

# Agradecimentos

Ao Professor Doutor Rolando Dias, pela oportunidade concedida, conhecimentos científicos, amizade, disponibilidade e paciência transmitidos ao longo do trabalho.

Ao Miguel Gonçalves, pelo apoio prestado na parte experimental.

Ao Marco, pelo apoio, compreensão e paciência.

A todos os meus colegas do LSRE pela camaradagem demonstrada, o que contribuiu para uma atmosfera agradável.

Aos meus pais, por suportarem longos períodos sem me verem.

Ao LSRE e à Escola Superior de Tecnologia e de Gestão de Bragança do Instituto Politécnico de Bragança, pelas facilidades concedidas.

Aos elementos do júri, pela atenção e disponibilidade para a avaliação deste trabalho.

Aos meus Pais e ao Marco,

*"Algo só é impossível até que alguém duvide e acabe provando o contrário."*

Albert Einstein

## Resumo

Nos anos mais recentes a polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP) de monómeros acrílicos e metacrilatos, na presença de uma pequena quantidade de reticulador, tem sido investigada com o objectivo de produzir materiais solúveis com estrutura não linear ou mesmo polímeros insolúveis (gel). Estes materiais apresentam diversas aplicações em microelectrónica, indústrias dos revestimentos ou biomedicina. Neste contexto, tem sido explorada a produção por ATRP de polímeros não lineares com um menor grau de heterogeneidade do que aqueles obtidos por polimerização radicalar convencional (FRP). Este trabalho apresenta estudos experimentais sobre a polimerização por ATRP de de metacrilato de metilo (MMA) com dimetacrilato de etilenoglicol (EGDMA) usando  $\alpha$ -bromofenilacetato de metilo (MBPA) como iniciador e mediada por brometo de Cobre (CuBr) usando como ligante 1,1,4,7,10,10-hexametiltriétiltetramina (HMTETA). Os polímeros sintetizados foram analisados por cromatografia de exclusão de tamanhos (SEC) com detecção simultânea do índice de refração (RI) e da dispersão multi-ângulo da luz (MALLS). Foram medidos detalhes importantes da arquitectura molecular destes materiais, nomeadamente massas moleculares absolutas e raio de giração médio  $z$ . Foram realizadas diferentes experiências de síntese com o objectivo de investigar a influência das condições de operação, nomeadamente temperatura de polimerização e razões molares iniciais de MMA/EGDMA/MBPA/CuBr/HMTETA, na estrutura dos materiais obtidos.

Palavras-chave: Copolimerização, Reticulação, Polimerização Radicalar por transferência de átomo, Massa Molecular.

## Abstract

In the last few years, atom transfer radical polymerization (ATRP) of acrylate and methacrylate monomers in the presence of a small amount of cross-linker has been investigated in order to produce branched polymers and gels with applications in microelectronics, coatings industries or biomedicine. In this context, it is being explored the production by ATRP of branched/crosslinked polymers with a lower degree of heterogeneity than that obtained by conventional free radical polymerization (FRP). This work reports an experimental study on the ATRP of methyl methacrylate (MMA) + ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) initiated by MBPA (methyl-bromophenylacetate) and mediated by copper bromide (CuBr) ligated with HMTETA (1,1,4,7,10,10-hexamethyltriethylenetetramine). The synthesized copolymers were analyzed by size exclusion chromatography (SEC) with simultaneous detection of refractive index (RI) and multi-angle laser light scattering (MALLS) signals. Important details of the molecular architecture of these materials can therefore be measured, namely absolute molecular weights and z-average radius of gyration. Different experimental runs were performed in order to investigate the influence of the operating conditions (e.g. temperature and initial molar ratios MMA/EGDMA/MBPA/CuBr/HMTETA) on the structure of the products.

Keywords: Copolymerization, Crosslinking, Atom-Transfer, Molecular Weight.

# Índice de Conteúdos

ÍNDICE DE FIGURAS .....	VII
ÍNDICE DE TABELAS .....	IX
LISTA DE ABREVIATURAS .....	XI
1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. BREVE RESENHA HISTÓRICA: POLIMERIZAÇÕES CONVENCIONAIS – POLIMERIZAÇÕES CONTROLADAS .....	1
2. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL .....	6
2.1. INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL .....	6
2.2. CARACTERIZAÇÃO DOS REAGENTES USADOS .....	8
2.3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....	10
3. MODELOS CINÉTICOS.....	18
3.1. PARÂMETROS CINÉTICOS .....	18
3.2. ESPÉCIES QUÍMICAS.....	22
3.3. EQUAÇÕES QUÍMICAS.....	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	33
4.1. COPOLIMERIZAÇÃO CLÁSSICA DE MMA/EGDMA À TEMPERATURA DE 60°C.....	33
4.2. HOMOPOLIMERIZAÇÃO MMA INICIADA POR MBPA E MEDIADA POR CuBr/HMTETA .....	37
5. CONCLUSÃO .....	51
ANEXO A.....	53
ANEXO B.....	55
BIBLIOGRAFIA.....	56

# ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL USADA NAS COPOLIMERIZAÇÕES MMA/EGDMA REALIZADAS NESTE TRABALHO (GONÇALVES ET AL., 2007).	7
FIGURA 2. IMAGEM REAL DO EQUIPAMENTO USADO NA POLIMERIZAÇÃO LINEAR OU NÃO LINEAR, CONVENCIONAL OU CONTROLADA, DO SISTEMA MMA/EGDMA.	7
FIGURA 3. COMPARAÇÃO DE DUAS SOLUÇÕES DE MMA/EGDMA COM CuBr E HMTETA. NA IMAGEM DA DIREITA ESTÁ PATENTE A FRACA DISSOLUÇÃO DO METAL. NA DA ESQUERDA, COM A ADIÇÃO DO CO-SOLVENTE DMF, CONSTATA-SE QUE O METAL SE DISSOLVEU QUASE NA TOTALIDADE.	12
FIGURA 4. VISTA REAL DO POLYMER LABORATORIES PL-GPC-50 CONTENDO O SISTEMA SEC COM REFRACTÓMETRO DIFERENCIAL NA GAMA DE $950 \pm 30$ NM LIGADO A UM DETECTOR DE DISPERSÃO DE LUZ MULTI-ÂNGULO WYATT TECHNOLOGY DAWN8 <sup>+</sup> HELEOS 658 NM	12
FIGURA 5. EVOLUÇÃO AO LONGO DO TEMPO DE $\bar{M}_w$ PREVISTO E OBTIDO EXPERIMENTALMENTE PARA DIFERENTES EXPERIÊNCIAS NA COPOLIMERIZAÇÃO MMA/EGDMA USANDO AIBN COMO INICIADOR.	34
FIGURA 6. EVOLUÇÃO AO LONGO DO TEMPO DE $\bar{M}_w$ PREVISTO E OBTIDO EXPERIMENTALMENTE PARA DIFERENTES EXPERIÊNCIAS NA COPOLIMERIZAÇÃO MMA/EGDMA USANDO BPO COMO INICIADOR (TRIGO ET AL., 2008A).	34
FIGURA 7. VALORES PREVISTOS E EXPERIMENTAIS DE $\bar{R}_g$ NO SISTEMA DE COPOLIMERIZAÇÃO MMA/EGDMA INICIADA POR AIBN.	35
FIGURA 8. SINAL DA DISPERSÃO DE LUZ OBSERVADA A 90° NOS CROMATOGRAMAS DO SEC DE AMOSTRAS DE MMA/EGDMA CORRESPONDENTES A DIFERENTES TEMPOS DE POLIMERIZAÇÃO (TRIGO ET AL., 2008A).	35
FIGURA 9. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS REACÇÕES DE PROPAGAÇÃO CONSIDERADAS NA COPOLIMERIZAÇÃO RADICALAR DE MMA COM EGDMA (TRIGO ET AL., 2008A).	37
FIGURA 10. CROMATOGRAMAS DE AMOSTRAS DE PMMA SINTETIZADAS USANDO POLIMERIZAÇÃO RADICALAR CONVENCIONAL E ATRP A DIFERENTES TEMPERATURAS.	38
FIGURA 11. CROMATOGRAMAS DE DIFERENTES AMOSTRAS DE PMMA SINTETIZADAS POR ATRP A 80 °C.	39
FIGURA 12. PREVISÕES E RESULTADOS OBSERVADOS EXPERIMENTALMENTE PARA A CONVERSÃO DE MONÓMERO EM COPOLIMERIZAÇÕES DE MMA/EGDMA POR ATRP A DIFERENTES TEMPERATURAS. A RAZÃO MOLAR INICIAL DE MBPA/CuBr/HMTETA = 1/1/1 EM TODAS AS CORRIDAS (TRIGO ET AL., 2008B).	40
FIGURA 13. PREVISÕES E RESULTADOS OBSERVADOS EXPERIMENTALMENTE DE $\bar{M}_n$ E $\bar{M}_w$ NA POLIMERIZAÇÃO LINEAR POR ATRP DE MMA ( $Y_{EGDMA}=0.0\%$ ) A VÁRIAS TEMPERATURAS. EXPERIÊNCIAS COM 50 % DE DILUIÇÃO (TRIGO ET AL., 2008B).	41
FIGURA 14. CROMATOGRAMAS RI DE PMMA SINTETIZADO POR ATRP A 80 °C. AMOSTRAS COM DIFERENTES TEMPOS DE POLIMERIZAÇÃO MOSTRANDO O CARÁCTER VIVO DA POLIMERIZAÇÃO (AUMENTO DA MASSA MOLECULAR $\bar{M}_w$ SEM O ACOMPANHAMENTO DO AUMENTO DO PDI. POLIMERIZAÇÕES EM SOLUÇÃO DE MMA/TOLUENO (35 % v/v) COM UMA RAZÃO MOLAR INICIAL DE MMA/MBPA=500 E MBPA/CuBr/HMTETA=1/1/1 (TRIGO ET AL., 2008B).	42
FIGURA 15. COMPARAÇÃO DOS CROMATOGRAMAS RI DAS AMOSTRAS DE PMMA: COMERCIAIS E SINTETIZADOS POR ATRP (TRIGO ET AL., 2008B).	42
FIGURA 16. PREVISÃO E OBSERVAÇÃO EXPERIMENTAL DA EVOLUÇÃO COM O TEMPO DE $\bar{M}_w$ DE POLÍMEROS LINEARES E RETICULADOS OBTIDOS POR COPOLIMERIZAÇÃO POR ATRP DE MMA/EGDMA A 70 °C (TRIGO ET AL., 2008B).	44
FIGURA 17. PREVISÃO E OBSERVAÇÃO EXPERIMENTAL DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA EM $\bar{R}_g$ EM COPOLIMERIZAÇÕES POR ATRP DE MMA/EGDMA COM UMA FRACÇÃO MOLAR CONSTANTE DE EGDMA ( $Y_{EGDMA}=0.5\%$ ). EXPERIÊNCIAS COM DILUIÇÃO DE 50% (TRIGO ET AL., 2008B).	44
FIGURA 18. CROMATOGRAMAS DE MALLS E RI DE AMOSTRAS DE MMA/EGDMA SINTETIZADAS POR ATRP A 90 °C. A COPOLIMERIZAÇÃO DE MMA/EGDMA FOI EXECUTADA COM UMA FRACÇÃO MOLAR DE EGDMA DE 0.5 % (TRIGO ET AL., 2008B).	45
FIGURA 19. PESO MOLECULAR AO LONGO DOS CROMATOGRAMAS SEC DE AMOSTRAS DE MMA/EGDMA SINTETIZADAS POR ATRP A 90°C (TRIGO ET AL., 2008B).	46

FIGURA 20. EVOLUÇÃO AO LONGO DO TEMPO DE PREVISÕES E DADOS EXPERIMENTAIS DE $\overline{M}_w$ EM COPOLIMERIZAÇÕES DE ATRP COM DIFERENTES QUANTIDADES DE RETICULANTE (EGDMA). .....	47
FIGURA 21. EVOLUÇÃO AO LONGO DO TEMPO DE PREVISÕES E DADOS EXPERIMENTAIS DE $\overline{M}_w$ EM COPOLIMERIZAÇÕES DE ATRP COM DIFERENTES QUANTIDADES DE RETICULANTE (EGDMA). .....	48
FIGURA 22. VARIAÇÃO DAS MASSAS MOLECULARES MÉDIAS E DO RAIOS DE GIRAÇÃO MÉDIO EM Z AO LONGO DOS CROMATOGRAFAS SEC PARA UMA AMOSTRA SINTETIZADA POR ATRP DE MMA/EGDMA . .....	48
FIGURA 23. EVOLUÇÃO DO SINAL DE ÍNDICE DE REFRACÇÃO EM CROMATOGRAFAS SEC A DIFERENTES TEMPOS DE POLIMERIZAÇÃO DE AMOSTRAS ATRP SINTETIZADOS NA COPOLIMERIZAÇÃO DE MMA/EGDMA. ....	49
FIGURA 24. EVOLUÇÃO DO SINAL DE DISPERSÃO DE LUZ (90°) EM CROMATOGRAFAS SEC DE MASOTRAS ATRP SINTETIZADAS NA COPOLIMERIZAÇÃO DE MMA/EGDMA A DIFERENTES TEMPOS DE POLIMERIZAÇÃO.....	49
FIGURA 25. EVOLUÇÃO DA MASSA MOLECULAR AO LONGO DOS CROMATOGRAFAS SEC PARA DUAS AMOSTRAS UMA DE MMA OUTRA DE MMA/EGDMA. ....	50
FIGURA 26. EVOLUÇÃO DO RAIOS DE GIRAÇÃO AO LONGO DOS CROMATOGRAFAS SEC PARA UMA AMOSTRA DE MMA/EGDMA SINTETIZADA POR ATRP. ....	50
FIGURA A. 1. SINAIS ABSOLUTOS DO DETECTOR DE ÍNDICE DE REFRACÇÃO E DOS OITO DETECTORES DE DISPERSÃO DE LUZ OBSERVADOS NO CROMATOGRAMA SEC CORRESPONDENTE À EXPERIÊNCIA 12 COM UM TEMPO DE POLIMERIZAÇÃO DE 8 HORAS. ....	53
FIGURA A. 2. SINAIS ABSOLUTOS DO DETECTOR DE ÍNDICE DE REFRACÇÃO E DOS OITO DETECTORES DE DISPERSÃO DE LUZ OBSERVADOS NO CROMATOGRAMA SEC CORRESPONDENTE À EXPERIÊNCIA FRP-5 COM UM TEMPO DE POLIMERIZAÇÃO DE 8 HORAS. ....	54
FIGURA B. 1. EVOLUÇÃO DA MASSA MOLECULAR AO LONGO UM CROMATOGRAMA SEC CORRESPONDENTE A UM TEMPO DE POLIMERIZAÇÃO DE 8 HORAS NA EXPERIÊNCIA 12. ....	55
FIGURA B. 2. EVOLUÇÃO DA MASSA MOLECULAR AO LONGO UM CROMATOGRAMA SEC CORRESPONDENTE A UM TEMPO DE POLIMERIZAÇÃO DE 8 HORAS NA EXPERIÊNCIA FRP-5.....	55

# ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1. PROPRIEDADES QUÍMICAS DO CONJUNTO DE REAGENTES USADOS NAS EXPERIÊNCIAS DE COPOLIMERIZAÇÃO MMA/EGDMA POR POLIMERIZAÇÃO CONVENCIONAL E POR ATRP.....	8
TABELA 2. CONJUNTO DE REAGENTES USADOS NAS EXPERIÊNCIAS DE COPOLIMERIZAÇÃO MMA/EGDMA POR POLIMERIZAÇÃO CONVENCIONAL E POR ATRP. ....	9
TABELA 3. CONJUNTO DE EXPERIÊNCIAS REALIZADAS EM COPOLIMERIZAÇÃO RADICALAR DE MMA COM EGDMA EM SOLUÇÃO DE TOLUENO A 60°C. ....	13
TABELA 4. CONJUNTO DE EXPERIÊNCIAS REALIZADAS EM POLIMERIZAÇÃO RADICALAR DE MMA COM EGDMA EM SOLUÇÃO DE TOLUENO, ANISOLÉ E DMF COM TEMPERATURAS DE 60°, 70°, 80° E 90° C. ....	13
TABELA 5. FRACÇÃO MOLAR INICIAL DE DIMETACRILATO ETILENOGLICOL ( $Y_{EGDMA}$ ) USADO NAS EXPERIÊNCIAS. ....	14
TABELA 6. RAZÃO MOLAR INICIAL DE MBPA/CuBr, MBPA/HMTETA, CuBr/HMTETA E DE MMA/MBPA. ....	14
TABELA 7. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE POLÍMEROS REFERENTES À EXPERIÊNCIA 3. ....	15
TABELA 8. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE POLÍMEROS REFERENTES À EXPERIÊNCIA 6. ....	15
TABELA 9. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE POLÍMEROS REFERENTES À EXPERIÊNCIA 8. ....	15
TABELA 10. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE POLÍMEROS REFERENTES À EXPERIÊNCIA 9. ....	15
TABELA 11. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE POLÍMEROS REFERENTES À EXPERIÊNCIA 10. ....	16
TABELA 12. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE POLÍMEROS REFERENTES À EXPERIÊNCIA 13. ....	16
TABELA 13. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE POLÍMEROS REFERENTES À EXPERIÊNCIA 15. ....	16
TABELA 14. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE POLÍMEROS REFERENTES À EXPERIÊNCIA 18. ....	16
TABELA 15. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE POLÍMEROS REFERENTES À EXPERIÊNCIA 19. ....	17
TABELA 16. PARÂMETROS CINÉTICOS CONSIDERADOS NA COPOLIMERIZAÇÃO (60 °C) DE MMA COM EGDMA INICIADA POR MBPA E MEDIADA POR CuBr/HMTETA (I). ....	20
TABELA 17. PARÂMETROS CINÉTICOS CONSIDERADOS NA COPOLIMERIZAÇÃO (60 °C) DE MMA COM EGDMA INICIADA POR MBPA E MEDIADA POR CuBr/HMTETA (II). ....	21

TABELA 18. CONJUNTO DE GRUPOS QUÍMICOS CONSIDERADO NA COPOLIMERIZAÇÃO DE MMA COM EGDMA INICIADA POR MBPA E MEDIADA POR CuBr/HMTETA: MONÓMEROS E LIGAÇÕES DUPLAS PENDENTES. ....	23
TABELA 19. CONJUNTO DE GRUPOS QUÍMICOS CONSIDERADO NA COPOLIMERIZAÇÃO DE MMA COM EGDMA INICIADA POR MBPA E MEDIADA POR CuBr/: RADICAIS POLIMÉRICOS. ....	23
TABELA 20. CONJUNTO DE GRUPOS QUÍMICOS CONSIDERADO NA COPOLIMERIZAÇÃO DE MMA COM EGDMA INICIADA POR MBPA E MEDIADA POR CuBr/: RADICAIS POLIMÉRICOS PROTEGIDOS.....	24
TABELA 21. CONJUNTO DE GRUPOS QUÍMICOS CONSIDERADO NA COPOLIMERIZAÇÃO DE MMA COM EGDMA INICIADA POR MBPA E MEDIADA POR CuBr/HMTETA: OUTROS GRUPOS QUÍMICOS ACTIVOS.....	24
TABELA 22. COPOLIMERIZAÇÃO DE MMA COM EGDMA INICIADA POR MBPA E MEDIADA POR CuBr/HMTETA: PROPAGAÇÕES ENVOLVENDO RADICAIS DE MMA.....	25
TABELA 23. COPOLIMERIZAÇÃO (60 °C) DE MMA COM EGDMA INICIADA POR MBPA E MEDIADA POR CuBr/HMTETA: PROPAGAÇÕES ENVOLVENDO RADICAIS DE EGDMA. ....	26
TABELA 24. COPOLIMERIZAÇÃO (60 °C) DE MMA COM EGDMA INICIADA POR MBPA E MEDIADA POR CuBr/HMTETA: PROPAGAÇÕES ENVOLVENDO RADICAIS DE LIGAÇÃO PENDENTE DO EGDMA. ....	27
TABELA 25. COPOLIMERIZAÇÃO DE MMA COM EGDMA INICIADA POR MBPA E MEDIADA POR CuBr/HMTETA: TROCAS VIVAS/PROTEGIDO MEDIADO POR CuBr/HMTETA DE DIFERENTES TIPOS DE RADICAIS DO POLÍMERO. ....	28

## Lista de Abreviaturas

[Anisole <sub>0</sub> ]	Concentração inicial de anisole
[CuBr <sub>0</sub> ]	Concentração inicial de brometo de Cobre
[DMF <sub>0</sub> ]	Concentração inicial de N,N-dimetilformamida
[EGDMA <sub>0</sub> ]	Concentração inicial de dimetacrilato de etilenoglicol
[HMTETA <sub>0</sub> ]	Concentração inicial de 1,1,4,7,10,10-hexametiltrietiletetramina
[MBPA <sub>0</sub> ]	Concentração inicial α-bromofenilacetato de metilo
[MMA <sub>0</sub> ]	Concentração inicial de metacrilato de metilo
[Tolueno <sub>0</sub> ]	Concentração inicial de tolueno
AIBN	Azobisisobutironitrolo
ATRP	Polimerização radicalar por transferência de átomo
BPO	Peróxido de Benzoílo
CRP	Polimerização radicalar controladas
CuBr	Brometo de Cobre
DMF	N,N-dimetilformamida
<i>dn/dc</i>	Incremento do índice de refração
EGDMA	Dimetacrilato de etilenoglicol
HMTETA	1,1,4,7,10,10-hexametiltrietiletetramina
LS	Dispersão de Luz
MALLS	Detector de Dispersão de Luz Multi-Ângulo
MBPA	α-bromofenilacetato de metilo
MMA	Metacrilato de metilo
$\overline{M}_n$	Massa Molecular Médio em Número
$\overline{M}_w$	Massa Molecular Médio em Peso
MWD	Distribuições de massas moleculares
$\overline{M}_z$	Massa Molecular Médio z
NMRP	Polimerizações mediadas por nitróxido
PDB	Ligação dupla pendente
RAFT	Polimerizações radicalares por transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação
$\overline{R}_g$	Raio de Giração Médio z
RI	Detector de Índice de Refração
RP	Polimerização radicalar convencional
SEC	Cromatografia de Exclusão de Tamanhos
THF	Tetrahidrofurano
Y <sub>EGDMA</sub>	Fracção molar inicial de dimetacrilato de etilenoglicol

# 1. Introdução

## 1.1. Breve Resenha Histórica:

### Polimerizações Convencionais – Polimerizações Controladas

A ciência dos polímeros tem cerca de 90 anos. Tudo começou com Hermann Staudinger em 1920 (Staudinger, 1920), durante o período em que ele lutava para convencer o mundo da química de que os polímeros são constituídos por moléculas com elevado peso molecular resultantes da ligação covalente de unidades repetitivas com pequeno tamanho, tendo criado a palavra "Makromolekül" (macromolécula) para os descrever. A sua "hipótese macromolecular" foi aceite pela comunidade química pelo ano de 1927.

