

SÍNTESE ONE-POT DE COPOLÍMEROS (PCL)₂-B-PMA POR REAÇÕES ROP E SET-LRP COMBINADASJean C. B. Vieira^{1*}, Cristiano Giacomelli², Vanessa S. Giacomelli³, Suelen G. Trindade⁴, Gabrielly E. Neumann¹

1. Estudante de IC do Laboratório de Polímeros e Colóides/UFMS (Graduandos)

2. Pesquisador da Universidade Federal de Santa Maria (Doutor)/Orientador

3. Pesquisadora da Universidade Federal de Santa Maria (Doutora)

4. Estudante de pós-graduação em química: nível mestrado/UFMS (Pós-graduando)

Resumo:

O presente trabalho apresenta um estudo da reação de polimerização da ϵ -caprolactona (ϵ -CL) e do acrilato de metila (MA) para a formação do copolímero em bloco (PCL)₂-b-PMA em um processo *one-pot* em duas etapas, combinando diferentes mecanismos de polimerização. Os estudos feitos incluem a escolha do solvente da reação e a verificação da compatibilidade entre os reagentes dos diferentes mecanismos.

Palavras-chave: polimerização, acrilato, ϵ -caprolactona

Apoio financeiro: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

Trabalho selecionado para a JNIC pela instituição: Universidade Federal de Santa Maria

Introdução:

Diversos campos da ciência de materiais e nanotecnologia têm demonstrado crescente interesse na obtenção e aplicações de macromoléculas com funcionalidades específicas e arquiteturas diversificadas. Porém, muitas vezes, a obtenção de tais materiais não é possível através de um único mecanismo de polimerização. Como consequência, vários estudos têm se direcionado para a combinação de técnicas de polimerização mecanicamente distintas, a fim de se ter acesso a materiais poliméricos novos, com propriedades controladas e específicas.

No entanto, a grande maioria das metodologias disponíveis na literatura para a obtenção de copolímeros envolvem o emprego de técnicas de polimerização sequenciais, que exigem a realização de várias etapas de reação e de purificação prévia entre uma etapa e outra.¹

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

Neste contexto, este trabalho têm ênfase na obtenção de copolímeros em bloco do tipo poliéster-*bloco*-poliacrilato através da combinação das técnicas de polimerização ROP (polimerização por abertura de anel) e SET-LRP (polimerização radicalar viva por transferência de um único elétron) por metodologia *one-pot*.

Metodologia:

A estratégia utilizada baseia-se no uso de um iniciador heterofuncional que contém, em sua estrutura, grupos hidroxilas e o grupamento α -haloéster, sítios capazes de iniciar as polimerizações ROP e SET-LRP, respectivamente. Foram realizados testes quanto ao melhor solvente para a reação e quanto ao melhor catalisador da reação ROP, DPP ou Sn(Oct)₂.

Em todos os experimentos a primeira etapa da reação consiste na polimerização ROP da ϵ -CL, seguida pela polimerização SET-LRP do MA. Desta forma, a ROP é conduzida em tolueno sem a interferência do solvente polar que é adicionado somente na segunda etapa da reação juntamente com os reagentes da SET-LRP. Na segunda etapa, a (PCL)₂-Br funcionalizada atua como macroiniciador da polimerização SET-LRP do MA, levando ao copolímero dibloco em estrela (PCL)₂-b-PMA, com estrutura do tipo A₂B.

A partir dos valores de conversão determinados por RMN de ¹H foram calculados também os graus de polimerização teóricos (DP(teo)) e as massas molares teóricas (M_n(teo)). A formação do copolímero dibloco (PCL)₂-b-PMA também foi comprovada através de análises de GPC.

O uso de aditivos polares na etapa correspondente à polimerização do MA por SET-LRP em tolueno também foi estudado. Por fim, foi testada a síntese dos copolímeros (PCL)₂-b-PMA na mistura de solventes tolueno/DMSO com o uso de DPP como catalisador da etapa ROP.

