

Síntese via ATRP de copolímeros tribloco do tipo ABA contendo Azobenzenos

Rafaela Cristina Sanfelice¹ (IC)*, Felipe José Pavinatto¹ (PG), Débora Terezia Balogh¹ (PQ) e Osvaldo Novais de Oliveira Jr¹ (PQ)

1- Instituto de física de São Carlos, Universidade de São Paulo, Av. Trabalhador São Carlense 400, CEP 13560-970, São Carlos, São Paulo, Brasil. - *rafasanfelice@yahoo.com.br

Palavras Chave: Azopolímeros, ATRP, copolímeros em bloco, triblocos ABA.

Introdução

Copolímeros em bloco são extensivamente estudados por possuírem características híbridas provenientes dos materiais constituintes de cada bloco [1]. Nos últimos dez anos, a síntese desses materiais a partir de monômeros vinílicos pela via radicalar vem sendo possível graças a disponibilidade de métodos extremamente versáteis, como o de polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP) [2]. Nesse âmbito, copolímeros contendo cromóforos azobenzeno tem recebido grande atenção pela possibilidade de se produzir materiais com segmentos fotossensíveis, que podem ser orientados ou manipulados por luz [3].

O objetivo deste trabalho é produzir um copolímero tribloco contendo um bloco central formado por uma cadeia de poli(metacrilato de metila) e dois blocos na extremidade formados por um azopolímero metacrílico funcionalizado com o azocorante DR13. Como parte inicial da pesquisa buscou-se a otimização da síntese do macroiniciador PMMA.

Resultados e Discussão

O homopolímero metacrilato de metila foi sintetizado via ATRP utilizando Dimetil 2,6-dibromoheptanodiato (DBH) como iniciador e CuCl complexado com bipyridina na proporção de 1:3 em mols como sistema catalítico. Quatro reações foram realizadas com diferentes tempos reacionais, temperaturas e solventes (Tabela 1). Os produtos foram denominados de Triblock 1 a 4.

Tabela 1 - Condições reacionais da síntese do homopolímero Cl-PMMA-Cl

	Triblock 1	Triblock 2	Triblock 3	Triblock 4
CuCl	0,23 mmol	0,23 mmol	0,23 mmol	0,23 mmol
Bipiridina (BPY)	0,69 mmol	0,69 mmol	0,69 mmol	0,69 mmol
MMA	28,0 mmol	28,0 mmol	28,0 mmol	14,0 mmol
DBH	0,115 mmol	0,115 mmol	0,115 mmol	0,115 mmol
Tempo reac.	24 horas	24 horas	72 horas	24 horas
Temperatura	90°C	40°C	90°C	90°C
Solvente	Anisol (6 mL)	Acetonitrila (6 mL)	Anisol (6 mL)	Anisol (6 mL)

As reações do Triblock 2 e 4 não produziram material em quantidade significativa, o que demonstra

o efeito negativo da diminuição da temperatura para 40°C, e da duplicação da razão monômero:iniciador. Para ambos os Triblock 1 e 3 foram obtidos rendimentos de 45% em massa. No gráfico de FTIR dos produtos (figura 1) estão presentes os principais picos de PMMA em 2950 e 1730 cm⁻¹ referente a deformação axial dos grupos C-H alifático e C=O de ester respectivamente. Via cromatografia por exclusão de tamanho, uma massa molar (Mn), em torno 28.000 g/mol, foi obtida para ambos os produtos. Entretanto, o valor mais baixo de polidispersividade (1.35) foi encontrado para o produto Triblock 1.

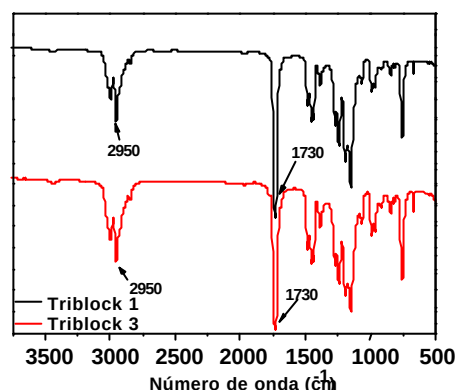


Figura1 - Espectro de FTIR dos macroiniciadores Triblock 1 e 3

Conclusões

Para a combinação de iniciador (DBH) e ligante (BPY) utilizada, concluiu-se que o melhor resultado (PDI = 1.35 e rendimento de 45% em massa) é obtido utilizando uma razão monômero:iniciador de (240:1) e tempo reacional de 24 h.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Fapesp, Capes e CNPq.

¹I.W., *Introduction to Block Copolymers*, I.W. Hamley, Editor, John Wiley & Sons, West Sussex. p. 1-29. 2004

²Patten, T.E. and Matyjaszewski, K. - *Advanced Materials*, 10, 901-915, 1998.

³Han, Y.K., Dufour, B., Wu, W., Kowalewski, T., and Matyjaszewski, K. - *Macromolecules*, 37, 9355-9365, 2004.