A noção de polimerização radicalar surge mais tarde, por volta de 1930, tendo sido considerada uma reacção de cadeia que incluía apenas as etapas de iniciação e propagação. Assim, num primeiro momento, a terminação não foi incluída mas foi mais tarde considerada nos esquemas reaccionais, em concreto a terminação por dismutação (Yarsley, 1967). A natureza estatística da reacção foi apreciada por G.V. Schulz (Schulz, 1936), que calculou a distribuição dos pesos moleculares (assumindo dismutação) juntamente com os pesos moleculares médios em peso e em número e a correspondente razão (índice de polidispersão). Alguns anos mais tarde repetiu os cálculos incluindo a terminação por combinação. Schulz publicou também, em 1936, o primeiro estudo cinético académico da polimerização radicalar livre do estireno (Schulz, 1936). Além disso, demonstrou-se que a polimerização de dienos não resulta necessariamente numa rede reticulada insolúvel.

Os processos de polimerização radicalares são frequentemente escolhidos em detrimento de outros métodos de preparação, uma vez que são mais robustos e menos sensíveis a vestígios de impurezas. Na polimerização radicalar podem ser utilizados vários monómeros entre os quais estireno, metacrilato de metilo, éster vinil, etileno, cloro vinil, acrilonitrilo, acrilamina, entre outros. No entanto, até finais dos anos oitenta a opinião prevalecente foi que a polimerização radicalar livre era uma técnica madura mas incapaz de suportar polímeros com estrutura bem definida e inadequada para obter, por exemplo, distribuições de pesos moleculares (MWD) estreitas (baixas polidispersão) e copolímeros em bloco (Allcock e Lampe, 1990).

A copolimerização radicalar de monómeros vinílicos/divinílicos oferece a possibilidade de sintetizar polímeros que combinam peso molecular médio elevado

com uma baixa viscosidade. Estes materiais são hoje utilizados frequentemente como modificadores de reologia e revestimentos. Além disso, com estes sistemas de polimerização, é também possível obter redes insolúveis de polímero com importantes aplicações numa ampla variedade de processos de separação (é o caso de muitos polímeros derivados de estireno/divinilbenzeno) ou como hidrogeis superabsorventes. De facto, os materiais resultantes da copolimerização de monómeros vinílicos/divinílicos apresentam várias aplicações na biomedicina (ex: lentes de contacto, polímeros inteligentes para libertação controlada de fármacos e materiais restaurativos para odontologia), em engenharia de tecidos, em vários processos de separação ou nas indústrias farmacêuticas, bioengenharia e também na produção de dispositivos micro electrónicos. Assim, assistiu-se nos últimos anos a um crescimento da actividade de investigação relacionada com a engenharia das reacções de polimerização em sistemas não lineares. Landin e Macosko (Landin e Macosko, 1988) e Hamielec e colaboradores (Li et al., 1989a; 1989b), utilizaram diferentes modelos matemáticos para estudar o mesmo sistema químico, metacrilato de metilo (MMA) com dimetacrilato de etilenoglicol (EGDMA). Estes trabalhos foram realizados há cerca de duas décadas e constituem dois dos mais importantes estudos cinéticos neste assunto, tendo também aberto caminho para investigações mais recentes. Hoje em dia, são exploradas novas linhas de investigação com a finalidade de controlar a síntese de polímeros ramificados solúveis a partir de monómeros vinílicos e divinílicos, tentando atingir maior conversão de monómero sem gelificação. Este objectivo pode ser atingido usando um agente transferência de cadeia (O'Brien et al., 2000; Gretton-Watson et al., 2006) ou através da operação em reactor semi - fechado (Gonçalves et al., 2007). Outros trabalhos experimentais recentes dedicaram-se à caracterização da arquitectura molecular destes materiais (O'Brien et al., 2000; Saunders et al., 2005).

A aplicação de técnicas de polimerização radicalar controladas (CRP) a estes sistemas de polimerização é outra linha de investigação que também está a ser explorada actualmente. Trabalhos recentes, relatam a copolimerização de metacrilatos com monómeros divinílicos (ou a homopolimerização destes últimos). Podem ser encontrados na literatura estudos referentes a diferentes sistemas de polimerização: MMA com EGDMA (Wang e Zhu, 2001) homopolimerização de dimetacrilato de poli(etilenoglicol) (2-hidroxipropil metacrilato com dimetacrilato de etilenoglicol ou dimetacrilato bisfenol-A (Bannister et al., 2006) , homopolimerização de metacrilato de alilo (Nagelsdiek et al., 2004; Paris, 2005) metacrilato etileno 2- (N,N- dimetil amino) com dimetacrilato de etilenoglicol (Jiang et al., 2001), metacrilato de 2-hidroxipropil com disulfido baseado em dimethacrilato (Li e Armes, 2001).

Em paralelo com investigações experimentais realizadas sobre o tema, foram desenvolvidos diferentes tipos de modelos matemáticos (Li et al., 1989a; Zhu e Hamielec, 1992; Zhu e Hamielec, 1993; Zhu, 1996; Kizilel et al., 2007) de forma a prever o comportamento deste sistema de polimerização e a estrutura dos materiais resultantes. É importante salientar que nestes sistemas de polimerização são observados frequentemente desvios com respeito às previsões da teoria de Flory – Stockmayer ou a teoria dos processos ramificados (Gordon, 1962), bem como relativamente à abordagem matemática recursiva (Macosko e Miller, 1976). A ciclização intramolecular e a redução da reactividade de ligações duplas pendentes são os principais factores que regem o comportamento destes sistemas de polimerização. Uma abordagem cinética geral capaz de prever tanto antes como depois da gelificação distribuições de pesos moleculares, distribuição de tamanhos de sequências e o raio de giração médio para polimerizações não lineares multicomponente irreversíveis foi recentemente desenvolvida (Costa e Dias, 1994; Costa e Dias, 2005; Dias e Costa, 2006; Costa e Dias, 2007). Foi recentemente mostrado (Trigo et al., 2007) que esta abordagem geral se pode aplicar a polimerizações radiculares convencionais nomeadamente ao sistema MMA/EGDMA em solução de tolueno à temperatura de 60 °C.

A polimerização radicalar livre é o processo comercial mais importante para a preparação de polímeros de elevado peso molecular uma vez que um vasto conjunto de monómeros com uma ou mais ligações duplas carbono-carbono pode ser polimerizado ou copolimerizado sob condições experimentais simples (Moad e Solomon, 2006). No entanto, ainda existem questões importantes a nível cinético e de modos de operação que requerem um conhecimento mais profundo para que seja possível ter um controlo apertado sobre a arquitectura molecular destes materiais (Zhang e Ray, 2002). De facto, uma das desvantagens da polimerização radical é a falta de controlo no peso molecular e na polidispersão dos polímeros resultantes, devido aos processos de terminação e de transferência de cadeia. Isto exclui a polimerização radicalar convencional da síntese de polímeros bem definidos, de baixa polidispersão e de arquitecturas complexas (Webster, 1991).

Michael Szwarc descobriu e relatou pela primeira vez, a polimerização aniónica viva, o que provocou um efeito tremendo na ciência dos polímeros (Szwarc, 1956; Szwarc et al., 1956). Definiu a polimerização viva como sendo um processo de crescimento de cadeia sem reacções de quebra de cadeia (transferência e terminação). Desde essa altura, muitos esforços foram feitos para encontrar um sistema de polimerização radicalar vivo. Devido à facilidade de ocorrência de reacções de terminação por

combinação e/ou dismutação entre os radicais é no entanto muito difícil atingir uma polimerização verdadeiramente viva. O trabalho de Szwarc proporcionou grandes avanços na química e na física de polímeros sintéticos e ainda abriu uma janela para a produção de polímeros com arquitectura molecular bem definida e morfologias nano-estruturais precisas. As suas inovações são consideradas a fundação da nanotecnologia moderna (Qin et al., 2001; Braunecker e Matyjaszewski, 2007; Szwarc, 1968; Webster, 1991; Matyjaszewski, 1996; Hsieh, 1996; Matyjaszewski, 2005; Leibler, 2005; Frechet, 2005; Matyjaszewski et al., 2007).

No início dos anos 90 foram descobertas técnicas de polimerização CRP (Georges et al., 1993, Ide e Fukuda, 2001; Saka, 2007). Esta técnica permitiu iniciar a síntese de polímeros lineares de pesos moleculares predefinidos com baixo índice de polidispersão bem como polímeros com arquitecturas de maior complexidade. As técnicas CRP foram desenvolvidas inicialmente para polimerizações massa/solução mas nos últimos anos foram feitos progressos significativos para polimerizações em sistemas heterogéneos aquosos (Matyjaszewski e Xia, 2001).

É também importante salientar as principais diferenças entre a polimerização radicalar convencional (RP) e a polimerização radicalar controlada, nomeadamente o facto dos esquemas cinéticos de CRP incluírem obrigatoriamente a activação-desactivação (reversível) de radicais, mantendo desta forma as cadeias de polímero protegidas da sua terminação (morte). Assim, o tempo de vida das cadeias em crescimento é estendido de 1s em RP a mais de 1hr em CRP. Resulta deste facto que os polímeros obtidos por RP apresentam logo no início da reacção elevados pesos moleculares (o peso molecular permanece aproximadamente constante durante todo o período de reacção no caso linear) cuja polidispersão é maior ou igual a 1,5 (MWD larga). Usando CRP são obtidos polímeros cujos pesos moleculares aumentam linearmente com o tempo (são controlados durante toda a reacção e em consequência crescem lentamente) e com polidispersão baixa, em geral ligeiramente superior a 1 (MWD é muito mais estreita do que a correspondente a RP). De facto, enquanto em RP quase todas as cadeias são mortas devido à terminação, em CRP a proporção de cadeias mortas é geralmente inferior a 10% (Braunecker e Matyjaszewski, 2007; Shipp, 2005).

As técnicas mais versáteis de CRP são as polimerizações mediadas por nitróxido (NMRP), as polimerizações radicalares por transferência de átomo (ATRP) e por transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação (RAFT). Apesar de obedecerem a diferentes mecanismos, todas estas técnicas se baseiam no equilíbrio

dinâmico entre as cadeias de polímero em crescimento (ativos/desprotegido) e cadeias de polímero protegidas (desactivadas).

A técnica ATRP tem atraído muita atenção por se tratar de um método robusto e versátil para a copolimerização de uma vasta gama de comónomos. De facto, é assim possível copolímeros com arquitectura molecular bem definida nomeadamente copolímeros aleatórios, em bloco, gradiente e por enxerto. Foi já polimerizado via ATRP um grande conjunto de monómeros nomeadamente estireno, metacrilato de metilo, acrilonitrilo, acrilato de metilo, metacrilaminas, acrilaminas tendo sido obtidos polímeros com baixo índice de polidispersão relativamente aos correspondentes sintetizados por RP (Al-Harathi et al., 2007).

Sherrington (Bouhier, 2007) e Armes (Li e Armes, 2005; Bannister et al., 2006) usaram a técnica ATRP para a síntese de polímeros ramificados através da copolimerização de metacrilato de metilo com o reticulante dimetacrilato de etilenoglicol. Concluíram que polímeros altamente ramificados só surgem a elevadas conversões de monómero, e que é essencial manter a razão molar entre o reticulador e o iniciador menor que 1 de forma a obter produtos solúveis ramificados em vez de gel (polímero insolúvel). Zhu et al. (Wang e Zhu 2005a; 2005b) também estudaram a homopolimerização (Yu et al., 2006) do dimetacrilato de etilenoglicol (EGDMA) e a copolimerização (Wang e Zhu 2005a; 2005b) do metacrilato de metilo (MMA) e dimetacrilato usando ATRP em massa. Concluíram que a maior parte dos grupos vinílicos pendentes era consumida e que a densidade das reticulações da rede de gel final anda perto dos valores máximos realizáveis para as quantidades de reticulador adicionadas. Estes resultados sugerem que a ocorrência de gelificação em ATRP é determinado pelo razão molar entre o reticulador e o iniciador.

No presente trabalho foi usada a técnica ATRP na copolimerização de MMA/EGDMA com iniciação por  $\alpha$ -bromofenilacetate (MBPA) e mediada por Brometo de Cobre (CuBr) usando como ligante 1,1,4,7,10,10-hexametiltriiletetramina (HMTETA). Usando este sistema modelo, pretende-se mostrar que é possível de controlar a arquitectura molecular de polímeros não-lineares e estabelecer relações entre as condições de operação (Ex: temperatura ou razão inicial MMA/EGDMA/MBPA) e a estrutura dos materiais sintetizados.

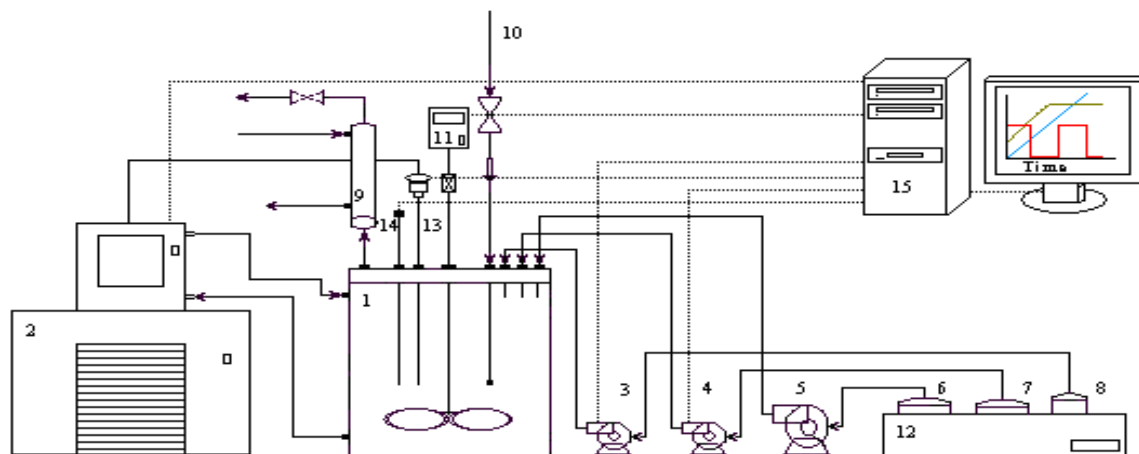
## 2. Descrição Experimental

### 2.1. Instalação Experimental

No estudo experimental a realizar neste trabalho é usada a instalação representada esquematicamente na figura 1. O reactor de bancada tem um vaso de reacção com capacidade máxima de 2,5 litros e está equipado com camisa de refrigeração. O sistema de controlo da temperatura inclui um termopar e um banho de refrigeração (aquecimento/arrefecimento) comandados pelo computador. O reactor está equipado com agitador também comandado por computador e na sua cabeça existe um condensador e entradas para reagentes, gás inerte e sondas de monitorização da polimerização.

É também utilizado um sistema integrado de caracterização de polímeros que permite realizar cromatografia de exclusão de tamanhos (SEC) seguida da detecção simultânea dos sinais de índice de refração (RI) e da dispersão multi-ângulo da luz (MALLS). Está também disponível um refractómetro para medição do incremento do índice de refração das amostras de polímero. Este sistema integrado é constituído pelos seguintes instrumentos: PL-GPC-50, Polymer Laboratories + DAWN8<sup>+</sup> HELEOS, Wyatt Technology + OPTILAB DSP, Wyatt Technology.

Com este sistema de caracterização é possível medir de forma absoluta distribuições de massas moleculares (e correspondentes médias) e o raio de giração das redes de polímero sintetizadas. Ou seja, é possível obter uma descrição detalhada da arquitectura molecular destes materiais e portanto comprovar o esperado aumento da sua homogeneidade, nomeadamente quando se comparam amostras produzidas por ATRP com aquelas sintetizadas de forma convencional, o que constitui outro objectivo deste trabalho.



- |                                |                             |                              |
|--------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| 1 - Recipiente reacção (2.5 L) | 2 - Banho termostático      | 3,4,5 - Bombas peristálticas |
| 6,7 - Reservatórios (1 L)      | 8 - Reservatório (200 mL)   | 9 - Condensador              |
| 10 - Entrada de Árgon          | 11 - Agitador mecânico      | 12 - Banho de aquecimento    |
| 13 - Termopar                  | 14 - Sonda de fluorescência | 15 - Computador              |

**Figura 1.** Instalação experimental usada nas copolimerizações MMA/EGDMA realizadas neste trabalho (Gonçalves et al., 2007).



**Figura 2.** Imagem real do equipamento usado na polimerização linear ou não linear, convencional ou controlada, do sistema MMA/EGDMA.

## 2.2. Caracterização dos Reagentes Usados

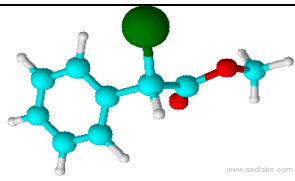
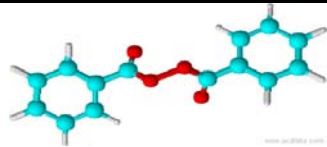
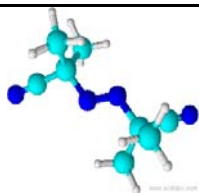

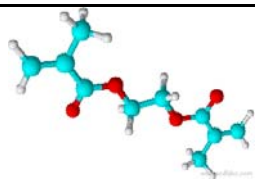

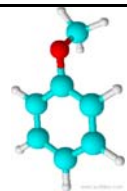

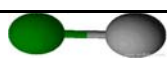
Neste trabalho apresentam-se estudos teóricos e experimentais, relativos à copolimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP) de metacrilato de metilo (MMA) com dimetacrilato de etilenoglicol (EGDMA) usando  $\alpha$ -bromofenilacetato de metilo (MBPA) como iniciador e mediada por brometo de Cobre (CuBr) usando como ligante 1,1,4,7,10,10-hexametiltriuretetramina (HMTETA). Como solventes foram usados tolueno, anisole e N,N-dimetilformamida (DMF), os quais não foram usados todos em simultâneo mas sim em conjuntos, de forma a melhorar a solubilidade do metal como se vai abordar mais à frente.

**Tabela 1.** Propriedades físico-químicas do conjunto de reagentes usados nas experiências de copolimerização MMA/EGDMA por polimerização convencional e por ATRP.

Nome do Composto	Massa Molecular (g/mol)	Densidade Relativa	Ponto de Ebulição (°C)	Ponto de Fusão (°C)
MBPA	229.10	1.460		
BPO	242.20	1.300		105.0
AIBN	164.20	1.100		
MMA	100.10	0.940	100.5	-48.0
EDGMA	198.20	1.050	260.0	-40.0
Tolueno	92.130	0.865	111.0	-95.0
Anisole	108.14	0.993	152.0-155.0	-37.0
DMF	73.10	0.948	153.0	-61.0
CuBr(I)	143.46	4.710	1345.0	504.0
HMTETA	230.40	0.847	130.0	102.0
Metanol	32.00	0.690	65.0	-98.0
THF	72.10	0.890	66.0	-108.5

Como monómeros, foram usados metacrilato de metilo estabilizado com 10 a 100 ppm de éter hidroquinona monometilo a 99% de pureza e dimetacrilato de etilenoglicol estabilizado com 100 ppm de éter hidroquinona de monometilo a uma pureza de 98%. Os solventes usados na polimerização foram tolueno com uma pureza de 99.7%, anisole com 99% de pureza e o N,N-dimetilformamida (DMF) com 99.8% de pureza. Os iniciadores térmicos usados foram AIBN ou BPO com purezas de 98% e 97%, respectivamente. O iniciador de transferência de átomo MBPA tem uma pureza de 97%. O catalisador CuBr(I) tem uma pureza de 98% e o ligante HMTETA contém 97% de pureza. Os reagentes foram adquiridos à Sigma Aldrich e usados tal como foram recebidos.

**Tabela 2.** Conjunto de reagentes usados nas experiências de copolimerização MMA/EGDMA por polimerização convencional e por ATRP.

Espécies	Composto	Formula Química	Estrutura
	MBPA	$C_6H_5CHBrCOOCH_3$	
Iniciador	BPO	$(C_6H_5CO)_2O_2$	
	AIBN	$(CH_3)_2C(CN)N=NC(CH_3)_2CN$	
Monómeros	MMA	$CH_2=C(CH_3)COOCH_3$	
	EGDMA	$CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$	
Solvente	Tolueno	$C_6H_5CH_3$	
	Anisole	$CH_3OC_6H_5$	
	DMF	$HCON(CH_3)_2$	
Catalizador	CuBr(I)	CuBr	
Ligante	HMTETA		$\left[ CH_2 - \underset{CH_3}{N} - CH_2 - CH_2 - \underset{CH_3}{N} - CH_3 \right]_2$

## 2.3. Procedimentos Experimentais

O programa experimental incidiu na realização de algumas experiências relativamente à polimerização radicalar clássica das quais se destacam a homopolimerização de MMA em solução de tolueno (T) tendo sido iniciada por peróxido de benzoílo (BPO) à temperatura de 60 °C, e a copolimerização de metacrilato de metilo (MMA) e dimetilmetacrilato de etilenoglicol (EDGMA) em solução de tolueno iniciado por peróxido de benzoílo (BPO) e por azobisisobutironitrolo (AIBN) a uma temperatura de 60 °C.

Foram realizadas experiências de homopolimerização de MMA iniciada por MBPA em solução de Tolueno com mediação de CuBr/HMTETA sendo consideradas para este fim as temperaturas de 60 e 80 °C.

Foram realizadas experiências de homopolimerização de MMA iniciada por MBPA em solução de anisole utilizando DMF como um co-solvente para obter uma melhor solubilidade com mediação de CuBr/HMTETA sendo consideradas para este fim as temperaturas de 70°, 80° e 90 °C.

As experiências de homopolimerização de MMA foram iniciadas por MBPA em solução de DMF com mediação de CuBr/HMTETA sendo consideradas para este fim as temperaturas de 80° e 90 °C. Foi ainda realizada uma experiência de homopolimerização em massa de MMA iniciada por MBPA com mediação de CuBr/HMTETA à temperatura de 70°C. Foram realizadas experiências de copolimerização de MMA iniciada por MBPA em solução de tolueno e anisole com mediação de CuBr/HMTETA sendo consideradas para este fim as temperaturas de 70°, 80° e 90 °C.

