em meio homogêneo (em massa ou em solução). Essas técnicas possuem como principais desvantagens altas viscosidades, baixa dissipação de calor, baixas taxas de difusão e a utilização de solventes orgânicos na maioria das polimerizações em solução (LEE et al., 2005). As polimerizações em meio disperso apresentam importantes vantagens que fazem desta técnica a preferida para aplicações em larga escala. Desta forma, fica evidente a importância de estudos voltados à implementação das CRPs em meio disperso.

Entretanto, apesar de possuírem potencial aplicação, a implementação destas técnicas em meio heterogêneo ainda encontra uma série de problemas, tais como a perda da característica viva das reações, a perda da estabilidade coloidal e a redução nas taxas de polimerização (SAVE et al., 2006; MCLEARY et al., 2006). A necessidade de superar estas limitações para a transferência destas versáteis técnicas de polimerização para uma escala industrial tem justificado a realização de inúmeros trabalhos de pesquisa no campo das polimerizações controladas em meio disperso (BON et al., 1997; MARESTIN et al., 1998; PRODPAN et al., 2000; SCHMIDT-NAAKE et al., 1999; McLOAD et al., 2000; LANSALOT et al., 2000; FARCET et al., 2000; MATYJASZEWSKI et al., 2000; FARCET et al., 2001; QIU et al., 2001; CAO et al., 2001; TORTOSA et al., 2001; CUNNINGHAM et al., 2003; LI et al., 2003; KOTRE et al., 2004; NICOLAS et al.,

2004; NICOLAS et al., 2005; DELAITTRE et al., 2005; DELAITTRE et al., 2006; Min et al., 2006, SANTOS et al., 2007; SANTOS et al., 2009).

i)- Polimerização em meio disperso

As polimerizações em meio disperso têm encontrado crescente interesse por parte das indústrias para a obtenção de uma extensa variedade de produtos tais como tintas, adesivos, aditivos para a indústria de papel e têxtil, aditivos para tratamento de couro, modificadores de impacto para matrizes plásticas, aditivos para materiais de construção e flocculantes, borrachas sintéticas e outros elastômeros. Também são utilizadas em aplicações farmacêuticas e biomédicas tais como sistemas de liberação controlada de ativos (SAVE et al., 2006).

A grande importância atribuída às polimerizações em meio disperso se deve principalmente a razões de ordem ambiental e as regulamentações governamentais para a substituição dos sistemas à base de solventes orgânicos por produtos à base de água (ANTONIETTI et al., 2002). Além disso, o uso das polimerizações em meio disperso (emulsão e/ou miniemulsão) apresenta uma série de vantagens tais como (BILLMEYER, 1984; MANO, 1990; SAVE et al., 2006; McLEARY et al., 2006; BOWES et al., 2007; BUTTÉ et al., 2001):

- ✓ Excelente dissipação de calor através da fase aquosa;
- ✓ Fácil homogeneização do meio reacional, devido a sua menor viscosidade;
- ✓ Elevadas velocidades de reação graças à segregação radicalar, característica do sistema disperso;
- ✓ O produto formado é um látex, que pode ser diretamente utilizado para aplicações tais como tintas e adesivos; e
- ✓ Materiais podem ser adicionados durante o processo de polimerização sem problemas de homogeneização;

Devido às inúmeras vantagens obtidas através da utilização das polimerizações em meio disperso é crescente o número de estudos voltados à superação dos problemas encontrados para dispersar e sintetizar polímeros em meio aquoso (ASUA et al., 2002).

i.a)- Polimerização em emulsão

Uma vasta gama de materiais sintéticos é produzida pela indústria de polímeros via polimerização radicalar livre, sendo que mais da metade destes materiais são obtidos através da utilização da técnica de polimerização em emulsão (VOSLOO et al., 2002). Esta técnica consiste em um sistema heterogêneo no qual os monômeros encontram-se dispersos em uma fase contínua (geralmente água) sendo estabilizados pela adição de um emulsificante e são polimerizados por radicais gerados pela decomposição de um iniciador solúvel na fase contínua. O produto final é uma dispersão estável de um polímero em um meio essencialmente aquoso denominado látex. Mais precisamente, o produto de uma reação de polimerização em emulsão é conhecido como látex sintético, para diferenciá-lo do látex de origem natural.

Uma emulsão é constituída basicamente de água (fase contínua), monômeros, iniciador solúvel em água, e emulsificante.

A água, como meio dispersante, apresenta as vantagens de possuir uma condutividade térmica elevada e permitir a solubilização de sais, além das motivações de ordem econômica e ambiental. As vantagens da utilização da água são ainda mais acentuadas quando o polímero é aplicado diretamente na forma de látex, como é o caso de certas tintas, vernizes e de alguns tipos de adesivos.

Os monômeros utilizados nas polimerizações em emulsão são, na maior parte dos casos, substâncias pouco solúveis em água. Desta forma, quando se misturam água e monômero, ocorre a separação do sistema em duas fases, uma aquosa e outra orgânica. Quando o sistema é agitado, a fase orgânica é dispersa na fase aquosa, também denominada de fase contínua, formando pequenas gotas de monômero.

O emulsificante, também chamado de surfatante, é utilizado para conferir estabilidade coloidal às partículas de polímero. O emulsificante é composto por uma cadeia carbônica de natureza hidrofóbica e por uma extremidade de natureza hidrofílica. Quando são adicionadas pequenas quantidades de emulsificante, este se encontra disperso na fase aquosa e na superfície das gotas de monômero e/ou partículas de polímero, estabilizando-as. A partir de uma determinada concentração de emulsificante (concentração micelar crítica, CMC), que depende do tipo de emulsificante e da presença de eletrólitos na fase aquosa,

são formados agregados de emulsificante chamados de micelas. Nestas micelas os grupos hidrofílicos se orientam em direção à fase aquosa e os grupos hidrofóbicos se dirigem para o interior das micelas, em direção à fase orgânica. Acima da CMC, a solubilidade aparente do monômero aumenta, já que este é parcialmente absorvido pela região hidrofóbica das micelas. A Figura 2.6 mostra o comportamento das moléculas de surfatante na estabilização das emulsões.

Figura 2.6- Esquema da atuação do emulsificante na estabilização dos sistemas dispersos.

Normalmente os iniciadores utilizados nas reações de polimerização em emulsão são solúveis na fase aquosa. A decomposição destes iniciadores dá origem à formação de radicais a uma velocidade que depende principalmente da natureza química do iniciador e da temperatura do sistema (no caso específico dos termo-iniciadores).

A formação de partículas, em uma polimerização em emulsão, pode ocorrer basicamente através de três mecanismos:

- ✓ Entrada de radicais para o interior das micelas (nucleação micelar);
- ✓ Precipitação de oligômeros em crescimento na fase aquosa (nucleação homogênea);
- ✓ Entrada de radicais no interior das gotas de monômero;

Em uma polimerização em emulsão convencional, a nucleação micelar será o evento dominante enquanto as micelas estiverem presentes. Uma vez que o radical está no interior das micelas, preenchida de monômero, ocorrerá a rápida propagação destes radicais e as micelas se tornam partículas de látex. Na ausência de micelas não nucleadas, a entrada dos radicais nas partículas será o evento dominante. Porém, é importante ressaltar que, durante todo o processo de

polimerização e, dependendo da solubilidade do monômero em água e de sua reatividade, outros mecanismos de nucleação podem competir para a formação de novas partículas, como é o caso da nucleação homogênea. O esquema a seguir mostra os possíveis mecanismos de formação de partículas em uma polimerização em emulsão.

Onde: $k_{pi,aq}$ é a constante de propagação do radical primário em meio aquoso, $k_{p,aq}$ é a constante de propagação dos radicais monoméricos em meio aquoso, $k_{t,aq}$ é a constante de terminação dos radicais no meio aquoso e $RM_i \bullet$ é um oligoradical em crescimento.

A) - Teoria da nucleação micelar (nucleação heterogênea)

A teoria qualitativa mais importante sobre o mecanismo de polimerização em emulsão é aquela baseada nas observações experimentais das reações do estireno e de outros monômeros muito pouco solúveis em água, desenvolvida por Harkins (1947). A nucleação micelar é predominante quando a concentração de emulsificante está acima da concentração micelar crítica (CMC) e quando os radicais primários formados na fase aquosa ou oligoradicaís entram nas micelas (SALDIVAR, et al., 1998; HERRERA-ORDONEZ). Com base no número de partículas e na existência de uma fase descontínua constituída de gotas de monômeros atuando como reservatório, três intervalos podem existir nos sistemas de polimerização em emulsão (GARDON, 1968a; GARDON, 1968b):

Intervalo I: Nucleação das partículas

O intervalo I é uma fase transitória e rápida, onde as pequenas partículas formadas são rapidamente inchadas pelo monômero. Este intervalo corresponde ao início da polimerização em emulsão e é conhecido como a etapa de nucleação das partículas. Neste intervalo o sistema é, inicialmente, composto por gotas de monômero, estabilizadas pelo emulsificante, pelas micelas, contendo monômero dissolvido em seu interior e pela fase aquosa. A adição de um iniciador solúvel na fase aquosa e a sua decomposição gera radicais que reagem com unidades de monômeros presentes na fase aquosa, formando oligorradicais e, estes últimos, entram nas micelas formando as partículas de polímero (nucleação micelar) inchadas com monômero e estabilizadas por emulsificante.

A formação das cadeias poliméricas no interior das partículas faz com que o potencial químico deste meio passe a ser menor que o potencial químico dos monômeros no interior das gotas de monômero. Esta diferença de potencial químico gera um fluxo difusional de monômeros das gotas para as partículas, ocasionando uma gradual depreciação das gotas de monômero. A taxa com que este processo difusional ocorre irá influenciar diretamente na taxa com que ocorre o crescimento das partículas e no seu tamanho final. Os aspectos característicos deste intervalo I são a presença de micelas, gotas de monômero e de partículas (que estão aumentando em número e em tamanho) e o aumento na taxa de consumo de monômeros (velocidade da polimerização). A conversão no final desta etapa é de aproximadamente 10% (McLEARY et al., 2006). A Figura 2.7 apresenta um esquema do mecanismo de nucleação de partícula referente ao intervalo I.

Figura 2.7- Esquema ilustrativo do intervalo I de uma polimerização em emulsão conduzida na presença de surfatante.

Intervalo II: Crescimento das partículas

Os aspectos característicos deste intervalo são a ausência das micelas e a presença das gotas de monômero, sendo estas gradualmente consumidas devido ao consumo de monômeros no interior das partículas em crescimento. A velocidade de polimerização permanece constante, podendo haver um ligeiro aumento no final desta fase ocasionado pelo efeito gel que ocorre com o aumento da viscosidade no interior das partículas. A conversão nesta etapa encontra-se na faixa de 10 a 40% (McLEARY et al., 2006). A Figura 2.8 apresenta um esquema ilustrativo do intervalo II de uma polimerização em emulsão conduzida na presença de surfatante.

Figura 2.8- Esquema ilustrativo do intervalo II de uma polimerização em emulsão conduzida na presença de surfatante.

Intervalo III: Consumo dos monômeros no interior das partículas

O intervalo III inicia-se com o desaparecimento total das gotas de monômero (após cerca de 40% de conversão). A velocidade de polimerização diminui nesta fase devido à contínua redução na concentração de monômeros no interior das partículas. A ocorrência do efeito gel (ou Trammsdorf-Norrish) ainda poderá ser observada devido à redução da mobilidade dos radicais livres, ocasionada pelo aumento da viscosidade no interior das partículas. A Figura 2.9 apresenta um esquema ilustrativo do intervalo III de uma polimerização em emulsão conduzida na presença de surfatante.

Esta teoria clássica é tipicamente verdadeira no caso de monômeros mais hidrofóbicos, como o estireno, onde a nucleação homogênea acima da CMC é praticamente desprezível. No caso de monômeros relativamente solúveis em

água como o metacrilato de metila, a nucleação homogênea das partículas desempenha um importante papel, mesmo acima da CMC.

Figura 2.9- Esquema ilustrativo do intervalo III de uma polimerização em emulsão conduzida na presença de surfatante.

B) - Nucleação homogênea

A nucleação homogênea é um mecanismo de formação de partículas que pode ocorrer paralelamente com a nucleação micelar durante a etapa de formação das partículas nas polimerizações em meios heterogêneos, principalmente na polimerização de monômeros hidrofílicos (ácido acrílico, metacrilato de metila e outros), mesmo acima da concentração micelar crítica (CMC). Este mecanismo, cuja ocorrência geralmente é indesejável, se baseia na precipitação de oligorrádicaís de grau de polimerização crítico (j_{crit}), formado na fase aquosa sobre eles mesmos. Segundo a teoria proposta por Fitch e Tsai (FITCH et al., 1981) a nucleação homogênea termina quando o número de partículas formadas é grande o suficiente para garantir que qualquer nova molécula formada durante a polimerização seja adsorvida pelas partículas já existentes.

Teoria da nucleação coagulativa

A teoria da nucleação coagulativa é uma extensão direta da teoria da nucleação homogênea proposta por Fitch e Tsai (1971). A análise quantitativa desta teoria foi proposta por Feeney, et al., (1984) e Gilbert, et al.(1987). Esta

teoria se baseia na coagulação de partículas precursoras instáveis, até que sejam obtidas partículas estáveis denominadas partículas maduras. Esta teoria admite a existência de dois tipos de partículas precursoras: as partículas precursoras primárias e as partículas precursoras secundárias, formadas pela união de duas ou mais partículas precursoras primárias. Estas últimas são formadas na fase aquosa pela propagação de radicais, gerados pela decomposição de um iniciador, e formação de espécies oligoméricas com comprimento de cadeia superior ao grau crítico de polimerização (j_{crit}) requerido para a solubilidade do oligômero na fase aquosa (nucleação homogênea) (FEENEY et al., 1984; FEENEY et al., 1987). As partículas precursoras são pequenas (diâmetro geralmente inferior a 10 nm) e se diferenciam das partículas maduras em dois aspectos principais: são instáveis e possuem baixa capacidade de adsorção de monômeros e de outras espécies geradas no meio reacional. Quando a nucleação coagulativa atinge seu estágio final, os radicais livres na fase aquosa sofrem o fenômeno da inclusão antes de gerar novas partículas.

A ocorrência simultânea destes mecanismos de formação de partícula ocasiona significativas modificações nas propriedades finais do látex, tais como diâmetro de partícula e polidispersidade. A Figura 2.10 mostra um esquema do mecanismo de nucleação de partículas por nucleação homogênea.

Figura 2.10- Esquema do mecanismo de formação de partícula por nucleação homogênea.

2.3.1- Polimerização via RAFT em emulsão

Vários trabalhos encontrados na literatura demonstram que a simples adição de um agente RAFT a uma polimerização em emulsão convencional não permite um efetivo controle da polimerização, levando a ocorrência de uma série de problemas como: perda do controle da massa molecular e da característica viva dos polímeros obtidos, larga distribuição de massas moleculares, baixas velocidades de polimerização e a desestabilização do sistema com a formação de camadas orgânicas coloridas, ricas em agentes RAFT (a coloração deriva do agente RAFT utilizado) (HUANG et al., 2006; FERGUSON et al., 2002).

Os principais fatores apontados como causa desta separação de fases e perda de controle são: ineficiente transporte do agente RAFT das gotas de monômero para as micelas (GANEVA et al., 2007; McLEARY et al., 2006), a saída de pequenos radicais das micelas durante a polimerização e o efeito de “super inchaço” causado pela predominância de espécies oligoméricas no início da polimerização. No caso da polimerização em emulsão outro fator já havia sido apontado como responsável por esta perda de estabilidade coloidal: na polimerização em emulsão convencional a entrada de radicais nas micelas (nucleação micelar) é muito mais provável do que a sua entrada nas gotas de monômero, devido à maior área superficial das micelas. Nas micelas, estes radicais darão início à formação de longas cadeias poliméricas em um curto período de tempo. Desta forma, a propagação dos radicais é muito mais provável do que a sua saída do interior das micelas e eventual entrada em uma gota de monômero, o que favoreceria a desestabilização do sistema. Porém, no caso das polimerizações em emulsão mediadas por agentes RAFT, ocorre que a propagação dos radicais é muito mais lenta, aumentando a probabilidade de ocorrência dos eventos de entrada e de saída dos radicais do interior das partículas. Quando um destes radicais em crescimento entra em uma gota, a possibilidade de sua saída é muito menor devido ao grande volume das gotas. Assim ocorrerá a polimerização e posterior coagulação destas gotas levando a desestabilização do sistema (MCLEARY et al., 2006). Vários trabalhos apresentados na literatura descrevem a ocorrência destes mecanismos que favorecem a desestabilização do sistema, normalmente evidenciados pela formação de uma camada colorida já no início da polimerização.

Outra importante consequência da nucleação das gotas de monômero é o comprometimento da transferência dos monômeros e do agente RAFT para as micelas, ocasionado pelo aumento da pressão osmótica, devido a formação das cadeias poliméricas no interior das gotas de monômero. Como resultado, micelas serão nucleadas sem o agente RAFT, e as cadeias, no interior destas novas partículas, crescerão sem nenhum controle da massa molecular (MCLEARY et al, 2006).

Luo et al., (2001) atribuíram as falhas das polimerizações vivas em meio disperso, estabilizadas por surfatantes iônicos, ao estado de super inchaço (“super-swelling”) que ocorre com as partículas de polímero durante o processo

de polimerização. Segundo estes autores, após a nucleação, o potencial químico dos monômeros em uma partícula de polímero é menor do que em uma gota de monômero. Esta diferença de potencial gera um fluxo difusional de monômeros das gotas para as partículas em crescimento. Este fluxo de monômeros cessa apenas quando a concentração de monômeros no interior da partícula é elevada o suficiente para fazer com que o potencial químico em seu interior se torne novamente igual ao potencial químico no interior de uma gota de monômero. Desta forma, pode-se concluir que quanto mais demorado for o restabelecimento do equilíbrio entre o potencial químico nos dois meios, maior será a concentração de monômeros no interior das partículas e, por consequência, maior será o tamanho final das partículas e maior a probabilidade da perda de estabilização do sistema. Quando a polimerização é realizada em presença de um agente de controle RAFT, ocorre a predominância de espécies oligoméricas no início da fase de formação das partículas, diferentemente dos processos convencionais nos quais há a formação de grandes cadeias já no início da formação das partículas de polímero. A elevada concentração destes oligômeros reduz o potencial químico no interior das partículas em crescimento e faz com que o equilíbrio seja restabelecido apenas quando as partículas estiverem “super-inchadas” em monômeros, ocasionando a formação de partículas de dimensões relativamente grandes, o que favorece a sua coagulação e consequente desestabilização do sistema. Este efeito do “super-inchaço”, que ocorre nas polimerizações controladas em meio disperso, é apresentado na Figura 2.11.

Figura 2.11- Potencial químico *versus* capacidade de super-inchaço (Y) em uma polimerização convencional em meio disperso e em uma polimerização controlada via RAFT em meio disperso (adaptado de LUO et al., 2001).

Neste trabalho os autores utilizaram o termo “capacidade de super inchaço” como uma medida do aumento de tamanho ocorrido em uma partícula após a etapa de nucleação em relação ao tamanho original da micela (no caso das polimerizações em emulsão) ou da gota (no caso da miniemulsão) antes de sua nucleação.

O grande avanço na aplicação das polimerizações controladas via RAFT, em meio disperso, veio com a observação de que os problemas até então encontrados pareciam desaparecer quando se utilizava um sistema de polimerização semeada no qual as partículas inicialmente colocadas no meio reacional já continham o agente RAFT em seu interior (a inclusão deste agente RAFT no interior das sementes é feita utilizando-se um solvente orgânico, normalmente a acetona, posteriormente removido do meio por evaporação) (FERGUSON et al., 2002). Além disso, observou-se que as polimerizações controladas poderiam ser implementadas com sucesso quando se utilizava um sistema de polimerização em miniemulsão (SAVE et al., 2006).

Estas observações levaram a conclusão que a causa mais provável da perda do controle e da estabilidade é a presença das gotas de monômero e de sua nucleação durante o processo de polimerização. O mecanismo de nucleação de gotas é desprezível em uma polimerização em emulsão convencional.

Entretanto, na presença de agentes RAFT, estes podem ser convertidos, no interior das gotas, em espécies oligoméricas, pela transferência de radicais de um agente RAFT a outro de forma contínua, que não podem ser transportadas através da fase aquosa. Desta forma, estas gotas de monômero com agentes RAFT oligoméricos em seu interior não podem desaparecer completamente durante o processo de polimerização e a sua consequente coagulação levará a formação de uma camada oleosa que contém cadeias de polímero que cresceram em um meio diferente das partículas formadas por nucleação micelar e que terão, por consequência, massas moleculares diferentes.

Apesar de ter se mostrado eficiente na implementação das polimerizações controladas em meio heterogêneo, as polimerizações em emulsão semeadas possuem a limitação de já possuírem, no interior das partículas, cadeias poliméricas que não foram formadas de maneira controlada (SAVE et al., 2006; FERGUSON et al., 2002).

2.3.1.1- Polimerização via RAFT em emulsão “*ab-initio*”

Métodos revolucionários estão sendo desenvolvidos com o objetivo de se superar as limitações apresentadas pela utilização dos agentes RAFT em meio disperso. Nestes novos métodos, conhecidos como polimerizações “*ab-initio*” (FERGUSON et al., 2002) são utilizados agentes RAFT hidrossolúveis que, na presença de monômeros pouco solúveis em água, irão gerar agentes RAFT anfílicos que possuem a capacidade de atuarem como estabilizantes coloidais e agentes de controle da polimerização no interior das partículas poliméricas.

Save et al., (2006) descreveram um dos possíveis métodos que podem ser utilizados para a realização de uma polimerização via radical livre viva/controlada em emulsão *ab-initio*. Conforme a metodologia proposta pelos autores, inicialmente é necessário fazer a escolha de um agente RAFT adequado. Em seguida, um monômero hidrofílico adequado é escolhido (ácido acrílico, por exemplo) e polimerizado de forma controlada, em solução, na presença deste agente RAFT. A razão molar entre agente RAFT e monômero é escolhida de acordo com o grau de polimerização desejado. Depois de completada a primeira etapa, o agente RAFT hidrofílico resultante é re-disperso em água, com uma pequena quantidade de iniciador, seguida da adição controlada de um monômero

hidrofóbico, como por exemplo, o acrilato de *n*-butila, dando assim sequência ao segundo estágio da polimerização. A adição do monômero hidrofóbico é feita de forma lenta para evitar a formação de gotas de monômero, neste estágio. A quantidade do monômero hidrofóbico a ser utilizada é escolhida novamente de acordo com o grau de polimerização desejado. O resultado final é uma molécula anfifílica contendo um agente RAFT no final de sua extremidade hidrofóbica. Estas moléculas, por apresentarem características de uma molécula de surfatante, são capazes de se auto-agregar (*self-assembly*) formando micelas. No início, estas moléculas podem ser capazes de migrar entre as micelas, mas à medida que a polimerização dos monômeros hidrofóbicos no interior das micelas é continuada, a parte hidrofóbica da cadeia atinge um determinado tamanho (grau crítico de polimerização, j_{crit}) que impossibilita sua migração através da fase aquosa. Neste momento está terminada a etapa de formação de partículas. Com exceção das moléculas que sofreram terminação ou transferência de cadeia irreversível, todas as cadeias na partícula contêm um agente RAFT em sua extremidade e podem, desta forma, crescer de forma controlada com a adição de mais monômero ao meio reacional. As etapas descritas acima estão representadas na Figura 2.12.

Nesta metodologia, os agentes RAFT anfifílicos, além de atuarem no controle da polimerização no interior das partículas, permanecem quimicamente ligados em sua superfície promovendo uma eficiente estabilização coloidal. Com isso, é possível evitar todos aqueles problemas relacionados à presença de surfatantes livres, no caso das polimerizações convencionais (emulsão e miniemulsão), aumentando assim a qualidade e o desempenho na aplicação final dos materiais obtidos por esta nova técnica.

Primeira etapa: síntese do agente RAFT hidrofílico

segunda etapa: formação do látex

Figura 2.12- Esquema representativo da metodologia proposta por Save et al. para a síntese de látex via polimerização em emulsão do tipo *ab-initio* a partir do ácido acrílico e do acrilato de *n*-butila (adaptado de Save et al., (2006)).

Ferguson et al., (2002) realizaram um trabalho pioneiro sobre polimerização RAFT em emulsão *ab initio*. Neste trabalho a síntese do látex foi feita de maneira seqüencial em um único reator, em um sistema descrito na literatura como "one pot". Neste sistema inovador, o ácido acrílico (AA) é inicialmente polimerizado em água, na presença do agente RAFT, ácido 2-[[[butilsulfanil]tiocarbonil] sulfanil] propanóico, gerando oligômeros de AA, funcionalizados com o agente RAFT ((AA)_x-RAFT). Na seqüência é adicionado acrilato de *n*-butila (BA), numa vazão controlada para evitar a formação de gotas

do monômero e garantir a formação de espécies anfifílicas $((AA)_x-(BuA)_y-RAFT)$. Estas moléculas anfifílicas se auto-agregam formando micelas, dando origem à formação de partículas de polímero, a partir da alimentação contínua e controlada do comonômero BuA. Os autores obtiveram partículas estáveis de látex, com diâmetro final de partícula de aproximadamente 60 nm, sem nenhuma evidência de formação de coágulos, mantendo um excelente controle da massa molecular e da polidispersidade durante todo o processo de polimerização. A Figura 2.13 apresenta um esquema representativo da metodologia utilizada pelos autores.

Ferguson et al., (2005) realizaram polimerizações em emulsão do acrilato de *n*-butila utilizando a técnica de polimerização em emulsão *ab-initio*. Neste trabalho, os autores utilizaram agentes RAFT anfifílicos do tipo tritioéster, contendo diferentes grupos “Z” em sua estrutura (S-butil e S-dodecil), como agentes de estabilização coloidal e de controle de massa molecular. Inicialmente, os autores sintetizaram os agente RAFT hidrofílicos utilizando os agentes RAFT ácido 2-[(butilsulfaniltiocarbonil)sulfanil] propanóico e ácido 2-[(dodecilsulfaniltiocarbonil)sulfanil] propanóico como agentes de controle em polimerizações em solução do ácido acrílico. As reações em presença do agente de controle contendo o grupo “S-butil” foram realizadas em soluções aquosas de hidróxido de sódio. Por outro lado, as reações em presença do agente RAFT contendo o grupo “S-dodecil”, tiveram que ser realizadas em dioxano, devido à baixa solubilidade do agente RAFT em água. Os agentes (ácido-acrílico)₅ – RAFT obtidos foram então utilizados como agentes de controle em polimerização em emulsão do acrilato de *n*-butila. Para a obtenção das emulsões os autores, inicialmente, prepararam a fase aquosa constituída de água, o agente RAFT preparado anteriormente, iniciador (ACPA) e NaOH. O acrilato de *n*-butila foi adicionado, em seguida, sob agitação, em um fluxo controlado (*starved-condition*) para evitar a presença de gotas de monômero no estágio inicial de formação das partículas de látex.

Primeira etapa: adição do ácido acrílico (AA)

segunda etapa: adição do acrilato de *n*-butila (BA)

auto-agregação ("self-assembly")

Figura 2.13- Esquema representativo da rota química utilizada por Ferguson et al. (2002) na síntese de um agente de transferência de cadeia anfifílico (a partir do ácido acrílico e do acrilato de *n*-butila).

A polimerização do acrilato de *n*-butila em presença dos agentes RAFT hidrofílicos levou a formação de moléculas anfifílicas que se auto-agregaram formando rígidas micelas durante a etapa de nucleação (Figura 2.14). As polimerizações em presença do agente RAFT do tipo "S-butil" permitiram a obtenção de um látex estável, com bom controle da polimerização, havendo crescimento linear da massa molecular e baixos valores de polidispersidade (MMD). Nenhuma evidência de separação de fase foi observada durante a polimerização. Porém, os autores observaram uma redução na velocidade de polimerização acompanhada de um aumento de polidispersidade após 2 horas de polimerização, com a obtenção de cadeias poliméricas com valores de massa molecular bem acima do previsto. Os autores atribuíram estes desvios a reações laterais ocorridas durante as polimerizações (Figura 2.5), por exemplo, reações de

abstração seguidas de reações de enxertia, reações de terminação e degradação do agente RAFT via hidrólise. Os autores também realizaram polimerizações em presença do agente RAFT contendo o grupo “S-dodecil” para verificar se haveria alguma melhoria nos resultados obtidos anteriormente. Os autores observaram que as reações laterais, e conseqüentes desvios de massa molecular em relação ao esperado, continuaram ocorrendo, porém permitiu a obtenção de um látex mais monodisperso e com menores diâmetros finais de partículas. A Figura 2.14 apresenta um esquema da formação das partículas de látex pela auto-agregação dos macro-agentes RAFT anfifílicos formados durante a polimerização.