Resultados e Discussão:

As técnicas de polimerização ROP e SET-LRP apresentam diferenças de compatibilidade com a polaridade do meio reacional. A ROP é preferencialmente realizada em solventes orgânicos de baixa polaridade como THF,³ dioxano⁴ e tolueno^{5,6}. Em contrapartida, a SET-LRP necessita obrigatoriamente de um meio polar ou misturas binárias de solventes polares e apolares,⁷ ou ainda o uso de aditivos polares em meio hidrofóbico.⁸ Testes de reações ROP da ϵ -CL em DMSO e DMF foram realizados com o intuito de investigar a possibilidade de ambas reações ROP e SET-LRP serem realizadas com o uso de um único solvente polar. Porém, após 24 h de reação, foram obtidas baixas conversões em ambos solventes. A partir disso, evidenciou-se a incompatibilidade da reação ROP com solventes polares.

Na etapa ROP foram testados dois catalisadores, o 2-etil-hexanoato de estanho ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) e o difenil fosfato (DPP). Para avaliar os possíveis efeitos desses catalisadores na etapa de polimerização SET-LRP, foram realizados testes de polimerização do monômero acrilato de metila (MA) na presença desses catalisadores. Para isso, primeiramente foi realizado um acompanhamento cinético de uma reação de polimerização do MA por SET-LRP com o uso do iniciador $(\text{OH})_2\text{-SK-Br}$ e do ligante $\text{Me}_6\text{-TREN}$, obtendo-se o homopolímero PMA com estreita distribuição de massa molar e conversão quase completa em apenas 30 min de reação.

Para verificar se o $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ exerce alguma interferência no ciclo catalítico da SET-LRP, foi realizado um experimento de UV-vis do desproporcionamento do CuBr na presença do catalisador. A partir dos espectros é possível observar que a presença do catalisador $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ não afeta o processo de desproporção do CuBr. O efeito do catalisador DPP também foi estudado e foi verificado que o catalisador interage com o ligante $\text{Me}_6\text{-TREN}$, entretanto, utilizando-se as quantidades estequiométricas corretas esse problema pode ser contornado.

As reações de polimerização ROP foram feitas em tolueno e as reações SET-LRP, em uma segunda etapa, foram feitas pela adição de DMSO ou DMF ao tolueno. Ambas as misturas de solventes, tolueno/DMSO e tolueno/DMF, permitiram um grande controle da reação de polimerização e obtenção do copolímero $(\text{PCL})_2\text{-}b\text{-PMA}$, como demonstrado pelos dados de RMN ^1H e GPC.

O uso de aditivos polares em tolueno também foi estudado. Utilizou-se fenol e álcool benzílico e, em ambos os casos, a adição desses compostos ao tolueno se mostrou eficiente para obtenção do produto final, como demonstrado por dados de RMN ^1H e GPC.

Conclusões:

A partir dos experimentos realizados, pode-se concluir que a síntese do copolímero $(\text{PCL})_2\text{-}b\text{-PMA}$ pode ser realizada eficientemente através de ajustes das condições experimentais tanto com o uso do catalisador $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ como com DPP e que a etapa SET-LRP pode ser conduzida de forma bem sucedida nas misturas de solventes tolueno/DMSO e tolueno/fenol.

Referências bibliográficas

1. K. Matyjaszewski, Y. Gnanou and L. Leibler, in *Macromolecular Engineering*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007, DOI: 10.1002/9783527631421.ch1, pp. 1-6.
2. A. G. O. de Freitas, S. G. Trindade, P. I. R. Muraro, V. Schmidt, A. J. Satti, M. A. Villar, A. E. Ciolino and C. Giacomelli, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2013, 214, 2336-2344.
3. A. Kowalski, A. Duda and S. Penczek, *Macromolecular Rapid Communications*, 1998, 19, 567-572.
4. A.-C. Albertsson and I. K. Varma, *Biomacromolecules*, 2003, 4, 1466-1486.
5. M. Le Hellaye, C. Lefay, T. P. Davis, M. H. Stenzel and C. Barner-Kowollik, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2008, 46, 3058-3067.
6. K. Makiguchi, T. Satoh and T. Kakuchi, *Macromolecules*, 2011, 44, 1999-2005.
7. G. Lligadas, B. M. Rosen, M. J. Monteiro and V. Percec, *Macromolecules*, 2008, 41, 8360-8364.
8. P. M. Wright, G. Mantovani and D. M. Haddleton, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2008, 46, 7376-7385.