As quantidades pretendidas de monómeros e de solventes são colocadas no reactor. Definiu-se um caudal de árgon a 40 ml/min para que o meio permaneça inerte (ausência de oxigénio) de modo a evitar a inibição da reacção. Posteriormente, deu-se início à polimerização através da adição do iniciador ao sistema.

As massas moleculares e o raio de giração molecular médio foram medidos em THF com PL\_GPC-50 da Polymer Laboratories contendo o sistema SEC com refractómetro diferencial na gama de  $950 \pm 30$  nm ligado a um detector de dispersão de luz multi-ângulo Wyatt Technology DAWN8<sup>+</sup> HELEOS 658 nm.

As amostras de polímero foram separadas por tamanho usando um conjunto de 3 colunas GPC PL gel (300 × 7,5 mm) com um tamanho de partícula nominal de 10 µm e poros do tipo MIXED-B-LS, mantido à temperatura de 30 °C e usando THF como eluente a um caudal de 1 mL/min. A conversão de monómero foi medida usando os valores de sinal do refractómetro diferencial (RI) das áreas do pico de monómero e do polímero no cromatograma da análise de SEC. Um refractómetro OPTILAB DSP 633 nm "interferometric" da Wyatt Technology foi usado para medir o incremento do índice de refração ( $dn/dc$ ) dos polímeros em THF, como exigido na análise dos resultados obtidos por MALLS.

Ao longo da reacção, foram retiradas do reactor amostras de solução de polímero em períodos de tempo constante (aproximadamente uma hora). Fez-se a sua diluição em THF, e posteriormente a análise no sistema SEC/RI/MALLS.

Este sistema de cromatografia de exclusão de tamanhos (SEC) com detectores de índice de refração (RI) e da dispersão da luz (MALLS) permite obter informação detalhada sobre a arquitectura dos produtos (MWD e raio de giração médio) e estimar a conversão de monómero. Para os mesmos tempos de reacção foi feita a precipitação de amostras de solução de polímero em metanol para determinação da conversão de monómero por gravimetria, que consiste em retirar do reactor uma amostra contendo polímero, monómero e solvente que foi colocado num frasco com metanol. A solução é filtrada para obtermos somente o polímero e levado a uma estufa de vácuo para ficar completamente livre de metanol (e o que resta de monómero e solvente).

Para obtermos o peso final de polímero pesa-se a amostra passado um dia e volta-se a repetir a pesagem no dia seguinte, se o peso for o mesmo o polímero está seco. A conversão do monómero determina-se dividindo a massa de polímero seco pela massa de solução retirada do reactor multiplicada pela quantidade inicial de monómero.

O incremento do índice de refração ( $dn/dc$ ) para os polímeros, solvente, e MMA em THF (respectivamente 0,0912; 0,1100; 0,0077 cm<sup>3</sup>/g) são necessários para analisar os resultados de MALLS e foram também medidos experimentalmente usando um refractómetro diferencial. O procedimento aqui descrito repetiu-se de uma forma genérica nas restantes experiências realizadas neste trabalho.



**Figura 3.** Comparação de duas soluções de MMA/EGDMA com CuBr e HMTETA. Na imagem da direita está patente a fraca dissolução do metal. Na da esquerda, com a adição do co-solvente DMF, constata-se que o metal se dissolveu quase na totalidade.



**Figura 4.** Vista real do Polymer Laboratories PL-GPC-50 contendo o sistema SEC com refractómetro diferencial na gama de  $950 \pm 30$  nm ligado a um detector de dispersão de luz multi-ângulo Wyatt Technology DAWN8<sup>+</sup> HELEOS 658 nm

## 2.4. Condições Operatórias e Resultados Experimentais

Nas tabelas 3 e 4 que se seguem estão presentes as quantidades iniciais de monómero, solventes, iniciadores e reticulador usadas em cada experiência. Estão também presentes os valores das concentrações em mol/dm<sup>3</sup>.

**Tabela 3.** Conjunto de experiências FRP realizadas em copolimerização radicalar de MMA com EGDMA em solução de tolueno a 60°C.

Exp	MMA (dm <sup>3</sup> )	[MMA] <sub>0</sub> (mol/dm <sup>3</sup> )	EGDMA (g)	[EGDMA] <sub>0</sub> (mol/dm <sup>3</sup> )	I (g)	[I] <sub>0</sub> (mol/dm <sup>3</sup> )	T (dm <sup>3</sup> )	[T] <sub>0</sub> (mol/dm <sup>3</sup> )
FRP-1	0,35	3,269	1,0261 (w=0,31%)	5,170 × 10 <sup>-3</sup>	2,5604 AIBN	1,56 × 10 <sup>-2</sup>	0,65	6,097
FRP-2	0,35	3,269	1,5270 (w=0,460%)	7,692 × 10 <sup>-3</sup>	2,5883 AIBN	1,57 × 10 <sup>-2</sup>	0,65	6,094
FRP-3	0,35	3,269	0,0	0,0	5,0138 BPO	1,55 × 10 <sup>-2</sup>	0,65	6,103
FRP-4	0,35	3,269	0,3365 (w=0,101%)	1,697 × 10 <sup>-3</sup>	5,0050 BPO	1,55 × 10 <sup>-2</sup>	0,65	6,101
FRP-5	0,35	3,269	0,6023 (w=0,181%)	3,037 × 10 <sup>-3</sup>	5,0796 BPO	1,57 × 10 <sup>-2</sup>	0,65	6,099
FRP-6	0,35	3,269	1,5056 (w=0,452%)	7,585 × 10 <sup>-3</sup>	5,0033 BPO	1,55 × 10 <sup>-2</sup>	0,65	6,094

<sup>a)</sup> A fracção de peso de EGDMA é definida por  $w_{EGDMA} = m_{EGDMA} / (m_{EGDMA} + m_{MMA} + m_i)$

<sup>b)</sup> O BPO comercial é utilizado nas experiências humedecido com água (25% peso de água em percentagem). Os valores de massa de iniciador apresentados na tabela incluem a água presente no BPO). A massa da água não foi incluída na concentração e fracção mássica do BPO. Foram efectuadas experiências com cerca de 0,76% e cerca de 1,15% (Trigo et al., 2007).

**Tabela 4.** Conjunto de experiências ATRP realizadas em polimerização radicalar de MMA com EGDMA em solução de tolueno, anisole e DMF com temperaturas de 60°, 70°, 80° e 90° C.

Exp.	[MMA] <sub>0</sub> (mol/dm <sup>3</sup> )	[EGDMA] <sub>0</sub> (mol/dm <sup>3</sup> )	[MBPA] <sub>0</sub> (mol/dm <sup>3</sup> )	[HMTETA] <sub>0</sub> (mol/dm <sup>3</sup> )	[CuBr] <sub>0</sub> (mol/dm <sup>3</sup> )	[Tolueno] <sub>0</sub> (mol/dm <sup>3</sup> )	[Anisole] <sub>0</sub> (mol/dm <sup>3</sup> )	[DMF] <sub>0</sub> (mol/dm <sup>3</sup> )	T (°C)
1	3,277	0	6,53E-03	6,52E-03	6,58E-03	6,112	0	0	60
2	3,277	0	6,54E-03	6,48E-03	6,67E-03	6,112	0	0	80
3	3,266	1,66E-02	6,76E-03	6,56E-03	6,81E-03	6,092	0	0	80
4	3,266	1,65E-02	6,72E-03	6,56E-03	6,61E-03	6,093	0	0	80
5	3,262	1,65E-02	6,79E-03	1,11E-02	6,66E-03	6,085	0	0	90
6	3,273	0	6,68E-03	1,11E-02	6,71E-03	6,104	0	0	90
7	7,461	0	1,51E-02	1,50E-02	1,49E-02	0	0	2,582	80
8	8,284	0	3,29E-02	3,24E-02	3,30E-02	0	0	1,338	70
9	4,610	0	9,19E-03	9,22E-03	9,22E-03	0	4,537	0,128	90
10	4,545	2,30E-02	9,11E-03	9,08E-03	9,08E-03	0	4,473	0,252	90
11	4,555	1,15E-02	9,14E-03	9,13E-03	9,11E-03	0	4,483	0,253	90
12	4,561	4,70E-03	8,94E-03	9,14E-03	9,13E-03	0	4,489	0,253	90
13	4,558	8,43E-03	9,12E-03	9,12E-03	9,14E-03	0	4,485	0,253	90
14	4,656	0	9,34E-03	9,32E-03	9,31E-03	0	4,124	0,646	90
15	4,656	0	9,31E-03	9,32E-03	9,35E-03	0	0	6,458	90
16	4,656	0	9,34E-03	9,31E-03	9,35E-03	0	4,261	0,452	80
17	4,656	0	9,33E-03	9,31E-3	9,33E-03	0	4,261	0,452	70
18	4,635	2,36E-02	9,30E-03	9,26E-03	9,30E-03	0	4,242	0,450	80
19	4,635	2,36E-02	9,28E-03	9,30E-03	0	0	4,242	0,488	70

**Tabela 5.** Fracção molar inicial de Dimetacrilato Etilenoglicol ( $y_{EGDMA}$ ) usado nas experiências ATRP.

Experiencia	$y_{EGDMA}$ (%)
1	0
2	0
3	0,51
4	0,50
5	0,50
6	0
7	0
8	0
9	0
10	0,50
11	0,25
12	0,10
13	0,18
14	0
15	0
16	0
17	0
18	0,51
19	0,51

**Tabela 6.** Razão molar inicial de MBPA/CuBr, MBPA/HMTETA, CuBr/HMTETA e de MMA/MBPA referentes às experiências ATRP.

Experiencia	$r(\text{MBPA/CuBr})$	$r(\text{MBPA/HMTETA})$	$r(\text{CuBr/HMTETA})$	$r(\text{MMA/MBPA})$
1	0,99	1,00	1,01	501,69
2	0,98	1,01	1,03	501,06
3	0,99	1,03	1,04	483,18
4	1,02	1,02	1,01	486,17
5	1,02	0,61	0,60	480,37
6	1,00	0,60	0,61	489,78
7	1,02	1,01	0,99	493,14
8	1,00	1,01	1,02	252,06
9	1,00	1,00	1,00	501,48
10	1,00	1,00	1,00	498,79
11	1,00	1,00	1,00	498,21
12	0,98	0,98	1,00	509,91
13	1,00	1,00	1,00	499,60
14	1,00	1,00	1,00	498,72
15	1,00	1,00	1,00	499,81
16	1,00	1,00	1,00	498,63
17	1,00	1,00	1,00	498,74
18	1,00	1,00	1,00	498,33
19	-	1,00	0,00	499,40

**Tabela 7.** Resultados experimentais da caracterização de amostras de polímeros referentes à experiência 3.

Tempo (hr)	Conversão SEC	Conversão Gravimetria	$\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_w$ (g/mol)	$\overline{M}_z$ (g/mol)	$\overline{R}_g$ (nm)
2,00	0,0503	0,0031	5,357E+03	1,333E+04	5,502E+04	
4,00	0,0287	0,0020	2,524E+03	3,356E+03	4,663E+03	
6,00	0,0558	0,0016	5,479E+03	6,554E+03	8,878E+03	66,4
8,00	0,0881	0,0042	1,703E+04	1,950E+04	2,455E+04	
10,00	0,1245	0,0139	9,555E+03	1,036E+04	1,224E+04	46,9
12,00	0,1635	0,0879	1,184E+04	1,466E+04	2,614E+04	
14,00	0,2108	0,1176	1,239E+04	1,432E+04	1,777E+04	64,0
16,00	0,2125	0,1315	1,460E+04	1,952E+04	5,305E+04	

**Tabela 8.** Resultados experimentais da caracterização de amostras de polímeros referentes à experiência 6.

Tempo (hr)	Conversão SEC	Conversão Gravimetria	$\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_w$ (g/mol)	$\overline{M}_z$ (g/mol)	$\overline{R}_g$ (nm)
1,98	0,2023	0,1379	1,363E+04	1,585E+04	2,579E+04	70,0
3,98	0,2290	0,1815	1,390E+04	1,429E+04	1,487E+04	17,7
5,97	0,2369	0,1794	1,497E+04	1,524E+04	1,559E+04	31,7
8,00	0,2286	0,1712	1,370E+04	1,416E+04	1,457E+04	7,9

**Tabela 9.** Resultados experimentais da caracterização de amostras de polímeros referentes à experiência 8.

Tempo (hr)	Conversão SEC	Conversão Gravimetria	$\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_w$ (g/mol)	$\overline{M}_z$ (g/mol)	$\overline{R}_g$ (nm)
0,50	0,2904	0,1164	8,611E+03	1,571E+04	7,242E+04	282,1
1,00	0,5174	0,3237	1,036E+04	1,109E+04	1,245E+04	17,2
2,00	0,8837	0,7591	1,722E+04	1,794E+04	1,868E+04	

**Tabela 10.** Resultados experimentais da caracterização de amostras de polímeros referentes à experiência 9.

Tempo (hr)	Conversão SEC	Conversão Gravimetria	$\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_w$ (g/mol)	$\overline{M}_z$ (g/mol)	$\overline{R}_g$ (nm)
0,50	0,2000	0,2533	1,649E+04	1,795E+04	2,076E+04	34,2
1,00	0,3021	0,3625	2,204E+04	2,226E+04	2,377E+04	16,9
2,00	0,4703	0,5661	3,414E+04	3,596E+04	3,820E+04	11,8
2,92	0,5765	0,7095	4,124E+04	4,632E+04	5,047E+04	9,1
4,00	0,7026	0,7771	5,179E+04	6,110E+04	8,454E+04	11,0
5,00	0,7469	0,8361	5,549E+04	7,259E+04	9,192E+04	10,8
6,00	0,7713	0,8742	5,781E+04	7,880E+04	1,022E+05	12,0

**Tabela 11.** Resultados experimentais da caracterização de amostras de polímeros referentes à experiência 10.

Tempo (hr)	Conversão SEC	Conversão Gravimetria	$\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_w$ (g/mol)	$\overline{M}_z$ (g/mol)	$\overline{R}_g$ (nm)
0,50	0,1987	0,2198	1,410E+04	1,565E+04	1,862E+04	12,1
1,00	0,3560	0,3858	2,779E+04	4,007E+04	6,506E+04	2,7
2,00	0,5083	0,5790	6,543E+04	1,591E+05	4,530E+05	16,9
2,53	0,5411	0,6993	5,537E+05	1,048E+06	3,115E+06	61,9
2,63	0,4906	-	5,390E+05	1,020E+06	2,900E+06	60,6

**Tabela 12.** Resultados experimentais da caracterização de amostras de polímeros referentes à experiência 13.

Tempo (hr)	Conversão SEC	Conversão Gravimetria	$\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_w$ (g/mol)	$\overline{M}_z$ (g/mol)	$\overline{R}_g$ (nm)
0,50	0,2093	0,2517	1,671E+04	1,913E+04	2,579E+04	33,1
1,00	0,3636	0,3670	2,633E+04	4,720E+04	1,239E+05	12,8
2,42	0,5537	0,6234	5,273E+04	8,815E+04	1,586E+05	12,1
3,00	0,6131	0,7124	6,515E+04	1,268E+05	2,605E+05	15,2
4,00	0,6649	0,7804	1,228E+05	2,794E+05	8,487E+05	27,1
4,50	0,6962	-	2,249E+05	4,832E+05	1,555E+06	40,5
4,62	0,6970	-	2,689E+05	5,620E+05	1,761E+06	44,0

**Tabela 13.** Resultados experimentais da caracterização de amostras de polímeros referentes à experiência 15.

Tempo (hr)	Conversão SEC	Conversão Gravimetria	$\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_w$ (g/mol)	$\overline{M}_z$ (g/mol)	$\overline{R}_g$ (nm)
0,50	-	0,1849	1,253E+04	1,327E+04	1,429E+04	9,8
1,00	0,2065	0,2330	1,473E+04	1,790E+04	2,059E+04	
2,00	0,2780	0,3136	2,474E+04	4,035E+04	7,532E+04	50,5
3,00	0,3634	0,3331	2,228E+04	4,740E+04	9,926E+04	16,6
4,00	0,3706	0,3314	2,058E+04	4,535E+04	9,204E+04	13,0
5,00	0,3961	0,3539	1,970E+04	4,651E+04	9,659E+04	10,3
5,92	0,3925	0,3593	-	-	-	-

**Tabela 14.** Resultados experimentais da caracterização de amostras de polímeros referentes à experiência 18.

Tempo (hr)	Conversão SEC	Conversão Gravimetria	$\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_w$ (g/mol)	$\overline{M}_z$ (g/mol)	$\overline{R}_g$ (nm)
1,00	0,1264	0,0546	7,192E+03	7,710E+03	8,648E+03	21,1
2,00	0,2647	0,2550	1,906E+04	2,374E+04	4,445E+04	122,9
3,00	0,3846	0,4000	3,073E+04	4,036E+04	6,081E+04	14,2
4,00	0,4825	0,5001	4,885E+04	9,301E+04	2,169E+05	13,4
5,00	0,4984	0,5909	1,142E+05	3,682E+05	1,985E+06	28,0
5,62	0,4962	0,6240	7,502E+05	1,653E+06	4,853E+06	72,2

**Tabela 15.** Resultados experimentais da caracterização de amostras de polímeros referentes à experiência 19.

Tempo (hr)	Conversão SEC	Conversão Gravimetria	$\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_w$ (g/mol)	$\overline{M}_z$ (g/mol)	$\overline{R}_g$ (nm)
1,00		0,0004				
2,00	0,1033	0,0010	5,504E+03	5,817E+03	6,242E+03	
3,00	0,1617	0,1155	8,919E+03	9,567E+03	1,074E+04	
4,00	0,2165	0,2009	1,355E+04	1,466E+04	1,697E+04	14,5
5,00	0,2646	0,2680	1,723E+04	1,937E+04	2,354E+04	21,1
6,00	0,3152	0,3161	2,068E+04	2,439E+04	3,083E+04	10,5
7,00	0,3507	0,3639	2,494E+04	3,158E+04	4,390E+04	
8,00	0,3826	0,4097	2,971E+04	4,123E+04	6,663E+04	9,5
9,00	0,4112	0,4402	3,400E+04	5,303E+04	9,740E+04	
10,00	0,4512	0,4801	3,966E+04	7,093E+04	1,439E+05	10,4
11,00	0,4742	0,5360	4,557E+04	9,778E+04	2,334E+05	11,5
12,00	0,4850	0,5880	5,438E+04	1,479E+05	4,708E+05	15,9

## 3. Modelos Cinéticos

### 3.1. Parâmetros Cinéticos

Nas tabelas 16 e 17 estão representados os parâmetros cinéticos relevantes para a copolimerização de MMA com EGDMA iniciada por MBPA e mediada por CuBr/HMTETA.

Os valores das constantes cinéticas estão representados em  $\text{dm}^3/(\text{mol s})$ , salvo se explicitamente outra unidade for indicada. O uso da lei de Arrhenius é aqui especialmente importante porque o processo de polimerização foi realizado a diferentes temperaturas.

O valor da constante de homopropagação do MMA é o correspondente ao caso linear. Razões de reactividade MMA/EGDMA foram recolhidas das referências Li et al., 1989; Li, 1989. Com base em medições experimentais, o valor aparente da reactividade  $r_{13} = k_{p11}/k_{p13}$  foram recentemente determinados para este sistema químico (Trigo et al., 2007). Considera-se como provável a diminuição da reactividade (devido à estrutura química) dos radicais das ligações duplas pendentes (Trigo et al., 2007). Considera-se que a constante cinética de iniciação dos diferentes monómeros e ligações pendentes por radicais do iniciador é dez vezes superior à correspondente propagação com radicais de MMA, por analogia com o caso linear.

Considera-se que a constante cinética de iniciação dos diferentes monómeros e ligações pendentes por radicais do solvente é igual à correspondente propagação com radicais de MMA. Considera-se que a constante cinética de desactivação é igual para todos os tipos de radicais.

Considera-se que a constante cinética de activação é igual para todos os tipos de radicais.

As constantes cinéticas de transferências aos monómeros consideram-se proporcionais às correspondentes propagações usando a transferência ao MMA como referência.

As constantes cinéticas de transferência ao solvente dos diferentes radicais consideram-se proporcionais às correspondentes propagações com MMA usando o radical deste monómero como referência.

O valor  $k_p/\sqrt{k_t} = 0.15$  foi estimado na polimerização radicalar clássica de MMA em condições de operação similares às usadas neste trabalho (Trigo et al., 2007). Valor de  $\alpha_{td}$  é sugerido na bibliografia no âmbito anteriormente discutido (Trigo et al., 2007). Na polimerização radicalar existe uma determinada quantidade de monómero e de radicais livres, em que o radical depende da espécie que encontra que pode ser monómero ou radical. Se o radical se combina com o radical termina, se combina com o monómero propaga. O comprimento da cadeia depende do número de vezes que o radical se combinou com o monómero. A terminação do MMA ocorre predominantemente por dismutação ( $\alpha_{td}=0,6$ ) (Moad and Solomon, 1995). Os últimos trabalhos experimentais relativos à copolimerização de MMA com EGDMA foram utilizados para calcular a maioria dos parâmetros (Li et al., 1989; Li, 1989) cinéticos necessários envolvidos na polimerização por reticulação. No entanto, aqui distinguimos os radicais provenientes das ligações duplas pendentes PDB e, por isso outras suposições devem se usadas relativamente às reactividades dessas espécies.

Num trabalho feito recentemente é apresentada uma análise de sensibilidade no que diz respeito às reactividades desses radicais (Trigo et al., 2007). Utilizando os dados experimentais de  $\overline{M}_w$ , os rácios de reactividade de PDB (ligações duplas pendentes)  $r_{13}=k_{p11}/k_{13}=3,2$  e  $r_{13}=3,7$  foram estimados para polimerizações iniciados por AIBN e BPO. Estes parâmetros apresentam valores similares mas uma melhor concordância entre os resultados e as previsões foram obtidos considerando valores diferentes para os dois conjuntos de experiências, porque a reactividade do PDB é o factor mais importante que rege os processos de reticulação. Esta ligeira diferença tem raízes no comprimento médio das cadeias ligeiramente mais elevado nas polimerizações iniciadas por BPO. Aparentemente com estes rácios a reactividade tem uma boa concordância com os resultados (medidos) e as previsões para os ensaios realizados podem ser obtidos com diferentes quantidades de EGDMA (a experiência E mostra os maiores desvios). É importante salientar que a reactividade dos dois rácios são consistentes com a diminuição da reactividade do PDB ( $C_p=2k_{p13}/k_{p12}=0,42$  e  $C_p=0,36$ ), como foi relatado em outros trabalhos sobre este assunto (Landin and Macosko, 1988; Li et al., 1989; Li, 1989).