Figura 2.14- Esquema da metodologia utilizada por Ferguson et al. (2005) para obtenção de látex via polimerização em emulsão *ab-initio*.

Ganeva et al., (2007) investigaram a influência do uso de agentes RAFT anfifílicos [RAFT-(estireno)_x(ácido acrílico)_y] com diferentes composições químicas ($y=10$; $x= 0, 5$ ou 10) no mecanismo de formação de partículas de látex em sistemas de polimerização em emulsão *ab-initio*. Neste trabalho os autores utilizaram dois diferentes agentes RAFT: o ácido 2-[(butilsulfaniltiocarbonil)sulfanil]

propanóico (utilizado na síntese dos agentes RAFT anfífilos com $x=5$ ou 10) e o ácido 2-[(dodecilsulfaniltiocarbonil)sulfanil] propanóico (utilizado na síntese do agente RAFT com $x=0$). A utilização dos dois agentes RAFT oligoméricos resultou na formação de micelas rígidas e, conseqüentemente, uma eficiente formação de partículas de látex, devido à baixa mobilidade dos agentes RAFT anfífilos na fase aquosa. O número de moléculas de agente RAFT na superfície das partículas de polímero foi muito próximo ao número de diblocos RAFT na superfície das micelas, o que confirma a baixa mobilidade dos diblocos. Os autores também observaram que uma redução na concentração destes diblocos-RAFT resultou em uma redução no número de micelas e, conseqüentemente, de partículas de látex. Com a utilização de agentes RAFT constituídos apenas por moléculas de ácido acrílico, os autores concluíram que estas moléculas apresentam mobilidade bastante superior à apresentada pelos diblocos-RAFT. Isto poderia ser justificado pela maior solubilidade em água do agente RAFT constituído apenas por moléculas de AA. Os látices preparados com os três diferentes agentes RAFT anfífilos apresentaram satisfatória estabilidade coloidal. Neste trabalho também foi estudada a influência da variação da concentração de iniciadores na etapa de nucleação das partículas. Neste estudo foi observado que, no caso da utilização de agentes RAFT anfífilos mais hidrofóbicos, uma menor concentração de iniciador era suficiente para garantir a nucleação das micelas e a conseqüente estabilização do sistema. A Figura 2.15 mostra a estrutura dos diferentes agentes RAFT anfífilos utilizados neste trabalho.

Figura 2.15- Agentes de transferência de cadeia RAFT anfífilos, constituídos de oligômeros do ácido acrílico e do estireno, utilizados por Ganeva et al. (2007) em sistemas de polimerização em emulsão “*ab-initio*”.

2.3.1.2- Polimerização em emulsão “*ab-initio*” mediada por macro-agentes RAFT

Outro grande avanço na utilização das polimerizações controladas via RAFT “*ab-initio*” em meio disperso é a utilização dos macro-agentes de transferência de cadeia RAFT. Estas macromoléculas hidrofílicas quimicamente ligadas a um agente de transferência de cadeia RAFT, na presença de monômeros pouco solúveis em água, irão gerar macro-agentes RAFT anfifílicos que possuem a capacidade de atuarem como estabilizantes coloidais e agentes de controle da polimerização no interior das partículas poliméricas. Estes macro-agentes RAFT possuem reduzida mobilidade em água e são melhores ancorados na superfície da partícula, via adsorção ou absorção do bloco hidrofóbico. Além disso, os macro-agentes RAFT em bloco, anfifílicos, podem conferir estabilização estérica às partículas do látex.

Manguian et al., (2006) relataram a polimerização em emulsão *ab-initio* do estireno utilizando um macro-agente RAFT catiônico. Inicialmente os autores sintetizaram poli(metacrilato de (2-etilamino) etila) [poli(DEAEMA)] via polimerização RAFT, em massa, usando ácido 4-ciano-4-(tiobenzoil)sulfanil pentanóico (CPADB), dissolvido em etanol, como agente de transferência de cadeia.. Este homopolímero, na sua forma protonada (acidificação do meio reacional com HCl) e contendo um grupo final ditibenzoato reativo foi usado como macro-agente de transferência de cadeia solúvel em água na polimerização em emulsão do estireno, sem a adição de nenhum surfatante convencional. Foram obtidos látices estáveis e com pequenos diâmetros de partículas em consequência da formação *in-situ* de polímeros anfifílicos, estabilizadores, via reação de transferência da função ditioéster durante a etapa de nucleação. Os autores também observaram um longo período de inibição no início da polimerização, evidenciando a influência do macro-agente RAFT na cinética da polimerização. A Figura 2.16 mostra o esquema desta síntese.

Primeira etapa: Síntese do poli(DEAEMA)-RAFT

Segunda etapa: polimerização em emulsão do estireno

Figura 2.16- Esquema de síntese de um macro-agente RAFT catiônico utilizado por Manguian et al. (2006) e de sua utilização na estabilização e no controle da massa molecular na polimerização em emulsão *ab-initio* do estireno.

Moléculas a base de poli(óxido de etileno) (PEO) possuem um excepcional potencial para a síntese de látices e são consideradas como uma classe importante de surfatantes na indústria.

Santos et al., (2007) apresentaram um trabalho pioneiro relatando a síntese de um novo macro-agente de transferência de cadeia não-iônico, a base de poli(óxido de etileno), contendo um grupo final tiocarbonílico. O novo macro-agente RAFT, denominado PEO-RAFT, foi usado juntamente com o

Poli(DMAEMA/H⁺Cl⁻)-RAFT para a produção de látices de poliestireno com dupla estabilidade coloidal via polimerização em emulsão *ab-initio*. Os autores constataram que o uso combinado dos dois macro-agentes RAFT não garantia uma eficiente estabilização coloidal, sobretudo em condições alcalinas. Porém, a dupla estabilização coloidal foi confirmada usando o copolímero em bloco PEO-*b*-Poli(DMAEMA/H⁺Cl⁻)-RAFT, sintetizado a partir do PEO-RAFT. O copolímero em bloco obtido conferiu estabilidade eletroestérica aos látices, mesmo em condições alcalinas, com valores de pH muito superiores a 7. Os autores também constataram que o poli(DMAEMA), sob condições ácidas, apresentava satisfatória eficiência na estabilização dos látices. Entretanto, a mesma eficiência não foi obtida com a utilização do PEO-RAFT, havendo desestabilização e formação de uma camada orgânica colorida. A Figura 2.17 ilustra o procedimento utilizado neste trabalho.

Rieger et al., (2008) utilizaram macro-agentes de transferência do tipo PEO-RAFT tendo como agente de controle o grupo tritiocarbonílico em sua estrutura, na polimerização em emulsão *ab-initio* do estireno e do acrilato de *n*-butila. Este macro-agente RAFT foi obtido a partir da reação entre o éter monometílico de poli(etileno glicol) (MPEG) com o agente de transferência ácido 2-(dodeciltiocarbonotioiltio)-2-(metil)propanóico (TTCA). A CMC desta nova molécula foi determinada pela técnica de espalhamento dinâmico de luz, encontrando-se um valor de 0,5 mM. Os autores obtiveram látices estáveis de poliestireno e de poli(acrilato de *n*-butila), com estreita polidispersidade, associado a um aumento linear da massa molecular em função da conversão. Estes resultados, em comparação com os resultados obtidos por Santos et al. (2007), indicam que agentes de controle do tipo PEO-RAFT, sintetizados a partir de um tritioéster, são mais eficientes do que aqueles sintetizados a partir de ditioésteres, no controle e na estabilização coloidal em sistemas de polimerização em emulsão *ab-initio*. A Figura 2.18 mostra um esquema representativo da síntese de um macro-agente de transferência de cadeia PEO-RAFT do tipo tritioéster.

- Síntese do poli(DMAEMA)-*b*-(PEO)-RAFT

- Polimerização em emulsão do estireno

Figura 2.17- Metodologia adotada por Santos et al. (2007) para a síntese de um macroagente RAFT catiônico/não iônico e sua utilização na estabilização e no controle da massa molecular na polimerização em emulsão *ab-initio* do estireno.

Figura 2.18- Metodologia adotada por RIEGER et al., (2008) na síntese de látices de PS e de PBuA, utilizando um macro-agente de transferência de cadeia do tipo PEO-RAFT.

Wi et al., (2008) realizaram polimerizações controladas via RAFT do estireno em emulsão utilizando macro-agentes RAFT anfífilicos como agentes de estabilização coloidal e de controle de massa molecular. O objetivo principal dos autores foi avaliar a eficiência do macro-agente na estabilização coloidal do látex. O macro-agente RAFT utilizado foi sintetizado a partir da polimerização em massa do ácido metacrílico em presença do agente RAFT ácido 4-metilditiobenzoil benzóico (TADB). Para verificar a influência da concentração dos macro-agentes RAFT os autores realizaram reações de polimerização utilizando diferentes concentrações do macro-agente RAFT (0,1 - 2 % em massa do macro-agente RAFT em relação ao monômero). Os autores observaram a ocorrência de coagulação das partículas de látex com a utilização de uma concentração muito baixa do macro-agente RAFT (0,1 %). Os autores atribuíram este resultado a uma quantidade insuficiente de macro-agentes na superfície das partículas, não conferindo eficiente estabilização ao sistema. Por outro lado, os autores observaram que, para concentrações maiores que 0,1 %, o agente de controle garantia estabilidade coloidal das partículas. Além disso, também foi constatada uma redução no diâmetro das partículas com o progressivo aumento na concentração dos macro-agentes RAFT. Os autores também avaliaram o efeito

da concentração do iniciador (AIBN) no diâmetro final das partículas. Foi observado que um aumento na concentração do iniciador resultou em uma redução no diâmetro final das partículas. A Figura 2.19 apresenta um esquema da síntese do macro- agente RAFT e da formação das partículas de polímero na etapa de nucleação das partículas.

Polimerização em massa

Polimerização em emulsão 'ab initio'

formação de partículas

Figura 2.19- Metodologia adotada por Wi et al., (2008) para a síntese de um macro-agente RAFT anfifílico e sua utilização como estabilizante coloidal e como agente de controle da massa molecular na polimerização em emulsão *ab-initio* do estireno.

Charleux et al., (2009) avaliaram o efeito de um macro-agente RAFT, a base de poli(óxido de etileno) sintetizado a partir de um agente de transferência de cadeia do tipo tritiocarbonato, na polimerização em emulsão *ab initio* do acrilato de n-butila (BuA) e na copolimerização do BuA com o metacrilato de metila (MMA). Os autores mostraram que a homopolimerização do BuA era mais

rápida, se comparada com a homopolimerização do estireno. No caso da homopolimerização do BuA, foram obtidos maiores valores de conversão e polímeros com estreita distribuição de massas moleculares, confirmando a característica viva/controlada da reação. Os autores mostraram ainda que o tamanho de partículas, assim como a cinética das reações dependia da massa molecular do PEO utilizado na síntese do macro-agente RAFT. Os autores mostraram ainda que é possível controlar o diâmetro das partículas de látices de BuA utilizando misturas de macro-agentes RAFT, constituídas de PEO de cadeias curtas e cadeias longas, ou ainda adicionando um surfatante não-iônico a base de PEO, junto com o macro-agente RAFT. No caso das copolimerizações do sistema BuA/MMA, as reações apresentaram características muito similares à da homopolimerização do BuA, quando as reações foram conduzidas com uma porcentagem molar de MMA inferior a 75%.

Estes trabalhos pioneiros mostraram que a eficiência dos macro-agentes de transferência de cadeia na nucleação e estabilização de partículas de látex, bem como no controle das massas moleculares dos polímeros obtidos, está intimamente relacionada com a natureza química da função de controle (di ou tri-tioéster) e também com a característica hidrofóbica do grupo estabilizante (Z) do macro-agente RAFT.

i.b)- Polimerização em miniemulsão

Um sistema de polimerização que está sendo efetivamente estudado para a produção de látices é a polimerização em miniemulsão. Este sistema consiste em pequenas gotas de monômeros estabilizadas em água através da adição de emulsificantes e de co-estabilizantes (agentes hidrofóbicos), usualmente álcoois graxos, alcanos de cadeia longa, polímeros e até mesmo monômeros com baixa solubilidade em água, que são homogeneizados para obtenção de miniemulsões estáveis, com diâmetros que variam entre 50 - 500 nm (ASUA, 2002).

O primeiro relato sobre a polimerização em miniemulsão ocorreu em 1973 com a publicação do trabalho realizado por Ugelstad e seus colaboradores (UGELSTAD et al., 1973). Neste estudo pioneiro sobre a polimerização em miniemulsão do estireno (STy), os autores demonstraram que a partir da dispersão do monômero no meio reacional na forma de pequenas gotas estáveis

(diâmetro $< 1\mu\text{m}$), a área superficial destas gotas aumentava de maneira significativa podendo com isto, competir efetivamente para a captura dos radicais livres. Com base nestas observações, os autores concluíram que as gotas de monômero era o local predominante para a nucleação das partículas.

Uma das principais diferenças entre a polimerização em emulsão e a polimerização em miniemulsão está na etapa de nucleação das partículas. Na polimerização em emulsão, a formação das partículas ocorre em dois locais prováveis: nas micelas (nucleação micelar) e na fase aquosa (nucleação homogênea). Já na polimerização em miniemulsão o sistema é constituído exclusivamente por gotas de monômero estabilizadas por surfatantes e um agente hidrofóbico, predominando o mecanismo de nucleação das gotas. Para um sistema ideal (nucleação de 100% das gotas) a polimerização se processa de forma isolada (sistema compartimentalizado), não ocorrendo transferência de monômero entre gotas e de gotas para partículas de látex, via difusão pela fase aquosa. Para monômeros hidrofóbicos, as gotas de monômero estabilizadas funcionam como “nanoreatores” na qual o meio contínuo (fase aquosa) seria utilizado para transporte de iniciadores, radicais oligoméricos e subprodutos (LANDFESTER, 2003, SCHORK, et al., 2005).

Considerando que a nucleação das gotas de monômero é o mecanismo predominante na polimerização em miniemulsão, esta técnica apresenta algumas vantagens em relação à polimerização em emulsão convencional, como por exemplo: a incorporação de monômeros com baixa solubilidade em água (KITZMILLER, et al., 1995; REIMERS et al., 2006; SAMER, et al. 1999; BUNKER, et al., 2003), a produção de látices mais estáveis para uma mesma concentração de surfatante (SCHORK, et al., 2005), a obtenção de látices com alto teor de sólidos (AIZPURUA, et al., 2001; GRAILLAT; GUYOT, 2003; DO AMARAL, 2003; OUZINEB, et al., 2005), melhor controle do diâmetro e do número de partículas durante a polimerização (ASUA, 2002; SCHORK, et al., 2005) e a obtenção de materiais híbridos, do tipo orgânico/inorgânico (CAUVIN, et al., 2005; BON; COLVER, 2007; SCHMID, et al., 2008; MORAES, et al., 2006, 2009, FAUCHEU, et al. 2010) e orgânico/orgânico (TSAVALAS, 2003; BARRÈRE; LANDFESTER, 2003; JOWKAR-DERISS; KARLSSON, 2004; SCHORK, et al., 2005; MANEA, et al., 2008; LÒPEZ, et al., 2008).

Existem diferentes metodologias descritas na literatura para a preparação de miniemulsões (ASUA, 2002; LANDFESTER, 2001; WU, SCHORK, 2000). Na maioria dos trabalhos, a preparação das miniemulsões é dividida basicamente em duas etapas fundamentais. Na primeira etapa, pequenas gotas de monômero (50-500 nm) são formadas através da emulsificação da fase dispersa (monômeros e co-estabilizante) e da fase contínua (água, surfatante), utilizando diferentes equipamentos de dispersão ou homogeneização para alcançar um estado estacionário, obtido pelo equilíbrio entre a taxa de rompimento e coalescência das gotas de monômeros (ASUA, 2002; LANDFESTER, 2001). Na segunda etapa, as gotas formadas após o processo de homogeneização (miniemulsão) são polimerizadas sem que ocorram mudanças nas suas características iniciais. A Figura 2.20 ilustra as etapas envolvidas na preparação de um sistema de polimerização em miniemulsão.

Figura 2.20 - Esquema ilustrativo do princípio da polimerização em miniemulsão. (adaptado de OLIVEIRA, 2004)

Ugelstad et al. (1973) *apud* Asua (2002) foram os primeiros a demonstrarem que o aumento da área superficial das gotas, obtido com a geração de gotas de tamanho bastante reduzido, faz com que sua nucleação seja o principal mecanismo responsável pela formação das partículas de polímero. Nestes trabalhos os autores utilizaram juntamente com surfatantes aniônicos um álcool graxo de cadeia longa que, de acordo com trabalhos anteriores, aumentava a eficiência do surfatante na dispersão e estabilização das partículas. O sistema de miniemulsão por eles gerado foi estável por um período de 2 meses. Trabalhos posteriores também demonstraram que as formulações e o processo de emulsificação desempenhavam uma grande influência no tamanho e na estabilidade das partículas.

Azad et al. (1976) *apud* Asua (2002) demonstraram que quanto maior a cadeia do álcool graxo utilizado mais estável era a miniemulsão. Eles também demonstraram a importância da eficiência do sistema de homogeneização na estabilidade da emulsão.

Davies e Smith (1976) *apud* Asua (2002) sugeriram que o aumento da estabilidade da miniemulsão pela adição de hexadecano se devia ao fato de evitar a degradação da miniemulsão por difusão molecular (*Ostwald ripening*). Eles se basearam nos primeiros trabalhos apresentados por Higuchi e Misra (1962) *apud* ASUA (2002) que propuseram que a estabilidade de um sistema de emulsão aumentava com a adição de pequenas quantidades de compostos insolúveis em água.

Durbim *et. al.* (1979) *apud* Asua (2002) prepararam miniemulsão utilizando diferentes sistemas de homogeneização. Eles demonstraram que na ausência de hexadecano o mecanismo de nucleação das gotas não foi significativo para nenhum dos sistemas de homogeneização utilizados.

Estes primeiros trabalhos demonstraram a importância de um eficiente sistema de homogeneização e da presença de compostos insolúveis em água no interior das gotas (co-estabilizadores) para evitar a degradação das gotas pelo mecanismo difusional e de coalescência e serviram como base para o desenvolvimento do processo de polimerização em miniemulsão.

2.3.2- Polimerização via RAFT em miniemulsão

A aplicação da técnica de polimerização controlada via RAFT em miniemulsão é uma excelente estratégia para a produção de polímeros com estruturas bem definidas de maneira controlada, assim como látices com diferentes morfologias. No entanto trabalhos encontrados na literatura demonstram que a presença de agentes RAFT nos sistemas de polimerização em miniemulsão, assim como nos sistemas de polimerização em emulsão, pode causar alguns problemas como: separação de fases com a formação de uma camada oleosa colorida, retardação na taxa de polimerização e perda da estabilidade coloidal. A teoria do “superinchamento” foi recentemente proposta para explicar a baixa estabilidade observada durante a polimerização controlada

em miniemulsão. Esta teoria atribui a perda da estabilidade coloidal ao grande número de espécies oligoméricas presentes no interior das partículas em crescimento no início da polimerização. A taxa de retardação observada na polimerização RAFT em miniemulsão tem sido atribuída à formação de radicais intermediários durante a polimerização (compostos (2) e (4), Figura 2.3) e a saída dos radicais provenientes do CTA das gotas para a fase aquosa (BOWES et al., 2007).

Dentro deste contexto, vários trabalhos têm sido realizados na tentativa de se apresentar estratégias eficientes para se superar estes problemas (TSAVALAS et al., 2001; VOSLOO et al., 2002; MCLEARY et al., 2004; LEE et al., 2005; RUSSUM et al., 2004; RUSSUM et al., 2005; YANG et al., 2005; YU et al., 2006; HUANG et al., 2006; YANG et al., 2006; ZHOU et al., 2007).

Tsavalas *et al.* (2001) realizaram polimerizações RAFT em miniemulsão do estireno, utilizando dois diferentes tipos de agentes RAFT, o ditiobenzoato de (2-fenil)isopropila (ou ditiobenzoato, de cumila CDB) e o ditiobenzoato de (2-ciano)isopropila (CPDB); dodecil sulfato de sódio (SDS) e hexadecano foram utilizados como surfatante e como agente hidrofóbico, respectivamente. As condições de reação utilizadas, neste trabalho, não permitiram uma eficiente estabilização com a formação de uma camada orgânica colorida já nos primeiros instantes da polimerização. Eles atribuíram esta perda de estabilidade à grande concentração de espécies oligoméricas no início da polimerização e a uma possível formação de um complexo entre o agente de transferência e o surfatante. A Figura 2.21 mostra a estrutura dos agentes RAFT utilizados neste trabalho.

Figura 2.21- Estrutura dos agentes de transferência de cadeia ditiobenzoato de (2-fenil)isopropila (ou cumil-ditiobenzoato, CDB) e ditiobenzoato de (2-ciano)isopropila (CPDB) utilizados por Tsavalas et al., (2001) em sistemas de polimerização em miniemulsão.

Vosloo et al., (2002) realizaram polimerizações controladas via RAFT em miniemulsão do estireno utilizando um processo em duas etapas. Primeiramente, os autores realizaram uma polimerização em massa do estireno em presença de um agente RAFT, o ditiobenzoato de (2-ciano)isopropila (CPDB). A reação foi interrompida por um abaixamento brusco de temperatura a 0 °C, resultando na formação de oligômeros contendo um agente RAFT quimicamente ligado na extremidade de suas cadeias. Em seguida, a esta fase orgânica foram adicionados co-estabilizador (hexadecano ou 1-hexadecanol), água e surfatante (lauril sulfato de sódio). A mistura resultante foi submetida a uma vigorosa agitação, com a utilização de um homogeneizador, resultando em um sistema em miniemulsão. A temperatura do meio foi novamente elevada dando continuidade à polimerização em miniemulsão. Os autores obtiveram bons resultados na polimerização em miniemulsão utilizando o hexadecano como co-estabilizador, havendo um aumento linear da massa molecular em relação à conversão e valores de polidispersidade sempre abaixo de 1,5, confirmando assim a característica de controle da polimerização. Porém, a utilização de 1-hexadecanol como co-estabilizador não permitiu a obtenção de bons resultados, com valores de polidispersidade superiores a 2,3 e uma distribuição bimodal de massa molecular. Os autores atribuíram estes resultados a menor eficiência do 1-hexadecanol na estabilização contra possíveis efeitos de degradação difusional, havendo assim a formação de novas partículas de polímero, polimerizadas na ausência dos agentes RAFT. Em nenhum dos sistemas de polimerização foi observada a formação de uma camada orgânica colorida (de coloração vermelha, típica dos ditiobenzoatos), comumente referida na literatura como sinal da perda da estabilidade coloidal do sistema, o que mostra a maior eficiência deste método de polimerização em duas etapas em relação aos métodos convencionais de polimerização em miniemulsão. A Figura 2.22 mostra a estrutura do agente RAFT oligomérico utilizado neste trabalho.

Figura 2.22- Estrutura de oligômeros de PS funcionalizados com o agente de transferência de cadeia ditiobenzoato de (2-ciano)isopropila (CPDB), utilizado por Vosloo et al. (2002) na polimerização em miniemulsão do estireno.

Luo et al., (2004) estudaram a síntese de copolímeros aleatórios e copolímeros em bloco de estireno e metacrilato de metila através de polimerizações via RAFT em miniemulsão utilizando 2-fenil-(ditioacetato) de (1-fenil)etila (PEPDTA) como agente RAFT, dodecil sulfato de sódio (SDS) como surfatante e hexadecano como co-estabilizador. Em todos os experimentos realizados, foi observado que, com a adição do agente RAFT à polimerização em miniemulsão, uma maior quantidade de surfatante e hexadecano foi necessária para manter a estabilidade coloidal do sistema. Inicialmente foi estudada a influência da composição da alimentação dos monômeros no controle da polimerização. Variando a composição da alimentação (estireno/metacrilato de metila) foi observado que em todas as condições testadas houve um crescimento linear da massa molecular com a conversão, confirmando o eficiente controle da polimerização, sendo que os valores de massa molecular experimental foram mais próximos dos valores teóricos quando o estireno foi alimentado em maior proporção. Os autores atribuíram este resultado ao simples fato de que todas as massas moleculares experimentais foram determinadas utilizando padrões de poliestireno. Porém, foi observado que a composição da alimentação possui uma significativa influência nos valores de polidispersidade (MMD), sendo que os menores valores de polidispersidade foram obtidos quando o estireno foi alimentado em maior proporção ([1/3]: [metacrilato de metila/estireno]); por outro lado, foram obtidos valores muito elevados de MMD (2,8) quando o metacrilato de metila foi alimentado em maior proporção ([9/1]: [metacrilato de metila/estireno]). Nos últimos estágios da polimerização, praticamente todo estireno já foi consumido e a partir daí a homopolimerização do metacrilato de metila passa a ser o mecanismo dominante no crescimento da cadeia polimérica. Através de

experimentos, os autores demonstraram que o coeficiente de transferência dos radicais metacrilato de metila ao agente de transferência é muito baixo quando o agente RAFT já possui oligômeros de estireno ligado em seu grupo de saída, causando a perda de eficiência dos agentes de controle. Os autores, então, atribuíram os problemas de controle, quando o metacrilato de metila é alimentado em maior proporção, a uma homopolimerização não controlada do metacrilato de metila nos últimos estágios da polimerização. Os autores também concluíram que o mecanismo RAFT não apresenta significativa influência na composição das cadeias poliméricas e que esta varia ao longo da conversão dos monômeros. A característica viva de todos os experimentos foi confirmada com a síntese de copolímeros em bloco do tipo A-B-A (onde A = estireno e B metacrilato de metila) quando uma nova carga de estireno foi adicionada após a completa conversão das polimerizações. A Figura 2.23 mostra a estrutura do agente RAFT utilizado neste trabalho.

Figura 2.23- Estrutura do agente de transferência de cadeia RAFT 2-fenil-ditioacetato de (1-fenil)etila (PEPDTA) utilizado por Luo et al. (2004) em sistemas de polimerização em miniemulsão.

McLeary et al., (2004) estudaram o efeito da concentração de surfatantes iônicos na obtenção de látices de poliestireno via polimerização RAFT em miniemulsão, utilizando dois diferentes agentes RAFT: o ácido 4-ciano-4-[(tiobenzoil)sulfanil] pentanóico (CPADB) e ditiobenzoato de cumila (cumil-RAFT); hexadecano foi utilizado como co-estabilizador, e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) ou dodecil sulfato de sódio (SDS) foram utilizados como surfatante. Os autores observaram que com uma concentração de surfatante abaixo de 5 % em massa, em relação ao estireno, havia separação de fases com a formação de uma camada orgânica colorida. Entretanto, quando a concentração de surfatante

foi superior a 5% não houve separação de fases, obtendo-se assim látices estáveis e com satisfatório controle da massa molecular. Os autores atribuíram a melhora na estabilidade à alta taxa de cobertura do surfatante na superfície dos látices com a utilização de altas concentrações de surfatante e a presença de elevadas concentrações de hexadecano. A Figura 2.24 mostra a estrutura dos agentes RAFT utilizados neste trabalho.

Figura 2.24- Estrutura dos agentes de transferência de cadeia RAFT ácido 4-ciano-4-[(tiobenzoil)sulfanil] pentanóico (CPADB) e ditiobenzoato de cumila (cumil-RAFT) utilizados por McLeary et al. (2004) em sistemas de polimerização em miniemulsão do estireno.