Outros estudos foram feitos para clarificar os valores de reactividades das PDB (que na realidade devem ser superiores a esses valores previstos), deve incluir experiências com elevada diluição a fim de avaliar os efeitos de ciclização intramoleculares (Landin and Macosko, 1988; Dias and Costa, 2005).

**Tabela 16.** Parâmetros cinéticos considerados na copolimerização de MMA com EGDMA iniciada por MBPA e mediada por CuBr/HMTETA (I).

Passo reaccional	Parâmetro cinético*	T=60 °C	
Activação do iniciador	$k_a = 0.45$		a)
Desactivação do iniciador	$k_{da} = 1.1 \times 10^7$		b)
Propagações	$k_{p11} = 2.67 \times 10^6 \exp(-5359/RT)$	$k_{p11} = 820$	c)
	$r_1 = k_{p11}/k_{p12} = 0.67$		
	$k_{p22}/k_{p11} = 2.04$		
	$r_2 = k_{p22}/k_{p21} = 1.49$		
	$r_{13} = k_{p11}/k_{p13} = 3.2$		
	$k_{p13}/k_{p23} = k_{p12}/k_{p22}$ $k_{p3j} = (k_{p1j})^2/k_{p2j}$		
Iniciação dos monómeros e ligações duplas pendentes por radicais do iniciador	$k_{iRj} = 10k_{p1j} \ (j = 1, \dots, 3)$	$k_{iR1} = 8200$	d)
Iniciação dos monómeros e ligações duplas pendentes por radicais do iniciador	$k_{iSj} = k_{p1j} \ (j = 1, \dots, 3)$	$k_{iS1} = 820$	e)
Desactivação de radicais do polímero	$k_{daj} = k_{da} = 1.1 \times 10^7 \ (j = 1, \dots, 3)$		f)
Activação de radicais do polímero	$k_{aj} = k_a = 0.45$		g)

**Tabela 17.** Parâmetros cinéticos considerados na copolimerização de MMA com EGDMA iniciada por MBPA e mediada por CuBr/HMTETA (II).

Passo reaccional	Parâmetro cinético*	T=60 °C
Transferência ao monómero	$C_M = k_{fM11}/k_{p11} = 0.2 \times 10^{-4}$ $k_{fMjk} = C_M k_{pj k}$ $(j = 1, \dots, 3 \text{ e } k = 1, \dots, 2)$	h)
Transferência ao solvente	$C_S = k_{fS1}/k_{p11} = 0.2 \times 10^{-4}$ $k_{fSj} = C_S k_{pj1} (j = 1, \dots, 3)$	i)
Terminação	$k_{p11}/\sqrt{k_t} = 0.15$ $\alpha_{id} = k_{id}/k_t = 0.6$ $\alpha_{ic} = 1 - \alpha_{id}$ $k_{tij} = k_t$	j)

a) Valores em  $\text{dm}^3/(\text{mol s})$ , salvo se explicitamente outra unidade for indicada,  $R=1.9872 \text{ cal}/(\text{mol K})$

b) Valores de referência correspondentes aos indicados no caso linear.

c) O valor da constante de homopropagação do MMA é o correspondente ao caso linear. Razões de reactividade MMA/EGDMA recolhidas das referências (Li et al., 1989; Li, 1989). Com base em medições experimentais, o valor aparente da reactividade  $r_{13} = k_{p11}/k_{p13}$  foram recentemente determinados para este sistema químico (Trigo et al., 2007).

Considera-se como provável a diminuição da reactividade (devido à estrutura química) dos radicais das ligações duplas pendentes (Trigo et al., 2007).

d) Considera-se que a constante cinética de iniciação dos diferentes monómeros e ligações pendentes por radicais do iniciador é dez vezes superior à correspondente propagação com radicais de MMA, por analogia com o caso linear.

e) Considera-se que a constante cinética de iniciação dos diferentes monómeros e ligações pendentes por radicais do solvente é igual à correspondente propagação com radicais de MMA.

f) Considera-se que a constante cinética de desactivação é igual para todos os tipos de radicais.

g) Considera-se que a constante cinética de activação é igual para todos os tipos de radicais.

h) As constantes cinéticas de transferências aos monómeros consideram-se proporcionais às correspondentes propagações usando a transferência ao MMA como referência.

i) As constantes cinéticas de transferência ao solvente dos diferentes radicais consideram-se proporcionais às correspondentes propagações com MMA usando o radical deste monómero como referência.

j) O valor  $k_p/\sqrt{k_t} = 0.15$  foi estimado na polimerização radicalar clássica de MMA em condições de operação similares

às usadas neste trabalho (Trigo et al., 2007). Valor de  $\alpha_{id}$  sugerido na bibliografia no âmbito anteriormente discutido (Trigo et al., 2007).

### 3.2. Espécies Químicas

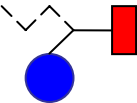
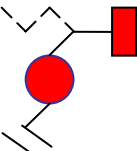
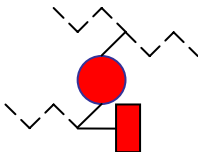
Na tabela 18 estão representados simbolicamente os monómeros e a ligação dupla pendente considerados na copolimerização de MMA com EGDMA iniciada por MBPA e mediada por CuBr/HMTETA: monómero de metacrilato de metilo (MMA), o monómero de dimetacrilato de etilenoglicol (EGDMA) e a ligação dupla pendente de EGDMA originada por este.

Na tabela 19 são apresentados os três radicais poliméricos. Na tabela 20 são apresentados os três radicais poliméricos protegidos. Na tabela 21 estão representados os restantes grupos químicos activos presentes no sistema polimérico em estudo. Nas tabelas 22, 23 e 24 são apresentadas as reacções de propagação envolvendo radicais de MMA, radicais de EGDMA e radicais de ligação pendente do EGDMA, em os radicais reagem com os três monómeros formando-se assim uma cadeia de polímero com mais uma unidade repetitiva em questão.

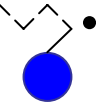
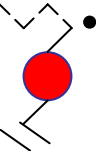
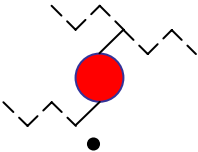
Na tabela 25 mostram-se as reacções de troca vivo/protegido mediadas por CuBr/HMTETA dos radicais de MMA, EGDMA, e das ligações duplas pendentes. A grande diferença que existe entre a polimerização radicalar convencional e a controlada consiste no facto de nas polimerizações convencionais este passo cinético estar ausente. Esta etapa é preponderante em ATRP uma vez que diminui a probabilidade de ocorrência de terminação o que possibilita o controlo das propriedades dos produtos sintetizados.

Na polimerização por transferência de átomo existe um reagente que tem um papel fundamental no controlo da polimerização que é o bromo no estado de oxidação elevado (desactivador). Como se pode verificar, o bromo ao ligar-se ao radical livre impede que este termine uma vez que passa ao seu estado inactivo. Este processo é reversível e portanto o radical pode tornar-se novamente activo e em consequência propagar com uma unidade de monómero. É assim possível controlar o crescimento das cadeias impondo uma baixa probabilidade de terminação.

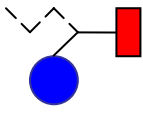
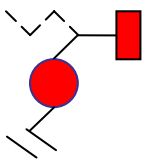
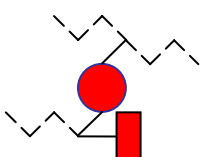
**Tabela 18.** Conjunto de grupos químicos considerado na copolimerização de MMA com EGDMA iniciada por MBPA e mediada por CuBr/HMTETA: monómeros e ligações duplas pendentes.

Espécie Química	Representação Esquemática
Radical protegido de MMA	
Radical protegido de EGDMA	
Radical protegido de ligação pendente de EGDMA	

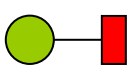
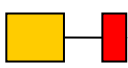
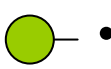
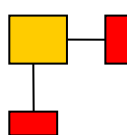


**Tabela 19.** Conjunto de grupos químicos considerado na copolimerização de MMA com EGDMA iniciada por MBPA e mediada por CuBr/: radicais poliméricos.

Espécie Química	Representação Esquemática
Radical de MMA ( $R_1$ )	
Radical de EGDMA ( $R_2$ )	
Radical de Ligação dupla pendente de EGDMA ( $R_3$ )	

**Tabela 20.** Conjunto de grupos químicos considerado na copolimerização de MMA com EGDMA iniciada por MBPA e mediada por CuBr/: radicais poliméricos protegidos.

Espécie Química	Representação Esquemática
Radical protegido de MMA	
Radical protegido de EGDMA	
Radical protegido de ligação pendente de EGDMA	

**Tabela 21.** Conjunto de grupos químicos considerado na copolimerização de MMA com EGDMA iniciada por MBPA e mediada por CuBr/HMTETA: outros grupos químicos activos.

Grupo químico	Símbolo	Representação Esquemática
Iniciador (MBPA)	RX	
Complexo Metal de Transição/Ligando	C	
Radical do Iniciador	R	
Complexo no estado de oxidação elevado (desactivador)	CX	
Solvente	S	
Radical do Solvente	RS	

Nas reacções representadas nas tabelas 22 a 25, de forma a simplificar a sua apresentação, foi usada a seguinte notação:

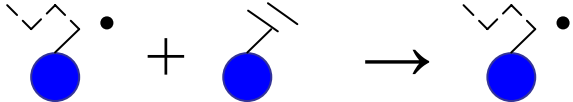
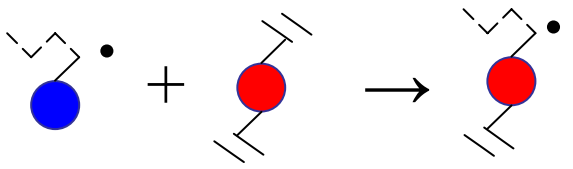
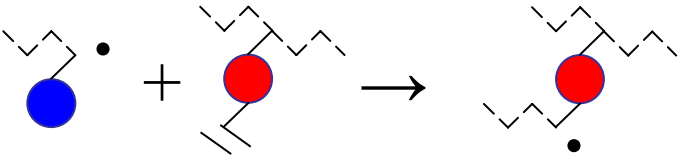
$P_m^{r,d}$  - Representa o conjunto de moléculas de polímero cuja composição é especificada pelos vectores  $\mathbf{m}$ ,  $\mathbf{r}$ , e  $\mathbf{d}$ .

$\mathbf{m} = (m_1, m_2, m_3)$  - Vector que contabiliza o número de unidades de MMA, EGDMA e ligações duplas pendentes presentes nas moléculas de polímero.

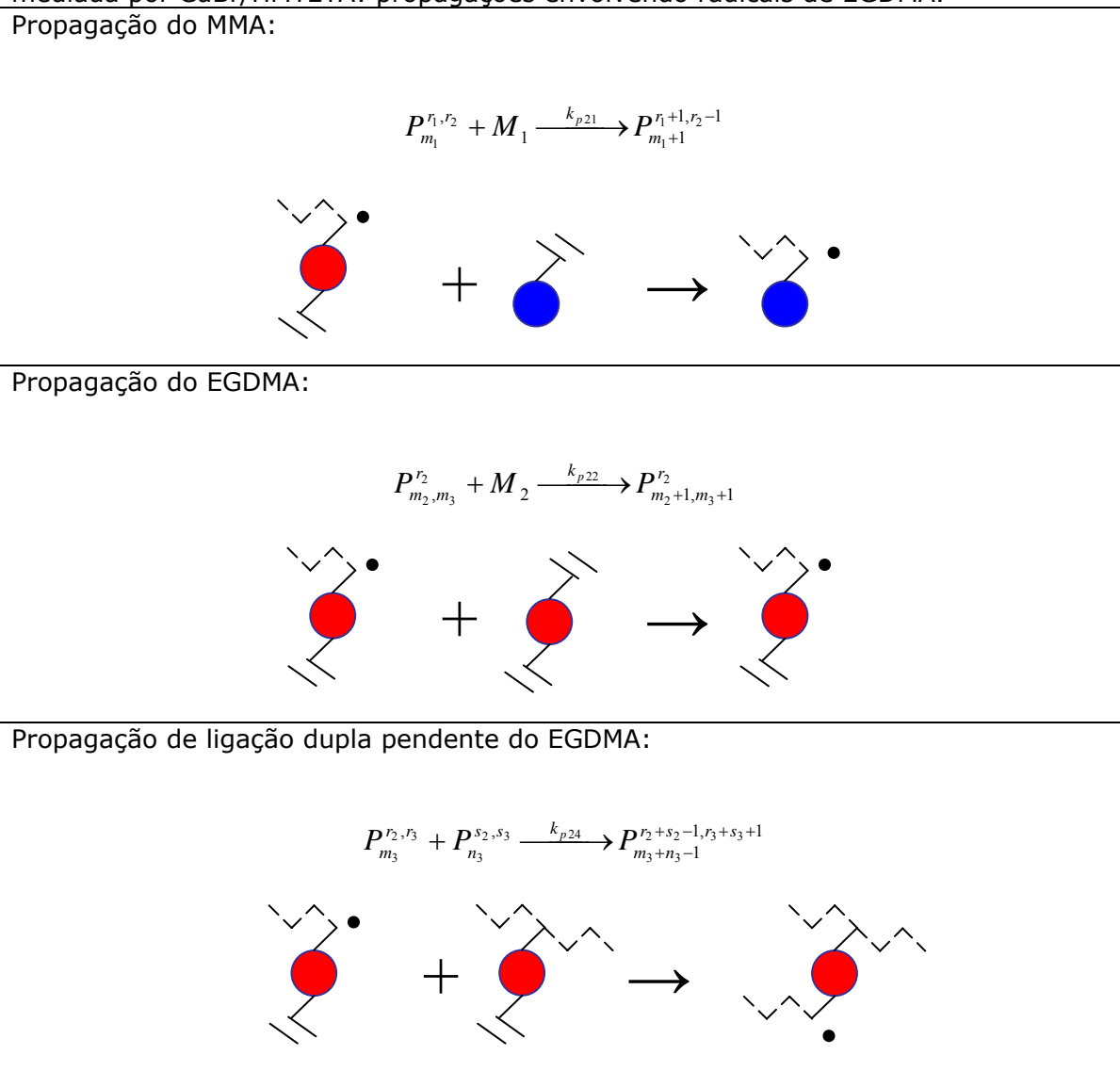
$\mathbf{r} = (r_1, r_2, r_3)$  - Vector que contabiliza o número de radicais de cada tipo presentes nas moléculas de polímero.

Nas equações químicas apresentadas apenas os componentes dos vectores  $\mathbf{m}$ ,  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{d}$  mais relevantes para cada reacção serão explicitamente indicadas. Entende-se implicitamente que as restantes não sofrem alterações.

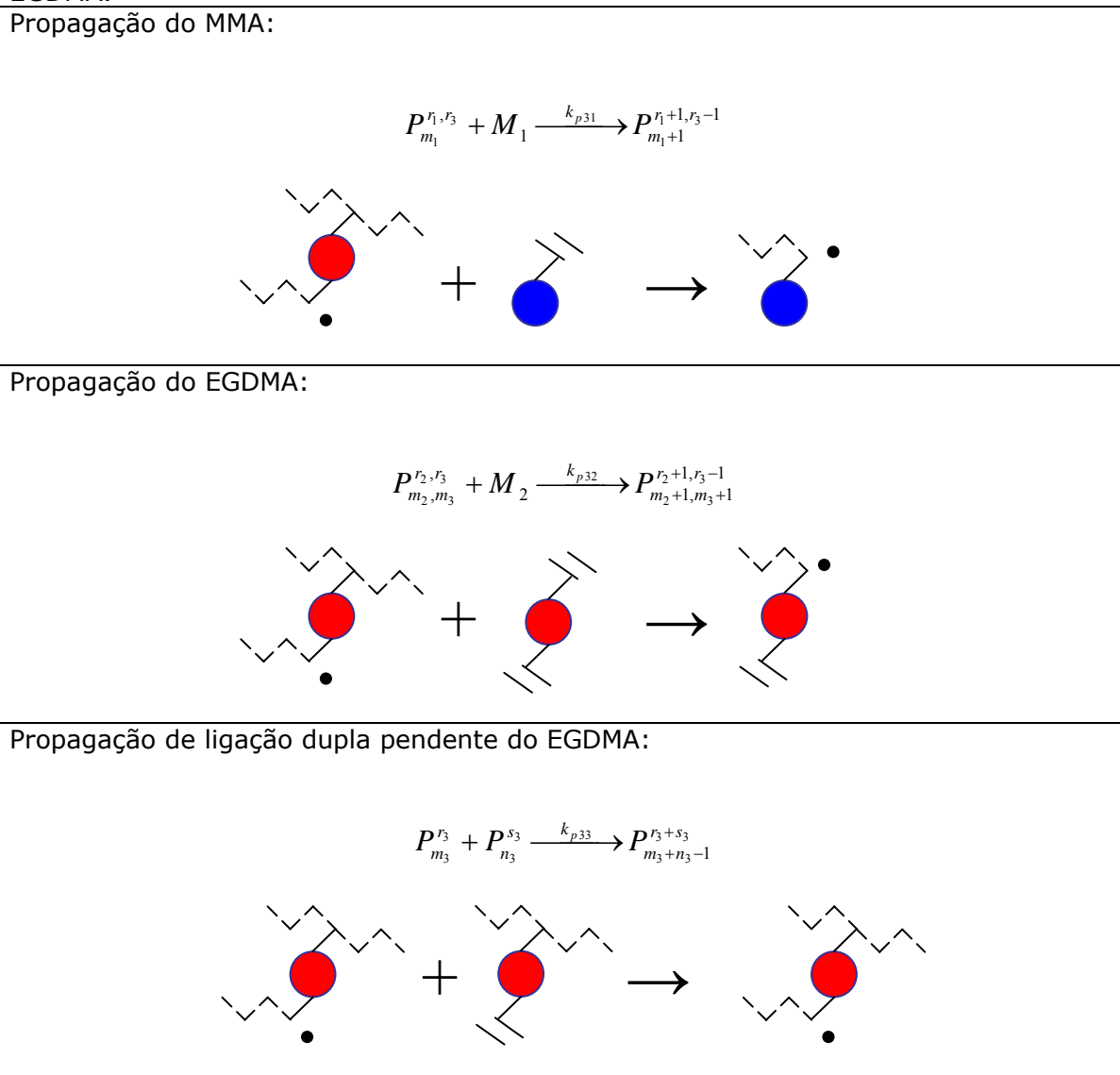
**Tabela 22.** Copolimerização de MMA com EGDMA iniciada por MBPA e mediada por CuBr/HMTETA: propagações envolvendo radicais de MMA.

<p>Propagação do MMA:</p> $P_{m_1}^{r_1} + M_1 \xrightarrow{k_{p11}} P_{m_1+1}^{r_1}$ 
<p>Propagação do EGDMA:</p> $P_{m_2, m_3}^{r_1, r_2} + M_2 \xrightarrow{k_{p12}} P_{m_2+1, m_3+1}^{r_1-1, r_2+1}$ 
<p>Propagação de ligação dupla pendente do EGDMA:</p> $P_{m_3}^{r_1, r_3} + P_{n_3}^{s_1, s_3} \xrightarrow{k_{p13}} P_{m_3+n_3-1}^{r_1+s_1-1, r_3+s_3+1}$ 

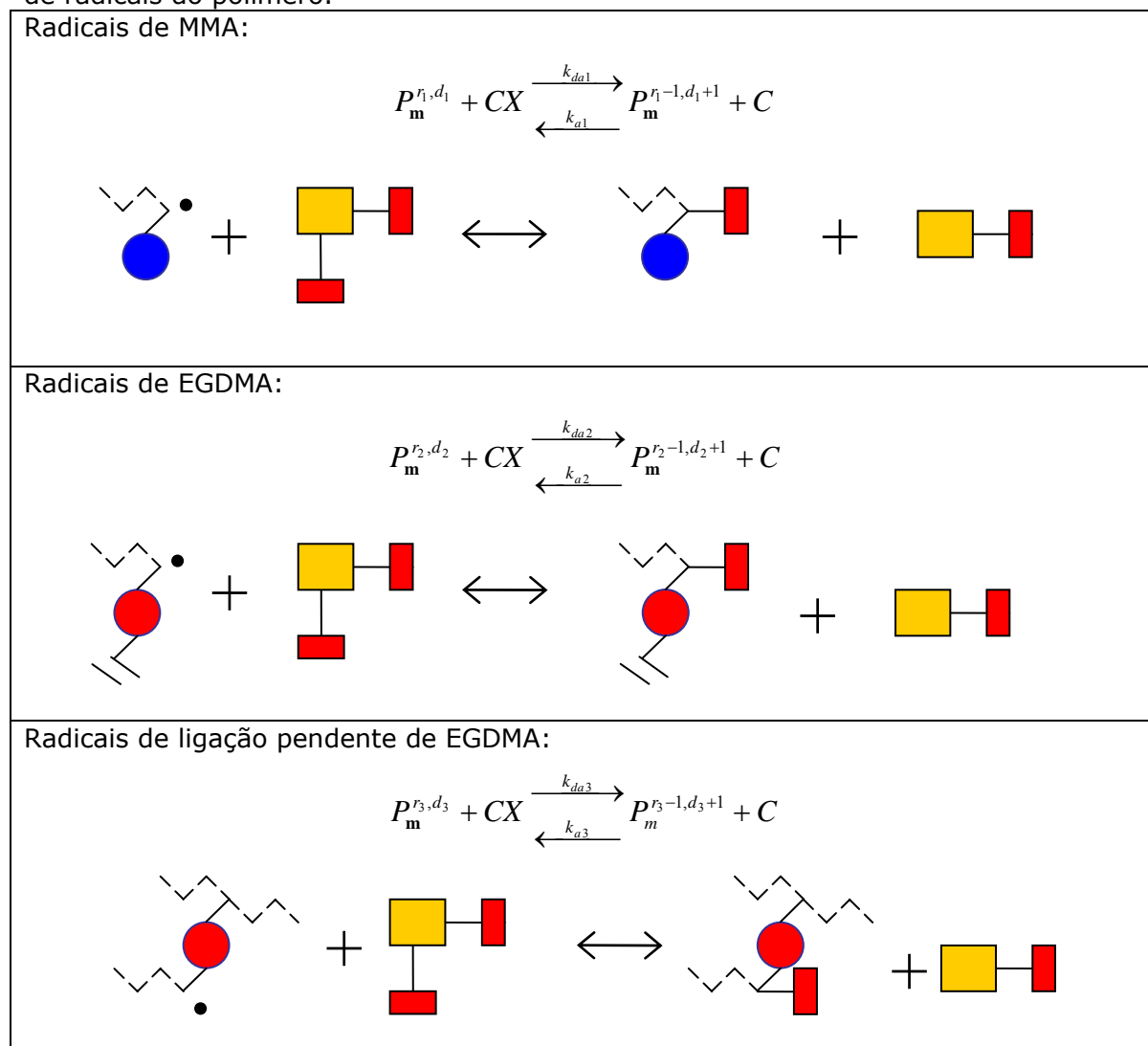
**Tabela 23.** Copolimerização (60 °C) de MMA com EGDMA iniciada por MBPA e mediada por CuBr/HMTETA: propagações envolvendo radicais de EGDMA.



**Tabela 24.** Copolimerização (60 °C) de MMA com EGDMA iniciada por MBPA e mediada por CuBr/HMTETA: propagações envolvendo radicais de ligação pendente do EGDMA.



**Tabela 25.** Copolimerização de MMA com EGDMA iniciada por MBPA e mediada por CuBr/HMTETA: trocas vivas/protegido mediado por CuBr/HMTETA de diferentes tipos de radicais do polímero.



### 3.3. Equações Químicas

As equações (1) a (30) representam simbolicamente o esquema cinético completo considerado na copolimerização de MMA com EGDMA iniciada por MBPA e mediada por CuBr/HMTETA (I).

O número total de reacções químicas efectivamente presentes no sistema é de 44: activação/desactivação do iniciador (MBPA) (2), iniciação dos monómeros e ligações duplas pendentes por radicais do iniciador (3), iniciação dos monómeros e ligações duplas pendentes por radicais de solvente (3), propagações envolvendo radicais de MMA (3), propagações envolvendo radicais de EGDMA (3), propagações envolvendo radicais de ligação pendente de EGDMA (3), trocas vivo/protegido mediada por CuBr/HMTETA dos radicais do polímero (6), transferências aos monómeros (6), transferências ao solvente (3), terminação por combinação (6) e terminação por dismutação (6).

Na equação 1 representam-se as reacções de activação desactivação do iniciador (MBPA). Nestas duas reacções estão envolvidos o iniciador, o complexo de metal de transição/ligante (Cu(I)Br/HMTETA) que ao combinarem-se originam o radical de iniciador e um complexo no estado de oxidação elevado (desactivado) (Cu(II)Br<sub>2</sub>/HMTETA). Nas equações (2) a (7) estão representadas as reacções de iniciação dos monómeros e ligações duplas pendentes quer por radicais do iniciador quer por radicais do solvente. Esta é a etapa responsável pela formação de radicais de polímero de pequeno tamanho molecular que, através das reacções de propagação, crescem e se transformam em moléculas de polímero de elevado tamanho molecular (Meyer and Keurentjes, 2005).

As reacções de propagação dos radicais de MMA, EGDMA e de PDB, estão representadas nas equações de (8) a (16). Estas reacções são fundamentais para o crescimento da cadeia polimérica (caso linear) e para o processo de formação da rede de polímero (caso não linear). Nesta etapa, os radicais reagem com as moléculas de monómero aumentando o comprimento da cadeia do radical livre (Meyer and Keurentjes, 2005).

Activação/Desactivação do Iniciador (MBPA),



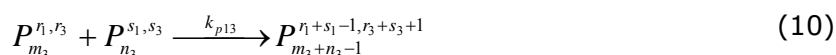
Iniciações dos monómeros e ligações duplas pendentes por radicais do Iniciador,



Iniciações dos monómeros e ligações duplas pendentes por radicais do Solvente,



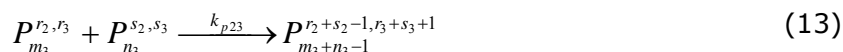
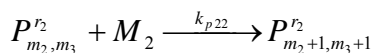
Propagações envolvendo radical de MMA,



Propagações envolvendo radicais de EGDMA,



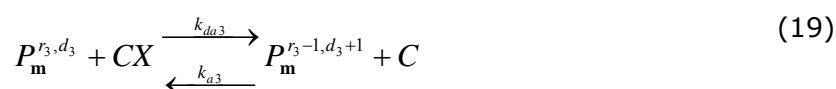
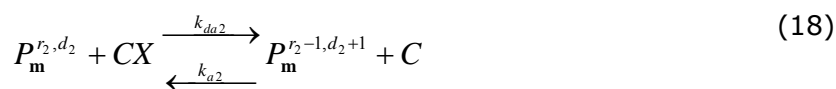
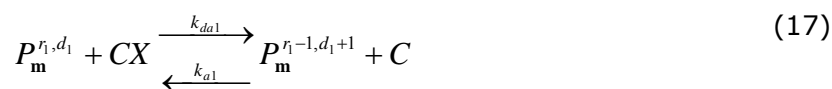
(12)



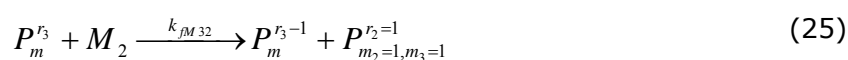
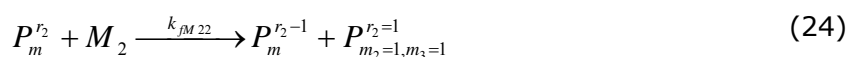
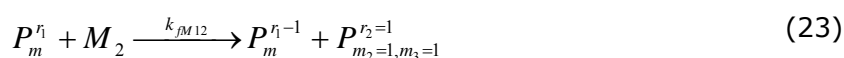
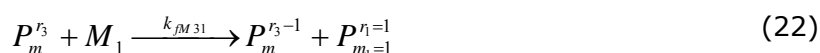
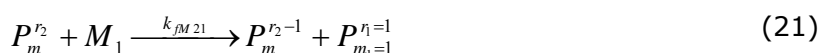
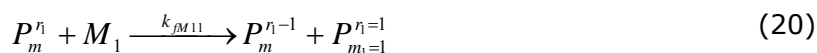
Propagações envolvendo radicais de ligação pendente de EGDMA,



Trocas vivo/protegido mediado por CuBr/HMTETA dos radicais do polímero,



Transferências aos monómeros,



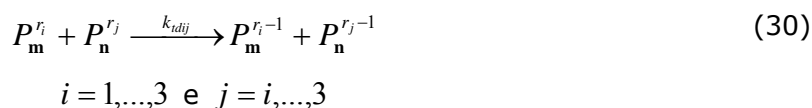
Transferências ao Solvente,



Terminação por combinação,



Terminação por dismutação,



As reacções de troca vivo/protegido, mediadas por CuBr/HMTETA, dos radicais do polímero, estão representadas nas equações (17) à (19). Como foi anteriormente referido, este conjunto de reacções assume um papel preponderante no controlo da arquitectura molecular dos produtos obtidos.

As reacções de transferência aos monómeros e ao solvente são apresentadas nas equações (20) a (28). Nas reacções de transferência de cadeia o radical que está em crescimento reage com uma pequena molécula inactiva que pode ser o monómero, iniciador, solvente, inibidor, agente de transferência de cadeia (CTA), retardador, impurezas ou mesmo o próprio polímero (transferência ao polímero). Em geral, estas reacções produzem a terminação do radical polimérico e gera simultaneamente pequenos radicais por transferência (Meyer and Keurentjes, 2005).

As reacções de terminação estão representadas das equações (29) e (30). São apresentados dois tipos de terminação: a terminação por combinação e a terminação por dismutação. Na terminação por combinação uma ligação simples, gerada pela reacção de dois radicais, forma-se nas posições onde se encontravam esses radicais, implicando a transformação de duas moléculas numa única molécula de polímero. Na terminação por dismutação duas moléculas de polímero originam outras duas moléculas, com formação de uma ligação simples (saturada) numa delas e uma ligação dupla terminal na outra. É geralmente aceite que na polimerização de MMA a terminação por dismutação tem uma maior incidência ( $\alpha_{td} = 60\%$ ) do que a terminação por combinação (Moad e Solomon, 2006).

O esquema cinético atrás apresentado, aplica-se de uma forma genérica à polimerização radicalar convencional e controlada via ATRP do sistema MMA/EGDMA. A principal diferença reside no facto de nas polimerizações convencionais estarem ausentes as reacções de troca vivo/protegido dos radicais de iniciador e de polímero. De facto nas polimerizações convencionais são usados iniciadores térmicos (AIBN e BPO) enquanto que em ATRP se usam iniciadores de transferência de átomo (MBPA).

No presente trabalho e com o programa experimental a realizado pretendeu-se validar o esquema cinético atrás apresentado que é no fundo uma generalização ao caso não linear de esquemas cinéticos recentemente considerados em outros trabalhos sobre ATRP de MMA (Al-Harhi et al., 2007)

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Copolimerização Clássica de MMA/EGDMA à temperatura de 60°C.

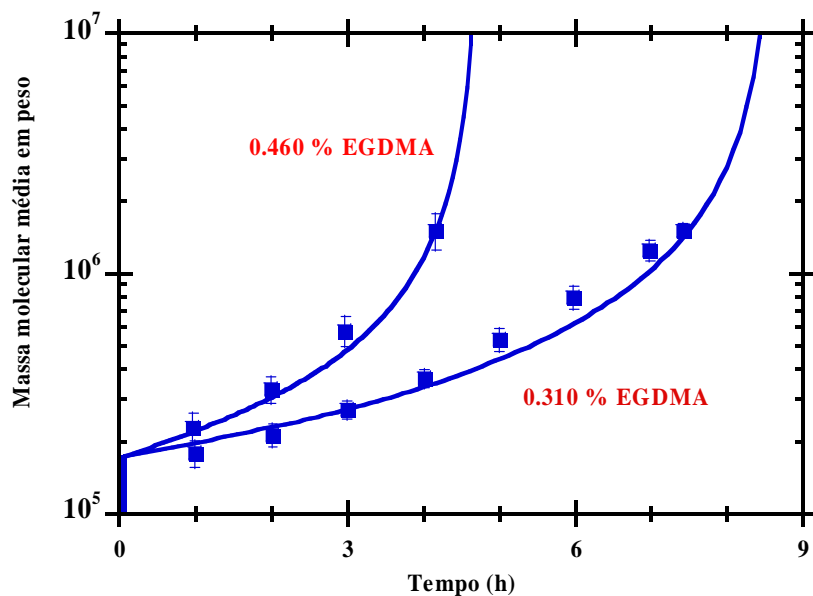
A polimerização de MMA em solução de tolueno (T) foi iniciada por benzoílo peróxido (BPO) à temperatura de 60 °C ou por azobisisobutironitrilo (AIBN) à temperatura de 60 °C.

Foram colocados 0.35 L de MMA com 0.5 L de tolueno no reactor a 60 °C durante 1 h antes da polimerização. Definiu-se um caudal de árgon a 40 ml/min para que o meio permaneça inerte (ausência de oxigénio) de modo a evitar a inibição da reacção. Posteriormente, deu-se início à polimerização através da adição de BPO ou AIBN ao sistema.

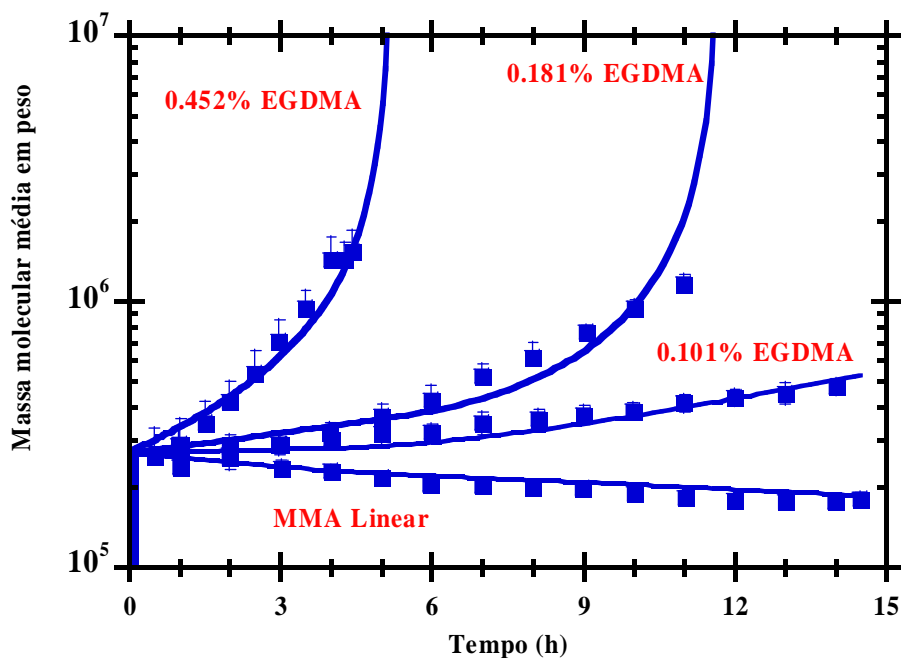
Foram usadas concentrações de MMA, Tolueno e Iniciador (BPO ou AIBN) de 3.3, 6.1 e  $1.6 \times 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>. Fez-se variar a concentração de EGDMA entre  $1.7 \times 10^{-3}$  e  $7.7 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>.

Outros trabalhos experimentais relativos à copolimerização de MMA com EGDMA foram utilizados para calcular a maioria dos parâmetros cinéticos (Li et al., 1989a; Li et al., 1989b) envolvidos nesta copolimerização. No entanto, aqui distinguem-se os radicais provenientes das ligações duplas pendentes PDB e por isso outras suposições têm que ser usadas relativamente às reactividades dessas espécies.

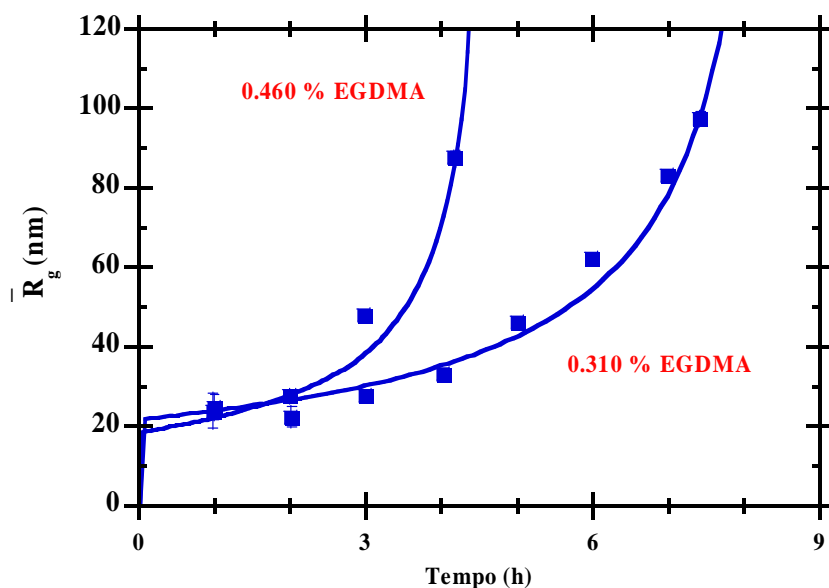
Num trabalho feito recentemente é apresentada uma análise de sensibilidade no que diz respeito às reactividades desses radicais (Trigo et al., 2008a).



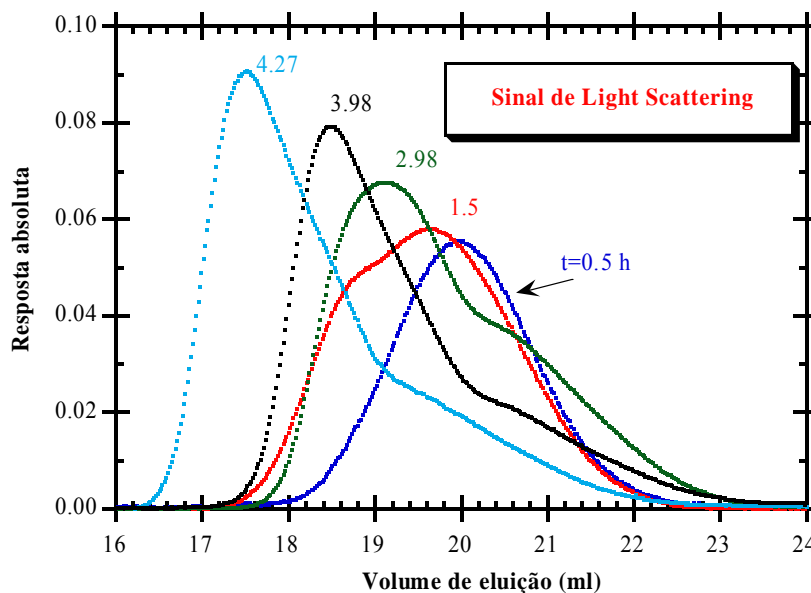
**Figura 5.** Evolução ao longo do tempo de  $\bar{M}_w$  previsto e obtido experimentalmente para diferentes experiências na copolimerização MMA/EGDMA usando AIBN como iniciador.



**Figura 6.** Evolução ao longo do tempo de  $\bar{M}_w$  previsto e obtido experimentalmente para diferentes experiências na copolimerização MMA/EGDMA usando BPO como iniciador (Trigo et al., 2008a).



**Figura 7.** Valores previstos e experimentais de  $\bar{R}_g$  no sistema de copolimerização MMA/EGDMA iniciada por AIBN.



(b)

**Figura 8.** Sinal da dispersão de luz observada a  $90^\circ$  nos cromatogramas do SEC de amostras de MMA/EGDMA correspondentes a diferentes tempos de polimerização (Trigo et al., 2008a).

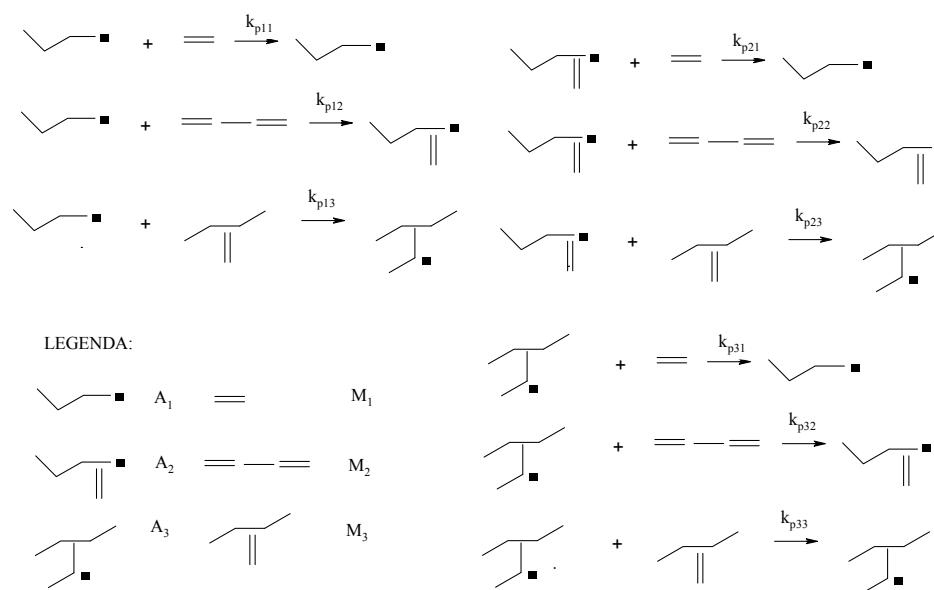
Nas figuras 5 e 6 são comparadas as medições experimentais com as previsões teóricas de  $\overline{M}_w$  para a copolimerização não linear de MMA/EGDMA iniciada por AIBN e BPO. Verifica-se que quanta mais massa de EGDMA (maior razão EGDMA/MMA) estiver inicialmente presente no sistema mais rapidamente ocorre a gelificação do sistema. De uma forma análoga, a evolução de  $\overline{R}_g$  com o tempo de polimerização pode ser observada na figura 7.

Utilizando os dados experimentais de  $\overline{M}_w$ , as razões de reactividade das PDB (ligações duplas pendentes) foram estimadas em  $r_{13}=k_{p11}/k_{13}=3,2$  e  $r_{13}=3,7$  para polimerizações iniciados por AIBN e BPO, respectivamente. É importante salientar que as reactividades estimadas são consistentes com a diminuição da reactividade do PDB ( $C_p=2k_{p13}/k_{p12}=0,42$  e  $C_p=0,36$ ), como foi relatado em outros trabalhos sobre este assunto (Landin e Macosko, 1988; Li et al., 1989a; Li et al., 1989b).

Na Figura 8 é apresentada a dinâmica da formação de uma população de polímero com grandes dimensões, mas com uma baixa concentração aquando da aproximação da gelificação (Trigo et al., 2008a). A resposta absoluta em função do volume de eluição permite visualizar que com o aumento do peso molecular se verifica o aumento da intensidade do sinal MALLS, tal como seria de esperar.

Como se pode verificar na figura 9, a arquitectura correspondente à copolimerização MMA/EGDMA é uma estrutura não linear denominada em forma de rede (crosslinking). São considerados três monómeros que são MMA ( $M_1$ ), EGDMA ( $M_2$ ) e as ligações dupla pendentes do EGDMA ( $M_3$ ). De uma forma análoga são considerados os três radicais correspondentes: que são o radical MMA ( $A_1$ ), EGDMA ( $A_2$ ), e PDB ( $A_3$ ).

Existem nove reacções de propagação, que são as combinações possíveis de cada um dos três radicais com cada um dos monómeros. O fenómeno de reticulação aqui apresentado deve-se portanto ao facto do EGDMA conter duas ligações duplas (Trigo et al., 2008a).



**Figura 9.** Representação esquemática das reações de propagação consideradas na copolimerização radicalar de MMA com EGDMA (Trigo et al., 2008a).