Lee et al., (2005) realizaram a polimerização em miniemulsão do estireno controlada pela técnica RAFT, utilizando como agente de controle um agente RAFT funcionalizado com ácido carboxílico, o ácido 4-metilditiobenzoil benzóico (TADB) e outro não funcionalizado, o ditiobenzoato de benzila (BDB). Neste trabalho foram utilizados dodecil sulfato de sódio (SDS) como surfatante e hexadecano com agente hidrofóbico. A presença do grupo carboxílico do agente RAFT apresentou forte influência na cinética de polimerização, uma vez que as reações feitas em presença do TADB apresentaram uma velocidade de polimerização aproximadamente duas vezes maior que as polimerizações feitas em presença do BDB. Os autores atribuíram estes resultados à eletronegatividade dos átomos de oxigênio e ao efeito de ressonância do grupo carboxílico, o que faz com que os radicais provenientes do agente RAFT (R^*) sejam gerados mais rapidamente em presença dos radicais primários originados da decomposição do iniciador. Também foi observado que a presença do grupo carboxílico não teve nenhuma influência nos valores de massa molecular e de polidispersidade dos polímeros obtidos. Os autores também estudaram a influência da concentração do agente RAFT na cinética de polimerização. Foi constatado que uma significativa retardação ocorre com o aumento da concentração dos agentes

RAFT. Esta retardação, segundo os autores, foi ainda mais acentuada devido à saída de radicais que ocorre das partículas de polímero para a fase aquosa, o que provoca uma acentuada redução na velocidade de polimerização. A massa molecular dos polímeros e a polidispersidade (MMD) também sofreram uma forte redução com o aumento na concentração dos agentes RAFT, o que indica o efetivo controle da polimerização. Finalmente, os autores observaram, através de medidas do potencial zeta e de condutividade, que os agentes de controle TADB apresentam uma forte tendência em migrar para a superfície das partículas de látex devido a ionização dos grupos carboxila. Este “comportamento de surfatante” contribui para o aumento da estabilidade iônica do látex. A Figura 2.25 (a) ilustra o comportamento do TADB como surfatante na polimerização do estireno e (b) a estrutura dos agentes RAFT utilizados neste trabalho.

(a)

(b)

Figura 2.25- (a) Estrutura dos agentes de transferência de cadeia ácido 4-metilditiobenzoil benzóico (TADB) e ditiobenzoato de benzila (BDB) e (b) esquema representativo do comportamento do TADB na polimerização em miniemulsão do estireno (LEE et al., 2005).

Russum et al., (2004) estudaram a polimerização via RAFT em miniemulsão do estireno em processo contínuo. Os autores utilizaram um sistema de reatores tubulares com 5 tubos de diferentes comprimentos, mantidos a mesma temperatura. Os diferentes tempos de residência de cada reator tubular permitiram uma eficiente coleta e análise de amostras em diferentes tempos de reação. Os autores utilizaram o 2-fenil-(ditioacetato) de (1-fenil)etila (PEPDTA) (Figura 2.23) como agente de controle, hexadecano como co-estabilizante e dodecil sulfato de sódio (SDS) como surfatante. Os autores observaram uma cinética similar a das reações realizadas em reatores do tipo batelada, com aumento linear da massa molecular com a conversão. Porém, análises de GPC mostraram uma distribuição bimodal de massa molecular nos polímeros obtidos pelo sistema em batelada e uma distribuição monomodal para os polímeros obtidos no sistema contínuo. As possíveis causas desse diferente comportamento ainda não foram bem elucidadas. Por outro lado, os látices obtidos nos reatores tubulares apresentaram maior índice de polidispersidade (PDI) do que os látices obtidos no reator batelada. Esta diferença na polidispersidade foi atribuída a possíveis diferenças no tempo de residência das partículas no reator tubular devido às diferenças na distribuição das velocidades de fluxo no sentido radial dos tubos. A Figura 2.26 apresenta um esquema do sistema de reatores tubulares utilizado neste trabalho.

Figura 2.26- (a) Esquema representativo do sistema de reatores tubulares utilizado por Russum et al. (2004) para as reações de polimerização em miniemulsão do estireno.

Yang et al., (2005) realizaram polimerizações RAFT do estireno em sistemas de polimerização do tipo batelada (massa e miniemulsão) e semi-batelada (miniemulsão), com o objetivo de encontrar a melhor condição para a

síntese de polímeros com elevada massa molecular e baixa polidispersidade (MMD). Neste trabalho foi utilizado o 2-fenil-(ditioacetato) de (1-fenil)etila (PEPDTA) (Figura 2.23) como agente de transferência, dodecil sulfato de sódio (SDS) como estabilizante e hexadecano como agente hidrofóbico. Para uma eficiente estabilização, os autores utilizaram elevadas concentrações de surfatante e de agente hidrofóbico (9 % e 5 % em massa em relação ao monômero, respectivamente). Em todos os experimentos houve um aumento linear da massa molecular com a conversão comprovando um eficiente controle da polimerização. Porém, os autores observaram que a distribuição de massas moleculares (MMD) é muito dependente da concentração do agente RAFT em relação ao monômero, de modo que uma redução na relação inicial [agente RAFT]/[monômero] implicava na obtenção de polímeros com maiores valores de MMD. A obtenção de polímeros com massa molecular mais elevada requer uma redução na razão inicial [agente RAFT]/[monômero] o que ocasionaria, necessariamente, uma elevação na MMD. Com base nos resultados obtidos, os autores concluíram que a utilização de um sistema de polimerização do tipo semi-batelada de polimerização é a melhor estratégia para a obtenção de polímeros de elevada massa molecular e baixa polidispersidade, uma vez que permite a utilização de uma menor relação [agente RAFT]/[monômero] sem alterar a concentração inicial do agente RAFT, devido a contínua alimentação de monômero ao meio reacional.

Russum et al. (2005) estudaram a polimerização RAFT em miniemulsão do acetato de vinila utilizando o xantato etil(oxiditiocarbonil) acetato de metila (MESA) como agente de controle, AIBN como iniciador, dodecil sulfato de sódio como surfatante e hexadecano como co-estabilizador. Os autores também polimerizaram acetato de vinila via RAFT em massa e compararam os resultados obtidos com a polimerização em miniemulsão. Em ambos os casos os autores observaram um crescimento linear da massa molecular com a conversão, confirmando o controle da polimerização. Os autores obtiveram melhores resultados com a utilização do sistema de polimerização em massa, tendo sido observado maiores conversões e velocidades de polimerização, além de menores valores de polidispersidade (MMD) quando comparado ao sistema de polimerização em miniemulsão. Todas as polimerizações em miniemulsão apresentaram um valor limite de conversão, inferior ao valor de conversão

alcançada na polimerização em massa. Os autores atribuíram estes resultados a ocorrência de reações de terminação que ocorreram com o uso do sistema de polimerização em miniemulsão. As possíveis causas para a ocorrência destas reações de terminação não foram bem elucidadas, mas acredita-se que a alta reatividade dos radicais em propagação, características do acetato de vinila, pode estar contribuindo para ocorrência das reações de terminação e, conseqüentemente, para os valores limites de conversão observados nas reações em miniemulsão. A Figura 2.27 apresenta a estrutura do agente RAFT utilizado neste trabalho.

Figura 2.27- Estrutura do xantato etil(oxiditioarbonil) acetato de metila (MESA) utilizado por Russum et al. (2005) na polimerização em miniemulsão do acetato de vinila.

Yu et al., (2006) realizaram polimerizações RAFT em miniemulsão do estireno (Sty) e do metacrilato de metila (MMA) em presença do agente RAFT ditiobenzoato de (2-ciano)isopropila (CPDB) (Figura 2.21) e da beta-ciclodextrina (CD), utilizada para complexar o agente RAFT e facilitar a sua difusão na fase aquosa (Figura 2.28) . Foram utilizados o dodecil sulfato de sódio (SDS) e o hexadecano como surfatante e agente hidrofóbico, respectivamente. Também foram testados dois diferentes iniciadores, um hidrofóbico (2,2-azobisisobutironitrila, AIBN) e outro hidrofílico (persulfato de amônio, APS). Em nenhum dos experimentos realizados em presença da CD houve perda de estabilidade coloidal, não sendo observada a formação de uma camada orgânica colorida, referida pela literatura como uma das principais características de perda de estabilidade coloidal de polimerizações em presença de agentes RAFT. Em todos os experimentos, realizados com ambos os iniciadores e na presença ou ausência da CD, foi observado um aumento linear da massa molecular com a conversão, confirmando o controle da polimerização. Os autores observaram que

a presença da CD nas polymerizações iniciadas por AIBN resultou em uma significativa redução nos valores de distribuição de massas moleculares (MMD), o que demonstra que a presença da CD no meio reacional proporciona um controle mais efetivo à polymerização do Sty e MMA em sistemas de polymerização do tipo miniemulsão. Esta melhora foi atribuída à característica da beta-ciclodextrina, que possui uma estrutura cíclica com cavidade hidrofóbica e exterior hidrofílico, permitindo assim a encapsulação de moléculas hidrofóbicas como os agentes RAFT, formando complexos solúveis no meio aquoso. A formação destes complexos aumenta a capacidade de difusão dos agentes RAFT na fase aquosa, resultando em uma distribuição mais homogênea dos agentes RAFT, ou agentes RAFT-oligoméricos, entre as partículas de polímero. Esta redução na polidispersidade não foi tão acentuada no caso em que a polymerização foi realizada utilizando APS como iniciador. Esse diferente comportamento da CD foi atribuído ao fato de os agentes RAFT-oligoméricos iniciados por APS serem mais hidrofílicos, o que reduz a eficiência da formação do complexo e, portanto, a eficiência da CD em melhorar o controle da polymerização.

Figura 2.28- Representação do complexo formado entre o agente de transferência de cadeia ditiobenzoato de (2-ciano)isopropila (CPDB) e a beta-ciclodextrina (CD), utilizados por Yu et al. (2006) em sistemas de polymerização em miniemulsão.

Huang et al., (2006) relataram a estabilidade de látices de poliestireno em reações de polymerização em miniemulsão via RAFT utilizando o ditiobenzoato de cumila (CDB) (Figura 2.21) como agente de transferência de cadeia, Lauril sulfato

de sódio (SLS) como surfatante e hexadecano (HD) como agente hidrofóbico. Inicialmente os autores constataram que a presença do agente RAFT resultou em uma significativa retardação na cinética de polimerização. Além disso, as reações alcançaram 93% de conversão após 18 horas, ao contrário das reações na ausência de agente RAFT que alcançaram a conversão final após 2 horas de reação. Em seguida, os autores observaram que as polimerizações realizadas na presença do agente RAFT apresentaram uma distribuição bimodal de diâmetros de partículas, com o aparecimento de coágulos com coloração avermelhada, típica dos agentes de transferência do tipo ditioéster (Figura 2.29). Além disso, também foi constatada uma distribuição bimodal de massas moleculares, com uma significativa população de cadeias poliméricas de baixa massa molecular. Estes resultados não foram observados na ausência dos agentes RAFT. Apesar da perda de estabilidade, houve um crescimento das cadeias poliméricas ao longo de toda a polimerização, mostrando a característica “viva” da polimerização. Com o objetivo de aumentar a estabilidade do sistema, foram realizados experimentos nos quais uma quantidade adicional de surfatante foi adicionada ao sistema após a formação da miniemulsão. Os autores observaram que a adição de uma nova carga de surfatante resultou em um aumento na taxa de cobertura pelo surfatante (de 15% para 75%), com uma significativa melhora na estabilidade do sistema, obtenção de uma distribuição monomodal de tamanhos de partículas, além de redução na distribuição de massas moleculares (MMD) e ausência de formação de coágulo (de coloração avermelhada) nos primeiros estágios da polimerização. Por fim, os autores também concluíram que o aumento na concentração do agente hidrofóbico melhorou a estabilidade do sistema contra degradação difusional, porém a melhora não foi tão significativa como a observada com o aumento na concentração de surfatante. Os autores concluíram que o aumento na taxa de cobertura das partículas com surfatante é um fator determinante na estabilização coloidal nas polimerizações controladas realizadas em meio disperso. Resultados semelhantes foram obtidos por Yang et al. (2006) em um estudo sobre a influência da taxa de cobertura de surfatante na estabilidade de polimerizações RAFT em miniemulsão.

Figura 2.29- Evolução da conversão e do aspecto da polimerização controlada via RAFT em miniemulsão obtidos por Huang et al. (2006).

Yang et al., (2006) investigaram a influência da concentração do surfatante na estabilização e no diâmetro final das partículas de látex em polimerizações controladas via RAFT em miniemulsão do estireno. Neste trabalho os autores utilizaram o 2-fenil-(ditioacetato) de (1-fenil)etila (PEPDTA) (Figura 2.23) como agente de transferência, dodecil-sulfato de sódio (SDS) como estabilizante e hexadecano como agente hidrofóbico. Para determinar a influência da concentração do surfatante foram realizadas reações na ausência de agentes RAFT e polimerizações controladas com concentrações crescentes de surfatante, obtidas através da adição de novas cargas de surfatante após o processo de emulsificação. Os autores inicialmente observaram que as polimerizações em miniemulsão realizadas na ausência do agente RAFT apresentaram uma menor distribuição de diâmetros de partículas (20 - 120 nm) em relação às reações feitas em presença do agente RAFT (40 - 240 nm). A adição do agente RAFT também resultou em uma redução no número final de partículas (N_p) em relação às polimerizações realizadas na ausência do agente RAFT. Comparando as miniemulsões controladas, e com quantidades crescentes de surfatante, observou-se que o aumento na concentração do surfatante resultou em uma

redução na distribuição dos diâmetros de partículas, com progressiva eliminação das partículas com maiores diâmetros mais elevados (superiores a 200 nm). Os autores também observaram que o aumento na concentração do surfatante não influenciou no diâmetro inicial das gotas de monômero. Com relação à cinética de polimerização, foi observado que a adição do agente RAFT resultou em uma redução na velocidade de polimerização, com ocorrência de um período de retardação no início da polimerização, característico das polimerizações controladas via RAFT. Em todos os experimentos realizados na presença do agente RAFT houve um aumento linear da massa molecular em relação à conversão, sendo que a concentração de surfatante não influenciou nos valores de massa molecular obtidos, uma vez que a concentração do agente RAFT foi mantida a mesma em todos os sistemas de polimerização. Com base em todos estes resultados, os autores concluíram que a adição de maiores quantidades de surfatante após o processo de formação das gotas (antes do início da polimerização) causa uma redução na tensão superficial e no potencial químico das gotas, reduzindo assim os efeitos negativos do “super inchaço” (super-swelling) apresentado como um dos principais responsáveis pelos diferentes resultados obtidos em cada experimento.

Zhou et al., (2007) fizeram um estudo comparativo para a polimerização RAFT em emulsão e miniemulsão do metacrilato de metila (MMA) utilizando 2-ditiobenzoato de (2-ciano)isopropila (CPDB) (Figura 2.21) como agente de transferência de cadeia; 2,2-azobisisobutironitrila (AIBN) e persulfato de potássio (KPS) como iniciadores; e dodecil sulfato de sódio (SDS) como surfatante. Os autores também estudaram a influência da adição da metil- β -ciclodextrina (M- β -CD) no controle e na estabilidade destes sistemas de polimerização. Para comparar o efeito da concentração do surfatante em ambos os sistemas, os autores realizaram polimerizações em emulsão e em miniemulsão utilizando diferentes concentrações de surfatantes. Na polimerização em emulsão com menores concentrações de surfatante houve separação de fases, baixa conversão e perda da natureza viva da polimerização. Baseados em dados da literatura, os autores utilizaram maiores concentrações de surfatante e observaram uma significativa melhora, com aumento na velocidade de polimerização e aumento da estabilidade coloidal com menor formação de coágulo. Em ambas as condições, foi observado um aumento linear da massa

molecular com a conversão e elevados valores de polidispersidade ($MMD \gg 1,5$). Para comparar as diferentes técnicas de polimerização, os autores realizaram polimerizações em miniemulsão utilizando as mesmas condições descritas acima. O sistema de polimerização em miniemulsão exibiu melhores características de controle e maior estabilidade, com formação de menores quantidades de coágulo, para ambas as concentrações de surfatante, com aumento linear da massa molecular com a conversão e valores de polidispersidade abaixo de 1,5. Isso indica que o transporte do agente RAFT desempenha um importante papel nas polimerizações em meio disperso. Os autores também observaram que a adição de metil- β -ciclodextrina (M- β -CD) melhorou ainda mais o controle e a estabilidade da miniemulsão. Este mesmo efeito não foi observado no sistema de polimerização em emulsão. Portanto, para um sistema similar, a polimerização RAFT em miniemulsão parece mais promissora.

A utilização de surfatantes não-iônicos como estabilizantes em polimerizações controladas via RAFT em miniemulsão tem se mostrado como uma importante estratégia para aumentar a estabilidade destes sistemas de polimerização.

Bowes et al., (2007) realizaram polimerizações controladas via RAFT em miniemulsão do estireno e do acrilato de *n*-butila para síntese de copolímeros em bloco do tipo ABA e AB, utilizando dois tritiocarbonatos como agentes de controle o tritiocarbonato de benzila e butila (a) e o tritiocarbonato de 4-[(butilsulfaniltiocarbonil)sulfanilmetileno] (b) (Figura 2.30). As miniemulsões foram estabilizadas por dois diferentes surfatantes não iônicos, o Brij® 98 e Igepal® CO 990 (Figura 2.30 (c) (d)). Inicialmente, foram sintetizados os homopolímeros de ambos os monômeros e para cada monômero foram realizadas polimerizações em presença dos diferentes agentes RAFT. A miniemulsão resultante desta primeira etapa foi então utilizada como semente para a síntese dos copolímeros em blocos do tipo ABA e AB. Os látices de poli(acrilato de *n*-butila) foram estabilizados com o Brij 98 e os látices de poliestireno foram estabilizados com o Igepal CO 990. Para efeito de comparação também foram realizadas polimerizações em miniemulsão de ambos os monômeros na ausência do agente RAFT. Inicialmente, foi observado que a adição dos diferentes agentes RAFT não resultou em uma retardação na polimerização do acrilato de *n*-butila, sendo que o diâmetro final de partícula foi semelhante para os dois agentes RAFT utilizados.

Os autores atribuíram este resultado a alta instabilidade apresentada pelo radical intermediário formado nestes sistemas de polimerização. Todos os homopolímeros do acrilato de *n*-butila foram obtidos de maneira controlada, com aumento linear da massa molecular com a conversão e baixos valores de polidispersidade (MMD) e baixa distribuição de diâmetros finais de partículas. Por outro lado, a adição do agente RAFT (1) nas polimerizações do estireno resultou em uma significativa redução na velocidade de polimerização. Esta redução não foi tão evidente com a adição do agente RAFT (2) uma vez que o sistema apresentou evidências de perda de controle e de estabilidade após a adição do agente RAFT, o que fez com que uma significativa quantidade de cadeias fosse formada via polimerização radicalar livre convencional. Os autores atribuíram esta redução à baixa constante de propagação do estireno em relação ao acrilato de *n*-butila. Na polimerização do estireno em presença do agente RAFT (1) houve um bom controle da massa molecular, com crescimento linear da massa molecular em relação à conversão, baixos valores de polidispersidade e com distribuição homogênea de tamanhos de partículas. Porém, quando realizada em presença do agente RAFT (2) houve um significativo desvio da linearidade, com elevados valores de distribuição de massa molecular (MMD). Este resultado, como mencionado acima, foi atribuído a uma mais pobre estabilização deste sistema. A formação do segundo bloco foi realizada pela adição de uma nova carga do segundo monômero. A formação dos copolímeros em bloco a partir das sementes de poli(acrilato de *n*-butila) resultou em látices com satisfatória estabilidade, porém com elevados valores de polidispersidade. Foi observado um aumento linear da massa molecular com a conversão, porém com valores bem abaixo dos valores inicialmente calculados. Os resultados obtidos na formação dos copolímeros em bloco a partir das sementes de poliestireno foram semelhantes aos resultados obtidos com as sementes de poli(acrilato de *n*-butilila). Porém estes últimos sistemas apresentaram maiores problemas de estabilidade, devido à instabilidade das sementes de poliestireno. Os autores concluíram que os melhores resultados foram obtidos com os copolímeros em bloco do tipo A-B e B-A-B (A = acrilato de *n*-butila e B = estireno), ou seja, quando o estireno foi polimerizado como segundo componente do bloco, utilizando o Brij 98 como surfatante, devido principalmente a maior estabilidade dos látices obtidos neste sistema. A Figura 2.30 apresenta a estrutura dos agentes de transferência RAFT

via polimerização em solução do ácido acrílico (AA), utilizando o ácido 2-[(butilsulfaniltiocarbonil)sulfanil] propanóico como agente de transferência e dioxano como solvente. A razão molar [AA]/[CTA] foi calculada para a obtenção de agentes RAFT contendo em média 5 unidades de AA, ou seja, um grau de polimerização igual a 5. Em seguida, os autores sintetizaram dois diferentes macro-agentes RAFT anfifílicos, via polimerizações em solução do estireno e do acrilato de *n*-butila, utilizando dioxano como solvente. Nesta etapa as razões molares [Sty ou BuA]/[CTA] foram calculadas para um grau de polimerização médio igual a 20. Estes agentes RAFT anfifílicos (copolímeros de bloco anfifílicos) foram então utilizados como agentes de controle e de estabilização coloidal em polimerizações em miniemulsão do estireno e do acrilato de *n*-butila, obtendo-se látices estáveis, sem a utilização de surfatantes convencionais. Em todos os experimentos realizados foi observado um crescimento linear da massa molecular em função da conversão, confirmando a eficiência dos macro-agentes RAFT como agentes de controle. Os autores também constataram que a redução na concentração do agente RAFT resultava no aumento da velocidade de polimerização, principalmente para o acrilato de *n*-butila que possui maior constante de propagação (K_p), acompanhado de um aumento na massa molecular e no índice de polidispersidade (MMD) dos polímeros obtidos. A Figura 2.31 apresenta a estrutura molecular do ácido 2-[(butilsulfaniltiocarbonil)sulfanil] propanóico, assim como as estruturas dos macro-agentes RAFT anfifílicos sintetizados a partir deste CTA.

(a)

(b)

(c)

Figura 2.31 - Estrutura molecular do ácido 2-[(butilsulfaniltiocarbonil)sulfanil] propanóico (a) e dos macro-agentes RAFT anfifílicos sintetizados por BINH et al., (2003) para utilização em sistemas de polimerização em miniemulsão “*ab-initio*” (b e c) ($x = 5$ e $Y = 20$).

Lu et al., (2007) utilizaram tritioésteres anfifílicos para a síntese de poliestireno via um processo de polimerização RAFT em miniemulsão, em duas etapas. Inicialmente, os autores sintetizaram o agente RAFT anfifílico poli(ácido acrílico)-*b*-poliestireno-RAFT, através da polimerização em solução do ácido acrílico em presença do agente RAFT ácido 2-(dodecilsulfaniltiocarbonil)sulfanilpentanóico, utilizando AIBN como iniciador. Após a formação do primeiro bloco de poli(ácido acrílico), com grau de polimerização desejado (2 unidades em média por oligômero), foi realizada a adição do estireno para a formação do agente RAFT anfifílico (Figura 2.32 a). Após a formação do segundo bloco constituído de poliestireno, com o grau de polimerização desejado (2 unidades em média por molécula), a polimerização foi interrompida e o agente RAFT anfifílico isolado através de evaporação a vácuo dos constituintes voláteis ainda presentes no meio reacional (solvente e monômeros residuais). Os agentes RAFT obtidos foram então utilizados, em sua forma ionizada (pH próximo de 8,3), como agentes de controle de massa molecular e de estabilização coloidal em sistemas de polimerização em miniemulsão. As miniemulsões foram obtidas por ultrassonificação e a polimerização iniciada pela adição de uma solução de persulfato de potássio (*KPS*). Os autores observaram que as primeiras miniemulsões realizadas utilizando apenas o agente RAFT como surfatante não apresentaram estabilidade coloidal (Figura 2.32 b), com formação de cadeias poliméricas com valores de massa molecular muito acima do esperado. Também foi observada a formação de uma camada rica em hexadecano e monômero na superfície do meio reacional, confirmando a baixa estabilidade coloidal do sistema. Novas tentativas foram realizadas dobrando a concentração do agente RAFT, porém nenhuma melhora significativa foi observada, confirmado a baixa eficiência dos agentes RAFT na estabilização do sistema. Para tentar melhorar a estabilidade coloidal do sistema os autores adicionaram um surfatante convencional (SDS) juntamente com o agente RAFT no início da polimerização, antes da ultrassonificação do sistema. Os autores observaram uma melhora significativa na estabilidade e no controle da polimerização, havendo crescimento linear da massa molecular com a conversão. Porém as partículas formadas ainda apresentaram elevada polidispersidade. Para obter partículas mais homogêneas, os autores adicionaram SDS após a ultrassonificação do meio reacional, o que permitiu a obtenção de um látex com menor índice de polidispersidade (PDI) e um

eficiente controle da polimerização (Figura 2.32 c). A Figura 2.32 apresenta o agente RAFT anfílico utilizado neste trabalho e imagens de TEM das morfologias das partículas de látex obtidas sem a adição de surfatante após a homogeneização (b) e com a adição de surfatante SDS (c) após a homogeneização.

Figura 2.32 - (a) Estrutura do agente RAFT anfílico utilizado por Lu et al. (2007) em sistemas de polimerização em miniemulsão “*ab-initio*” e imagens de TEM das partículas de látex obtidas na ausência (b) e na presença (c) do co-surfatante SDS.

Luo et al., (2006) realizaram polimerizações controladas via RAFT em miniemulsão do estireno e demonstraram a eficiência da utilização de agentes RAFT anfílicos do tipo ditioésteres, que atuam como agentes de estabilização coloidal e de controle de massa molecular, como uma importante via para a obtenção de sistemas nano-encapsulados. Para a obtenção do agente RAFT anfílico, os autores inicialmente realizaram uma polimerização em solução do anidrido maleico, controlada via RAFT, utilizando o agente de transferência 2-fenil-(ditioacetato) de (1-fenil)etila (PEPDTA) como agente de controle, seguido da adição controlada de estireno para a obtenção do segundo componente do bloco. Os oligômeros funcionalizados com o agente RAFT ((estireno/anidrido maleico)-RAFT) foram, então, utilizados como agentes de controle na polimerização em miniemulsão do estireno. Porém, é importante ressaltar que para que o agente RAFT pudesse atuar eficientemente como surfatante, foi efetuada a hidrólise do grupo anidrido através da utilização de uma solução de hidróxido de amônio como fase contínua da miniemulsão, seguida da ionização do grupo carboxila obtido na etapa anterior (Figura 2. 33 b). A miniemulsão foi obtida através da um

ultrassonificação do meio reacional e a polimerização iniciada pela adição de uma solução de persulfato de potássio (KPS). O sistema utilizado pelos autores permitiu um eficiente controle da polimerização, com crescimento linear da massa molecular em função da conversão, e a obtenção de um látex estável e monodisperso. A figura 2.33 apresenta um esquema da formação de partículas através da utilização do agente RAFT anfifílico (a), o mecanismo de abertura do ciclo do grupo anidrido seguida da ionização do agente RAFT no meio reacional (b), a estrutura do agente RAFT utilizado (c) e uma imagem de TEM do látex final obtido (d).

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 2.33 - Esquema da formação de partículas através da utilização do agente RAFT anfifílico (a), representação esquemática da obtenção do agente RAFT anfifílico utilizado por Luo et al., (2007) (b), estrutura do agente RAFT utilizado (c), e imagem de TEM das partículas de látex.

2.3.2.2- Polimerização em miniemulsão mediada por macro-agentes RAFT

Surfatantes poliméricos não iônicos têm sido empregados com sucesso na síntese de látices estáveis em sistemas de polimerização em miniemulsão, assegurando a nucleação das gotas como o mecanismo predominante na formação das partículas de látex. Dentro deste contexto, macromoléculas a base de poli(óxido de etileno) (PEO), tem demonstrado um potencial único em conferir estabilização estérica aos sistemas de polimerização em meio disperso (RIEGER et al., 2008).

O uso de macro-agentes RAFT a base de PEO também tem se apresentado como uma importante estratégia na obtenção de látex estáveis em sistemas de polimerização em miniemulsão. Estas macromoléculas, em presença de um monômero hidrofóbico, formam macro-agentes RAFT anfifílicos que, após determinado grau de polimerização, podem permanecer ancorados na superfície das gotas, limitando sua difusão na fase aquosa, e com isso, garantindo uma efetiva estabilização coloidal do látex formado. Dependendo das condições experimentais utilizadas nas sínteses, é esperado ainda um efetivo controle da massa molecular do polímero que é formado no interior das gotas.