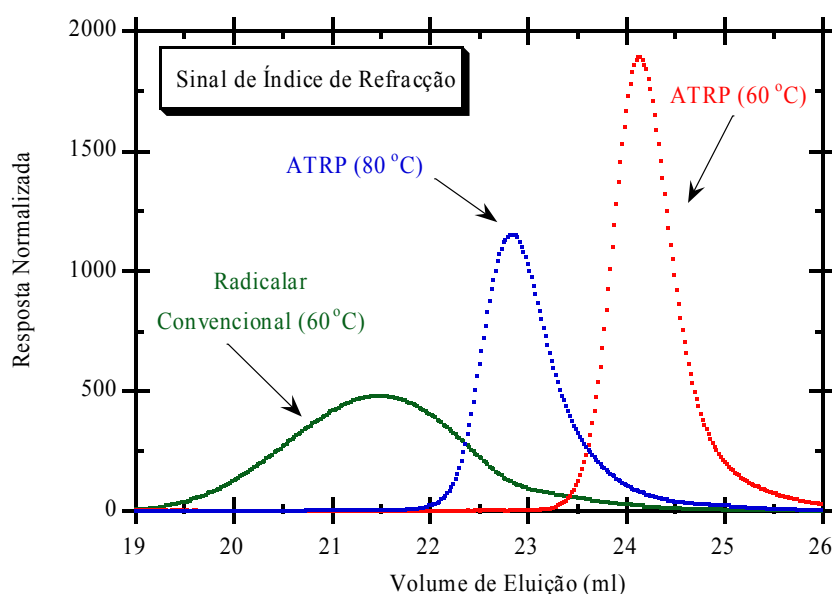
## 4.2. Homopolimerização MMA iniciada por MBPA e mediada por CuBr/HMTETA

Foram realizadas experiências de homopolimerização de MMA iniciada por MBPA em solução de Tolueno com mediação de CuBr/HMTETA sendo consideradas para este fim as temperaturas de 60 e 80 °C. Usou-se uma razão molar inicial MMA/MBPA = 500 e razões molares MBPA/CuBr/HMTETA = 1/1/1.

Foram realizadas experiências de homopolimerização de MMA iniciada por MBPA em solução de anisole utilizando DMF como um co-solvente para obter uma melhor solubilidade com mediação de CuBr/HMTETA sendo consideradas para este fim as temperaturas de 70°, 80° e 90 °C.

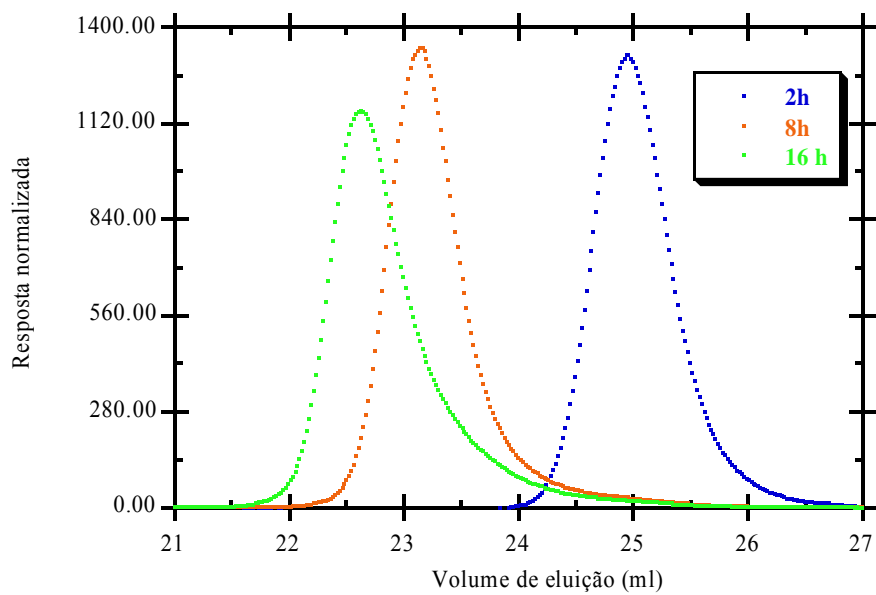
Foram realizadas experiências de homopolimerização de MMA iniciada por MBPA em solução de DMF com mediação de CuBr/HMTETA sendo consideradas para este fim as temperaturas de 80° e 90 °C. Foi ainda realizada uma experiência de homopolimerização em massa de MMA iniciada por MBPA com mediação de CuBr/HMTETA à temperatura de 70°C. Foram utilizadas concentrações de MMA a variar entre 3,3 a 4,6 mol/dm<sup>3</sup>, concentrações de MBPA entre 6,5×10<sup>-3</sup> a 1,5×10<sup>-2</sup> mol/dm<sup>3</sup>, concentrações de anisole entre 4,1 a 4,5 mol/dm<sup>3</sup> e concentrações de DMF entre 0,1 a 6,5 mol/dm<sup>3</sup>.

Na figura 10 apresentam-se os cromatogramas de amostras de PMMA sintetizadas usando polimerização radicalar convencional e ATRP a diferentes temperaturas. Estes resultados mostram de forma inequívoca o controlo sobre a arquitectura molecular (baixo índice de polidispersão neste caso) que é possível ter através da implementação da técnica ATRP. De facto foi possível neste âmbito sintetizar PMMA com índice de polidispersão próximo 1.03 em contraste com os valores na ordem de 2 observados nas polimerizações convencionais.



**Figura 10.** Cromatogramas de amostras de PMMA sintetizadas usando polimerização radicalar convencional e ATRP a diferentes temperaturas.

Na figura 11 apresentam-se os cromatogramas de amostras de PMMA (com diferentes tempos de reacção) sintetizadas por ATRP a 80 °C. Pode observar-se o aumento da massa molecular do polímero com o tempo de reacção. Estes resultados permitiram também concluir que operar a 60 °C com o sistema ATRP conduz a velocidades de polimerização muito baixas e portanto a conversões reduzidas (~0.15) mesmo para longos tempos de polimerização (16 horas).

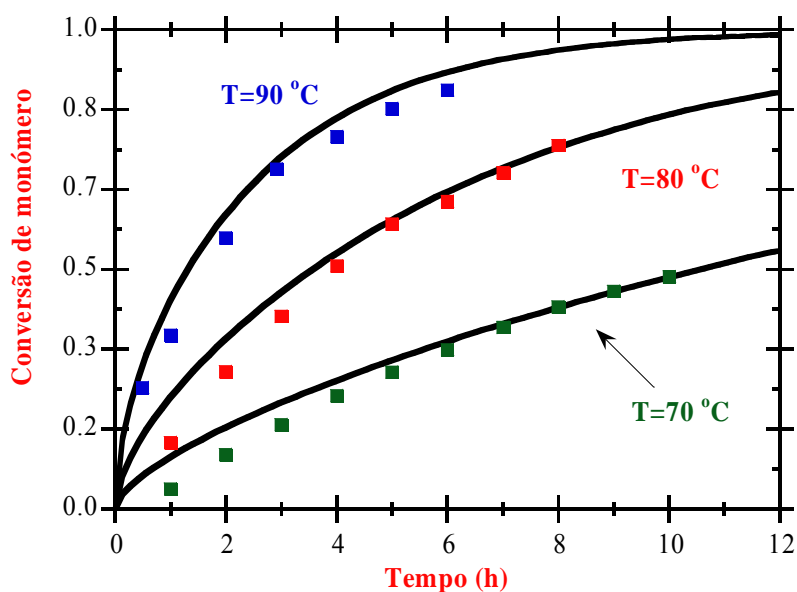


**Figura 11.** Cromatogramas de diferentes amostras de PMMA sintetizadas por ATRP a 80 °C.

### 4.3. Copolimerização MMA/EGDMA iniciada por MBPA e mediada por CuBr/HMTETA

Neste âmbito, foram realizadas experiências de copolimerização de MMA iniciada por MBPA usando como solventes tolueno, anisole e DMF como co-solvente para obter uma melhor solubilidade e com mediação de CuBr/HMTETA. Sendo usadas para este fim as temperaturas de 70°, 80° e 90°C. Fez-se variar a concentração de EGDMA entre  $4,7 \times 10^{-3}$  e  $2,4 \times 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>, a concentração de MMA entre 3,26 e 4,635 mol/dm<sup>3</sup>, a concentração de MBPA entre  $9,3 \times 10^{-3}$  e  $6,8 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>, a concentração de HMTETA entre  $6,6 \times 10^{-3}$  e  $1,1 \times 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup> e finalmente a concentração de CuBr entre  $6,6 \times 10^{-3}$  e  $9,3 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>.

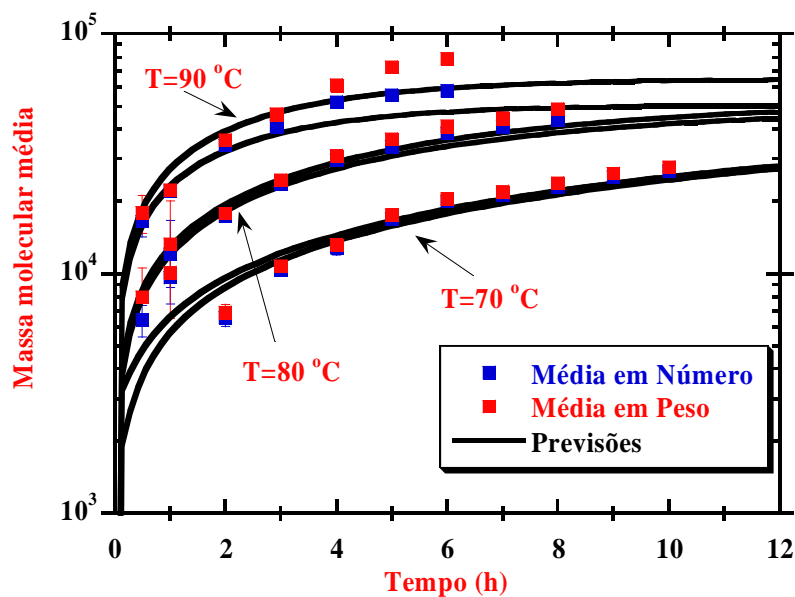
A figura 12 compara resultados experimentais com previsões para a conversão de monómero na copolimerização por ATRP de MMA/EGDMA a várias temperaturas. É obtida uma boa concordância entre as previsões e os resultados observados usando parâmetros cinéticos disponíveis na literatura para polimerizações lineares (por exemplo, Al-Harathi e tal. (2007), Zhang e Ray (2002) e referências contidas nestes). Note-se que a reactividade da ligação dupla pendente do EGDMA tem um menor impacto na conversão global de monómero mas afecta fortemente o fenómeno da gelificação.



**Figura 12.** Previsões e resultados observados experimentalmente para a conversão de monómero em copolimerizações de MMA/EGDMA por ATRP a diferentes temperaturas. A razão molar inicial de MBPA/CuBr/HMTETA = 1/1/1 em todas as corridas (Trigo et al., 2008b)

A figura 13 compara resultados experimentais com previsões de  $\overline{M}_n$  e  $\overline{M}_w$  em polimerizações lineares por ATRP de MMA a diferentes temperaturas.

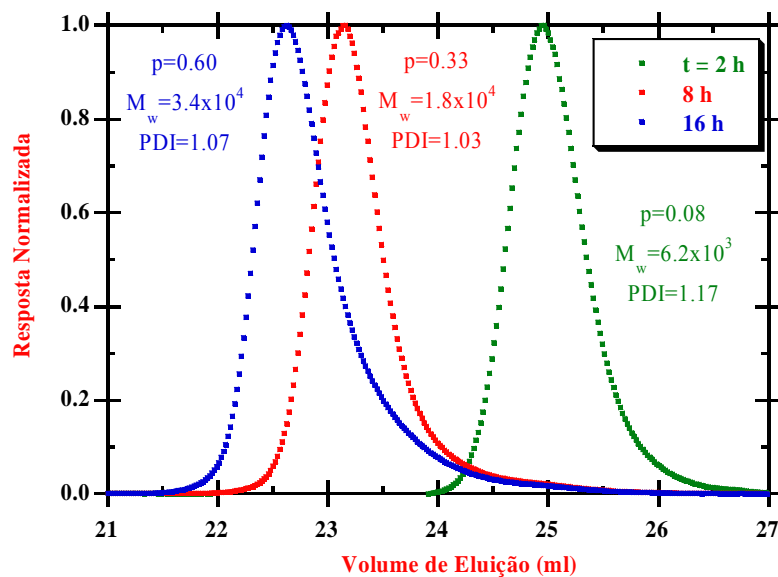
É obtida também uma boa concordância a baixa temperatura sendo maior o desvio a 90°C, devido possivelmente a reacções laterais e perda do controlo na terminação, o qual é conhecido ocorrer a ATRP a altas temperaturas.



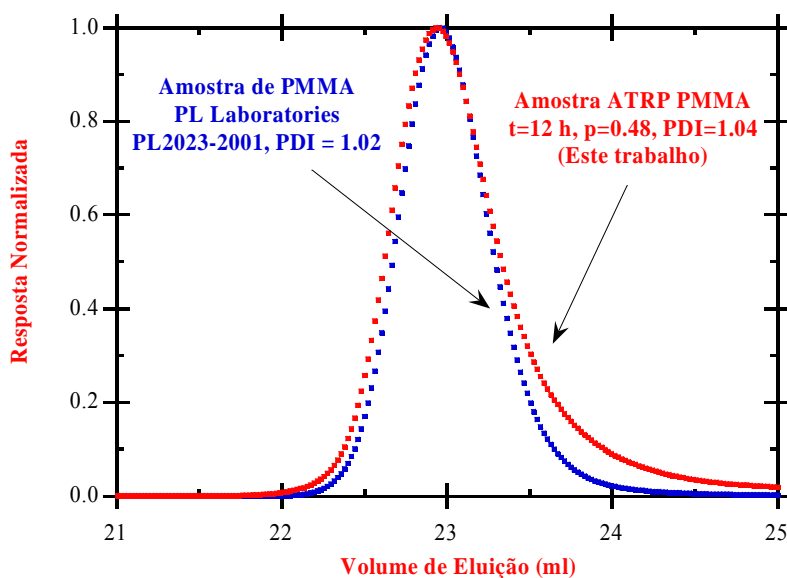
**Figura 13.** Previsões e resultados observados experimentalmente de  $\overline{M}_n$  e  $\overline{M}_w$  na polimerização linear por ATRP de MMA ( $y_{EGDMA}=0.0\%$ ) a várias temperaturas. Experiências com 50 % de diluição (Trigo et al., 2008b).

A figura 14 mostra um cromatograma RI de amostras de polimetilmetacrilato (PMMA) sintetizadas por ATRP em diferentes tempos de polimerização. O carácter vivo desta polimerização é confirmado pelo aumento da massa molecular  $\overline{M}_w$  sem o acompanhamento do aumento do índice de polidispersão (PDI).

A figura 15 mostra o bom controlo obtido na arquitectura molecular com ATRP para sistemas de polimerização lineares.



**Figura 14.** Cromatogramas RI de PMMA sintetizado por ATRP a 80 °C. Amostras com diferentes tempos de polimerização mostrando o carácter vivo da polimerização (aumento da massa molecular  $\bar{M}_w$  sem o acompanhamento do aumento do PDI. Polimerizações em solução de MMA/tolueno (35 % v/v) com uma razão molar inicial de MMA/MBPA=500 e MBPA/CuBr/HMTETA=1/1/1 (Trigo et al., 2008b).

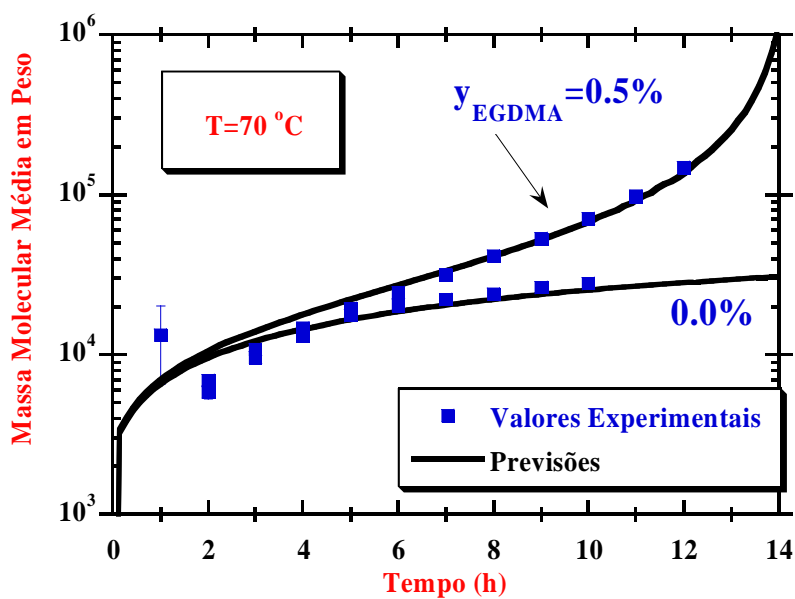


**Figura 15.** Comparação dos cromatogramas RI das amostras de PMMA: comerciais e sintetizados por ATRP (Trigo et al., 2008b).

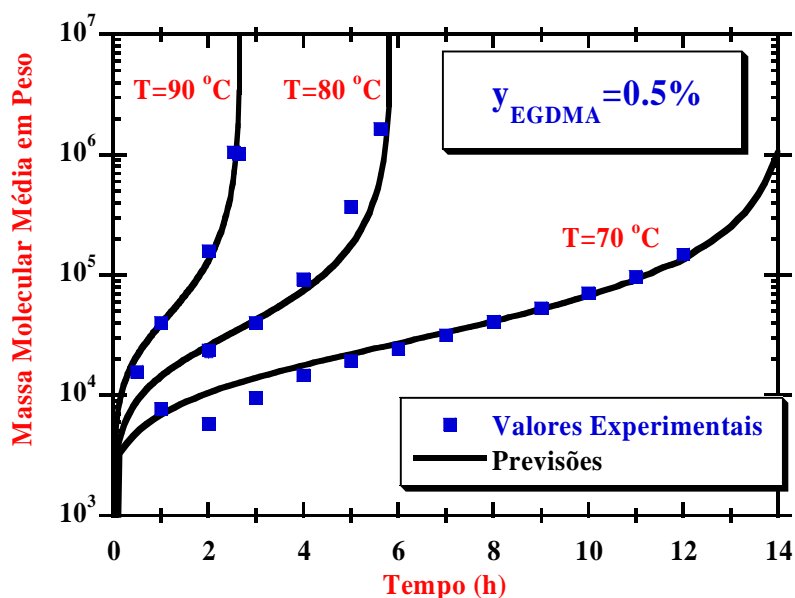
Na figura 16 é comparada a evolução do  $\overline{M}_w$  com o tempo de reacção em polímeros lineares e reticulados obtidos pela copolimerização por ATRP de MMA/EGDMA, tendo sido considerado um sistema com uma fracção molar de 0.5 % de EGDMA. Da figura 16 fica clara a influência de uma pequena quantidade de EGDMA nas propriedades do material resultante, comparativamente com o análogo linear. É também mostrada a possibilidade de sintetizar polímeros hiper-ramificados solúveis (sem gelificação) usando polimerizações vivas em vez das convencionais polimerizações radiculares (FRP). É também atingida uma boa concordância entre as previsões e os resultados experimentais de  $\overline{M}_w$  no sistema de polimerização não-linear. Todavia, deve ser mencionado que o parâmetro cinético mais importante que governa o processo de reticulação é a reactividade da ligação dupla pendente (PDB) de EGDMA. Neste trabalho, este parâmetro foi usado para ajustar os dados experimentais e a razão de reactividade entre a PDB do EGDMA e ligação dupla de MMA, tendo sido estimado um valor de  $r = k_p^*/k_{p11} = 0.45$ .

A diminuição na reactividade de PDB aqui estimada é consistente com outras medições negligenciando o efeito da ciclização intramolecular em sistemas diluídos (ver por exemplo Gonçalves e tal. (2007) e referências contidas neste) mas não está de acordo com dados para polimerizações em massa definindo uma igual reactividade de PDB e ligação dupla de monómeros monovinílicos (Ide e Fukuda, 1997). Isto significa que a razão de reactividade aqui estimada é provavelmente um valor afectado pela influência das desprezadas ciclizações intramoleculares, as quais podem tornar-se consideráveis mesmo para diluições de 50 %, como as usadas nestas experiências. Descobertas similares sobre a importância das ciclizações foram relatadas pelo grupo de Matyjaszewski na síntese de redes de poliacrilatos por ATRP (Gao e tal., 2008). Estudos complementares relativos a reacções realizadas em massa devem fornecer uma mais completa avaliação das possibilidades deste método sintético para preparar polímeros hiper-ramificados bem definidos e redes desprovidas de "loops" intramoleculares.

Na figura 17 mostra-se a previsão e observação experimental da influência da temperatura no  $\overline{R}_g$  em copolimerizações por ATRP de MMA/EGDMA com uma fracção molar constante de EGDMA ( $y_{\text{EGDMA}}=0.5\%$ ). As previsões foram obtidas com o mesmo conjunto de parâmetros cinéticos usados na computação das massas moleculares. A boa concordância obtida entre os dados experimentais e as previsões confirmam a capacidade da aproximação cinética proposta para obter algum detalhe sobre a arquitectura dos polímeros não-lineares.



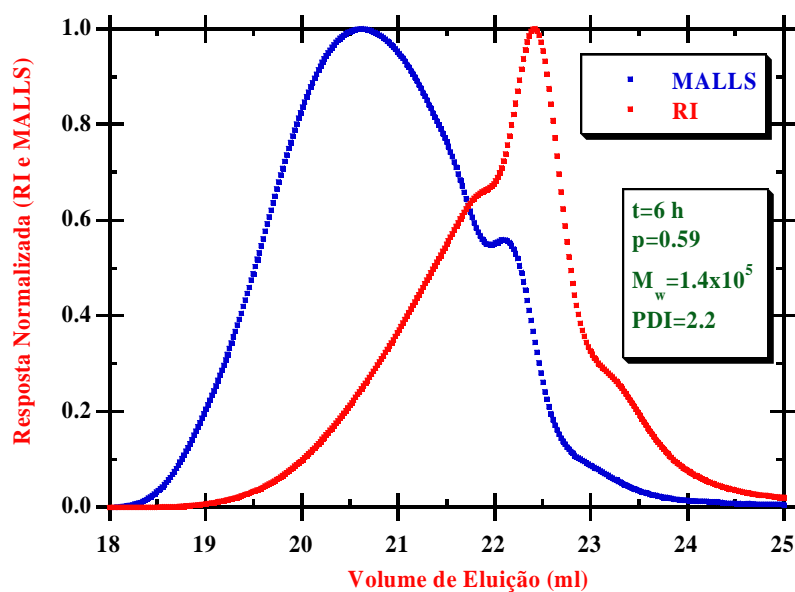
**Figura 16.** Previsão e observação experimental da evolução com o tempo de  $\bar{M}_w$  de polímeros lineares e reticulados obtidos por copolimerização por ATRP de MMA/EGDMA a 70 °C (Trigo et al., 2008b).



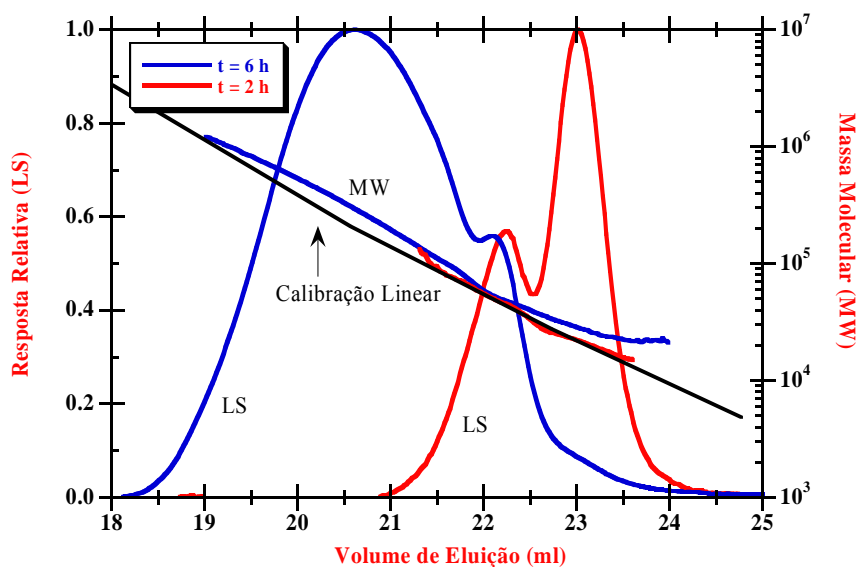
**Figura 17.** Previsão e observação experimental da influência da temperatura em  $\bar{R}_g$  em copolimerizações por ATRP de MMA/EGDMA com uma fracção molar constante de EGDMA ( $y_{EGDMA}=0.5\%$ ). Experiências com diluição de 50% (Trigo et al., 2008b).

A figura 18 mostra cromatogramas bimodais devido à formação de populações de polímero a baixas concentrações mas com elevadas massas moleculares no ATRP de MMA/EGDMA. É de salientar que esta observação só é possível graças ao uso do sistema SEC/RI/MALLS.

Na figura 19 é comparada a evolução da arquitectura molecular com o tempo de reacção de amostras de polímero altamente ramificadas. Nesta figura é possível observar a mudança gradual na arquitectura de copolímeros ramificados longe das dos polímeros lineares. É também possível concluir que podem ser feitas interpretações erróneas de cromatogramas de polímeros não-lineares se forem usadas calibrações baseadas em polímeros lineares, como mostrado no âmbito de sistemas FRP (Gonçalves e tal., 2007).



**Figura 18.** Cromatogramas de MALLS e RI de amostras de MMA/EGDMA sintetizadas por ATRP a 90 °C. A copolimerização de MMA/EGDMA foi executada com uma fracção molar de EGDMA de 0.5 % (Trigo et al., 2008b).



**Figura 19.** Peso molecular ao longo dos cromatogramas SEC de amostras de MMA/EGDMA sintetizadas por ATRP a 90°C (Trigo et al., 2008b).

Na figura 20 representam-se previsões teóricas e valores experimentais de  $\overline{M}_w$  em copolimerizações controladas MMA/EGDMA. Pretende-se mostrar a influência da quantidade de reticulante (EGDMA) em  $\overline{M}_w$ , no tempo em que se atinge a gelificação. Na figura 21 apresenta-se a mesma conclusão da figura anterior mas em termos de  $\overline{R}_g$ .

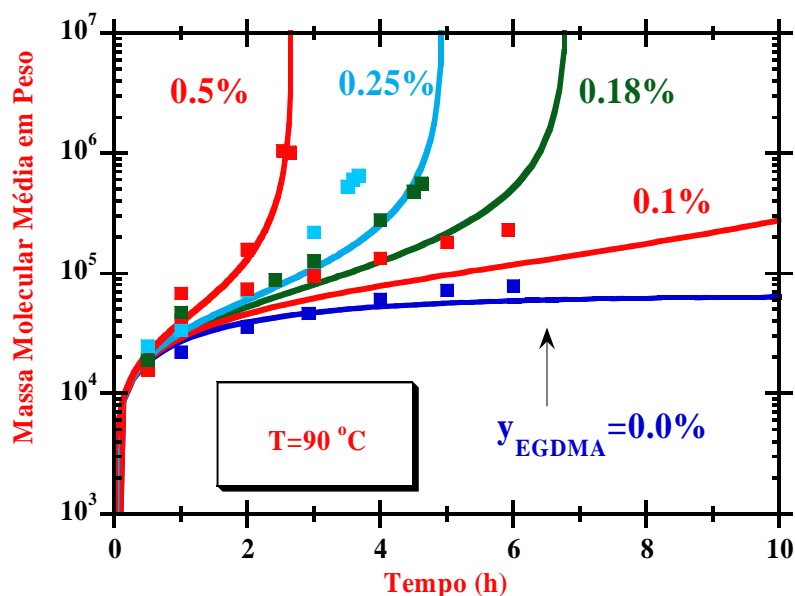
Na figura 22 apresentam-se as massas moleculares médias observadas na polimerização de metacrilato de metil com 0,5% de dimetacrilato etilenoglicol sintetizados via ATRP à temperatura de 70°C e a variação do raio de giração ao longo do tempo. Mostra-se aqui a possibilidade de medir e prever detalhes importantes da arquitectura molecular destes materiais.

Nas figuras 23 e 24 representam-se valores medidos dos sinais de índice de refração e de dispersão de luz (detector de 90°), respectivamente, nos cromatogramas SEC de amostras MMA/EGDMA sintetizadas via ATRP. É visível nos dois casos que a polidispersão aumenta ao longo do tempo de polimerização e que os

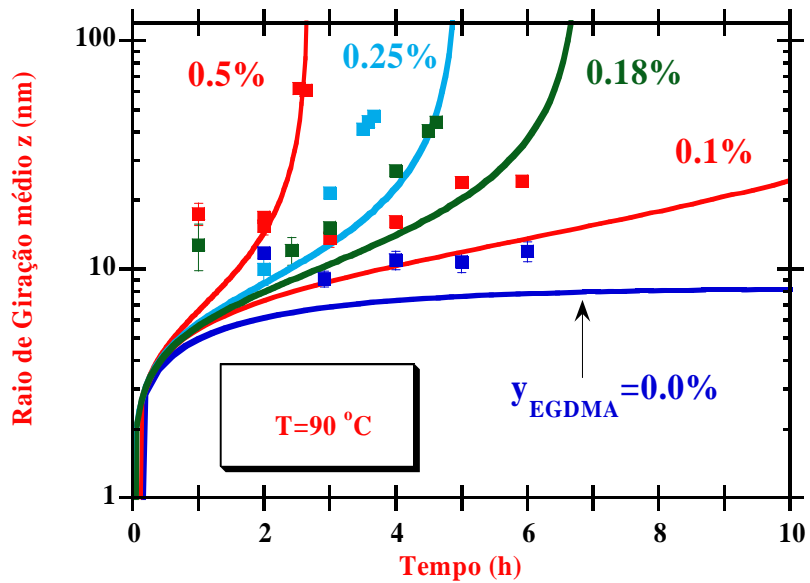
cromatogramas se descolam no sentido de volumes de eluição mais baixos com o aproximar do tempo de gelificação. Este facto deve-se à formação de cadeias de polímero reticuladas.

Na figura 25 estão representados os valores medidos do sinal de índice de refração e da dispersão de luz (90°) em cromatogramas SEC para duas amostras uma de PMMA linear e outra de MMA/EGDMA sintetizados via ATRP. O sinal de dispersão de luz mostra a formação de uma população de polímero com elevada massa mas com concentração muito baixa. Mostra ainda a variação da massa molecular ao longo dos cromatogramas SEC para as duas amostras (linear e não linear). Verifica-se também a inflexão na massa molecular da amostra não linear, que não é observado no PMMA linear. Pode observar-se que a massas moleculares de MMA/EGDMA sintetizado via ATRP é superior à do caso linear (PMMA linear).

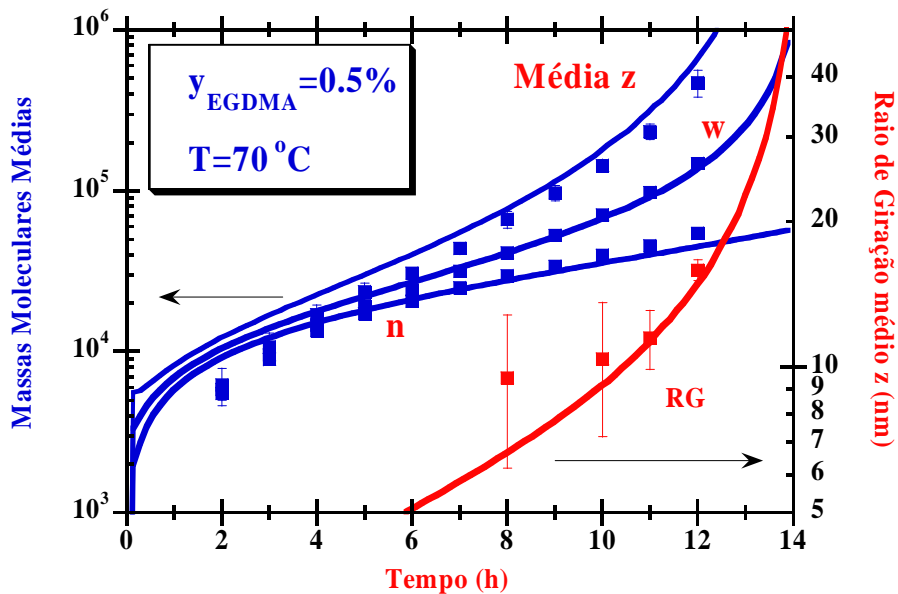
A figura 26 representa a evolução do raio de giração num cromatograma SEC para uma amostra de MMA/EGDMA sintetizado por ATRP. É possível verificar que o  $\bar{R}_g$  diminui à medida em que o volume de eluição, perdendo significado quando o sinal de dispersão de luz se aproxima de zero.



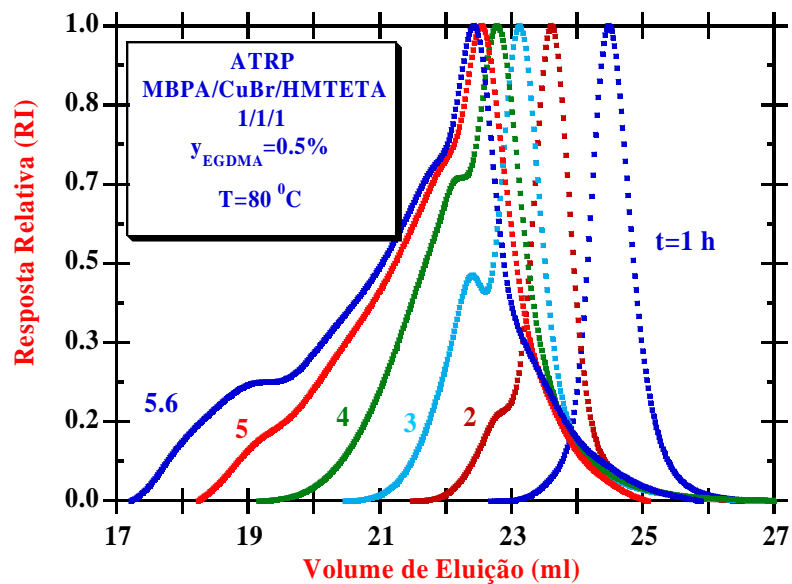
**Figura 20.** Evolução ao longo do tempo de previsões e dados experimentais de  $\bar{M}_w$  em copolimerizações de ATRP com diferentes quantidades de reticulante (EGDMA).



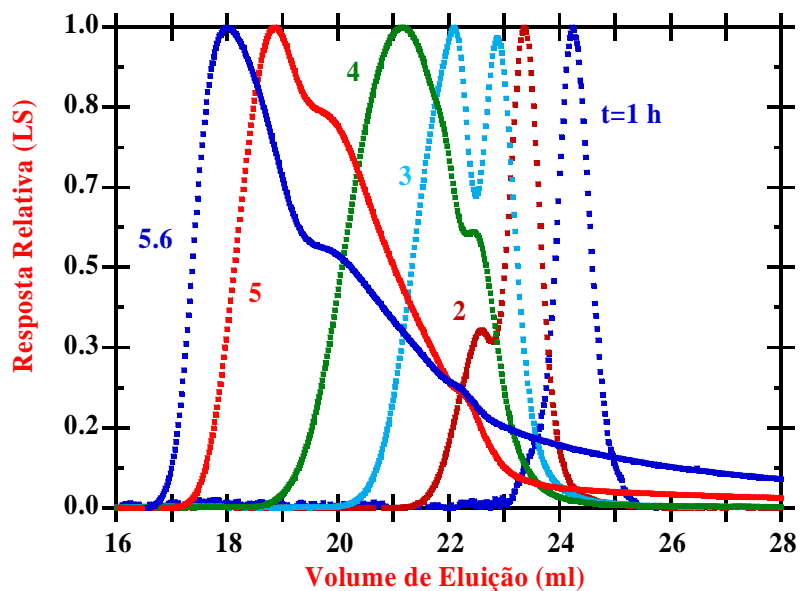
**Figura 21.** Evolução ao longo do tempo de previsões e dados experimentais de  $\bar{M}_w$  em copolimerizações de ATRP com diferentes quantidades de reticulante (EGDMA).



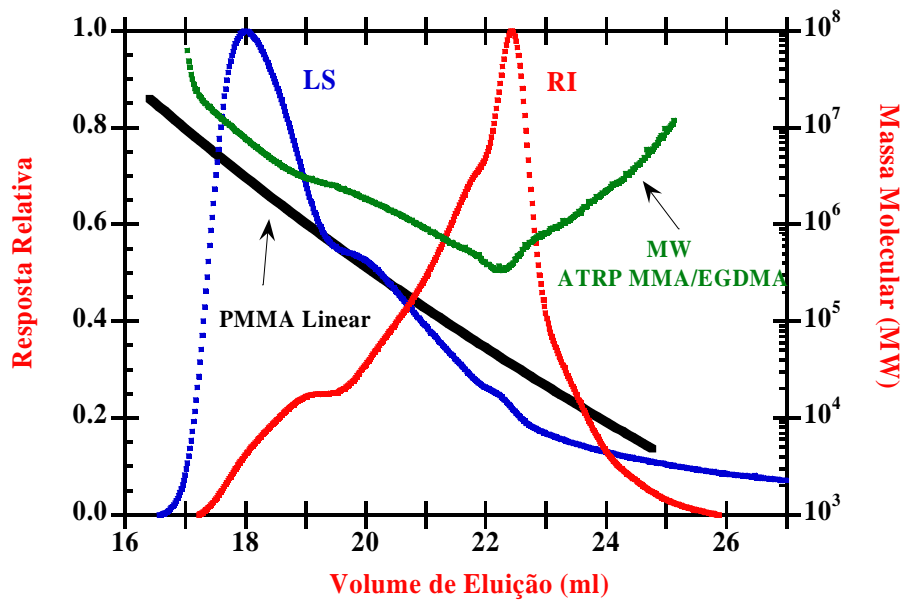
**Figura 22.** Variação das massas moleculares médias e do raio de giração médio em z ao longo dos cromatogramas SEC para uma amostra sintetizada por ATRP de MMA/EGDMA .



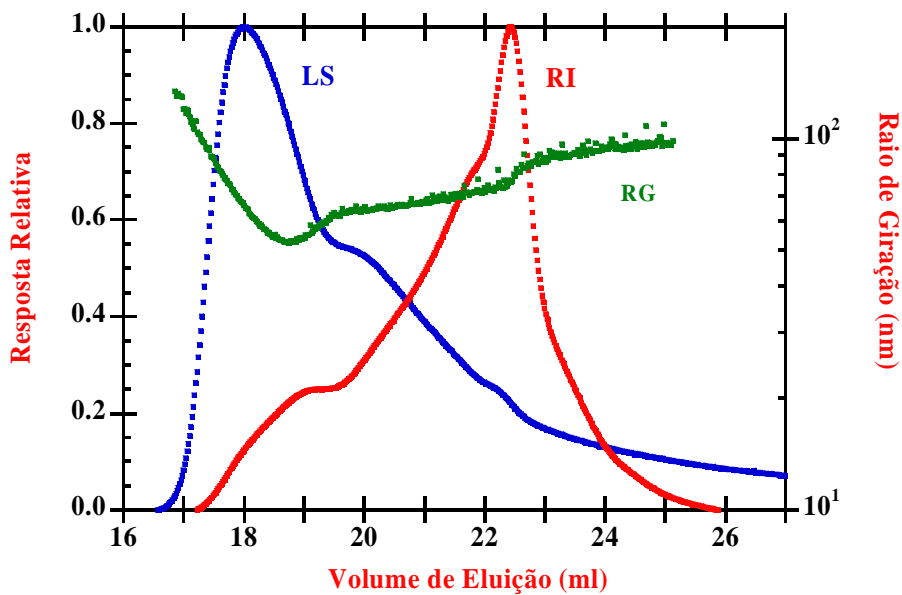
**Figura 23.** Evolução do sinal de índice de refração em cromatogramas SEC a diferentes tempos de polimerização de amostras ATRP sintetizados na copolimerização de MMA/EGDMA.



**Figura 24.** Evolução do sinal de dispersão de luz (90°) em cromatogramas SEC de amostras ATRP sintetizadas na copolimerização de MMA/EGDMA a diferentes tempos de polimerização.



**Figura 25.** Evolução da massa molecular ao longo dos cromatogramas SEC para duas amostras uma de MMA outra de MMA/EGDMA.



**Figura 26.** Evolução do raio de giração ao longo dos cromatogramas SEC para uma amostra de MMA/EGDMA sintetizada por ATRP.

## 5. Conclusão

No estudo experimental realizado neste trabalho, relativo à copolimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP) de MMA/EGDMA com iniciação por MBPA, mediada por CuBr e usando como ligante HMTETA, foi utilizado um reactor de bancada com capacidade máxima de 2,5 litros.

Neste trabalho foi demonstrado que podem ser determinadas características importantes da arquitectura molecular de copolímeros ramificados de MMA/EGDMA sintetizados por ATRP usando para isso um sistema de caracterização SEC/RI/MALLS. Em concreto, foram medidas distribuições de massas moleculares, o raio de giração dos produtos e estimada a conversão de monómero. Para os mesmos tempos de reacção foi também determinada a conversão por gravimetria para assim poder comparar com a conversão de SEC. Foram medidos experimentalmente, usando um refractómetro diferencial, os incrementos do índice de refração ( $dn/dc$ ) para os polímeros, solventes e monómeros. Foi usada também uma abordagem cinética geral para prever as propriedades estruturais desses materiais, nomeadamente o raio de giração médio em  $z$  e massas moleculares médias.

Nas experiências realizadas no contexto das polimerizações via ATRP, devido à dificuldade em dissolver o metal (CuBr) quando se usa tolueno como solvente, foi necessário adicionar um co-solvente (DMF) para assim obter uma melhor solubilidade. O uso de anisole como solvente principal também aumenta a solubilidade do metal.

O programa experimental realizado para as copolimerizações ATRP de MMA/EGDMA incluiu a variação da fracção molar de EGDMA entre 0 e 0,51% e da razão molar inicial de MBPA/CuBr/HMTETA entre 252 e 502. As experiências foram realizadas às temperaturas de 60, 70, 80, e 90° C.

Foi utilizado um modelo de simulação geral para a análise dos resultados experimentais obtidos. Este modelo tem em conta as complexidades deste sistema químico, nomeadamente o elevado número de reacções e a diferente reactividade das espécies químicas envolvidas, especialmente a ligação dupla pendente do EGDMA. Os resultados experimentais deste trabalho estão de acordo com estudos comparáveis em redes de poliácridatos (Gao et al., 2007, 2008) os quais também detectaram o efeito da ciclização intramolecular numa razão de diluição comparável (Gonçalves et al., 2008). Torna-se assim necessário realizar reacções de polimerização em massa que poderão fornecer uma avaliação mais completa sobre as possibilidades de preparar

polímeros hiper-ramificados bem definidos e redes com poucos ciclos intramoleculares.

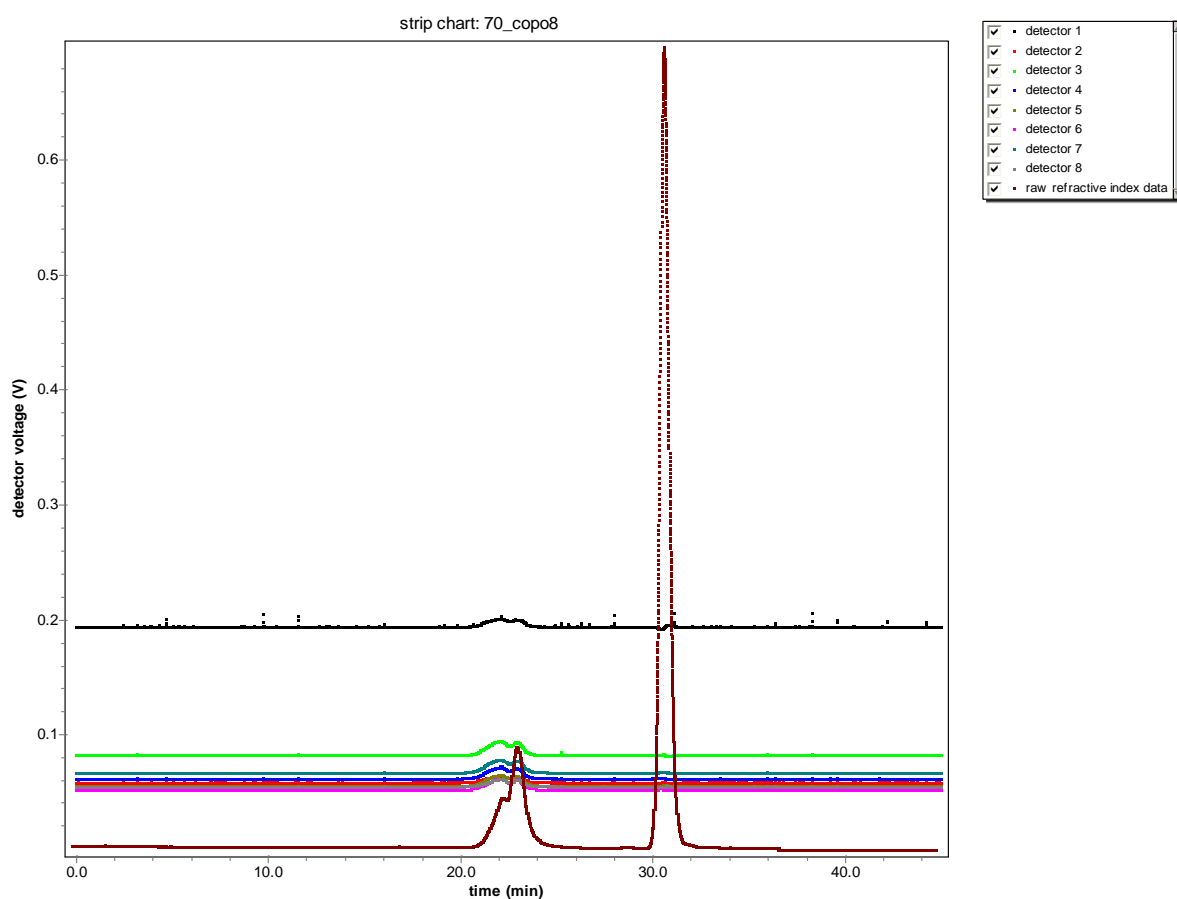
A motivação para a síntese de tais polímeros deve-se ao seu potencial uso na construção de materiais avançados com aplicações em electrónica, biomedicina e indústria farmacêutica. A disponibilidade de ferramentas informáticas para prever a formação e a estrutura final destes materiais complexos (nomeadamente o seu raio de giração) aumenta a possibilidade de uma melhor concepção dos processos e produtos envolvidos.