Santos et al., (2009) estudaram a eficiência de um macro-agente de transferência de cadeia do tipo PEO-RAFT, como estabilizante e como agente de controle de massa molecular na polimerização em miniemulsão do estireno. A estrutura do macro-agente utilizado é mostrada na Figura 2.34(a). Neste trabalho os autores inicialmente utilizaram AIBN como iniciador e temperatura de polimerização de 75 °C. Nestas condições, os autores obtiveram látex estável de poliestireno sem a utilização dos surfatantes convencionais e constataram um crescimento linear da massa molecular em função da conversão, confirmando assim a eficiência dos macro-agentes PEO-RAFT como agentes de estabilização e de controle na polimerização do estireno em miniemulsão. Estes também constataram que ao final da polimerização a maioria das cadeias era constituída de copolímeros de PS-*b*-PEO, confirmando a extensão das cadeias de poliestireno a partir do macro-agente RAFT na superfície das partículas de látex. Entretanto, os autores obtiveram elevados valores de polidispersidade ($MMD > 2$), atribuídos à partição do PEO-RAFT entre as fases aquosa e orgânica, no início da polimerização. Além disso, foi observado um aumento no diâmetro das partículas

durante a polimerização, sendo que o número final de partículas de polímero foi cerca de dez vezes menor do que o número inicial de gotas de monômero ($N_p/N_d = 0,1$). Isso indicou que o sistema não apresentava características de um verdadeiro sistema de polimerização em miniemulsão, no qual o número de partículas ao final da polimerização é igual ao número de gotas de monômero no início da polimerização. Em seguida, foram realizados estudos sobre a influência da concentração do macro-agente PEO-RAFT. Os autores observaram que o aumento na concentração do macro-agente PEO-RAFT resultou em uma redução na velocidade de polimerização juntamente com um aumento no período de indução observado no início da polimerização, resultados estes atribuídos à redução no número de radicais por partícula de polímero. O aumento na concentração dos macro-agentes também resultou em uma redução nos valores obtidos de polidispersidade ($MMD < 1,5$), porém o sistema continuou não apresentando as características de um verdadeiro processo em miniemulsão. Outro estudo realizado foi o da influência da concentração e do tipo de iniciador na velocidade de polimerização. Os autores observaram que a redução na concentração do iniciador (AIBN) resultou em um decréscimo na velocidade de polimerização juntamente com um aumento no período de indução. Na tentativa de se obter menores valores de polidispersidade, também estudaram a influência do tipo de iniciador, através da utilização de iniciadores solúveis (persulfato de potássio (KPS) e o sistema redox KPS/ metabissulfito(SMB) de sódio) e iniciadores pouco solúveis em meio aquoso (AIBN e peróxido de lauroíla). A utilização de iniciadores solúveis em água, em comparação com o AIBN, resultou em um aumento na velocidade de polimerização, especialmente com a utilização do par redox; porém houve um significativo aumento nos valores de polidispersidade ($MMD > 3,0$). Por outro lado, a utilização do peróxido de lauroíla não resultou em uma significativa variação na velocidade de polimerização e nos valores de polidispersidade. Por fim, foi estudada a influência da temperatura na polimerização, utilizando-se o par redox KPS/SMB como iniciador e temperaturas de polimerização de 40 °C e 75 °C; estes resultados foram posteriormente comparados com aqueles obtidos a 75 °C. A redução na temperatura também permitiu a obtenção de um látex estável, com uma evolução de massa molecular em relação à conversão semelhante àquela obtida com a polimerização realizada a 75 °C, porém com um acentuado aumento de polidispersidade ($MMD > 4$).

Contudo, diferentemente dos demais experimentos, a redução de temperatura permitiu a obtenção de um sistema com as características de uma verdadeira polimerização em miniemulsão, com pequenas variações no diâmetro de partícula durante a polimerização e com um número final de partículas praticamente igual ao número inicial de gotas de monômero (N_p/N_d). Além dos resultados acima obtidos, os autores também observaram a formação de partículas de polímero que continham cavidades em seu interior (Figura 2.34 b). Embora ainda não se tenha um perfeito entendimento sobre a formação deste tipo de morfologia, acredita-se que a formação das partículas, normalmente designadas como partículas “multi-hollow”, esteja associada com a incorporação de cadeias de poli(óxido de etileno) no interior das partículas de polímero; esta incorporação dá origem a formação de pequenas regiões hidrofílicas capazes de armazenar água em seu interior e que, posteriormente, aparecem como cavidades quando analisadas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). A Figura 2.34 (a) apresenta a estrutura do agente RAFT utilizado, (b) um esquema representativo da formação das partículas “*multi-hollow*”, enquanto a micrografia de partículas com morfologia “*multi-hollow*” é apresentada na Figura 2.35.

Vários outros trabalhos encontrados na literatura demonstram que os surfatantes não iônicos possuem uma tendência em se difundirem para o interior da fase orgânica (gotas de monômero e partículas de polímero) em sistemas dispersos, enquanto que os surfatantes iônicos tendem a ficar na interfase da fase aquosa e orgânica (WANG et al., 2008). Essa característica típica dos surfatantes não iônicos tem sido utilizada em alguns trabalhos para a obtenção de partículas “*mult-hollow*”.

RAFT, ATRP e NMP são métodos robustos e eficientes para a realização de polimerizações controladas em meio homogêneo (massa e solução) ou heterogêneo (suspensão, emulsão e miniemulsão) cada qual possuindo suas vantagens e desvantagens para a aplicação na produção em larga escala. Porém, um aspecto comum a todas estas técnicas e já bastante discutido pela literatura é que a simples adição do agente de controle aos meios de polimerização, principalmente polimerizações em meio disperso, pode levar a uma série de problemas, principalmente no que se refere à estabilidade coloidal e controle da massa molecular dos polímeros obtidos.

(a)

(b)

Figura 2.34- (a) Estrutura do agente RAFT utilizado por Santos et al. (2009) em sistemas depolimerização em miniemulsão, (b) um esquema representativo da formação das partículas “mult-hollow”

Figura 2.35- e (c) micrografia de partículas com morfologia “multi-hollow” obtidas por Santos et al. (2009).

Dentro deste contexto, a técnica de polimerização “*ab initio*”, baseada na síntese e na utilização de macromoléculas capazes de atuarem efetivamente como agentes de estabilização coloidal e de controle de massa molecular, tem se destacado como uma importante ferramenta na implementação das técnicas de

controle de massa molecular às polimerizações em meio heterogêneo, principalmente, em emulsão e em miniemulsão.

Poucos trabalhos são encontrados na literatura abordando a utilização de macro-agentes RAFT em sistemas de polimerização em meio disperso, em especial os macro-agentes a base de poli(óxido de etileno) em sistemas de polimerização em miniemulsão. O uso de macro-agentes a base de poli(óxido de etileno) é uma importante estratégia, dada a importância industrial destas macromoléculas como surfatante, além de todos os demais benefícios trazidos pela utilização dos sistemas controlados em meio disperso.

3- MATERIAIS E MÉTODOS

3.1- REAGENTES E SOLVENTES

Magnésio metálico (99,5%, Vetec), bromobenzeno PA (99%, Vetec), dissulfeto de carbono PA (99,5%, Vetec), ferricianeto de potássio PA (99%, Vetec), sulfato de magnésio anidro (98%, Vetec), etanol PA (96%, Vetec), hexano PA (95%, Vetec), heptano (99%, Synth), tetrahidrofurano HPLC (THF, 99%, Aldrich), ácido clorídrico PA (37%, Synth), hidróxido de sódio PA (99%, Synth), 4-(dimetilamino)piridina (DMAP, 99%, Aldrich), sílica gel com granulometria de 70-230 mesh (Vetec), ácido 4,4'-azobis(4-cianopentanóico) (ACPA, 98%, Aldrich), *N,N*-hidroxisuccinimida (NHS, 98%, Aldrich), dodecanotiol (98%, Aldrich), hidreto de sódio (60%, Aldrich), iodo sólido PA (99,8%, Vetec), tiosulfato de sódio (99,5%, Dinâmica), diciclo-hexilcarbodiimida (DCC, 99%, Fluka), propanotiolato de sódio (95%, Fluka) e o poli(óxido de etileno)aminado (PEO-NH₂, $\overline{M}_n = 2000$ g.mol⁻¹, 99,99%, Fluka) foram utilizados conforme recebidos. Tetrahidrofurano PA (THF, 99%, Vetec), éter etílico PA (99,5%, Vetec), acetato de etila PA (99,5%, Vetec), clorofórmio (99,8%, FMA), tolueno (99,8%, Dinâmica) e diclorometano (99,99%, Anidrol) foram previamente secos e destilados antes do uso. O éter mono-metílico de poli(etileno glicol) (MPEG, $\overline{M}_n = 2000$ g.mol⁻¹, Fluka) foi previamente purificado por destilação a vácuo, em presença de tolueno.

3.2- MÉTODOS

3.2.1- Secagem do tetrahidrofurano

Em um balão de 1000 mL foram colocados 500 mL de THF juntamente com hidróxido de potássio anidro. O sistema ficou sob agitação por 24 horas e em seguida foi destilado a 67 °C. O THF destilado foi novamente colocado em um balão de 1000 mL com aparas de sódio metálico e benzofenona. O sistema foi mantido sob refluxo até mudança de coloração do indicador, de incolor para azul. O THF foi então destilado sob pressão atmosférica.

3.2.2- Secagem do clorofórmio

O clorofórmio foi submetido a um processo de secagem de acordo com a seguinte metodologia: em um balão de 1000 ml foram colocados 500 ml de clorofórmio e pentóxido de fósforo (P_2O_5). O sistema foi mantido sob agitação por um período de 12 horas e, em seguida, deixado sob refluxo durante 1 hora sendo, então, destilado a 62 °C sob pressão atmosférica.

3.2.3- Secagem do acetato de etila

O acetato de etila foi submetido a um processo de secagem de acordo com a seguinte metodologia: em um balão de 1000 ml foram colocados 500 ml de acetato de etila e pentóxido de fósforo (P_2O_5). O sistema foi mantido sob agitação por um período de 12 horas e, em seguida, deixado sob refluxo durante 1 hora sendo, então, destilado a 77 °C sob pressão atmosférica.

3.2.4- Secagem do tolueno

Em um balão de 500 mL foram colocados 250 mL de tolueno e sulfato de magnésio. O sistema foi mantido sob agitação por um período de 12 horas. Após este período, o tolueno foi filtrado para a remoção do sulfato de magnésio e transferido para outro balão de 500 mL e destilado em presença de P_2O_5 .

3.2.5- Secagem do diclorometano

O diclorometano foi submetido a um processo de secagem de acordo com a seguinte metodologia: em um balão de 500 ml foram colocados 200 ml de diclorometano e pentóxido de fósforo (P_2O_5). O sistema foi mantido sob agitação por um período de 12 horas e, em seguida, deixado sob refluxo durante 1 hora sendo, então, destilado a 40 °C sob pressão atmosférica.

3.2.6- Secagem do éter etílico

O éter etílico foi submetido a um processo de secagem de acordo com a seguinte metodologia: em um balão de 1000 ml foram colocados 500 ml de éter etílico em presença de aparas sódio metálico. O sistema foi mantido em repouso por um período de 12 h e em seguida deixado sob refluxo em presença de benzofenona até que houvesse uma mudança de coloração do indicador de incolor para azul. O éter etílico foi então destilado sob pressão atmosférica.

3.2.7- Síntese do dissulfeto de ditiobenzoíla

A primeira molécula a ser sintetizada para a obtenção do agente de transferência de cadeia, ácido 4-ciano-4-ditiobenzoato pentanóico (CPADB) foi o dissulfeto de ditiobenzoíla. As etapas envolvidas na síntese deste composto estão esquematizadas na Figura 3.1.

- Síntese do brometo de fenil-magnésio (Grignard)

O brometo de fenil-magnésio foi obtido pela reação do bromobenzeno com o magnésio metálico, realizada em THF anidro e atmosfera de nitrogênio. Em um balão de três bocas, de 125 mL, foram colocados 5,2 g (214 mmol) de aparas de magnésio, previamente secas em estufa a 60 °C. Em seguida, foram adicionados ao balão 37 mL de THF anidro e, sob agitação constante e temperatura de 25°C, um cristal de iodo, o qual confere coloração castanha ao sistema. A este balão foi adaptado funil de adição de 125 mL, onde foram colocados 12 mL (114 mmol) de bromobenzeno, diluídos em 20 mL de THF anidro. O balão foi imerso em banho de gelo e o bromobenzeno foi adicionado lentamente, para evitar aumento muito acentuado de temperatura. Após as primeiras gotas, a coloração do meio ficou transparente e em seguida passou para acinzentada, indicando que o magnésio estava sendo consumido. A Figura 3.2 mostra o sistema utilizado na síntese do composto de Grignard brometo de fenil-magnésio.

Figura 3.1- Esquema representativo da rota sintética do dissulfeto de ditiobenzoíla.

Figura 3.2- Sistema utilizado para a síntese do composto de Grignard.
- Síntese do dissulfeto de ditiobenzoíla

Em um balão de fundo redondo de duas bocas, de 250 mL, imerso em banho de gelo, foram adicionados 11 mL (0,1842 mmol) de CS_2 e, com o auxílio

de uma seringa de vidro, 50 mL de THF, sob agitação magnética constante. Ao balão foi adaptado um funil de adição de 125 mL, onde, com o auxílio de uma seringa de vidro, foi colocado o brometo de fenil-magnésio. O sistema foi mantido sob atmosfera de nitrogênio e o composto de Grignard adicionado lentamente sobre o dissulfeto de carbono. Durante esta adição a coloração da mistura foi passando de incolor para castanho e então para avermelhado (Figura 3.3). Após a completa adição, o balão foi retirado do banho de gelo e o sistema reacional foi deixado reagir por mais 45 minutos com agitação magnética. Após esse período, foram adicionados 50 mL de água destilada e o THF presente foi removido em um rota-evaporador. Em seguida, foram adicionados ao balão mais 50 mL de água destilada e o meio reacional, após homogeneização, foi deixado em repouso durante a noite para a precipitação das impurezas.

Figura 3.3- Sistema utilizado na reação do composto de Grignard com o dissulfeto de carbono (a) início da reação; (b) durante a reação; (c) final da reação.

A mistura foi então filtrada em funil de Büchner, sob vácuo, e o precipitado foi lavado com água destilada. O pH do filtrado apresentou valor próximo de 12. Foi acidificado com solução de ácido clorídrico concentrado (37%) até aproximadamente pH 3,0 (a adição do ácido foi feita lentamente com o auxílio de uma pipeta de Pasteur). Em seguida, adicionou-se 100 mL de éter etílico e a mistura foi homogeneizada manualmente. Esta mistura foi então transferida para um funil de separação, onde foi observada a formação de duas fases (Figura 3.4a). A fase orgânica, com coloração vinho intenso, foi armazenada em balão de fundo redondo, de 500 mL. A fase aquosa, com coloração vinho escuro

acastanhado, foi recolhida em um balão de fundo redondo de 500 mL onde foram adicionados mais 100 mL de éter etílico para retirar traços de produto ainda existentes. Esta mistura foi transferida novamente para o funil de separação, onde a fase aquosa foi descartada, e a fase orgânica foi armazenada juntamente com aquela anteriormente obtida. Esta fase orgânica foi lavada com 150 mL de água destilada para a remoção de traços de impurezas (Figura 3.4b). A esta fase orgânica foram adicionados 150 mL de uma solução de hidróxido de sódio 1 N e a mistura transferida para um funil de separação (Figura 3.4c). A fase orgânica foi lavada três vezes com 100 mL de solução de hidróxido de sódio 1 N e descartada. A fase aquosa, contendo o intermediário desejado (ditiobenzoato de sódio), foi recolhida em um balão de fundo redondo de 1000 mL.

Figura 3.4- Etapas da síntese do dissulfeto de ditiobenzoíla: (a) adição de éter etílico; (b) adição de água e (c) adição de solução de NaOH 1N.

Ao balão de 1000 mL, contendo a fase aquosa, foi adaptado um funil de adição de 125 mL (Figura 3.5), onde foi colocado 60 mL de uma solução 0,3 M de ferricianeto de potássio $[K_3Fe(CN)_6]$. A solução foi adicionada lentamente por um período de 2 h. Terminada a adição, o meio reacional permaneceu sob intensa agitação (magnética) por mais 2 horas e em repouso por alguns minutos, havendo a formação de um precipitado de cor vinho intenso. Esta mistura foi filtrada em funil de Büchner e o precipitado foi lavado com 300 mL de água deionizada gelada. Finalmente, o precipitado foi colocado para secar em estufa com circulação forçada de ar, à temperatura de 30°C por 24 horas. O produto final foi caracterizado por espectrometria de RMN 1H .

Figura 3.5- Sistema utilizado na etapa final da síntese do dissulfeto de ditiobenzoíla.

3.2.8- Síntese do ácido 4-ciano-4-(tiobenzoilsulfanil) pentanóico

Em um balão de 100 mL foram colocados 1,00 g (3,27 mmol) do dissulfeto de ditiobenzoíla, 1,56 g (5,56 mmol) do ácido 4,4'-azobis(4-cianopentanóico) (ACPA) e 50 mL de acetato de etila anidro. O balão foi imerso em um banho de glicerina a 80°C, permanecendo sob agitação magnética e atmosfera controlada de nitrogênio por um período de 22 horas. Ao final da reação, a mistura foi transferida para um balão de 250 mL e o solvente removido utilizando-se um rota-evaporador. A Figura 3.6 mostra o esquema da rota sintética do CPADB.

Figura 3.6- Esquema da rota sintética do CPADB.

O produto foi purificado por coluna cromatográfica utilizando sílica gel de 70-230 mesh como fase estacionária (30 g de sílica gel para cada 1,0 g do produto a ser purificado). Como fase móvel foi utilizada uma mistura de

etanol/hexano em proporções consecutivas de 1:99, passando em seguida para 5:95 e finalmente para 20:80, respectivamente. As frações foram separadas em frascos de 50 mL, analisadas por cromatografia de camada delgada e reveladas com iodo. As frações eluídas, principalmente com a mistura de etanol/hexano na razão 20:80, foram transferidas para um balão de fundo redondo, de 250 mL e, posteriormente, secas em rota-evaporador, resultando em um produto oleoso de coloração avermelhada. O produto foi caracterizado por espectrometria de RMN ^1H . A Figura 3.7 ilustra o procedimento de purificação por coluna cromatográfica do CPADB.

Figura 3.7- Esquema de purificação do CPADB por coluna cromatográfica.

3.2.9- Síntese do éster 4-ciano-4-(tiobenzoilsulfanil) pentanato de succinimida (SCPADB)

Inicialmente 0,31 g (2,69 mmol) de *N,N*-hidroxisuccinimida (NHS) foram colocadas em um balão de duas bocas de 250 mL juntamente com 15 mL de clorofórmio anidro. O sistema foi mantido sob agitação magnética e fluxo contínuo de nitrogênio, a 25°C, por um período de 1 hora e, em seguida, imerso em uma cuba com gelo. Foram, então, preparadas duas soluções: uma contendo 0,75 g (2,69 mmol) de CPADB dissolvido em 15 mL de clorofórmio anidro e a outra contendo 0,55 g (2,69 mmol) do agente de acoplamento diciclo-hexilcarbodiimida (DCC) dissolvido em 10 mL de clorofórmio anidro. Por fim, com o auxílio de uma seringa de vidro e sob atmosfera de nitrogênio, as duas soluções foram

adicionadas ao balão contendo a solução de NHS preparada inicialmente. O sistema reacional foi mantido sob fluxo de nitrogênio e agitação magnética por um período de 1 hora. Após esse período, o balão foi retirado da cuba de gelo e o sistema mantido sob atmosfera controlada e agitação magnética, a 25°C, por mais 22 horas. A Figura 3.8 mostra o esquema da reação de ativação do CPADB.

Figura 3.8- Esquema da síntese do SCPADB.

Concluída a reação, a mistura foi filtrada para a remoção do subproduto formado, a diciclohexiluréia (DCU). Finalmente, o produto foi seco em rota-evaporador e, posteriormente, purificado por três vezes através de sua dissolução em acetato de etila, filtrado novamente para a remoção do DCU e depois seco em rota-evaporador. O produto final, um sólido de coloração rósea, foi caracterizado por espectrometria de RMN de ^1H . A Figura 3.9 mostra a evolução da síntese do SCPADB e o aspecto do produto final após a purificação.

Figura 3.9- Evolução da síntese do SCPADB e aspecto visual do produto final após purificação.

3.2.10- Síntese do macro-agente de transferência PEO-CPADB

Inicialmente foram preparadas duas soluções: uma contendo 0,40 g (0,2 mmol) de poli(óxido de etileno)aminado (PEO-NH₂) dissolvido em 5mL de clorofórmio (S₁) e a outra contendo 0,15 g (0,4 mmol) do agente de transferência ativado SCPADB dissolvido em 5mL de clorofórmio (S₂). A solução S₁ foi dividida em cinco frações iguais, as quais foram adicionadas sobre a solução S₂ em intervalos de 15 minutos entre cada adição. O sistema reacional foi mantido sob atmosfera controlada, por um fluxo de N₂, durante toda a adição de S₁. Após esta adição, a mistura reacional foi mantida sob agitação magnética, fluxo de nitrogênio e temperatura de 30°C por um período de 2 horas. A solução resultante foi concentrada no rota-evaporador. Este produto foi precipitado duas vezes em éter etílico gelado, filtrado a vácuo em filtro de vidro sinterizado (nº 4), lavado novamente com éter etílico gelado e seco em estufa a vácuo a temperatura ambiente. A Figura 3.10 mostra o esquema da síntese do macro-agente PEO-CPADB. O produto final, um sólido de cor rósea (Figura 3.11), foi caracterizado por espectrometria de RMN ¹H.

Figura 3.10- Esquema da rota sintética utilizada na síntese do macro-agente PEO-CPADB.

Figura 3.11- Macro-agente PEO-CPADB.

3.2.11- Síntese do bis(propilsulfaniltiocarbonil)ditiol

Em um balão de fundo redondo de duas bocas, de 125 mL, imerso em um banho de gelo, foram colocados 5,0 g (48,4 mmol) de propanotiolato de sódio e 89 mL de THF anidro. O sistema foi mantido sob agitação magnética e atmosfera de nitrogênio. Em seguida, com auxílio de uma seringa de vidro, foram adicionados à suspensão 3,51 mL (58,1 mmol) de dissulfeto de carbono. A adição foi feita lentamente, gota a gota, resultando em uma solução de coloração amarela. Após a adição, a mistura foi mantida sob agitação magnética, fluxo de nitrogênio e banho de gelo por um período de 1 hora. A solução resultante foi filtrada e o filtrado seco no rota-evaporador, obtendo-se um óleo viscoso de

coloração laranja. Este óleo foi dissolvido em 15 mL de água deionizada e colocado em um balão de uma boca de 200 mL, ao qual foi adaptado um funil de adição de 125 mL contendo 60 mL de solução 0,82 M de ferricianeto de potássio $[K_3Fe(CN)_6]$. O balão foi, em seguida, imerso em banho de gelo e a adição da solução de ferricianeto de potássio realizada gota a gota, sob agitação magnética. Após a adição, a reação foi mantida, sob agitação, por 1 hora a temperatura ambiente. A mistura resultante foi transferida para um funil de separação ao qual adicionou-se 100 mL de éter etílico. Houve separação de fases, sendo a fase orgânica armazenada e a fase aquosa lavada com aproximadamente 300 mL de éter etílico para a máxima extração do produto. As fases orgânicas foram finalmente combinadas e secas em $MgSO_4$. O éter etílico foi removido utilizando um rota-evaporador. O produto final, um óleo viscoso de coloração alaranjada, foi caracterizado por espectrometria de RMN 1H . A Figura 3.12 mostra o esquema da síntese do bis(propilsulfaniltiocarbonil)ditiol enquanto o sistema utilizado para esta reação é apresentado na Figura 3.13.

Figura 3.12- Esquema da síntese do bis(propilsulfaniltiocarbonil)ditiol.

Figura 3.13- Sistemas utilizados na síntese do bis(propilsulfaniltiocarbonil)ditiol.

3.2.12- Síntese do ácido 4-ciano-4-[(propilsulfaniltiocarbonil)sulfanil] pentanóico (CPP)

Inicialmente 5,77 g (19,1 mmol) do bis(propilsulfaniltiocarbonil)ditiol e 6,00 g (21 mmol) do ácido 4,4'-azobis(4-cianopentanóico) (ACPA) foram colocados em um balão de três bocas, de fundo redondo, de 250 mL e, em seguida, dissolvidos em 85 mL de acetato de etila. O sistema foi colocado sob agitação e fluxo contínuo de nitrogênio, à temperatura ambiente por 30 minutos. Após este período, foi aquecido até 98°C e mantido sob refluxo por 12 horas. A Figura 3.14 mostra o esquema da rota sintética utilizada na obtenção do CPP.

Figura 3.14- Esquema da rota sintética utilizada na obtenção do CPP.

Ao término da reação, o solvente foi removido em rota-evaporador. O produto foi purificado por coluna cromatográfica utilizando sílica gel (70-230 mesh) como fase estacionária. Uma mistura de éter etílico/heptano, na razão de 1:2, foi utilizada inicialmente como eluente. Após a retirada das primeiras frações, contendo as impurezas, foi utilizado somente éter etílico como eluente. As frações foram separadas e analisadas por cromatografia de camada delgada e reveladas com iodo. As últimas frações, eluídas somente com éter etílico, continham o produto e foram transferidas para um balão de fundo redondo de 250 mL e, posteriormente, secas em rota-evaporador. O produto final, um óleo de coloração avermelhada, foi caracterizado por espectrometria de RMN ^1H . A Figura 3.15 mostra os sistemas utilizados na síntese e purificação do CPP.

Figura 3.15- Sistemas utilizados na síntese (a) e na purificação (b) do CPP.

3.2.13- Síntese do macro-agente de transferência PEO-CPP

Inicialmente 4,0 g (2 mmol) do éter mono-metílico de poli(etileno glicol) (MPEG), 1,13 g (4 mmol) do CCP e 0,25 g (2 mmol) de DMAP foram adicionados em um balão de uma boca, fundo redondo, capacidade para 100 mL e, em seguida, dissolvidos em 50 mL de diclorometano anidro. A solução resultante foi imersa em um banho de gelo e mantida sob agitação magnética por 30 minutos. Após este período, foi adicionado, com o auxílio de uma seringa de vidro, uma solução contendo 0,8518 g (4 mmol) de DCC em 5 mL de diclorometano anidro. O sistema foi mantido a temperatura ambiente, sob agitação magnética e atmosfera

de N₂, por seis dias. Após este período, a mistura foi filtrada para a remoção do DCU e o produto foi precipitado em éter etílico gelado, purificado através de três sucessivas precipitações em éter etílico gelado para a remoção das impurezas. A Figura 3.16 mostra o esquema da síntese do PEO-CPP. O produto final, um sólido de coloração amarela (Figura 3.17), foi caracterizado por espectrometria de RMN ¹H.

Figura 3.16- Esquema da síntese do PEO-CPP.

Figura 3.17- Macro-agente PEO-CPP.

3.2.14- Polimerização em miniemulsão

Os macro-agentes RAFT obtidos, foram utilizados como agentes de estabilização coloidal e de controle de massa molecular na polimerização em

miniemulsão do estireno. A metodologia empregada na obtenção das miniemulsões é apresentada a seguir.

i)- Polimerização em miniemulsão na presença do macro-agente RAFT PEO-CPP

As polimerizações em miniemulsão do estireno, na presença do macro-agente PEO-CPP, foram realizadas em sistemas do tipo batelada, utilizando-se como reator um balão de três bocas de 50 mL, equipado com barra magnética, condensador de refluxo e fluxo de nitrogênio. Inicialmente, foram preparadas duas soluções: uma contendo água e o macro-agente PEO-CPP (fase aquosa) e a outra composta de estireno, hexadecano (agente hidrofóbico) e o iniciador azobisisobutironitrila (AIBN) (fase orgânica). As polimerizações foram realizadas com diferentes concentrações de PEO-CPP ($2,2 \times 10^{-3}$ mol/L, $4,4 \times 10^{-3}$ mol/L e $6,6 \times 10^{-3}$ mol/L), sendo mantida constante a concentração do iniciador ($9,1 \times 10^{-3}$ mol/L). As fases aquosa e orgânica foram homogeneizadas separadamente e então misturadas, sob forte agitação, formando uma pré-emulsão. Este sistema foi então ultrasonificado (750W Vibracell 75042, amplitude 90%), por um período de 2 minutos. A dispersão resultante foi transferida para um balão de três bocas, permanecendo sob agitação magnética e fluxo de nitrogênio por 30 minutos. Em seguida, o balão foi imerso em um banho de glicerina a 75°C e a reação conduzida por um período de 22h. Amostras foram retiradas em tempos pré-determinados para avaliar a conversão de monômero em função do tempo, a evolução da massa molecular e da distribuição da massa molecular em função da conversão de monômero.

A Figura 3.18 mostra o equipamento gerador de ondas ultrassônicas e o sistema utilizado na realização das polimerizações em miniemulsão, enquanto o esquema da polimerização do estireno na presença do macro-agente PEO-CPP é apresentado na Figura 3.19.