Os resultados obtidos permitiram observar diferenças significativas entre as arquitecturas de polímeros não lineares sintetizados de forma convencional e controlada. Em concreto, foi demonstrado que copolímeros MMA/EGDMA sintetizados via ATRP apresentam uma estrutura mais compacta do que os correspondentes copolímeros FRP ou PMMA linear. Foram detectadas inflexões nos cromatogramas destes materiais que não são observadas nos análogos lineares, demonstrando-se assim a existência de arquitecturas moleculares bem distintas. Estes resultados são também importantes porque mostram que são cometidos erros quando se interpretam cromatogramas de polímeros não lineares com base em calibrações lineares.

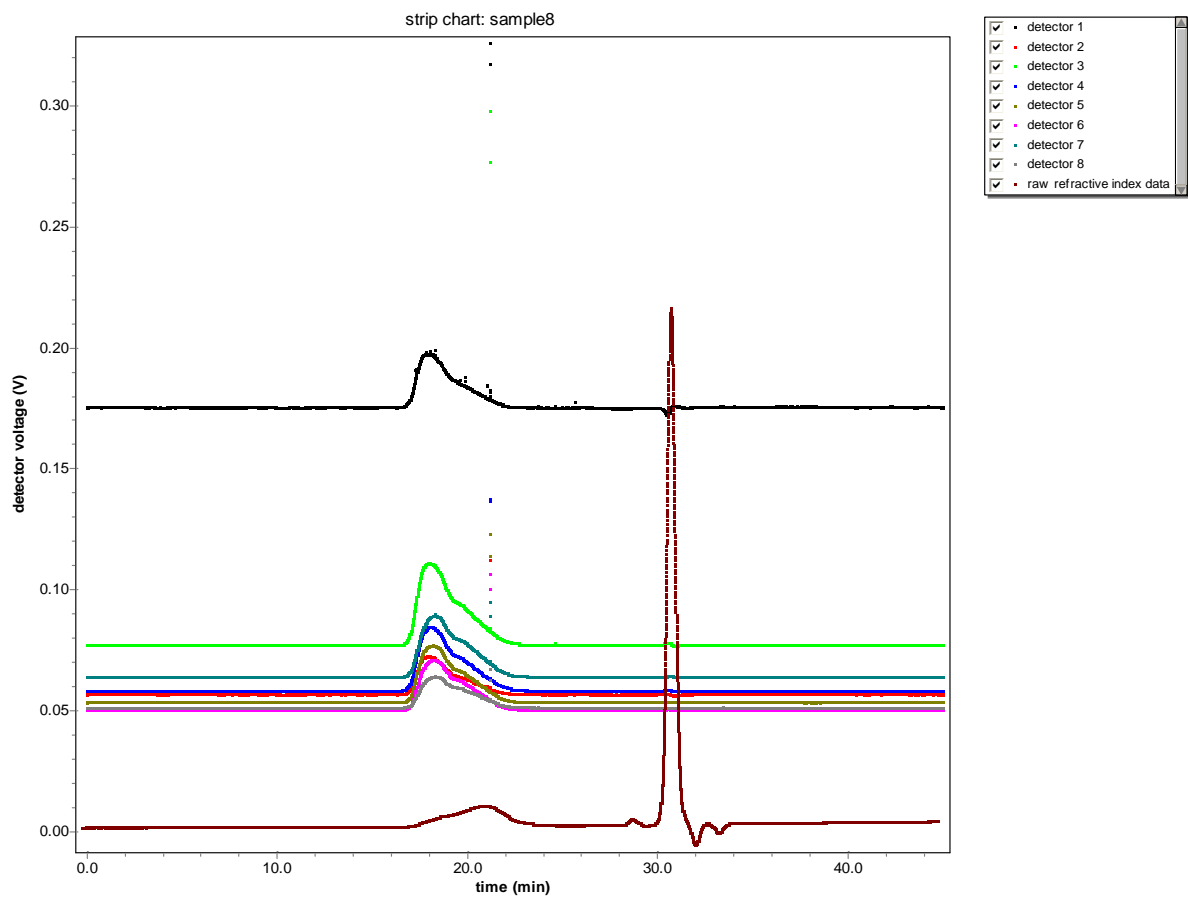
O trabalho aqui apresentado pode ser explorado no futuro tendo em vista o alcance de um grau de controlo ainda maior sobre a estrutura de polímeros não lineares. Poderá ser feita uma combinação entre o modo de operação dos reactores envolvidos (fechado, semi-fechado ou contínuo) com o uso de técnicas de polimerização controladas (ATRP, NMRP ou RAFT) permitindo eventualmente sintetizar materiais com estruturas pré-definidas de uma forma mais capaz. A extensão destes conceitos a sistemas de polimerização heterogéneos (suspensão e emulsão) e a realização de polimerizações em massa são também áreas de investigação com potencial interesse a explorar no futuro.

## Anexo A

As figuras A.1 e A.2 são exemplos (controlada, convencional) onde são apresentados cromatogramas obtidos a partir do software ASTRA V que permitiram o cálculo da conversão,  $\overline{M}_n$ ,  $\overline{M}_w$ ,  $\overline{M}_z$  e  $\overline{R}_g$ . São visíveis sinais absolutos dos oito detectores de dispersão de luz e do detector de índice de refração.



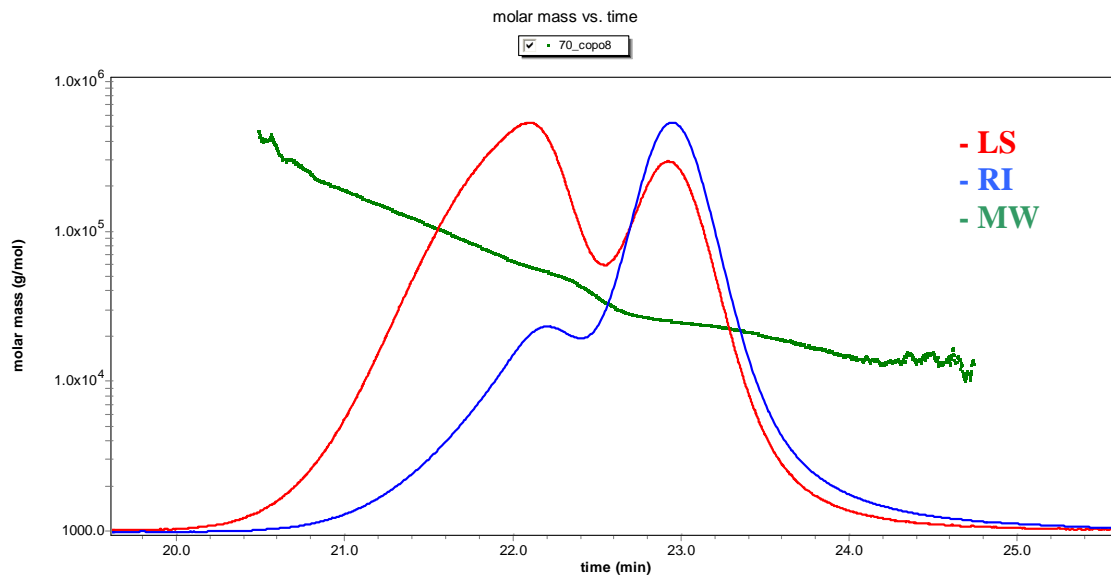
**Figura A. 1.** Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados no cromatograma SEC correspondente à experiência 12 com um tempo de polimerização de 8 horas.



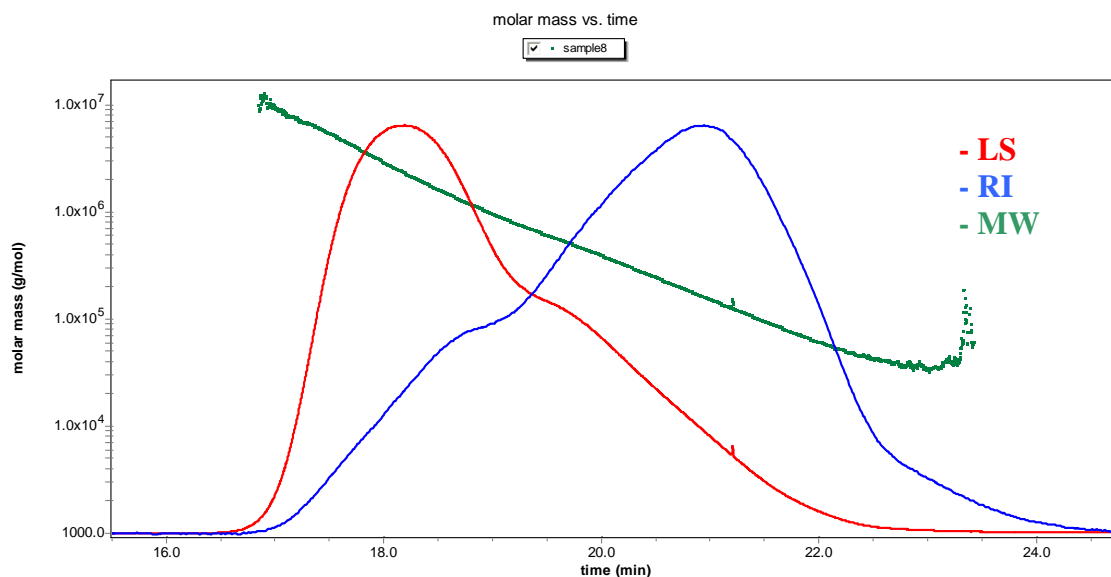
**Figura A. 2.** Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados no cromatograma SEC correspondente à experiência FRP-5 com um tempo de polimerização de 8 horas.

## Anexo B

As figuras B.1 e B.2 são exemplos (controlada e convencional) onde são representados a variação da massa molecular ao longo do cromatograma SEC. Mostra a possibilidade de obter informações sobre a variação da massa molecular e do raio de giração a partir do software ASTRA V.



**Figura B. 1.** Evolução da massa molecular ao longo um cromatograma SEC correspondente a um tempo de polimerização de 8 horas na experiência 12.



**Figura B. 2.** Evolução da massa molecular ao longo um cromatograma SEC correspondente a um tempo de polimerização de 8 horas na experiência FRP-5.

## Bibliografia

- Al-Harathi, M., Soares, J.B.P., Simon, L.C., 2007, Mathematical Modeling of Atom-transfer Radical Copolymerization, *Macromol. React. Eng.*, 1, 468-479
- Allcock, H.R., Lampe, F.W., 1990, *Contemporary Polymer Chemistry*, Second Edition, Prentice-Hall, New Jersey ( chapter 3)
- Bannister, I., Billingham, N.C., Armes, S.P., Rannard, S.P., Findlay, P., 2006, Development of branching in living radical copolymerization of vinyl and divinyl monomers, 39, 7483
- Bouhier, M.-H., Cormak, P., graham, S., Sherrington, D.C., 2007, Synthesis of densely branched poly(methyl methacrylate)s via ATR copolymerization of methyl methacrylate and ethylene glycol dimethacrylate, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 45, 2375
- Braunecker, W.A., Matyjaszewski, K., 2007. Controlled/Living Radical Polymerization: Features, developments, and perspectives, *Prog. Polym. Sci.*, 32, 93-146
- Costa, M.R.P.F.N., Dias, R.C.S., 1994, A general kinetic analysis of non-linear irreversible copolymerization, *Chem. Eng. Sci.*, 49, 421
- Costa, M.R.P.F.N., Dias, R.C.S., 2005, An improved general kinetic analysis of non-linear irreversible polymerisations, *Chem. Eng. Sci.*, 60, 423
- Costa, M.R.P.F.N., Dias, R.C.S., 2007, Prediction of mean square radius of gyration of tree-like polymers by a general kinetic approach *Polymer*, 48, 1785
- Dias, R.C.S., Costa, M.R.P.F.N., 2006, A general kinetic method to predict sequence length distributions for non-linear irreversible multicomponent polymerizations, *Polymer*, 47, 6895
- Frechet, J.M.J, 2005, Functional polymers: from plastic electronics to polymer-assisted therapeutics, *Prog Polym Sci*, 30, 844-57
- Gao, H., Min, K., Matyjaszewski, K. (2007). Determination of Gel Point during Atom Transfer

Radical Copolymerization with Cross-Linker, *Macromolecules*, 40, 7763–7770

Gao, H., Li, W., Matyjaszewski, K. (2008). Synthesis of Polyacrylate Networks by ATRP: Parameters Influencing Experimental Gel Points, *Macromolecules*, 41, 2335–2340

Georges, M. K., Veregin, R.P.N., Kazmaier, P.M., Hamer, G.K., 1993, Narrow Molecular weight resins by a Free Radical Polymerization Process, *Macromolecules*, 26, 2987–2988

Gonçalves, M. A. D., Dias, R. C. S., Costa, M.R.P.F.N., 2007, Time programmed feed of semi-batch reactors with non-linear radical copolymerizations: an experimental study of the system styrene+divinylbenzene using SEC/MALLS, *Macromol. Symp*, 259, 125

Gonçalves, M. A. D., Trigo, I.M.R., Dias, R. C. S., Costa, M.R.P.F.N., 2008, Kinetic Modeling of the Molecular Architecture of Cross-Linked Polymers Synthesized by Controlled Radical Polymerization Techniques. Polymer Network Group Conference, Larnaca, Cyprus

Gordon, M., 1962, Goods theory of cascade processes applied to statistics of polymer distributions, *Proc. R. Soc. London*, 268, 240

Gretton-Watson, S. P., Alpay, E., Steinke, J. H. G., Higgins, J. S., 2006, Multi-functional monomer derived hyperbranched poly(methyl methacrylate): Kinetic modelling and experimental validation, *Chem. Eng. Sci.*, 61, 1421

Ide, N., Fukuda, T., 2001, Nitroxide-Controlled Free-Radical Polymerization of Poly (ethyleneglycol) Dimethacrylate, *Macromolecules*, 34, 1612-1618

Jackson, C., Chen, Y-J., Mays, J.M., 1996, Dilute solution properties of randomly branched poly( methyl methacrylate), 59, 179

Jiang, C., Shen, Y., Zhu, S., Hunkeler, D., 2001, Gel formation in atom transfer radical polymerization of 2-(N,N-dimethylamino)ethyl methacrylate and ethylene glycol dimethacrylate, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 39, 3780

- Kizilel, S., Papavasiliou, G., Gossage, J., Teymour, F., 2007, *Macromol. React. Eng.*, 1, 587
- Landin, D. T., Macosko, C. W., 1988, Cyclization and Reduced Reactivity of Pendant Vinyls During the Copolymerization of Methyl-Methacrylate and Ethylene-Glycol Dimethacrylate, *Macromolecules*, 21, 846
- Leibler, L., 2005, Nanostructured plastics: jobs of self-assembling, *Prog Poly Sci*, 30, 898-914
- Li, W. -H., Hamielec, A. E., Crowe, C. M., 1989a, Kinetics of the Free-Radical Copolymerization of Methyl-Methacrylate Ethylene-Glycol Dimethacrylate .1. Experimental Investigation, 30, 1513
- Li, W. -H., Hamielec, A. E., Crowe, C. M., 1989b, Kinetics of the Free-Radical Copolymerization of Methyl-Methacrylate Ethylene-Glycol Dimethacrylate .1. Experimental Investigation, 30, 1518
- Li, Y., Armes, S.P., 2005, Synthesis and chemical degradation of branched vinyl polymers prepared via ATRP: Use of a cleavable disulfide-based branching agent, *Macromolecules*, 38, 8155
- Macosko, C. W., Miller, D.R., 1976, New derivation of average molecular-weights of nonlinear polymers, *Macromolecules*, 9, 199
- Matyjaszewski, K., 1996, *Cationic polymerizations: mechanisms, synthesis and applications*, New York: Marcel Dekker
- Matyjaszewski, K., Xia, J., 2001, Atom Transfer Radical Polymerization, *Chem. Rev.*, 101, 2921-2990
- Matyjaszewski, K., 2005, Macromolecular engineering: from rational design through precise macromolecular synthesis and processing to targeted macroscopic material properties, *Prog Polym Sci*, 30, 898-914
- Matyjaszewski, K., Gnanou, Y., Leibler, L., 2007, *Macromolecular engineering. Precise synthesis, materials properties, applications*, Weinheim: Wiley-VCH

- Meyer, T., Keurentjes, J., 2005, Handbook of Polymer Reaction Engineering, WILEY-VCH, lugar (chapter 6)
- Moad, G., Solomon, D.H., 2006, The Chemistry of Free-Radical Polymerization, Pergamon: Amsterdam
- Nagelsdiek, R., Mennicken, M., Maier, B., Keul, H., Hocker, H., 2004, Synthesis of Polymers Containing Cross-Linkable Groups by Atom Transfer Radical Polymerization: Poly(allyl methacrylate) and Copolymers of Allyl Methacrylate and Styrene Macromolecules, 37, 8923
- O'Brien, N., Mckee, A., Sherrington, D.C., Slark, A.T., Titterton, A., 2000, Facile, versatile and cost effective route to branched vinyl polymers, Polymer, 41, 6027
- Paris, R., De La Fuente, J.L., 2005, Gelation-free synthesis of poly (allyl methacrylate-co-butyl acrylate) copolymers by atom transfer radical polymerization, J. Polym. Sci. Chem. Ed., 43, 2395
- Qin, D.Q., Qin, S.H., Qiu, K.Y., 2001, A Copper-Based reverse ATRP Process for the Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate, Journal of Applied Polymer Science, 81, 2237-2245
- Saka, Y., Zetterlund, P.B., Okubo, M., 2007, Gel formation an primary chain lengths in nitroxide-mediated radical copolymerization of styrene and divinylbenzene in miniemulsion, Polymer, 48, 1229-1236
- Saunders, G., Cormack, P.A.G., Graham, S., Sherrington, 2005, Use of rapid triple detection size exclusion chromatography to evaluate the evolution of molar mass and branching architecture during free radical branching copolymerization of methyl methacrylate and ethylene glycol dimethacrylate, Macromolecules, 38, 6418
- Schulz, G.V., 1936, The dispersal of molecular weight in high polymer mixtures and the determination of median molecular weights. 134 Announcement on high polymer bonding, ZEITSCHRIFT FUR PHYSIKALISCHE CHEMIE-ABTEILUNG B-CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE AUFBAU DER MATERIE, 32, 27-45
- Shipp, D.A., 2005. Living Radical Polymerization: Controlling Molecular Size and Chemical Functionality in Vinyl Polymers, Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Chemistry, 45, 171-194

- Staudinger, H., 1920, Concerning polymerisation, Chem. Ber., 53, 1073
- Szwarc, M., 1956, "Living" polymers, Nature, 176, 1168-1169.
- Szwarc, M., Levy, M., Milkovich, R., 1956, Polymerization initiated by electron transfer to monomer. A new method of formation of block copolymers, J Am Chem Soc, 78, 2656-2657
- Szwarc, M., 1968, Carbanions , living polymers and electron transfer processes, New York: Interscience Publishers
- Trigo, I.M.R., Gonçalves, M.A.D., Dias, R.C.S., Costa, M.R.P.F.N.,2008a, Molecular Architecture of Non-Linear Polymers: Kinetic Modeling and Experimental Characterization of the System Methyl Methacrylate+ Ethylene Glycol Dimethacrylate, Macromol. Symp., Aceite para publicação
- Trigo, I.M.R., Gonçalves, M.A.D., Dias, R.C.S., Costa, M.R.P.F.N.,2008b, SEC/MALLS Measurement of the Branched Structure of Methyl Methacrylate + Ethylene Glycol Dimethacrylate Copolymers Synthesized by Atom Transfer Radical Polymerization, Chemical and Biological Engineering Conference, Braga, Portugal, Aceite para apresentação
- Webster, O.W., 1991, Living polymerization methods, Science, 251, 887
- Wang, A.R., Zhu, S., 2001, Atom transfer radical polymerization of poly(ethylene glycol) dimethacrylate Macromolecules, 34, 1612
- Wang, A.R., Zhu, S.,2005a, Control of the polymer molecular weight in atom transfer radical polymerization with branching/crosslinking, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 43, 5710
- Wang, A.R., Zhu, T., 2005b, Branching and Gelation in Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate and Ethylene Dimethacrylate Polym. Eng. Sci., 45, 720
- Yarsley, V.E.,1967, Staudinger, H- Hislife and Work- Memorial Lecture, Chemistry and Industry, 7, 250

- Yu, Q., Zhang, J., Cheng, M., Zhu, S., 2006, Kinetic Behavior of Atom Transfer Radical Polymerization of Dimethacrylates, *Macromol. Chem. Phys.*, 207, 28
- Zhang, M., Ray, W.H., 2002, The Value of Fundamental Modeling in the Design and Operation of Controlled Free Radical Polymerization Processes, *Macromolecular Symposia*, 182, 169-180
- Zhu, S., Hamielec, A.E., 1992, Influence of cross-link density distribution on network formation in free-radical copolymerization of vinyl divinyl monomers, 25, 5457
- Zhu, S., Hamielec, A.E., 1993, Modeling of free-radical polymerization with cross-linking-monoradical assumption and stationary-state hypothesis, *Macromolecules*, 26, 3131
- Zhu, S., 1996, Molecular weight distribution in free-radical polymer modification with cross-linking: Effect of chain-length-dependent termination, 29, 456