Figura 3.18- (a) Equipamento utilizado na ultrassonificação da miniemulsão e (b) sistema utilizado na realização das polimerizações em miniemulsão.

Figura 3.19- Esquema da polimerização do estireno em presença do macro-agente PEO-CCP.

ii)- Polimerização em miniemulsão em presença do macro-agente PEO-CPADB.

As polimerizações em miniemulsão do estireno em presença do macro-agente PEO-CPADB foram realizadas em sistemas do tipo batelada, utilizando-se como reator um balão de três bocas de 50 mL, equipado com barra magnética, condensador de refluxo e fluxo de nitrogênio. Inicialmente, foram preparadas duas soluções: uma contendo água e o macro-agente PEO-RAFT (PEO-CPADB) (fase aquosa) e a outra composta de estireno, hexadecano (agente hidrofóbico) e o

iniciador azobisisobutironitrila (AIBN) (fase orgânica). Estas fases foram homogeneizadas separadamente, sob agitação magnética, e então misturadas, sob forte agitação, formando uma pré-emulsão. Este sistema foi então ultrasonificado (750W Vibracell 75042, amplitude 90%), por 2 minutos. A dispersão resultante foi transferida para um balão de três bocas, permanecendo sob agitação magnética e fluxo de nitrogênio durante 30 min. Em seguida, o balão foi imerso em um banho de glicerina a 75°C e a reação conduzida por um período de 22h. Amostras foram retiradas em tempos pré-determinados para avaliar a conversão de monômero em função do tempo e a evolução da massa molecular e da distribuição da massa molecular em função da conversão de monômero. A Figura 3.20 apresenta o esquema desta polimerização.

Figura 3.20- Esquema da polimerização do estireno em presença do macro-agente PEO-CPADB.

3.3- CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.3.1- Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^1H)

Os macro-agentes RAFT e todos os intermediários foram caracterizados utilizando-se a técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^1H) em um equipamento da marca Varian, modelo Mercury, 300 MHz, locado no Laboratório de Espectrometria do Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP); tetrametilsilano (TMS) foi utilizado como padrão interno para fazer a escala. A preparação das amostras foi feita de acordo com a seguinte metodologia: 10-15 mg de amostra foram dissolvidos em 0,5 mL de clorofórmio deuterado (CDCl_3) e adicionado em um tubo específico para RMN ^1H .

3.3.2- Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de infra-vermelho com Transformada de Fourier foram realizadas em um equipamento de FTIR marca Perking-Elmer, modelo Spectrum One, locado no Laboratório de Espectrometria do Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP). A amostra foi solubilizada em clorofórmio e, em seguida, depositada sobre uma placa de cristal de cloreto de sódio (NaCl) para a formação de um filme através da passagem de uma corrente de ar quente.

3.3.3- Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A massa molecular e a distribuição de massa molecular dos reagentes de partida poli(etileno glicol)aminado (PEO-NH_2) e éter mono-metílico de poli(etileno glicol) (MPEG), dos macro-agentes PEO-CPADB e PEO-CPP e dos homopolímeros de estireno obtidos nas polimerizações controladas em miniemulsão foram determinadas utilizando-se a técnica de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) num equipamento da marca Waters, com detector de

índice de refração (RI) modelo 2414 e injetor automático 717 e outro detector de viscosidade da marca ViscoteK, modelo TDA 302. As análises foram realizadas de acordo com a seguinte metodologia: as amostras foram dissolvidas em THF numa concentração de 10 mg/mL, filtradas em filtro de membrana de PTFE modificada 0,45 μm e depois injetada no cromatógrafo Waters, acoplado a um detector de índice de refração. As análises foram realizadas empregando colunas PLgel, marca Phenomenex de 10^3 , 10^4 e 10^6 Å. O THF foi utilizado como eluente, com fluxo de 1 mL/min, a temperatura interna das colunas foi de 30°C. A curva de calibração foi obtida utilizando padrões de poliestireno monodisperso.

3.3.4- Análise de Diâmetro Médio de Partículas e Polidispersidade do Látex

O diâmetro médio e a polidispersidade das partículas de látex (PSD), obtidas nas polimerizações controladas em miniemulsão do estireno, foram determinados utilizando-se a técnica de Espalhamento de Luz (LS) num equipamento da marca Malvern Zetasizer 1000. O resultado final foi obtido a partir da média de 30 medidas, de uma solução diluída de látex em um “soro” obtido de uma mistura de água deionizada, estireno e lauril sulfato de sódio.

3.3.5- Estudo Cinético das Polimerizações Através de Dados de Conversão

A cinética de reação foi acompanhada através de análises de conversão. Amostras foram retiradas em tempos pré-determinados durante o período de reação e colocadas em frasco de vidro contendo hidroquinona. Por fim, a conversão foi determinada por análise gravimétrica em estufa com circulação de ar a 110°C por 2h.

3.3.6- Cálculo da massa molecular teórica das cadeias poliméricas obtidas na polimerização em miniemulsão do estireno

As concentrações dos componentes de cada reação foram obtidas a partir da massa molecular teórica desejada, empregando-se a seguinte equação (SANTOS et al., 2009):

$$M_n = \frac{[M] \cdot MM_M}{[CTA]_0} \cdot X + MM_{CTA}$$

Onde:

M_n é a massa molecular teórica (desconsiderando as cadeias originadas pelo iniciador); **[M]** é a concentração do monômero (mol/L); **[CTA]₀** é a concentração do CTA no início da polimerização (mol/L); **MM_M** é a massa molecular do monômero (g/mol); **X** é a conversão da reação de polimerização e **MM_{CTA}** é a massa molecular do CTA (g/mol).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS MACRO-AGENTES PEO-RAFT

A primeira fase deste trabalho consistiu na síntese dos macro-agentes de transferência de cadeia do tipo PEO-RAFT por meio de diferentes rotas químicas e na caracterização dos macro-agentes e de todos os seus intermediários.

4.1.1- Obtenção do dissulfeto de ditiobenzoíla

O procedimento utilizado na síntese do dissulfeto de ditiobenzoíla levou a obtenção de um produto com elevado grau de pureza, porém o rendimento obtido foi muito baixo (inferior 20%). A reação do bromobenzeno com o magnésio, para a obtenção do Composto de Grignard, brometo de fenil-magnésio, ocorreu com uma alta taxa de liberação de calor, reação exotérmica, e levou a formação de uma mistura de coloração cinza, característica deste tipo de composto, o que aparentemente indica a eficiência da metodologia empregada. Porém foi observada a formação de uma substância de coloração amarela e de odor característico ao enxofre durante a etapa de extração do THF no rota-evaporador, atribuída a uma possível decomposição do intermediário, devido ao seu tempo de exposição na temperatura utilizada (50°C). Para reduzir estas perdas, utilizou-se o rota-evaporador com o banho a uma temperatura de 40°C e bomba de vácuo para a completa remoção do THF num intervalo de tempo bastante reduzido. Desta forma, não foi mais observada a formação desta substância amarela, havendo uma significativa melhora no rendimento da reação, de 10 para 20%. Outras possíveis causas para o baixo rendimento são as perdas ocorridas nas posteriores etapas de filtração para eliminação de impurezas, extração com éter etílico e nas reações finais de neutralização e acoplamento em presença de ferricianeto de potássio. O produto final foi analisado por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H . A Figura 4.1 apresenta o espectro do dissulfeto de ditiobenzoíla, onde podem ser observados os seguintes deslocamentos químicos: 7,41(t, $\text{H}_{\text{m,m}}$); 7,58 (t, H_{p}); 7,91 (d, $\text{H}_{\text{o,o}}$). A análise

também indicou a presença de traços de solventes utilizados durante a síntese do dissulfeto de ditiobenzoíla.

Figura 4.1- Espectro de RMN ^1H do dissulfeto de ditiobenzoíla.

4.1.2- Obtenção do ácido 4-ciano-4-(tiobenzoílsulfanil) pentanóico (CPADB)

O ácido 4-ciano-4-ditiobenzoato pentanóico (CPADB) foi obtido pela reação do dissulfeto de ditiobenzoíla com o ácido 4,4'-azobis(4-cianopentanóico) (ACPA), resultando em um produto oleoso de coloração avermelhada, com um rendimento de 80%. O produto final foi analisado por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H . A Figura 4.2 apresenta o espectro do CPADB, onde podem ser observados os seguintes deslocamentos químicos: 1,96 (s, H_5); 2,65 (m, H_3); 3,0 (t, H_2); 7,41 (t, $\text{H}_{m,m'}$); 7,58 (t, H_p); 7,91 (d, $\text{H}_{o,o'}$). A análise também indicou a presença de traços de solvente (éter etílico e água) que não foram completamente removidos na etapa de purificação do produto.

Figura 4.2- Espectro de RMN ^1H do ácido 4-cianopentanóico ditiobenzoato (CPADB).

4.1.3- Obtenção do 4-ciano-4-(tiobenzoilsulfanil) pentanoato de succinimida (SCPADB)

A reação de ativação de um ácido carboxílico consiste em uma reação de esterificação em presença de um agente de acoplamento (diciclo-hexilcarbodiimida (DCC), por exemplo), gerando um composto intermediário reativo. Esta esterificação é feita com o objetivo de aumentar a eficiência e o rendimento das reações de esterificação feitas a partir do ácido carboxílico ativado. O CPADB foi ativado pela reação com a N,N-hidroxisuccinimida (NHS) em presença da DCC. O produto final obtido foi um sólido de coloração rósea, com um rendimento de 71%. A Figura 4.3 mostra o espectro de RMN de ^1H do SCPADB que apresentou os seguintes deslocamentos químicos: 1,96 (s, H_5); 2,65 (m, H_2); 2,85 (s, $\text{H}_{3'4'}$); 3,0 (t, H_3); 7,41 (t, $\text{H}_{m,m'}$); 7,58 (t, H_p); 7,91 (d, $\text{H}_{o,o'}$). A análise de RMN indicou a presença de diciclo-hexilcarbodiimida (DCU) no produto final. A DCC é formada como um subproduto desta reação (ver anexo 2) e a sua completa remoção é difícil de ser realizada, mesmo após sucessivas etapas de purificação do produto.

Figura 4.3- Espectro de RMN ¹H do ácido 4-ciano-4-(tiobenzoilsulfanil) pentanoato de succinimida (SCPADB).

4.1.4- Síntese do macro-agente de transferência PEO-CPADB

A síntese do macro-agente de transferência PEO-CPADB foi feita de acordo com a metodologia empregada por Santos *et al.* (2007), através da reação do SCPADB com o poli(óxido de etileno) aminado (PEO-NH₂) de $\overline{M}_n = 2000$ g/mol. O rendimento obtido na síntese do PEO-CPADB foi de 71%, devido a perdas ocorridas na etapa de purificação do PEO-CPADB por precipitação em éter etílico. A Figura 4.4 mostra o espectro de RMN de ¹H do PEO-CPADB. Os deslocamentos químicos característicos dos prótons presentes no PEO-CPADB são os seguintes: 1,95 (s, H₅); 2,45 (m, H₂); 2,6 (t, H₃); 3,39 (s, H₄); 3,65 (m, H₃); 3,65 (t, H₂); 3,88 (m, H₁); 7,41 (t, H_{m,m'}); 7,58 (t, H_p); 7,91 (d, H_{o,o'}). Comparando este espectro de RMN de ¹H da Figura 4.4 com o espectro de RMN de ¹H da Figura 4.3 é possível observar a presença de todos os deslocamentos químicos referentes aos prótons do CPADB mais os deslocamentos químicos referentes aos prótons do PEO-NH₂ (prótons H₁', H₂', H₃' e H₄', Figura 4.4).

Figura 4.4 - Espectro de RMN ^1H do macro-agente PEO-CPADB.

O PEO-CPADB também foi caracterizado por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) (Figura 4.5) no qual foi possível observar as seguintes deformações características: C-N de amida (3525 cm^{-1}), C-H (2850 cm^{-1}), C=O de amidas (1674 cm^{-1}), anel aromático (1541 cm^{-1}), -CH₃ (1454 cm^{-1}), C-O (1349 cm^{-1}), C=S (1248 cm^{-1} , 1105 cm^{-1})

Figura 4.5 – Espectro de infravermelho do PEO-CPADB.

O cromatograma do reagente de partida PEO-NH₂ obtido por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) é apresentado na Figura 4.6. Os resultados de $\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$ e MWD do reagente de partida PEO-NH₂ foram, respectivamente, 1824 g/mol, 2078 g/mol e 1,14. Estes resultados corroboram aqueles apresentados na ficha técnica do fornecedor (Fluka).

Figura 4.6 - Cromatograma do reagente de partida PEO-NH₂.

4.1.5- Síntese do bis(propilsulfaniltiocarbonil)ditiol

O bis(propilsulfaniltiocarbonil)ditiol foi obtido pela reação do dissulfeto de carbono (CS_2) com o propanotiolato de sódio resultando em um produto oleoso de coloração laranja com rendimento de 80%. O produto obtido foi analisado por espectroscopia de RMN de ^1H , conforme apresentado na Figura 4.7. Os deslocamentos químicos do bis(propilsulfaniltiocarbonil)ditiol foram os seguintes: 1,01 (t, $\text{H}_{3,3'}$); 1,72 (m, $\text{H}_{2,2'}$); 3,30 (t, $\text{H}_{1,1'}$). O espectro confirmou a obtenção de um produto com elevado grau de pureza.

Figura 4.7- Espectro de RMN ^1H do bis(propilsulfaniltiocarbonil)ditiol.

4.1.6- Síntese do ácido 4-ciano-4-(propilsulfaniltiocarbonil)sulfanil pentanóico (CPP)

O ácido 4-ciano-4-(propilsulfaniltiocarbonil)sulfanil pentanóico foi obtido pela reação do bis(propilsulfaniltiocarbonil)ditiol com o ácido 4,4'-azobis(4-cianopentanóico) resultando em um produto sólido de coloração alaranjada, com um rendimento de 51%. Este produto foi caracterizado por espectroscopia de

RMN de ^1H , conforme apresentado na Figura 4.8. Os deslocamentos químicos referentes aos prótons do CPP foram os seguintes: 1,01 (t, H_3); 1,72 (m, H_2); 1,87 (s, H_5); 2,45 (m, H_2); 2,67 (t, H_3); 3,30 (t, H_1). A análise mostrou, ainda, a presença de traços de éter etílico, utilizado na purificação do produto, que não foi completamente removido.

Figura 4.8- Espectro de RMN ^1H do ácido 4-ciano-4-propilsulfaniltiocarbonil-sulfanil pentanóico (CPP).

4.1.7 - Síntese do macro-agente de transferência PEO-CPP

A síntese do PEO-CPP foi realizada a partir da reação do ácido 4-ciano-4-(propilsulfaniltiocarbonil)sulfanil pentanóico (CPP) com éter mono-metílico de poli(etileno glicol) (MPEG) de $\overline{M}_n = 2000$ g/mol em presença de um sistema ativador DCC/DMAP. A metodologia empregada nesta síntese foi a proposta no trabalho realizado por XU et al. (2008). A Figura 4.9 mostra o espectro de RMN de ^1H do PEO-CPP. Os deslocamentos químicos referentes aos prótons do PEO-CPP são os seguintes: 1,02 (t, H_3); 1,73(m, H_2); 1,87(s, H_5); 2,45(m, H_2); 2,65 (t, H_3); 3,31(t, H_1); 3,37(s, H_c); 3,65 (m, H_b); 4,25 (t, H_a). A síntese do PEO-CPP apresentou um rendimento de 67%, inferior ao rendimento obtido por XU et al.

(2008) de 91%. Este menor rendimento pode ser atribuído às perdas que ocorreram nas sucessivas precipitações feitas na etapa de purificação do PEO-CPP.

Figura 4.9 - Espectro de RMN ^1H do PEO-CPP

O cromatograma do reagente de partida MPEG, obtido por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), é apresentado na Figura 4.10. Os resultados de $\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$ e MMD do reagente de partida MPEG foram, respectivamente, 2227 g/mol, 2270 g/mol e 1,01. Estes resultados corroboram aqueles apresentados na ficha técnica do fornecedor (Aldrich).

Figura 4.10 - Cromatograma do reagente de partida MPEG.

4.2- POLIMERIZAÇÕES EM MINIEMULSÃO MEDIADA POR MACRO-AGENTES PEO-RAFT

Na segunda parte deste trabalho, foram realizadas polimerizações em miniemulsão do estireno, utilizando-se os macro-agentes RAFT PEO-CPP e PEO-CPADB como agentes de controle de massa molecular e de estabilização coloidal, obtendo-se látices na ausência dos surfatantes convencionais. Para avaliar a eficiência destas macro-moléculas como agentes de estabilização coloidal, os látex obtidos foram analisados através da técnica de Espalhamento de Luz (DLS) para a determinação do diâmetro médio de partícula e da distribuição de diâmetros de partículas. Já a eficiência dos macro-agentes como agentes de controle de massa molecular foi avaliada através da técnica de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).

4.2.1- Estudo do efeito da concentração do macro-agente PEO-CPP no controle da massa molecular e na estabilização coloidal na polimerização em miniemulsão do estireno.

Para avaliar a eficiência do PEO-CPP, foram realizadas polimerizações em miniemulsão do estireno na temperatura de 75 °C, utilizando-se AIBN como iniciador e hexadecano como agente hidrofóbico. A concentração do iniciador foi mantida constante em todos os experimentos ($9,1 \times 10^{-3}$ mol/L), variando-se apenas a concentração de PEO-CPP, conforme apresentado na Tabela 4.1. As miniemulsões foram obtidas após a ultrassonificação de uma pré-emulsão, formada pela agitação vigorosa de um sistema constituído pelas fases orgânica (AIBN, estireno, hexadecano) e aquosa (água e PEO-CPP).

Tabela 4.1- Sumário das condições experimentais utilizadas no estudo do efeito da concentração do PEO-CPP na polimerização em miniemulsão do estireno.

Experimento ^a	[AIBN] (mol/L)	[PEO-CPP] (mol/L)
FHF01	$9,1 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-3}$
FHF02	$9,1 \times 10^{-3}$	$4,4 \times 10^{-3}$
FHF03	$9,1 \times 10^{-3}$	$6,6 \times 10^{-3}$

a: Todos os experimentos foram realizados com 10% em massa de estireno; hexadecano: 5,2 % em relação ao estireno e temperatura de reação de 75 °C.

A miniemulsão obtida utilizando-se menor concentração do macro-agente PEO-CPP (FHF01) permaneceu estável durante os 30 minutos nos quais foi realizada a degaseificação do meio reacional, estando o sistema a temperatura ambiente e sob intensa agitação, não apresentando nenhum sinal aparente de separação de fase ou qualquer outro indício de desestabilização coloidal. Porém, quando a temperatura do meio reacional foi elevada a 75 °C para se dar início à polimerização, foi observada a formação de uma camada colorida no vórtice de agitação. A formação desta camada oleosa colorida, nos primeiros instantes da polimerização, também foi evidenciada em outros trabalhos de polimerização controlada via RAFT em miniemulsão, sendo apresentada como indicativo de instabilidade coloidal (HUANG et al., 2006). A Figura 4.11 mostra o aspecto do meio reacional antes e após o aquecimento do sistema a 75 °C.

Figura 4.11- Aspecto do meio reacional antes e após o aquecimento do sistema.

A coloração intensa da camada formada logo após o aquecimento do sistema indica a presença de uma alta concentração do macro-agente PEO-CPP nesta fase. Uma possível causa para a perda de estabilidade após o aquecimento seria a migração do PEO-CPP da superfície das gotas de monômero para as fases orgânica (interior das gotas de monômero) e aquosa (meio dispersante) havendo, desta forma, uma mudança brusca na partição do PEO-CPP entre as fases orgânica e aquosa. Santos et al. (2009) observaram em seus experimentos que os macro-agentes a base de poli(óxido de etileno) (macro-agentes PEO-RAFT) possuem uma solubilidade intermediária em ambas as fases, aquosa e orgânica, o que faz com que o macro-agente possa estar presente simultaneamente em três regiões distintas: no interior das gotas de monômero, na interface da gota com o meio aquoso e na fase aquosa. Este fenômeno reduz a quantidade de macro-agentes na superfície das gotas de monômero e, conseqüentemente, resulta na redução da estabilidade coloidal do sistema. Esta instabilidade, por sua vez, leva a formação de gotas maiores e que resultam na separação de fase do monômero, levando para a superfície parte do macro-agente RAFT presente no sistema. Os autores também observaram que a formação de um verdadeiro sistema de polimerização em miniemulsão, ou seja, um sistema no qual o diâmetro final das partículas de polímero é igual ao diâmetro das gotas de monômero no início da polimerização, só foi possível após a redução da temperatura de polimerização de 75 para 40 °C. Isto mostra que a temperatura possui uma forte influência na estabilidade coloidal apresentada por tais sistemas. Huang et al. (2006) propuseram uma possível explicação para o

mecanismo que provoca a desestabilização de sistemas de polimerização em miniemulsão controladas via RAFT. Este mecanismo assume a existência de vários fenômenos ocorrendo simultaneamente na formação da miniemulsão, ou seja, na ultrassonificação. A força cisalhante, resultante da ultrassonificação, leva à formação de gotas de monômero com a mesma composição, porém de diferentes diâmetros iniciais. Tão logo as pequenas gotas são formadas, os surfatantes são adsorvidos em sua superfície para garantir a estabilidade do sistema contra os mecanismos de difusão e coagulação. Ao mesmo tempo, efeitos termodinâmicos determinam que monômeros devam se difundir espontaneamente das menores gotas para as maiores gotas, levando a formação de gotas maiores e com menores energias superficiais. A velocidade com que este evento ocorre é determinada pela velocidade de difusão dos monômeros na fase aquosa. Estas gotas maiores são novamente cisalhadas para a formação de gotas menores. Desta forma, processos de difusão e cisalhamento ocorrem simultaneamente, levando à formação de gotas com diferentes diâmetros e composição, no qual as pequenas gotas são esperadas possuírem maior concentração de agente RAFT e agente hidrofóbico, uma vez que apresentam maior dificuldade em se difundir pela fase aquosa. Após a ultrassonificação, o processo de difusão dos monômeros continua ocorrendo até que o sistema atinja uma condição de equilíbrio. A continuidade da difusão leva a formação de gotas com elevados diâmetros e gotas com reduzido diâmetro e possuindo maiores concentrações de agente RAFT e co-estabilizador. Porém este mecanismo, até aqui, ainda não explica a formação da camada oleosa colorida na superfície do sistema de polimerização. Para justificar a formação desta camada colorida, os autores ainda sugeriram um mecanismo complementar, que considera que as menores gotas formadas acabam coalescendo e formando uma fase com uma alta concentração de moléculas de agente RAFT e de agente hidrofóbico. Embora este mecanismo tenha sido proposto para explicar a perda de estabilização que ocorre em sistemas de polimerização em miniemulsão controladas via RAFT e estabilizados com surfatantes convencionais, também pode estar relacionado aos problemas de estabilidade observados nos sistemas estabilizados com a utilização de macro-agentes PEO-RAFT, devido às características semelhantes de perda de estabilização apresentada por ambos os sistemas. Estes mecanismos de desestabilização devem estar sendo favorecidos com a elevação

de temperatura, que deve intensificar a difusão do estireno e a difusão das moléculas de PEO-CPP, da superfície das gotas e partículas de polímero para a fase monomérica (sobrenadante). Este mecanismo parece explicar os resultados observados no sistema de polimerização, já que a formação da camada oleosa colorida foi acompanhada por uma rápida elevação na distribuição dos diâmetros de partículas (PSD, de 0,113 para 0,704) e no diâmetro das partículas de polímero (de 198 para 603nm), terminando com a desestabilização total do sistema, com a formação de partículas com diâmetros superiores a 3800 nm. Estes resultados são mostrados na Figura 4.12 e na Tabela 4.2. Porém, é importante ressaltar que a camada colorida, formada no início da polimerização, foi progressivamente reduzida ao longo da polimerização, não sendo mais observada no fim da polimerização.

Tabela 4.2- Resultados obtidos com o macro-agente PEO-CPP nas condições descritas para o látex FHF01.

Tempo (h)	Conversão (%)	D_h (nm)	PSD	M_n (g/mol)	Polidispersidade (M_w/M_n)
0	0	198	0,113	3436	1,05
0,7	1,7	603	0,704	-	-
1,2	5,3	428	0,832	10299	1,44
2,2	27,8	315	0,789	-	-
3,0	41,9	590	0,770	19110	1,40
4,0	54,5	403,4	1,000	21072	1,53
5,3	68,6	318,5	0,748	26616	2,01
7,2	80,0	342,5	0,759	30398	2,4
21,5	81,0	3800	0,775	30895	2,47

Figura 4.12- Variação do diâmetro de partícula em função da conversão para uma concentração de PEO-CPP igual a $2,2 \times 10^{-3}$ mol/L (reação FHF01).

Estes resultados mostram que o sistema de polimerização em miniemulsão mediada pelo PEO-CPP não apresentou as características de um verdadeiro sistema de polimerização em miniemulsão, devido à acentuada variação do diâmetro das partículas durante a polimerização.

A Figura 4.13 apresenta o gráfico de conversão *versus* tempo para a reação FHF01. Um longo período de indução (aproximadamente 1 hora) foi observado nesta reação. Este resultado já era esperado, por se tratar de um comportamento típico de sistemas de polimerização controlados via RAFT. Após este período de indução, houve um rápido crescimento na taxa de consumo de monômero, porém a conversão da polimerização ficou limitada em aproximadamente 80% após 22h de polimerização. Este valor limite de conversão deve estar associado aos problemas de estabilização observados com a separação de fases apresentada pelo sistema.

Figura 4.13- Variação da conversão em função do tempo para a reação FHF01.

As características de controle da polimerização também foram limitadas pela perda de estabilidade do sistema. A análise da Figura 4.14, com as curvas de distribuição de massas moleculares para diversos valores de conversão e os valores de massas moleculares em função da conversão, mostra um aumento contínuo da massa molecular do polímero com o aumento da conversão, confirmando a característica viva da polimerização. Porém, o sistema não apresentou as características que seriam esperadas para um sistema com um eficiente controle da polimerização, já que as massas moleculares obtidas experimentalmente não apresentaram um perfil rigorosamente linear de crescimento em função da conversão, havendo um considerável desvio principalmente no início da polimerização. Além disso, foi observado um desvio significativo dos valores experimentais de massa molecular em relação aos valores inicialmente previstos. Outro resultado que também indica a baixa eficiência no controle da polimerização são os altos valores de índice de distribuição de massas moleculares ($MMD > 1,5$), principalmente após 4 horas de reação. Este resultado também pode ser observado nas curvas de GPG, (distribuição de massas moleculares x conversão), que indicam uma distribuição bimodal no início da polimerização.

(a)

(b)

Figura 4. 14- (a) Curvas de distribuição de massas moleculares para diferentes valores de conversão e (b) evolução da massa molecular com a conversão (reação FHF01).

Para avaliar a influência da concentração do macro-agente PEO-CPP na cinética e na estabilidade do látex, foram realizadas polimerizações em miniemulsão do estireno utilizando-se as mesmas condições empregadas na obtenção do látex FHF01, porém com a concentração do macro-agente PEO-RAFT igual a $4,4 \times 10^{-3}$ mol/L (reação FHF02) (Tabela 4.1). A Tabela 4.3 mostra os resultados obtidos com o aumento na concentração do macro-agente PEO-CPP.

Tabela 4.3- Resultados obtidos com a utilização do macro-agente PEO-CPP nas condições descritas para reação FHF02.

Tempo (h)	Conversão (%)	D _h (nm)	PSD	M _n (g/mol)	Polidispersidade (M _w /M _n)
0	0	205	0,409	3254	1,05
0,7	2,7	222	0,361	6240	1,29
1,2	12,4	377	0,678	-	-
2,2	23,0	390	0,832	-	-
3,0	41,7	446	0,29	14762	1,38
4,0	59,8	476	0,467	16823	1,39
5,3	70,9	445	0,562	19235	1,42
7,2	75,3	512	0,419	19820	1,41
21,5	79,2	485	0,358	20103	1,40

Inicialmente, foi observado que o aumento na concentração do PEO-CPP não apresentou nenhuma influência na conversão final da polimerização, sendo esta mantida em 80% após 22h de reação, como pode ser observado na Figura 4.15. Entretanto, foi observada uma significativa melhora na estabilidade da miniemulsão, com uma significativa redução na faixa de valores de diâmetro médio de partícula (D_h) e na polidispersidade (PSD). A separação de fases não foi completamente eliminada, porém ocorreu em menor intensidade, sendo observado apenas durante a elevação de temperatura do sistema e desaparecendo alguns minutos após o início da polimerização (Figura 4.16). Esta melhora na estabilidade do sistema pode ser atribuída a uma maior cobertura da superfície das gotas de monômero pelo PEO-CPP, reduzindo os problemas ocasionados pela difusão dos monômeros entre as gotas de diferentes diâmetros (D_h), além de reduzir a coalescência das gotas de monômero.

Figura 4.15- Variação da conversão em função do tempo para o látex FHF02.

Figura 4.16- Aspecto do meio reacional antes e após o aquecimento do sistema (reação FHF02).

Neste caso, o aumento de temperatura também deve ter causado modificações na partição do PEO-CPP entre as diferentes fases do sistema (aquosa e orgânica), porém, o aumento na concentração do macro-agente de controle garantiu uma quantidade suficiente do mesmo na superfície das gotas de monômero para

garantir a estabilidade do sistema. A Figura 4.17 mostra a variação do diâmetro das partículas com o aumento da conversão do estireno.

Figura 4.17- Variação do diâmetro de partículas com a conversão para a reação conduzida com $4,4 \times 10^{-3}$ mol/L de PEO-CPP (reação FHF02).

Apesar do aumento na concentração do PEO-CPP ter garantido a estabilidade do sistema durante toda a polimerização, não garantiu que as partículas permanecessem com o mesmo diâmetro durante a polimerização, de modo que o sistema (reação FHF02) também não apresentou as características esperadas para um verdadeiro sistema de polimerização em miniemulsão. Entretanto, o aumento na concentração do PEO-CPP de controle resultou em um melhor controle da polimerização, conforme pode ser observado na Figura 4.18. Os resultados de GPC indicaram uma estreita distribuição das massas moleculares ao longo de toda a polimerização. A característica de controle da polimerização também pode ser confirmada pelos baixos valores de índice de polidispersidade ($MMD < 1,5$) apresentados na Tabela 4.3. Também é possível verificar que a distribuição bimodal de massas moleculares, observada para baixos valores de conversão na reação FHF01, não foi observada na reação FHF02. O melhor controle de massa molecular obtido neste sistema pode ser atribuído a melhora na estabilidade dos látices proporcionada pelo aumento na concentração do PEO-CPP. A maior estabilidade do sistema reduz a difusão de monômero entre as partículas de látex e a ocorrência de qualquer outro “evento” na fase aquosa que

possa reduzir o controle da polimerização, além de garantir a existência de uma quantidade suficiente de agente de controle nos locais de polimerização (interior das partículas de látex).

(a)

(b)

Figura 4. 18- (a) Curvas de distribuição de massas moleculares para diferentes valores de conversão e (b) evolução da massa molecular com a conversão (reação FHF02).

O gráfico com os valores de massas moleculares em função da conversão (Figura 4.18 (b)) também mostram um melhor acordo entre os valores de massas moleculares experimentais e os valores teóricos previstos com base na nova

concentração do macro-agente PEO-CPP. Além disso, o aumento na concentração do agente de controle também resultou em uma redução nos valores de massas moleculares obtidos, o que era esperado para este sistema de polimerização. Santos et al. (2009) também estudaram a influência do aumento da concentração do macro-agente PEO-CPADB em sistemas de polimerização em miniemulsão do estireno. Os autores observaram que o aumento na concentração do macro-agente resultou em uma redução nas massas moleculares dos polímeros e no índice de polidispersidade (MMD), porém os valores de polidispersidade obtidos ainda foram maiores do que os esperados para um sistema com eficiente controle das massas moleculares. Comparando-se os resultados obtidos neste trabalho com os resultados obtidos por Santos et al. (2009), parece razoável a conclusão de que, para sistemas de polimerização similares aos utilizados nestes trabalhos, a utilização de macro-agentes do tipo tritioéster, como por exemplo o PEO-CPP, garante uma maior estabilidade e, conseqüentemente, um melhor controle de polimerização do que a utilização de macro-agentes do tipo ditioésteres, como por exemplo o PEO-CPADB, utilizado por Santos *et al.* (2009). Esta maior eficiência de macro-agentes do tipo tritioéster também foi verificada em sistemas de polimerização diferentes dos sistemas de polimerização em miniemulsão. Rieger et al. (2008) obtiveram resultados satisfatórios com a utilização de macro-agentes PEO-RAFT do tipo tritioésteres em sistemas de polimerização em emulsão *ab-initio* do estireno e do acrilato de n-butila. Os autores obtiveram látices estáveis, com estreita polidispersidade, associado a um aumento linear da massa molecular em função da conversão. Santos et al. (2007) também realizaram polimerizações em emulsão *ab-initio* do estireno, porém utilizando um macro-agente PEO-RAFT do tipo ditioéster. Porém, neste caso, a polimerização foi muito lenta, apresentando cerca de 5% de conversão após 7 horas de polimerização, e os látices obtidos apresentaram baixa estabilidade coloidal, com a formação de uma camada colorida na superfície do sistema de polimerização.

Com base nos resultados obtidos com o aumento na concentração do PEO-CPP, uma nova polimerização (reação FHF03) foi realizada com a concentração do macro-agente aumentada para $6,6 \times 10^{-3}$ mol/L, sendo mantidas constantes todas as demais condições de reação. A Tabela 4.3 mostra os resultados obtidos nesta reação.

Tabela 4.4- Resultados obtidos com a utilização do macro-agente PEO-CPP nas condições descritas para a reação FHF03.

Tempo (h)	Conversão (%)	D _h (nm)	PSD	M _n (g/mol)	Polidispersidade (M _w /M _n)
0	0	183	0,557	3656	1,05
0,7	1,7	198	0,27	5359	1,27
1,2	8,5	206	0,775	-	-
2,2	32,4	291	0,508	-	-
3,0	50,7	299	0,459	13610	1,35
4,0	60,6	318	0,233	14907	1,39
5,3	82,6	284	0,443	17107	1,41
7,2	85,5	325	0,431	17809	1,36
21,5	97,0	363	0,141	18227	1,38

Foi observado que o aumento na concentração do PEO-CPP resultou em um aumento na conversão final da polimerização, obtendo-se 97% de conversão após 22 horas de reação (Figura 19). Este resultado pode ser atribuído à obtenção de um sistema mais estável, com redução no diâmetro das partículas do látex, como pode ser observado na Figura 4.20. Porém, o sistema novamente não apresentou as características esperadas para um sistema ideal de polimerização em miniemulsão, com variação contínua no diâmetro das partículas ao longo de toda a polimerização.

Figura 19- Gráfico de conversão em função do tempo para a reação FHF03.

Figura 4.20- Evolução dos diâmetros das partículas de látex em função da conversão obtidos para a reação FHF03.

O aumento na concentração do macro-agente PEO-CPP teve um efeito significativo no controle da polimerização. A Figura 4.21 (a) mostra um crescimento linear nos valores da massa molecular em função da conversão, o que mostra a característica viva da polimerização. Os resultados apresentados na Tabela 4.4 mostram que os índices de polidispersidade (M_w/M_n) permaneceram sempre inferiores a 1,5 durante toda a polimerização, o que pode ser considerado satisfatório para uma polimerização controlada. Porém, o gráfico apresentado na Figura 4.21 (b) mostra que, para valores de conversão acima de 30%, houve uma significativa mudança no perfil das curvas de distribuição de massas moleculares. Esta mudança também foi observada no gráfico que mostra o perfil de crescimento das massas moleculares em função da conversão, onde é possível observar uma aparente redução na taxa de crescimento das cadeias poliméricas para valores acima de 30% de conversão.

(a)

(b)

Figura 4.21- (a) Cromatogramas de GPC para diferentes valores de conversão e (b) evolução da massa molecular com a conversão (reação FHF03).

4.2.2- Estudo do efeito do grupo funcional do agente de controle (ditioéster ou tritioéster) no controle de massa molecular e na estabilização coloidal na polimerização em miniemulsão do estireno.

Para avaliar o efeito da mudança do grupo funcional do macro-agente RAFT no controle e na estabilidade do sistema, foram realizadas polimerizações em miniemulsão utilizando como macro-agente de controle do tipo ditioéster, o PEO-CPADB. As condições experimentais utilizadas foram definidas de acordo com o trabalho realizado por Santos et al. (2009). Porém, neste trabalho, não foram contempladas todas as condições de reação apresentadas por Santos *et al.* (2009), sendo este um estudo comparativo, e complementar, sobre a influência da mudança do tipo de macro-agente RAFT no controle e na estabilidade do sistema de polimerização.

A miniemulsão com PEO-CPADB foi preparada nas mesmas condições experimentais descritas para as miniemulsões realizadas com o agente de transferência de cadeia PEO-CPP; porém, neste caso, a eficiência do PEO-CPADB foi avaliada em apenas uma condição experimental, ou seja, com uma concentração do macro-agente igual a $2,2 \times 10^{-3}$ mol/L (reação FHF04). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5- Resultados obtidos na polimerização em miniemulsão do estireno mediada por PEO-CPADB, na concentração de $2,2 \times 10^{-3}$ mol/L (reação FHF04).

Tempo (h)	Conversão (%)	D _h (nm)	PSD	M _n (g/mol)	Polidispersidade (M _w /M _n)
0	0	366	0,807	3951	1,13
0,7	1,7	355	0,491	5221	1,34
1,2	7,2	517	0,815	-	-
2,2	13,9	533	0,769	-	-
3,0	27,6	498	0,948	-	-
4,0	33,1	594	0,775	18978	1,59
5,3	42,9	506	1,000	21610	1,64
7,2	52,5	545	0,759	23402	1,74
21,5	95,3	568	0,450	36761	3,41

O látex obtido com o PEO-CPADB não apresentou nenhuma separação de fases aparente, porém, os elevados índices de polidispersidade (PSD) obtidos (tabela 4.5) mostram um sistema com baixa estabilidade coloidal. Além disso, o

diâmetro médio das partículas de látex aumentou consideravelmente durante a polimerização, o que mostra que o sistema não apresentou as características de um verdadeiro sistema de polimerização em miniemulsão. Santos et al. (2009) demonstraram que o macro-agente de controle PEO-CPAB, em sistemas de polimerização em miniemulsão, possui solubilidade intermediária, podendo estar presentes em três diferentes fases durante a polimerização: no interior das gotas de monômero, na superfície das gotas de monômero e dissolvido na fase aquosa. Esta distribuição do PEO-CPADB resulta em uma redução na concentração do macro-agente de controle na superfície das partículas em crescimento e, conseqüentemente, na redução da estabilidade coloidal do sistema, favorecendo assim a ocorrência da coagulação e da difusão de monômero entre as partículas de látex durante a polimerização. O aumento no diâmetro das partículas de látex durante a polimerização (Figura 4.22) evidencia a ocorrência destes eventos e a baixa estabilidade coloidal do sistema. Estes resultados corroboram os obtidos por Santos et al. (2009).

Figura 4.22- Evolução do diâmetro médio das partículas de látex em função da conversão para a reação FHF04.

Outro resultado associado à partição do macro-agente está relacionado a problemas de controle da massa molecular. A presença do agente RAFT e do monômero nas fases aquosa e orgânica ocasiona a formação e o crescimento de cadeias poliméricas em diferentes locais de polimerização e com diferentes

razões de concentração de agente RAFT e monômero, resultando em cadeias poliméricas com diferentes tamanhos e em uma significativa redução no controle da polimerização. A Figura 4.23 mostra os gráficos com (a) as curvas de distribuição das massas moleculares em função da conversão e (b) a evolução dos valores de massas moleculares em função da conversão.

(a)

(b)

Figura 4.23 - (a) Curvas de distribuição de massas moleculares para diferentes valores de conversão e **(b)** Evolução da massa molecular com a conversão (reação FHF04).

As curvas de distribuição de massas moleculares indicam a existência de três diferentes “populações” de massas moleculares no início da polimerização, o que resulta em elevados valores de distribuição de massas moleculares (M_w / M_n) e em um acentuado desvio entre os valores de massas moleculares obtidos experimentalmente e os valores inicialmente previstos com base nas concentrações iniciais de monômero e de macro-agente RAFT. Porém, as curvas

de distribuição de massas moleculares adquiriram um perfil mono-modal com o aumento da conversão. Uma possível explicação seria a migração das cadeias poliméricas em crescimento da fase aquosa para a superfície das partículas de látex, devido à característica mais hidrofóbica das cadeias poliméricas, resultante da incorporação do estireno. Estes resultados também corroboram os obtidos por Santos et al. (2009). As curvas de distribuição de massas moleculares indicam um crescente aumento da massa molecular em função da conversão, o que mostra que a característica viva da polimerização, apesar da baixa eficiência no controle das massas moleculares.

A Figura 4.24 mostra que a polimerização atingiu 95% de conversão após 22h de polimerização. Este resultado mostra que, para baixas concentrações do macro-agente RAFT, a utilização do macro-agente PEO-CPADB é mais promissora do que a utilização do PEO-CPP, resultando em uma maior conversão da polimerização. Porém, como já descrito acima, as melhoras proporcionadas com o aumento na concentração do PEO-CPP com relação ao controle de massas moleculares foram mais significativas quando comparadas com os resultados obtidos com a utilização dos macro-agentes PEO-CPADB (SANTOS et al. 2009), com uma redução mais expressiva nos índices de distribuição de massas moleculares (MMD).

Figura 4.24 – Variação da conversão em função do tempo para a reação FHF04.

5. CONCLUSÃO

O presente trabalho contemplou a utilização de diferentes rotas químicas para a obtenção de macro-agentes de transferência de cadeia a base de poli(óxido de etileno) e o estudo da eficiência destas moléculas como agentes de estabilização coloidal e de controle de massa molecular em sistemas de polimerização em miniemulsão do estireno.

Análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^1H) confirmaram a obtenção de macro-agentes de transferência com elevados graus de pureza. Fatores como um eficiente controle das condições de reação (Temperatura, agitação e atmosfera livre de oxigênio (para algumas etapas específicas)), utilização de reagentes e solventes com elevados graus de pureza e eficiente purificação dos compostos intermediários, foram determinantes para a obtenção de altos rendimentos e de produtos com elevado grau de pureza.

Os resultados obtidos nas polimerizações em miniemulsão demonstraram que a estabilidade conferida ao látex e o grau de controle dos polímeros obtidos são fortemente dependentes do tipo e da concentração utilizada dos macro-agentes de controle. Curvas de distribuição de massas moleculares em função da conversão mostraram a característica viva dos polímeros obtidos nos diferentes sistemas de polimerização. Quando utilizados em baixa concentração, foi verificado que o PEO-CPADB confere maior estabilidade coloidal ao látex que o PEO-CPP, com ausência de qualquer aspecto visual que indicasse perda de estabilidade coloidal e separação de fases. Porém, os elevados índices de polidispersidade (PDI), determinados por Espalhamento de Luz (LS), demonstraram que o uso dos macro-agentes PEO-CPADB e PEO-CPP em baixa concentração não permitiu a obtenção de látexes estáveis. Esta condição de reação também não proporcionou as características de controle esperadas, com a obtenção de elevados índices de polidispersidade ($\text{MMD} > 1,5$) e falta de correspondência entre os valores de massa molecular teóricos e os experimentalmente obtidos. O aumento na concentração do PEO-CPP ($4,4 \times 10^{-3}$ mol/L) resultou em um significativo aumento na estabilidade dos látexes, com a obtenção de menores índices de PDI e ausência de separação de fases, observada para menores concentrações do macro-agente de transferência. O

controle da polimerização também foi favorecido com o aumento na concentração PEO-CPP, possibilitando a obtenção de polímeros com índices de polidispersidade (MMD) inferiores a 1,5 e com uma melhor correlação entre os valores de massas moleculares teóricos (calculados) e os valores experimentais. A comparação entre os resultados obtidos com o aumento na concentração do PEO-CPP e os resultados existentes na literatura com a utilização do PEO-CPADB indica uma maior eficiência do PEO-CPP em conferir melhores características de controle às polimerizações quando utilizado em maiores concentrações. Entretanto, resultados obtidos de distribuição de massas moleculares (MMD) indicaram que o aumento na concentração de PEO-CPP ($6,6 \times 10^{-3}$ mol/L) levou a uma redução no controle da polimerização, com a obtenção de diferentes “populações” de cadeias poliméricas. Estes resultados permitiram concluir que as melhores características de controle, aliadas à estabilidade dos látices, são obtidas em condições específicas de utilização de PEO-CPP, sendo a sua eficiência dependente da concentração empregada.

Referências

- AAMER, K. A.; TEW, G. N. RAFT Polymerization of a Novel Activated Ester Monomer and Conversion to a Terpyridine-Containing Homopolymer. *Journal of Polymer Science*, v.45, p. 5618–5625, 2007.
- ANTONIETTI, M.; LANDFESTER, K. Polyreactions in miniemulsion. *Prog. Polym. Sci.*, v. 27, p. 689-757, 2002.
- ASUA, J. M. Miniemulsion polymerization. *Prog. Polym. Sci.*, v. 27, p. 1283-1346, 2002.
- BENOIT, D.; CHAPLINSKI, V.; BRASLAU, R.; HAWKER C. J. Development of a Universal Alkoxyamine for “Living” Free Radical Polymerizations. *J. Am. Chem. Soc.* v. 121, p. 3904, 1999.
- BENOIT, D.; CRIMALDI, S.; ROBIM, S.; FINET, J. P.; TORDO, P.; GNANOU, Y. Kinetics and Mechanism of Controlled Free-Radical Polymerization of Styrene and *n*-Butyl Acrylate in the Presence of an Acyclic β -Phosphonylated Nitroxide. *J. Am. Chem. Soc.* v. 122, p. 5929, 2000.
- BILLMEYER, F. W. *Textbook of polimer science*. Singapura: Wiley-Interscience, 1984.
- BATHFIELD, M. Synthese d'agents de controle originaux pour L'Obtention de copolymers α -fonctionels par le procede RAFT. Application a l'elaboration de particules a chevelure controlee. Lyon 2006.
- BERTIN, D.; GIGMES, D.; MARQUE, S. R. A.; TORDO, P. Polar, Steric, and Stabilization Effects in Alkoxyamines C-ON Bond Homolysis: A Multiparameter Analysis. *Macromolecules*, v. 38, n. 7, 2005.

BARRÈRE, M.; LANDFESTER, K. High molecular weight polyurethane and polymer hybrid particles in aqueous miniemulsion. *Macromolecules*, v. 36, p. 5119-5125, 2003.

BON, S. A. F.; BOSFELD, M.; KLUMPERMAN, B.; GERMAN, A. L. Controlled Radical Polymerization in Emulsion. *Macromolecules*, v. 30, p. 324, 1997.

BON, S. A. F.; COLVER, P. J. Pickering miniemulsion polymerization using Laponite clay as stabilizer. *Langmuir*, v. 23, p. 8316-8322, 2007

BOWES, A.; MCLEARY, J. B.; SANDERSON, R. D. AB and ABA Type Butyl Acrylate and Styrene Block Copolymers via RAFT-Mediated Miniemulsion Polymerization. *Journal of Polymer Science*, v. 45, p. 588-604, 2007.

BROUWER, H.; TSAVALAS, H.; SCHORK, J. G.; MONTEIRO, M. J. Living Radical Polymerization in Miniemulsion Using Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer. *Macromolecules*, v. 33, p. 9239-9246, 2000.

BUTTÉ, A.; STORTI, G.; MORBIDELLI, M. Miniemulsion Living Free Radical Polymerization by RAFT. *Macromolecules*, v. 34, p. 5885-5896, 2001.

BUNKER, S.; STALLER, C.; Willenbacher, N.; WOOL, R. Miniemulsion polymerization of acrylated methyl oleate for pressure sensitive adhesives. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, v. 23, p. 29-38, 2003.

CANEVAROLO, S. V. *Ciência de polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. São Paulo: Artliber Editora, 2002.

CAO, J.; HE, J.; LI, C.; YANG, Y. Nitroxide-mediated Radical Polymerization of styrene in emulsion. *Polymer*, v. 33, p. 75, 2001.

CAUVIN, S.; COLVER, P. J.; BON, S. F. Pickering stabilized miniemulsion polymerization: Preparation of clay armored latexes. *Macromolecules*, v. 38, p. 7887-7889, 2005.

CUNNINGHAM, M. F. Recent progress in nitroxide-mediated polymerizations in miniemulsion. *C. R. Chimie*, V.6, P. 1351, 2003.

CUNNINGHAM, M.; LIN, M.; BURAGINA, C.; MILTON, S.; NG, D.; HSU, C. C.; KEOSHKERIAN, B. Maximizing polymer livingness in nitroxide-mediated miniemulsion polymerizations *Polymer*, v. 46, p.1025, 2005.

DELAITRE, G.; NICOLAS, J.; LEFAY, C.; SAVE, M.; CHARLEUX, B. Surfactant-free synthesis of amphiphilic diblock copolymer nanoparticles via nitroxide-mediated emulsion polymerization. *Chem. Commun*, p. 614-616, 2005.

DELAITRE, G.; NICOLAS, J.; LEFAY, C.; SAVE, M.; CHARLEUX, B. Aqueous suspension of amphiphilic diblock copolymer nanoparticles prepared in situ from a water-soluble poly(sodium acrylate) alkoxyamine macroinitiator. *Soft Matter*, v. 2, p. 223, 2006.

DO AMARAL, M. *Industrial Aspect of Miniemulsion Polymerization*. 2003. 333f. Ph.D. Thesis (Ph.D in Polymer Science) – Departament of Chemistry Engineering, University of the Basque Country, San Sebastian, 2003.

FARCET, C.; LANSALOT, M.; CHARLEUX, B.; PIRRI, R.; VAIRON, J. P. Mechanistic Aspects of Nitroxide-Mediated Controlled Radical Polymerization of Styrene in Miniemulsion, Using a Water-Soluble Radical Initiator. *Macromolecules*, v. 33, n. 23, p. 8559, 2000.

FARCET, C.; CHARLEUX, B.; PIRRI, R. Poly(*n*-butyl acrylate) Homopolymer and Poly[*n*-butyl acrylate-*b*-(*n*-butyl acrylate-co-styrene)] Block Copolymer Prepared via Nitroxide-Mediated Living/ Controlled Radical Polymerization in Miniemulsion. v. 34, n. 2, 2001.

FARCET, C.; NICOLAS, J.; CHARLEUX, B.; Kinetic Study of the Nitroxide-Mediated Controlled Free-Radical Polymerization of *n*-Butyl Acrylate in Aqueous Miniemulsions. *J. Polym. Sci.*, v. 40, p. 4410, 2002.

FAUCHEU, J.; GAUTHIER, C.; CHAZEAU, L.; CAVAILLÉ, J. Y.; MELLON, V.; BOUGEAT-LAMI, E. Miniemulsion polymerization for synthesis of structured clay/polymer nanocomposites: Short review and recent advances. *Polymer*, v. 51, p. 6-17, 2010.

FEENEY, P. J.; NAPPER, D. H.; GILBERT, R. G. Coagulative Nucleation and Particle Size Distributions in Emulsion Polymerization. *Macromolecules*, v. 17, p. 2520-2529, 1984.

FEENEY, P. J.; NAPPER, D. H.; GILBERT, R. G. Surfactant-free emulsion polymerizations: predictions of the coagulative nucleation theory *Macromolecules*, v. 20, p. 2922-2930, 1987.

FERGUSON, C. J.; HUGHES, R. J.; PHAM, B. T.T.; HAWKETT, B. S. Gilbert, R. G.; Serelis, A. K. Such, C. H. Effective ab Initio Emulsion Polymerization under RAFT Control. *Macromolecules*, v. 35, n. 25, p. 9243-9245, 2002.

FERGUSON, C. J.; HUGHES, R. J.; NGUYEN, D.; PHAM, B. T. T.; GILBERT, R. G.; SERELIS, A. K.; SUCH, C. H.; HAWKETT, B. S. Ab Initio Emulsion Polymerization by RAFT- Controlled Polymerization. *Macromolecules*, v. 38, 2191-2204, 2005.

FITCH, R. M., TSAI, C. H. "Emulsion Polymers and Emulsion Polymerization", Ed. D.R. Basset e A. E. Hamielec, 1981.

GARDON, J. L. Emulsion polymerization. I. Recalculation and extension of the Smith-Ewart theory. *J. of Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, v. 6, p. 623-641, 1968a.

GARDON, J. L. Emulsion polymerization. II. Review of experimental data in the context of the revised Smith-Ewart theory. *J. of Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, v. 6, p. 643-664, 1968b.

GANEVA, D. E.; SPRONG, E.; BRUYN, H.; WARR, G. G.; SUCH, C. H.; HAWKETT, B. S. Particle Formation in ab Initio RAFT Mediated Emulsion Polymerization Systems. *Macromolecules*, v. 40, p. 6181-6189, 2007.

GEORGES, M. K.; LUKKARILA, J. L.; SZKURHAN, A. R. TEMPO-Mediated *n*-Butyl Acrylate Polymerizations. *Macromolecules*, v. 37, n. 4, p.1297, 2004)

GRAILLAT, C.; GUYOT, A. High solids vinyl acetate polymers from miniemulsion polymerization. *Macromolecules*, v. 36, p. 6371-6377, 2003.

HAWKER, C. J.; BARKLAY, G. G.; ORELLANA, A.; DAO, J.; DEVONPORT, W.; Initiating Systems for Nitroxide-Mediated "Living" Free Radical Polymerizations: Synthesis and Evaluation. *Macromolecules*, v. 29, n. 16, p. 5245, 1996.

HERRERA-ORDONEZ, J. OLAYO, R. Methyl methacrylate emulsion polymerization at low monomer concentration: Kinetic modeling of nucleation, particle size distribution, and rate of polymerization. *J. of Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, v. 39, p. 2547-2556, 2001.

HOUILLOT, L.; BUI, C.; SAVE, M.; CHARLEUX, B. Synthesis of Well-Defined Polyacrylate Particle Dispersions in Organic Medium Using Simultaneous RAFT Polymerization and Self-Assembly of Block Copolymers. A Strong Influence of the Selected Thiocarbonylthio Chain Transfer Agent. *Macromolecules*, v. 40, p. 6500-6509, 2007.

HUANG, X.; SUDOL, D.; DIMONIE, V. L; ANDERSON, C. D.; EI-AASSER, M. S. Stability in Styrene/HD Miniemulsions Containing a RAFT Agent. *Macromolecules*, v. 39, p. 6944-6950, 2006.

JOWKAR-DERISS, M.; KARLSSON, O. J. Morphologies and droplet size of alkyd-acrylic hybrids with high solids content. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 245, p. 115-125, 2004.

KLUMPERMAN, B. Controlled, Radical Reversible Addition–Fragmentation Chain-Transfer Polymerization in High-Surfactant- Concentration Ionic Miniemulsions. *Journal of Polymer Science*, v. 42, p. 960-974, 2004.

KEOSHKERIAN, B.; MACLEOD, P. J.; GEORGES, M. K. Block Copolymer Synthesis by a Miniemulsion Stable Free Radical Polymerization Process. *Macromolecules*, v. 34, n. 11, p. 3594, 2001.

KITZMILLER, E. L.; MILLER, C. M.; SUDOL, E. D.; EL-AASSER, M. S. Radical copolymers in dispersed media. *Macromolecular Symposia*, v. 92, p. 157, 1995.

KOTRE, T.; NUYKEN, O.; WEBERSKIRCH, R. Direct and Reverse ATRP of MMA in Aqueous Dispersed Medium in the Presence of a Bipyridine-Functionalized Block Copolymer Support. *Macromol. Chem. Phys.*, v. 205, p. 1187, 2004.

LANDFESTER, K. Polyreactions in Miniemulsions. *Macromolecular Rapid Communication*, v. 22, p. 896-936, 2001.

LANDFESTER, K. Miniemulsions for Nanoparticle Synthesis. *Topics in Current Chemistry*, v. 227, p. 75-123, 2003.

LANSALOT, M.; FARCET, C.; CHARLEUX, B.; VARION, J. P.; PIRRI, R.; TORDO, P. Controlled/living Radical Polymerization. *A.C.S. Symp.* v.168, p. 138, 2000.

LEE, H.; LEE, M. J.; SHIM, S. E.; LEE, B.H.; CHOE, S. Synthesis of carboxylic acid functionalized nanoparticles by reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) miniemulsion polymerization of styrene. *Polymer*, v. 46, p. 3661-3668, 2005.

LI, M.; MATYJASZEWSKI, K. Further Progress in Atom Transfer Radical Polymerizations Conducted in a Waterborne System. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, v. 41, p. 3606, 2003.

LI, M.; MIN, K.; MATYJASZEWSKI, K. ATRP in Waterborne Miniemulsion via a Simultaneous Reverse and Normal Initiation Process. *Macromolecules*, v. 37, n. 6, p. 2106, 2004.

LI, M.; JAHED, N. M.; MIN, K.; MATYJASZEWSKI, K. Preparation of Linear and Star-Shaped Block Copolymers by ATRP Using Simultaneous Reverse and Normal Initiation Process in Bulk and Miniemulsion *Macromolecules*, v. 37, n. 7, p. 2434, 2004.

LÓPEZ, A.; CHEMTOB, A.; MILTON, J. M.; MANEA, M.; PAULIS, M.; BARANDIARAM, M. J.; THEISINGER, S.; LANDFESTER, K.; HERGETH, W. D.; UDAGAMA, R.; McKENNA, T.; SIMAL, F.; ASUA, J. M. Miniemulsification of monomer-resin hybrid systems. *Industrial Engineering Chemistry Research*. v. 47, p. 6289-6297, 2008.

LU, F.; LUO, Y.; LI, B. A Facile Route to Synthesize Highly Uniform Nanocapsules: Use of Amphiphilic Poly(acrylic acid)-block-Polystyrene RAFT Agents to Interfacially Confine Miniemulsion Polymerization. *Macromol. Rapid. Commun*, v. 28, 868-874, 2007.

LUO, Y.; TSAVALAS, J.; SCHORK, F. J. Reversible Addition–Fragmentation Transfer (RAFT) Copolymerization of Methyl Methacrylate and Styrene in Miniemulsion. *Macromolecules*, v. 34, p. 5501-5507, 2001.

LUO, Y.; LIU, X. Reversible Addition–Fragmentation Transfer (RAFT) Copolymerization of Methyl Methacrylate and Styrene in Miniemulsion. *Journal of polymer Science*, v. 42, p. 6248-6258, 2004.

LUO, Y.; WANG, R.; YANG, L.; YU, B.; LI, B.; ZHU, S. Effect of Reversible Addition-Fragmentation Transfer (RAFT) Reactions on (Mini)emulsion Polymerization Kinetics and Estimate of RAFT Equilibrium Constant. *Macromolecules*, v.39, 1328-1337, 2006.

LUO, Y.; GU, H. A General Strategy for Nano- Encapsulation via Interfacially Confined Living/ controlled Radical Miniemulsion polymerization. *Macromol. Rapid Commun.* v. 27, 21-25, 2006.

MANEA, M.; CHEMTOB, A.; PAULIS, M.; DE LA CAL, J. C.; BARANDIARAN, M. J.; ASUA, J. M. Miniemulsification in high-pressure Homogenizers. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, v. 54, p. 289-297, 2008.

MCLEARY, J. B., KLUMPERMAN, B. RAFT mediated polymerisation in heterogeneous media. *Soft Matter*, v. 2, p. 45-53, 2006.

MACLEOD, P. J.; BARBER, R.; ODELL, P. G.; KEOSHKERIAN, B.; GEORGES, M. K. *Macromol. Symp.* v. 31, p. 155, 2000.

MANGUIAN, M.; SAVE, M., CHARLEUX, B.; CHASSENIEUS, C. Miniemulsion polymerization of styrene using well-defined cationic amphiphilic comblike copolymers as the sole stabilizer *Colloid. Polym. Sci.*, v. 284, p. 142-150, 2005.

MANGUIAN, M.; SAVE, M., CHARLEUX, B. Batch Emulsion Polymerization of Styrene Stabilized by a Hydrophilic Macro-RAFT Agent. *Macromol. Rapid. Commun*, v. 27, p. 399-404, 2006.

MANO. E. B. *Introdução a Polímeros*. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 1990. 30-37 p. MCLEARY, M. P.; TONG, M. P.; ROOS, D. W.; SANDERSON, R. D.;

MARESTIN, C.; NOEL, C.; GUYOT, A.; CLAVERIE, J. Nitroxide Mediated Living Radical Polymerization of Styrene in Emulsion. *Macromolecules*, v. 31, p. 4041, 1998.

MATYJASZEWSKI, K.; QIU, J.; TSAREVSKY, V.; CHARLEUX, B. Atom Transfer Radical Polymerization of n-Butyl Methacrylate in an Aqueous Dispersed System: A Miniemulsion Approach. v. 38, p.4724, 2000.

MIN, K., JAKUBOWSKI, W.; MATYJASZEWSKI K. AGETATRP in the Presence of Air in Miniemulsion and in Bulk. *Macromol. Rapid Commun.* v. 27, p. 594, 2006.

MIN, K.; GAO, H.; MATYJASZEWSKI, K. Development of an ab Initio Emulsion Atom Transfer Radical Polymerization: From Microemulsion to Emulsion. *J. Am. Chem. Soc.* v. 128, n. 32, 2006.

MUSYANOVYCH, A.; ROSSMANITH, R.; TONTSCH, C.; LANDFESTER, K. Effect of Hydrophilic Comonomer and Surfactant Type on the Colloidal Stability and Size Distribution of Carboxyl- and Amino-Functionalized Polystyrene Particles Prepared by Miniemulsion Polymerization. *Langmuir*, v. 23, p. 5367-5376, 2007.

MOAD, G.; CHIFARI, J.C.; CHONG, Y.K.; KRSTINA, J.; MAYADUNNE, R. T. A. Living free radical polymerization with reversible addition – fragmentation chain transfer (the life of RAFT). *Polym. Int.*, v.49, p.993-1001, 2000.

MOAD, G.; RIZZARDO, E.; THANG, S. H. Living Radical Polymerization by the RAFT Process. *CSIRO*, v.58, p. 379-410, 2005.

MORAES, R. P.; VALERA, T. S.; DEMARQUETTE, N. R.; OLIVEIRA, P. C.; DA SILVA, M. L. C. P.; SANTOS, A. M. Influence of granulometry and organic treatment of a Brazilian montmorillonite on the properties of poly(styrene-co-butyl acrylate)/layered silicate nanocomposites prepared by miniemulsion polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 112, p. 1949-1958, 2009.

NICOLAS, J.; CHALEUX, B.; GUERRET, O.; MAGNET, S. Nitroxide-Mediated Controlled Free-Radical Emulsion Polymerization of Styrene and n-Butyl Acrylate with a Water-Soluble Alkoxyamine as Initiator. *Angew. Chem. Int.* v. 43, p. 6186-6189, 2004.

NICOLAS, J.; CHALEUX, B.; GUERRET, O.; MAGNET, S. Nitroxide-Mediated Controlled Free-Radical Emulsion Polymerization Using a Difunctional Water-Soluble Alkoxyamine Initiator. Toward the Control of Particle Size, Particle Size

Distribution, and the Synthesis of Triblock Copolymers. *American Chemical Society*, v. 38, p. 9963, 2005.

OUZINEB, K.; GRAILLAT, C.; MCKENNA, T. F. High-solid-content emulsions. V. Applications of miniemulsions to high solids and viscosity control. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 97, p. 745-752, 2005.

OLIVEIRA, M. P. Síntese e caracterização de látices Acrílicos Funcionalizados com diferentes ácidos Carboxílicos. 2004.

PAN, G. F.; SUDOL, E. D.; DIMONIE, V. L.; EL-AASSER, M. S. Nitroxide-Mediated Living Free Radical Miniemulsion Polymerization of Styrene. *Macromolecules*, v. 34, n.3, p. 481, 2001.

PAN, G. F.; SUDOL, E. D.; DIMONIE, V. L.; EL-AASSER, M. S. Surfactant Concentration Effects on Nitroxide-Mediated Living Free Radical Miniemulsion Polymerization of Styrene. *Macromolecules*, v. 35, n. 18, p. 6915, 2002.

PHAM, B. T. T.; NGUYEN, D.; FERGUNSON, C. J.; HAWKETT, B. S.; SERELIS, A. K.; SUCH, C. H. Miniemulsion Polymerization Stabilized by Amphipathic Macro RAFT Agents. *Macromolecules*, v.36, n.24, p.8907-9809, 2003.

PRODPRAN, T.; DIMONIE, V. L.; SUDOL, E. D.; AL-AASSER, M. S. *Macromol. Symp.* v. 1, p.155, 2000.

QIU, J.; CHARLEUX, B.; MATYJASZEWSKI, K. Controlled / living Radical Polymerization in aqueous media: homogeneous and heterogeneous systems. *Prog. Polym. Sci.*, v. 26, p. 2083, 2001.

QI, G.; SCHORK, J. F. On the Stability of Miniemulsions in the Presence of RAFT Agents. *Langmuir Letters*, v. 22, n. 22, p. 9075-9078, 2006.

RIEGER, J.; STOFFELBATCH, F.; BUI, C.; ALAIMO, D.; JÉROME, C.; CHARLEUX, B. Amphiphilic Poly(ethylene oxide) Macromolecular RAFT Agent as a Stabilizer and Control Agent in ab Initio Batch Emulsion Polymerization. *Macromolecules*, v. 41, p. 4065-4068, 2008.

REIMERS, J. L.; SCHORK, F. J. Miniemulsion copolymerization using water-insoluble comonomers as cosurfactants. *Polymer Reaction Engineering*, v. 4, p. 135-152, 1996.

RUSSUM, J. P.; JONES, C. W.; SHORK, F. J. Continuous Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization in Miniemulsion Utilizing a Multi-Tube Reaction System. *Macromol. Rapid Commun*, v. 25, p. 1064-1068, 2004.

RUSSUM, J. P.; BARBRE, N. D.; JONES, C. W.; SCHORK, F. J. Miniemulsion Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization of Vinyl Acetate. *Journal of Polymer Science*, v. 43, p. 2188–2193, 2005.

SAVE, M.; GUILLANEUF, Y.; GILBERT, R. G. Controlled Radical Polymerization in Aqueous Dispersed Media. *CSIRO*, v. 59, p. 693-71, 2006.

SANTOS, A. M.; Pohn, J.; LANSALOT, M.; D' AGOSTO, F. Combining Steric and Electrostatic Stabilization Using Hydrophilic MacroRAFT Agents in an Ab Initio Emulsion Polymerization of Styrene. *Macromol. Rapid Commun*, v. 28, p. 1325-1332, 2007.

SANTOS, A. M.; BRIS, T. L.; GRAILLAR, C.; D'AGOSTO, F.; LANSALOT, M. Use of Poly(ethylene oxide) macroRAFT agent as both a stabilizer and a control agent in styrene polymerization in aqueous dispersed médium. *Macromolecules*, v. 42, p. 946-956, 2009.

SALDIVAR, E. P.; RAY, W. H. Mathematical modeling of emulsion copolymerization reactors. I. Model formulation and application to reactors operating with micelar nucleation. *Journal of Macromolecular Science – Review in Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 38, p. 2007-325, 1998.

SAIKIA, P. J.; LEE, J. M.; LEE, B. H.; CHOE, S. Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Mediated Dispersion Polymerization of Styrene *Macromol. Symp*, v. 248, p. 249-258, 2007.

SAMER, C. J.; SCHORK, F. J. Miniemulsion copolymerization in batch and continuous reactors. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 38, p. 1792-1800, 1999.

SCHORK, F. J.; LUO, Y.; SMULDERS, W.; RUSSUM, J. P.; BUTTÉ, A.; FONTENOT, K. Miniemulsion Polymerization. *Advances in Polymer Science*, v. 175, p. 129-255, 2005.

SZKURHAN, A. R.; GEORGES, M. K. *Macromolecules*, v. 37, p. 4776, 2004.

SCHMID, A.; TONNAR, J.; ARMES, S. P. A new highly efficient route to polymer-silica colloidal nanocomposite particles. *Advanced Materials*, v. 20, p. 3331-3336, 2008.

SCHMIDT-NAAKE, G.; DRACHE, M.; TAUBE, C. C. A. *Makromol. Chem.*, v. 62, p. 265, 1999.

TSAVALAS J. G.; SCHORK, F. J.; DE BROWER, H.; MONTEIRO M. J. Living Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer in Ionically Stabilized Miniemulsions. *Macromolecules*, v. 34, p. 3938-3946, 2001.

TSAVALAS, J. G.; LUO, Y.; SCHORK, F. J. Grafting mechanisms in hybrid miniemulsion polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 87, p. 1825-1836, 2003.

THICKETT, S. C.; GABORIEAU, M.; GILBERT, R. G. Extended Mechanistic Description of Particle Growth in Electrosterically Stabilized Emulsion Polymerization Systems. *Macromolecules*, v. 40, p. 4710-4720, 2007.

TORTOSA, K.; SMITH, J.; CUNNINGHAM, M. F. Synthesis of Polystyrene-block-poly(butyl acrylate) Copolymers Using Nitroxide-Mediated Living Radical Polymerization in Miniemulsion. *Macromol. Rapid commun.*, v. 22, p. 957, 2001.

UGELSTAD, J.; EL-AASSER, M. S.; VANDEERHOFF, J. W. Emulsion Polymerization – Initiation of Polymerization in Monomer Droplets. *J. of Polym. Sci.: Part C: Polym. Let.*, v.11, p. 503-513, 1973.

VOSLOO, J. J.; DE WET-ROOS, D.; TONGE, M. P.; SANDERSON, R. D. Controlled Free Radical Polymerization in Water-Borne Dispersion Using Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer. *Macromolecules*, v. 35, p. 4894-4902, 2002.

WI, Y.; LEE, K.; LEE, B. H.; CHOE, S. Soap-free emulsion polymerization of styrene using poly(methacrylic acid) macro-RAFT agent. *Polimer*, v. 49, p. 5626-5635, 2008.

WU, X. Q.; SCHORK, F. J. Batch and semibatch mini/macroemulsion copolymerization of vinyl acetate and comonomers. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 39, p. 2855-2865, 2000.

YANG, L.; LUO, Y.; LI, B. RAFT Miniemulsion Polymerization Targeting to Polymer of Higher Molecular Weight. *Journal of Polymer Science*, v. 43, p. 4972-4975, 2005.

YANG, L.; LUO, Y.; LI, B. The Influence of Surfactant Coverage of the Minidroplets on RAFT Miniemulsion Polymerization. *Polymer*, v. 44, p. 2293-2306, 2006.

YU, Z. Q.; JI, X. L.; NI, P. Living radical miniemulsion polymerization by RAFT in the presence of beta-cyclodextrin. *Colloid Polym Sci*, v. 285, p. 211-218, 2006.

ZHOU, X.; NI, P.; YU, Z. Comparison of RAFT polymerization of methyl methacrylate in conventional emulsion and miniemulsion systems. *Polymer*, v. 48, p. 6262-6271, 2007.

ANEXO A

ATRP E NMP EM MEIO DISPERSO

A) polimerização em meio disperso controlada via NMP

Após os primeiros resultados positivos obtidos com as polimerizações mediadas por nitroxídeos (NMP) em meio homogêneo (massa e solução) utilizando-se como agente de controle o 2,2',6,6'-tetrametilpiperidinil-1-óxi (TEMPO), vários estudos têm sido realizados na tentativa de se estender os bons resultados obtidos à aplicação das polimerizações mediadas por nitroxídeos em meios dispersos (suspensão, emulsão e miniemulsão). Os primeiros trabalhos relatam a polimerização do estireno em sistemas heterogêneos como suspensão (SCHMIDT-NAAKE et al., 1999), emulsão semeada (BON et al., 1997), emulsão (MARESTIN et al., 1998) e miniemulsão (PRODPAN et al., 1998). Porém, todos estes estudos apresentaram limitado sucesso, principalmente, devido a algumas características inerentes a estas técnicas de polimerização, o que têm dificultado a sua adaptação às polimerizações em meio heterogêneo. Os nitroxídeos normalmente utilizados (TEMPO e seus derivados) requerem elevadas temperaturas (~ 120 °C) para um eficiente controle da polimerização, de maneira que as polimerizações em meio aquoso só poderão ser realizadas em vasos de pressão. Além disso, o uso de elevadas temperaturas também traz outros problemas nas polimerizações controladas de monômeros como o estireno: a ocorrência de excessiva auto-iniciação leva a perda do controle da polimerização e a ocorrência do mecanismo de nucleação de gotas, indesejável no caso das polimerizações em emulsão.

Recentemente, avanços realizados no campo das polimerizações mediadas por nitroxídeos em meio disperso, têm possibilitado a superação de muitas das limitações apresentadas por estas técnicas, principalmente, graças ao desenvolvimento de novos nitroxídeos e de novos sistemas de iniciação.

i) Polimerização em emulsão controlada via NMP

Vários trabalhos de pesquisa têm sido realizados na tentativa de se aplicar o mecanismo de polimerização controlada via NMP aos sistemas de polimerizações em emulsão. Porém, estas tentativas depararam com as mesmas

dificuldades encontradas nos estudos voltados à aplicação das polimerizações controladas RAFT aos sistemas de polimerização em emulsão. Para um processo de emulsão em batelada, o sistema é composto inicialmente por grandes gotas de monômeros e um grande número de pequenas micelas, o que faz com que a nucleação das micelas seja o principal mecanismo responsável pela formação de partículas, ao passo que a ocorrência da nucleação das gotas de monômero torna-se indesejável, trazendo uma série de problemas ao sistema de polimerização. Desta forma, as principais dificuldades encontradas na aplicação da NMP em emulsão surgem logo na etapa de nucleação, similarmente ao que ocorre no caso da aplicação do mecanismo RAFT aos sistemas de polimerização em emulsão.

Neste contexto, diferentes métodos têm sido utilizados para evitar o processo de nucleação das gotas de monômero. Bon et al. (1997) realizaram polimerizações em emulsão mediadas por nitróxido, evitando a nucleação das gotas de monômero e dispensando a etapa de iniciação, através da utilização de um sistema de polimerização semeada e sob condições controladas de alimentação do monômero “*starved-feed*”, obtendo látex estável com diâmetro médio de partículas de 90 nm. Entretanto, houve um aumento na distribuição da massa molecular com o aumento da conversão.

Marestin et al, (1998) reportaram a primeira polimerização em emulsão *ab-initio* mediada por nitróxidos do estireno, porém encontraram considerável dificuldade em encontrar uma condição satisfatória de equilíbrio entre conversão e estabilidade coloidal. Os autores optaram por um sistema de iniciação bimolecular (amino-TEMPO/KPS) e obtiveram 70% de conversão após 5h de polimerização a 130°C. Porém, para manter a estabilidade coloidal foi necessária a adição de dodecanol, o que tornou o sistema similar a uma polimerização em miniemulsão. A Figura 1 mostra a estrutura do amino-TEMPO utilizado.

Figura 1- Estrutura do amino-TEMPO.

Marestin et al. (1998) também foram os primeiros a utilizarem uma alcóxiamina solúvel em água como sistema de iniciação mono-componente em sistemas de polimerização em emulsão, porém os látices apresentaram uma distribuição de diâmetro de partículas do tipo bimodal. A Figura 2 mostra a estrutura da primeira alcóxiamina solúvel utilizada por Marestin et al. (1998) em sistemas de polimerização em emulsão.

Figura 2- Estrutura química da primeira alcóxiamina solúvel utilizada por Marestin et al. (1998) em sistemas de polimerização em emulsão.

Cao et. al. (2001) conseguiram um razoável controle sobre a polimerização em emulsão do estireno utilizando como nitróxido o acetóxi-TEMPO. Os autores obtiveram um látex estável, com diâmetro de partícula abaixo de 100 nm. A Figura 3 mostra a estrutura do acetoxi-TEMPO utilizado por Cao et al. (2001).

Figura 3- Estrutura do acetóxi-TEMPO utilizado por Cao et al. (2001).

Szukurhan e Georges et al. (2004) realizaram estudos sobre a polimerização em emulsão do estireno controlada via NMP e mostraram que o único processo que combina ambos, estabilidade coloidal e bom controle das características macromoleculares foi a micro-precipitação de oligômeros de poliestireno-TEMPO em uma solução de poli(álcool vinílico) (PVOH), seguida da dispersão e utilização

destas sementes em um sistema de polimerização em emulsão semeada. Os látices produzidos foram estáveis, com um diâmetro médio de partículas de 460 nm. Este processo foi eficiente, mas exigiu a utilização de vários passos para a realização da polimerização.

Dois diferentes sistemas de polimerização foram utilizados na tentativa de se obter látex de estireno e de acrilato de *n*-butila através da técnica de polimerização em emulsão mediada via NMP (NICOLAS et al., 2004; NICOLAS et al., 2005). O primeiro sistema foi baseado na utilização de sais derivados de alcóxiaminas (SG1) para iniciar e controlar uma polimerização em batelada em um sistema semeado. Porém, quando a polimerização foi realizada de acordo com esta metodologia, ou seja, em um processo constituído de uma única etapa e com teor de sólidos de 20%, o látex perdeu estabilidade com cerca de 50% de conversão, independente da natureza do surfatante utilizado. Então, os autores optaram por um processo composto de várias etapas, consistindo inicialmente na formação de uma semente de látex que possui em sua superfície o sal de alcóxiamina, seguida da adição de monômero. Desta forma, os autores inicialmente obtiveram uma semente de látex de poli(acrilato de *n*-butila) que já continha em sua superfície o sal de alcóxiamina. Este sistema foi, em seguida, alimentado com estireno ou acrilato de *n*-butila, fornecendo um látex estável, com cerca de 16 % de teor de sólidos e diâmetro médio de partícula entre 530-660 nm (NICOLAS et al., 2004; NICOLAS et al., 2005). A Figura 4 apresenta um esquema da metodologia utilizada por Nicolas *et al.* (2004) na obtenção de látices estáveis via NMP.

Figura 4- Esquema da metodologia utilizada por Nicolas et al. (2004) na obtenção de látex estáveis em polimerização controlada via NMP. Adaptado de Nicolas *et al.* (2004).

O segundo método proposto consistiu na utilização de uma alcóxiamina hidrossolúvel a base de poli(acrilato de sódio) como iniciador e agente de controle em uma polimerização em emulsão “*ab initio*” do estireno e do acrilato de *n*-butila via NMP. Este novo e revolucionário processo, também empregado com sucesso nas polimerizações em meio disperso via RAFT, simplifica o processo em varias etapas, inicialmente utilizado nos sistemas de polimerização semeada. O principio é semelhante ao utilizado nas polimerizações em emulsão “*ab-initio*” mediada por macroagentes-RAFT: inicialmente há a formação “*in situ*” de uma macromolécula anfifílica, possuindo o agente de controle quimicamente ligado, de forma reversível, na extremidade hidrofóbica de sua cadeia. Esta molécula é capaz de se auto-organizar (“*self-assembly*” em estruturas micelares quando o grau de polimerização do monômero hidrofóbico atinge um valor critico que impede a solubilização desta cadeia na fase aquosa. Uma diferença fundamental entre esta técnica utilizada nas polimerizações “*ab initio*” via NMP e a técnica utilizada nas polimerizações controladas “*ab initio*” via RAFT, é que no caso das NMP’s não há a necessidade de uma alimentação controlada de monômero para se evitar a formação e consequente nucleação das gotas de monômero formadas que leva a perda da estabilidade do sistema. Neste caso, a etapa de formação dos radicais ocorre pela simples cisão homolítica dos macro-agentes NMP já presentes no

interior das micelas formadas após a auto-agregação, diferentemente da etapa de iniciação das polimerizações RAFT que ocorre através da dissociação de uma molécula de iniciador convencional. Este novo método permitiu, pela primeira vez, a obtenção de látices estáveis com reduzidos diâmetros de partícula e estreita distribuição de tamanho de partículas via NMP, utilizando um processo de emulsão em batelada livre de surfatantes convencionais (DELAITTE et al., 2005; DELAITTE et al., 2006).

Nicolas et al. (2005) aplicaram o mesmo procedimento desenvolvido por Delaitte et al. (2005-2006), porém utilizando uma nova molécula de alcóxiamina bifuncional, que apresenta dois grupos carboxílicos, na polimerização em emulsão do estireno e do acrilato de *n*-butila. Os autores obtiveram látex com boa estabilidade coloidal e com boas características de controle da polimerização. Além disso, os autores observaram uma melhoria dos resultados com a utilização da alcóxiamina bifuncional em comparação com a utilização da alcóxiamina monofuncional, nos seguintes aspectos: a distribuição de tamanho de partículas foi reduzida assim como o diâmetro médio final das partículas do látex (170 e 300 nm, para teores de sólido de 16 e 26 %, respectivamente). Além das melhorias obtidas com relação a morfologia das partículas, estas novas moléculas também permitiram a obtenção de copolímeros tribloco através da utilização de um processo de polimerização em emulsão, do tipo batelada, com adição de monômeros em três etapas.

Recentemente, Nicolas et al. (2006) apresentaram um novo estudo com uma otimização do processo acima apresentado, no qual reduziram o tempo total da polimerização. Neste trabalho, os autores também contemplaram a utilização de um sistema de polimerização do tipo semi-batelada com alimentação contínua de alguns componentes, como por exemplo, monômero, surfatante e iniciadores durante a polimerização. Isto permitiu a realização do estudo de novos parâmetros como a influência do perfil de alimentação destes componentes.. A Figura 5 apresenta a estrutura da alcóxiamina bifuncional utilizada por Nicolas et al (2006).

Figura 5- Estrutura de uma alcóxiamina bifuncional utilizada por Nicolas et al. (2006) em sistemas de polimerização controlados via NMP .

Além de reduzir os problemas de instabilidade coloidal, a auto-iniciação (que ocorre já no interior dos locais de polimerização) durante a formação dos radicais nas polimerizações “*ab initio*” via NMP, também evita a ocorrência da abstração de radicais pelas macromoléculas estabilizantes (*hair-layer*) que ocorre quando os mesmos são inicialmente gerados na fase aquosa e precisam entrar nas micelas para iniciar a polimerização. Esta abstração, além de levar a uma perda do radical que abstraiu o hidrogênio em sua entrada na micela, ainda leva a formação de um novo radical que poderá provocar a terminação irreversível de um outro radical em processo de entrada. Esse fenômeno evidenciado em alguns sistemas de polimerização RAFT, embora ocorra em pequena proporção, reduz a eficiência do iniciador e causa uma retardação na polimerização. A Figura 6 mostra um esquema do processo de abstração de radicais que ocorre em alguns sistemas de polimerização.

ii) Polimerização em miniemulsão controlada via NMP

Assim como acontece no caso dos demais métodos de polimerização controlada (RAFT e ATRP), o uso da técnica de polimerização em miniemulsão traz vantagens como a ausência da necessidade de transporte de materiais durante a polimerização, devido ao fato de o mecanismo de nucleação de gotas ser o principal responsável pela formação das partículas de polímero, e a maior uniformidade das partículas de látex obtidas.

Figura 6- Esquema do mecanismo de abstração de radicais que ocorre em alguns sistemas de polimerização em meio disperso estabilizados por surfatantes poliméricos.

As polimerizações do tipo NMP podem ser realizadas utilizando-se dois diferentes sistemas de iniciação: sistemas bicomponente, no qual se utilizam um iniciador convencional juntamente com um radical nitróxido livre, e os sistemas monocomponente, nos quais se utilizam uma molécula do tipo alcóxiamina capaz de gerar um radical que atuará como iniciador e outro radical que irá atuar como agente de controle (tais moléculas também recebem a denominação de *INITERS*, por serem responsáveis pela iniciação e terminação reversível). Usando um sistema de iniciação do tipo bicomponente, alguns estudos foram realizados examinando a influência da solubilidade (hidrofílico ou hidrofóbico) e do coeficiente de partição entre as fases aquosa e orgânica na eficiência do iniciador (CUNNINGHAM et al., 2003; TORTOSA et al., 2001).

Macleod *et al.* (2000) usaram uma razão ótima TEMPO/KPS de 2,9 e obtiveram látex estáveis com um teor de sólidos de 20% com um tamanho médio de final de partículas de 50 nm.

Outros trabalhos realizados na presença de um iniciador solúvel na fase orgânica, o AIBN, mostraram que a conversão de monômero foi incompleta, mesmo após 24h de polimerização, devido ao aumento na ocorrência de terminações irreversíveis e a um consequente aumento na concentração dos radicais nitróxido no meio reacional (LANSALOT et al., 2000). Estes resultados mostraram a importância do tipo de iniciador na eficiência das polimerizações em miniemulsão mediadas por nitróxidos.

Os sistemas bicomponentes discutidos acima são normalmente tidos como sistemas de baixa eficiência e baixo controle da etapa de iniciação, um problema que vem sendo superado com a utilização dos sistemas do tipo monocomponentes, através da utilização das alcóxiâminas (HAWKER et al. 1996). Porém, os primeiros estudos em miniemulsão foram realizados em presença de alcóxiâminas derivadas do TEMPO (PAN et al., 2001; PAN et al., 2002), e os resultados não foram tão bons quanto esperados para estes sistemas, sendo os problemas atribuídos principalmente à iniciação térmica ocasionada pelo uso de elevadas temperaturas.

Keoshkerian et al. (2001) obtiveram sucesso na polimerização em miniemulsão do estireno utilizando uma alcóxiâmina derivada do TEMPO como "*INITER*". Inicialmente, a polimerização do estireno foi realizada em massa, sendo interrompida com cerca de 5% de conversão; a fase orgânica obtida foi então emulsificada em presença de água e surfatante, e a polimerização realizada a uma temperatura de 135 °C. A polimerização atingiu 99% de conversão em 6h, com a obtenção de polímeros com estreita distribuição de massa molecular e alto teor de cadeias vivas ao final da polimerização. O mecanismo que levou ao sucesso neste sistema ainda não está claramente elucidado.

Outro problema relacionado à utilização de alcóxiâminas derivadas de TEMPO é o baixo valor das constantes de equilíbrio observadas para as polimerizações dos monômeros derivados de acrilatos e do estireno, o que reduz significativamente a velocidade de polimerização devido ao aumento na concentração dos radicais nitróxidos durante a polimerização. Na tentativa de se reduzir os efeitos produzidos pelo acúmulo de radicais nitróxido no meio reacional, foram realizados estudos com a utilização de ácido ascórbico com agente oxidante dos radicais nitróxidos, a fim de se reduzir a concentração dos mesmos no meio reacional. Esta técnica permitiu a realização de polimerizações em miniemulsão do estireno e do acrilato de *n*-butila a elevadas temperaturas sem que houvesse uma significativa redução na velocidade de polimerização (CUNNINGHAM et al., 2005; GEORGES et al., 2004). Devido ao seu caráter hidrofílico o ácido ascórbico pode ser alimentado durante a polimerização em um sistema do tipo semi-batelada, permitindo um eficiente ajuste na concentração dos radicais nitróxidos durante a polimerização.

Uma nova classe acíclica de nitróxidos foi desenvolvida para aumentar o controle da polimerização e expandir o mecanismo NMP para a utilização com um maior faixa de monômeros. Devido as elevadas constantes de equilíbrio ativação-desativação, destas novas classes de nitróxidos, maiores velocidades de polimerização foram observadas para monômeros como o estireno. Além disso, vários outros monômeros como acrilatos, acrilamidas, ácido acrílico, anidrido maleíco e acrilonitrila, foram polimerizados com bom controle da massa molecular e polidispersidade via NMP (BENOIT et al., 1999; BENOIT et al., 2000). Outra importante vantagem trazida com a utilização destas novas moléculas foi a de permitir que as polimerizações controladas via NMP fossem realizadas com sucesso a uma temperatura inferior à temperatura necessária para a polimerização em presença de alcóxi-aminas cíclicas derivadas do TEMPO.

Farcet et al. 2000 utilizaram um nitróxido acíclico, o *N-terc-butil-N-[1-diethylfosfono-(2,2-dimetilpropil)]nitróxido* (SG1) em substituição ao TEMPO, o que possibilitou que a polimerização em miniemulsão do estireno fosse realizada a 90°C usando um iniciador redox hidrofílico (persulfato de potássio/metabissulfato de sódio). Entretanto, como uma consequência da partição do nitróxido entre as fases aquosa e orgânica, a distribuição de massa molecular foi maior do que a prevista para estes sistemas e maior do que os valores obtidos nas polimerizações em sistema homogêneo (massa). Os látices obtidos apresentaram boa estabilidade coloidal, porém com uma larga distribuição de tamanho de partículas (150-250 nm). A Figura 7 mostra as estruturas do nitróxido TEMPO e da alcóxi-amina SG1 utilizados por Farcet *et al* (2000).

Figura 7- Estrutura molecular do nitróxido TEMPO e da alcóxi-amina SG1 utilizados por Farcet et al (2000) em sistemas de polimerização em miniemulsão.

Farcet et al., (2001) usando uma alcóxi-amina de baixa massa molecular como iniciador (MONANS) juntamente com o nitróxido SG1, realizaram uma polimerização controlada em miniemulsão via NMP para a síntese do homopolímero de acrilato de *n*-butila e do copolímero poli[acrilato de *n*-butila-*b*-

(acrilato de *n*-butila-co-estireno)] a 115 °C. Ambos os monômeros, estireno e acrilato de *n*-butila possuem grande importância industrial, principalmente na fabricação de tintas, por isso são largamente estudados para a utilização nos sistemas controlados em meios dispersos. A homopolimerização do acrilato de *n*-butila foi realizada com sucesso, obtendo-se 80% de conversão após 6,5 h. Houve eficiente controle da massa molecular, evidenciado pelo crescimento linear da massa molecular em função da conversão, concordando com os valores inicialmente preditos. A distribuição de massa molecular foi baixa (1,2 -1,4) e os látices foram estáveis com um teor de sólidos de 20%. Para a obtenção dos copolímeros, os autores utilizaram os homopolímeros de acrilato de *n*-butila obtidos em polimerizações interrompidas com cerca de 80% de conversão. Este procedimento foi adotado para reduzir a quantidade de cadeias “mortas” nos homopolímeros utilizados. Após a adição do estireno, os autores observaram um contínuo crescimento da massa molecular em função da conversão, além de um decréscimo na distribuição da massa molecular (MMD = 1,27), indicando claramente a eficiência da extensão das cadeias de poli(acrilato de *n*-butila). Diferentes resultados foram obtidos com a utilização do estireno como componente inicial do copolímero, havendo incompleta re-iniciação. Além disso, análises de cromatografia de permeação em gel (GPC) exibiram uma distribuição de massa molecular bimodal, em virtude das cadeias de poliestireno que não reagiram. A Figura 8 mostra a estrutura química da alcóxiamina utilizada como iniciador por Farcet et al. (2001).

Figura 8- Estrutura química da alcóxiamina MONAMS utilizada por Farcet et al. (2001) em sistemas de polimerização em miniemulsão.

Alguns trabalhos também contemplaram a utilização de sais derivados de alcóxiaminas solúveis em água como iniciador, de forma que a etapa de iniciação passou a ocorrer preferencialmente na fase aquosa. Em dois destes trabalhos, um sal de sódio derivado de alcóxiamina (Figura 9) foi utilizado na polimerização

em miniemulsão do estireno e do acrilato de *n*-butila. Devido a geração de um iniciador terciário, a etapa de iniciação ocorreu com um elevado coeficiente de dissociação (BERTIN, et al., 2005), permitindo que a polimerização ocorresse com a presença da quantidade necessária do agente de desativação, sem a excessiva adição inicial de nitróxidos livres. As características da polimerização em miniemulsão do estireno foram diferentes daquelas apresentadas para o acrilato de *n*-butila. A polimerização do acrilato de *n*-butila ocorreu com uma alta eficiência do iniciador, indicando uma extensiva entrada dos radicais nas gotas de monômero. Esta alta eficiência, entretanto, não foi evidenciada na homopolimerização do estireno devido a reações de terminação que ocorreram na fase aquosa. Os autores superaram este problema com a utilização de um comonômero que alterou a cinética de polimerização dos monômeros na fase aquosa. A utilização do sal derivado de alcóxi-aminas levou a obtenção de látices estáveis com cerca de 20% de teor de sólidos, menor tamanho final de partícula, aproximadamente 300 nm para o acrilato de *n*-butila, e estreita distribuição de diâmetro médio final de partículas em relação aos látices obtidos com a utilização de alcóxi-aminas não ionizadas como o MONAMS.

Figura 9- Estrutura química de uma alcóxi-amina solúvel derivada de um sal de sódio utilizada por Bertin et al. (2005) em sistemas de polimerização em miniemulsão.

B) Polimerização em meio disperso controlada via ATRP

A implementação da polimerização controlada via ATRP às polimerizações em meio heterogêneo foi possível graças ao desenvolvimento de novas técnicas que se diferenciam da polimerização via ATRP convencional por apresentarem diferentes sistemas de iniciação.

i) ATRP convencional

A primeira técnica utilizada para se realizar uma polimerização controlada via ATRP, foi feita com base no mecanismo apresentado na Figura 10.

O sistema catalítico ativador é composto por um metal de transição M_t^n (em baixo estado de oxidação “n”) e um ligante **L** responsável por manter o sistema catalítico solúvel no meio reacional. Este complexo reage de maneira reversível com o iniciador **R-X**, havendo a transferência do elemento **X** (normalmente cloro ou bromo) do iniciador para o complexo catalítico, fazendo com que o metal de transição passe a ter um maior estado de oxidação (n +1). O radical $R^\bullet$ formado da, então, inicia a polimerização, com a agregação dos monômeros presentes no meio reacional (etapa de propagação).

Figura 10- Esquema do mecanismo de polimerização via ATRP convencional.

Em algum momento, a cadeia em propagação reage, reversivelmente, com a espécie desativante, estabelecendo um equilíbrio que irá determinar o controle da polimerização. A polimerização é conduzida até que se adquira o grau de polimerização pré-estabelecido ($DP_n = [Monômero]_0/[RX]_0$), obtendo-se polímeros com complexas arquiteturas e estreita distribuição de massa molecular ($\overline{M}_w/\overline{M}_n < 1,5$). Esta técnica convencional de polimerização via ATRP proporciona uma grande liberdade na escolha de uma considerável variedade de iniciadores e complexos catalíticos, encontrados disponíveis no mercado. Esta liberdade na

escolha de diversos tipos de iniciadores facilita a obtenção de diversas arquiteturas moleculares, através da utilização de iniciadores multifuncionais. Além disso, a escolha de sistemas catalíticos altamente ativos resulta em menores níveis de metais de transição no produto final, porém, é necessário escolher adequadamente o par iniciador/complexo para garantir um satisfatório controle da polimerização. Uma das principais desvantagens da ATRP convencional é a necessidade da utilização de um meio altamente livre de oxigênio, pois o complexo catalítico utilizado, contendo o metal de transição em seu menor estado de oxidação ("n"), é altamente reativo com o oxigênio dissolvido no meio reacional, o que torna difícil a sua manipulação e também limita a aplicação industrial desta técnica principalmente em sistemas de polimerização dispersos (meio aquoso).

ii) ATRP reversa

A técnica de polimerização controlada via ATRP reversa utiliza um sistema de iniciação diferente do utilizado na ATRP normal, baseando-se na decomposição térmica de um iniciador convencional ao invés da utilização do sistema haleto orgânico/complexo ativador. Neste novo sistema, o complexo utilizado possui um metal de transição (normalmente Cu^{+2}) em maior estado de oxidação (complexo desativador). Após a etapa de iniciação, o radical formado agrega moléculas do monômero até reagir reversivelmente com o complexo desativador entrando, então, em um estado de equilíbrio entre as espécies ativas e espécies dormentes, similar ao que ocorre na ATRP convencional. A Figura 11 apresenta o mecanismo da ATRP reversa. Na ATRP reversa, os componentes inicialmente adicionados ao meio reacional são menos sensíveis ao ar, o que facilita a armazenagem e o manuseio destes materiais durante o processo de polimerização.

Figura 11- Mecanismo da polimerização controlada via ATRP reversa.

A desvantagem desta técnica é que a utilização dos iniciadores convencionais limita a funcionalidade da extremidade inicial da cadeia polimérica (α -funcionalidade), limitando assim a possibilidade de obtenção de polímeros com arquiteturas mais complexas, como arquitetura do tipo “estrela” dentre outras, sendo que apenas homo- e copolímeros com cadeias lineares podem ser facilmente obtidas.

iii) Polimerização simultânea via ATRP normal e ATRP reversa (SR&NI)

Esta nova técnica de polimerização foi desenvolvida com o objetivo de se fazer o uso das vantagens proporcionadas por ambas às técnicas, ATRP normal e ATRP reversa, pois permite que a maioria das cadeias poliméricas fique funcionalizada com as cadeias provenientes de moléculas de haletos orgânicos, inicialmente adicionadas ao meio reacional, ao mesmo tempo em que permite que o complexo de metal de transição seja adicionado ao meio reacional em sua forma mais estável, sendo então reduzido ao complexo ativador, com o metal de transição em seu menor estado de oxidação, através da reação com radicais originários da decomposição de uma pequena quantidade de um iniciador convencional inicialmente adicionado ao meio reacional. Assim, esta nova técnica permite, ao mesmo tempo, a utilização do complexo ativado em sua forma mais

estável e a obtenção de polímeros com cadeias funcionalizadas com as cadeias provenientes do haleto orgânico, (cadeias α -funcionalizadas), o que facilita a obtenção de polímeros com arquiteturas mais complexas. Porém, esta técnica ainda apresenta uma desvantagem relativa à necessidade de utilização dos iniciadores convencionais, o que pode levar a obtenção de cadeias poliméricas iniciadas pelo processo convencional, ou seja, cadeias iniciadas a partir dos radicais provenientes dos iniciadores convencionais. Desta forma, a utilização simultânea de ambos os sistemas de polimerização pode resultar em uma redução no grau de pureza do produto final, além de limitar a obtenção de arquiteturas mais complexas nas cadeias originadas pela decomposição dos iniciadores convencionais. O mecanismo da polimerização do tipo SR&NI é o apresentado na Figura 12.

Figura 12- Mecanismo da polimerização controlada via "SR&NI".

iv) AGET ATRP

O sistema de iniciação utilizado na AGET ATRP é similar ao sistema utilizado na SR&NI, com a utilização de haletos orgânicos como iniciadores em conjunção com um complexo de metal de transição em seu estado mais estável (metal de transição em mais elevado estado de oxidação). Entretanto, ao invés de empregar um iniciador radicalar convencional, como no caso da ATRP REVERSA

e SR&NI, um agente redutor não radicalar é empregado para gerar o complexo ativador que irá dar início a polimerização. Assim, o agente redutor (ácido ascórbico, por exemplo) reage com o complexo de metal de transição em sua forma mais estável e gera "*in situ*" o ativador que irá reagir com o haleto orgânico (iniciador) e dar início a polimerização. Desta forma, um requisito importante para o sucesso da AGET ATRP é a escolha de um agente redutor adequado, de forma que a ativação do complexo de metal de transição ocorra sem a formação de nenhum intermediário ou produto que possa formar novos iniciadores para a polimerização.

AGET ATRP possui uma significativa vantagem em relação à ATRP REVERSA e à SR&NI ATRP, que é a síntese de polímeros com maior grau de pureza e com qualquer arquitetura desejada. Outra importante vantagem desta técnica é que ela pode ser implementada com sucesso a sistemas dispersos de polimerização (emulsão e miniemulsão), além de oferecer importantes vantagens para a utilização em processos em grande escala. Esta possibilidade se deve ao fato de os agentes inicialmente adicionados ao meio de polimerização serem bastante estáveis aos processos de emulsificação (forte agitação ou mesmo ultrassonificação) e à presença do oxigênio no meio reacional. Outra vantagem apresentada por esta técnica é que o agente redutor pode ser adicionado, a uma taxa controlada, mesmo após o processo de emulsificação, permitindo assim o controle da taxa de iniciação e, conseqüentemente, o controle da taxa de propagação, através do contínuo controle das taxas de Cu (I) e Cu (II) presentes no meio reacional. Uma vantagem adicional da AGET é que o agente redutor pode também ser utilizado para remover o oxigênio dissolvido no sistema, possibilitando que a reação seja conduzida com uma mínima quantidade de oxigênio dissolvido. A Figura 13 mostra um esquema do mecanismo de polimerização via AGET

Figura 13- Esquema do mecanismo de polimerização via AGET ATRP.

Finalmente, é importante ressaltar que um inconveniente apresentado pelas polimerizações ATRP é a necessidade de um processo de purificação para a eliminação de resíduos de cobre e a incompatibilidade deste sistema com a utilização de monômeros que complexam com os íons metálicos, como por exemplo, o ácido acrílico.

v) ATRP em meio disperso

Como visto acima, a realização de uma polimerização controlada do tipo ATRP envolve a utilização de vários componentes (iniciador, monômero, complexos catalíticos, agentes redutores, solventes, surfatantes, dentre outros) e a utilização desta técnica em meios dispersos (emulsão e miniemulsão) não é tão simples quanto a sua utilização em um meio homogêneo (massa e solução). A partição do complexo de metal de transição, em ambos os estados de oxidação, é crucial na eficiência do controle da polimerização, pois ambas as espécies tem que estar presentes no meio reacional para garantir o estabelecimento do equilíbrio entre espécies ativas e dormentes. Os primeiros trabalhos apresentados na literatura relatam as dificuldades e as limitações em se aplicar a técnica ATRP aos sistemas dispersos (QIU et al., 2001).

Uma larga variedade de monômeros, especialmente metacrilatos, tem sido polimerizada com sucesso através da técnica ATRP (LI et al., 2003). Os mais recentes avanços na utilização da técnica ATRP foram realizados para permitir

um melhor controle da estrutura macromolecular dos polímeros no interior das partículas de látex. As temperaturas necessárias para as polimerizações controladas via ATRP normalmente são inferiores a 100 °C, de modo que as polimerizações em meios aquosos podem ser realizadas sem a necessidade de utilização de vasos de pressão. Porém, a presença dos metais pesados, utilizados na técnica, é normalmente indesejável no produto final, pois além de, normalmente, conferirem coloração ao polímero ainda podem provocar a sua decomposição durante o processamento dos materiais e a sua remoção ainda representa uma limitação à utilização desta técnica, principalmente quando se utiliza um sistema de polimerização em meio disperso, sendo neste caso necessária a desestabilização do sistema seguida de sucessivos passos de lavagem dos polímeros (KOTRE et al., 2004).

A técnica de polimerização via ATRP REVERSA oferece algumas vantagens para conduzir a polimerização em meios dispersos, pois a utilização de um iniciador convencional, hidrossolúvel, reduz os problemas de perda de estabilidade coloidal uma vez que, no caso das polimerizações em emulsão, reduz a ocorrência simultânea dos mecanismos de nucleação de micelas e das gotas de monômero, o que leva a desestabilização do sistema e à obtenção de um látex altamente polidisperso em tamanho final de partículas. Além disso, a ATRP reversa também é mais adequada à utilização em sistemas de miniemulsão, pois reduz a ocorrência da oxidação do complexo catalítico, uma vez que este é utilizado em sua forma mais estável Cu (II).

Weberskirch et al. (2005) propuseram uma nova estratégia para a realização de polimerizações controladas em meio disperso via ATRP através da utilização de um sistema catalítico formado por um ligante constituído de um copolímero em bloco de natureza anfifílica e que contém um grupo bipyridina covalentemente ligado à parte hidrofóbica da molécula. Este ligante possui a vantagem de atuar simultaneamente como agente de estabilização coloidal e como suporte para o metal de transição, fazendo com que o complexo catalítico, responsável pelo controle da polimerização, esteja sempre presente apenas no local da polimerização. Esta nova técnica evita a presença do complexo de metal de transição na fase aquosa, reduzindo os problemas de estabilização coloidal e garantindo que uma quantidade suficiente do complexo esteja presente na fase orgânica para um eficiente controle da polimerização. A Figura 14 mostra a

estrutura do ligante utilizado pelos autores e resultados de análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) de polímeros obtidos por ATRP e ATRP REVERSA.

Figura 14- Estrutura do ligante utilizado por Weberskirch et al. (2005) em sistemas de polimerização em meio disperso e resultados de análise de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) dos látices obtidos por ATRP e ATRP REVERSA.

Os autores utilizaram esta técnica na polimerização em emulsão do metacrilato de metila (MMA) via ATRP e ATRP REVERSA utilizando 2-etil-2- bromoisobutirato (lipossolúvel) e cloreto de dihidro-2,2'-azobisisobutiramidina como iniciadores, respectivamente. Análises de TEM dos látices obtidos via ATRP mostraram partículas com diâmetro entre 250 nm e 1 μm , sugerindo que a polimerização ocorreu simultaneamente nas gotas de monômero e nas micelas. Por outro lado, com a utilização da ATRP REVERSA os autores obtiveram látex com diâmetros médios de partícula entre 100 e 400 nm e um perfil de consumo de monômero *versus* tempo típico de uma verdadeira polimerização em emulsão, o que indica que esta última técnica é mais eficiente para conduzir a polimerização em meio disperso. Além disso, os autores conseguiram remover de 96 a 99% do cobre utilizado do polímero através de uma simples etapa de lavagem devido à diferença de solubilidade do macro-ligante e do poli(metacrilato de metila). Desta forma, os experimentos realizados mostraram que o sistema bipyridina/Cu quimicamente ligado a um copolímero em bloco anfifílico tem sido aplicado com sucesso na síntese de polímeros em meio disperso via ATRP.

Matyjaszewski et al., (2000) realizaram polimerizações em miniemulsão do metacrilato de *n*-butila controlada via ATRP e ATRP REVERSA. Os autores obtiveram látices estáveis com bom controle da polimerização. Porém, como já mencionado anteriormente, a técnica ATRP REVERSA possui algumas limitações: a quantidade de catalisador não pode ser independentemente reduzida e deve ser comparável a quantidade de iniciador utilizada e, além disso, o uso de um iniciador convencional não permite a síntese de arquiteturas complexas.

Uma nova técnica de polimerização, conhecida como polimerização via simultânea ATRP e ATRP REVERSA (SR&NI ATRP) tem permitido a utilização da polimerização controlada via ATRP em sistemas de polimerização em miniemulsão, superando as limitações apresentadas pelo mecanismo de ATRP REVERSA. Trabalhos apresentados pela literatura mostraram que esta nova técnica permite reduzir consideravelmente a concentração de catalisador (5 a 10 vezes menos do que na ATRP REVERSA) sem alterar o nível de controle da polimerização. Além do mais, a utilização de um duplo sistema de iniciação, que consiste em sua grande maioria de um macro-iniciador halogenado e uma pequena quantidade do iniciador convencional, permite a adição do catalisador em sua forma mais estável (por exemplo, Cu (II)/ligante), o que simplifica o manuseio dos reagentes e reduz as perdas do catalisador por oxidação. Outra importante vantagem, diretamente relacionada ao fato de o iniciador halogenado estar presente em maior proporção, é a possibilidade da obtenção de arquiteturas complexas através da utilização de um iniciador multifuncional.

Polimerizações em miniemulsão controladas via SR&NI ATRP do metacrilato de *n*-butila e do ácido acrílico foram realizadas com sucesso através da utilização de ligantes altamente hidrofóbicos (Figura 15). Estas polimerizações permitiram um bom controle da massa molecular, com uma alta porcentagem de cadeias vivas ao final da polimerização (LI et al., 2004).

Figura 15- Estruturas químicas dos ligantes utilizados por Li et al., (2004) na polimerização em miniemulsão do metacrilato de butila e do ácido acrílico via SR&NI ATRP.

Matyjaszewski et al. (2005) desenvolveram um novo sistema de iniciação para as polimerizações controladas via ATRP. Esta nova técnica, conhecida como AGET ATRP, possui todas as vantagens associadas às polimerizações via ATRP, além de permitir que o complexo catalítico seja adicionado ao meio reacional em seu estado mais estável (maior grau de oxidação). O sistema de iniciação na ATRP AGET se baseia na utilização de um haleto orgânico como iniciador e de um complexo catalítico em seu maior estado de oxidação ($\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2/\text{Ligante}$); o ativador ($\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}_2/\text{Ligante}$) é gerado no meio reacional através da utilização de um agente redutor, sem a utilização de um iniciador orgânico convencional, permitindo assim a obtenção de polímeros com alto grau de pureza. Para avaliar a eficiência desta nova técnica, os autores realizaram polimerizações em massa do acrilato de *n*-butila, do acrilato de metila e do estireno. Em todos os sistemas, foram obtidos polímeros com elevados graus de pureza, satisfatório controle da massa molecular, grau de polimerização e distribuição de massa molecular (MMD).

A utilização de um meio altamente livre de oxigênio é um fator crítico na realização das polimerizações via ATRP, principalmente quando as polimerizações são realizadas em meio aquoso (emulsão e miniemulsão) e exigem a utilização de um processo de ultrassonificação durante a dispersão do meio (miniemulsão). No caso das polimerizações em miniemulsão, a técnica mais adequada corresponde à utilização do complexo ativador em sua forma mais estável ($\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Ligante}$, por exemplo) antes da ultrassonificação e a sua conversão à sua forma menos estável ($\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Ligante}$, por exemplo) após a etapa de ultrassonificação. Esta técnica já é utilizada desde o desenvolvimento das

polimerizações via SR&NI ATRP, porém, neste caso, ainda há as desvantagens trazidas pela utilização dos iniciadores orgânicos convencionais. O recente desenvolvimento das polimerizações AGET ATRP permitiu que a técnica ATRP fosse aplicada às polimerizações em miniemulsão sem a necessidade de se utilizar um meio isento de oxigênio, uma vez que o próprio agente redutor utilizado, quando em excesso, elimina o oxigênio presente no meio reacional e permite a superação de problemas ocasionados pela utilização de iniciadores orgânicos convencionais.

Min et al., 2006 realizaram polimerizações em miniemulsão do acrilato de *n*-butila e polimerizações em massa do estireno controladas via ATRP AGET. Ácido ascórbico e 2-etil-hexanoato de estanho (II) foram utilizados como agentes redutores nas polimerizações em miniemulsão e em massa, respectivamente. Um excesso na quantidade de ambos os agentes redutores forneceu um meio isento de oxigênio para a realização da polimerização via ATRP. A polimerização do acrilato de *n*-butila foi realizada com sucesso, havendo eficiência no controle da polimerização, com a obtenção de cadeias poliméricas com massa molecular pré-determinada e com estreita distribuição de massa molecular ($MMD < 1,23$), alcançando 60% de conversão de monômero após 6h de polimerização. AGET ATRP do estireno também foi bem sucedida, com eficiente controle da polimerização, evidenciado pelo crescimento linear da massa molecular em função da conversão e baixos valores de distribuição de massa molecular ($MMD < 1,14$). A Figura 16 apresenta uma ilustração do sistema de polimerização em miniemulsão antes e após a adição do ácido ascórbico.

Figura 16- Sistema de polimerização em miniemulsão obtidos por Min et al., (2006): antes (a) e após (b) a adição do ácido ascórbico.

Min et al., 2006 também utilizaram a técnica AGET ATRP para realizar polimerizações em emulsão do acrilato de *n*-butila, utilizando para isso ácido ascórbico como agente redutor e um ligante altamente hidrofóbico, o BPMODA.

Para obter as características de uma verdadeira emulsão, os autores utilizaram um processo de polimerização em duas etapas. Na primeira etapa, o complexo catalítico foi preparado dissolvendo-se CuBr_2 e BPMODA em uma pequena quantidade de acrilato de *n*-butila e a mistura obtida aquecida a 60 °C. A solução resultante foi então dispersa em uma solução aquosa de Brij 98 (surfatante não iônico) e aquecida a 80 °C. Uma solução de ácido ascórbico foi, então, adicionada dando início à polimerização. Na segunda etapa da polimerização, após 10 minutos da iniciação da primeira etapa, o restante do acrilato de *n*-butila foi adicionado, resultando em um sistema semelhante ao de uma polimerização em emulsão convencional. Os autores também sintetizaram copolímeros em bloco através da adição de uma carga de estireno após cerca de 50% da conversão do acrilato de *n*-butila. A primeira etapa da polimerização foi realizada com sucesso, tendo a polimerização alcançado 30% de conversão após 10 minutos do início da polimerização, havendo eficiente controle da massa molecular e da distribuição de massa molecular (MMD). As macromoléculas de poli(acrilato de *n*-butila)-Br funcionaram como macro-iniciadores na segunda etapa da polimerização, após a adição da nova carga de acrilato de *n*-butila. Na segunda etapa da polimerização também houve um eficiente controle da polimerização, com uma concentração constante de radicais durante a polimerização e obtenção de polímeros com estreita distribuição de massa molecular (MMD). As massas moleculares dos polímeros obtidos também concordaram com os valores inicialmente preditos e a polimerização atingiu 87% de conversão após 5h de polimerização. O látex obtido foi estável com diâmetro médio de partícula de 90 nm. O sistema em duas etapas utilizado nesta polimerização é representado na Figura 17.

Figura 17- Sistema em duas etapas utilizado por Min *et al.*, (2006) na polimerização em emulsão do acrilato de n-butíla (BA) controlado via AGET ATRP.

Desta forma, pode-se notar que o contínuo desenvolvimento e aperfeiçoamento das técnicas de polimerização controladas via ATRP têm permitido a sua efetiva utilização em conjunção com as diversas técnicas de polimerização (massa, solução, emulsão e miniemulsão), viabilizando a obtenção de látex (no caso das polimerizações em meio disperso) com boa estabilidade coloidal e de polímeros com eficiente controle de arquitetura, massa molecular e distribuição de massa molecular (MMD).