

DR. AMILTON MARTINS DOS SANTOS

**Síntese de látex de poliestireno via polimerização em miniemulsão
utilizando como estabilizante coloidal e como agente de controle de
massa molecular um macro-agente RAFT a base de PEO (PEO-CPADB)**

Este texto sistematizado é parte das exigências para a inscrição no concurso de Livre Docência do Departamento de Engenharia Química, da Escola de Engenharia de Lorena, da Universidade de São Paulo

Lorena – SP

2010

1. Introdução.....	1
2. Revisão bibliográfica.....	5
2.1. Breve revisão sobre a teoria da polimerização em emulsão.....	5
2.1.1. Mecanismo de formação das partículas.....	6
2.1.2. Teoria da nucleação micelar ou heterogênea.....	7
2.1.3. Teoria da nucleação homogênea.....	9
2.1.4. Teoria da nucleação coagulativa.....	10
2.2. Breve revisão sobre a teoria da polimerização em miniemulsão.....	11
2.3. Polimerização via radical livre viva/controlada (CRP).....	14
2.3.1. A polimerização por transferência de cadeia via os mecanismo de adição-fragmentação reversíveis (RAFT).....	18
2.4. Polimerização via radical livre viva/controlada em meio disperso.....	25
2.4.1 Polimerização via RAFT em meio disperso.....	26
2.4.1.1. Polimerização via RAFT em emulsão.....	26
2.4.1.2. Polimerização via RAFT em miniemulsão.....	41
3. Materiais e Métodos.....	47
3.1. Reagentes e solventes.....	47
3.2. Síntese do macro-agente RAFT, PEO-CPADB (SANTOS et al., 2007).....	48
3.2.1. Síntese do dissulfeto de ditiobezoíla.....	48
3.2.2. Síntese do ácido 4-ciano-4-(tiobenzóisulfanil) pentanóico (CPADB).....	51
3.2.3. Síntese do éster 4-ciano-4-(tiobenzóisulfanil) pentanoato de succinimida (SCPADB).....	52
3.2.4. Síntese do macro-agente RAFT, PEO-CPADB.....	54
3.3. Partição do PEO-CPADB entre água e estireno.....	55
3.4. Procedimento adotado para as reações de polimerização em miniemulsão.....	55
3.4.1. Métodos de caracterização.....	56
4. Resultados.....	60
4.1. Síntese do macro-agente RAFT, PEO-CPADB.....	60
4.2. Polimerização em miniemulsão do estireno mediada pelo PEO-CPADB.....	61
4.2.1. Efeito da concentração em PEO-CPADB.....	70
4.2.2. Efeito da concentração e do tipo de iniciador.....	74
4.2.3. Efeito da temperatura.....	80

5. Conclusões.....	83
6. Bibliografia.....	85

1. Introdução

O sucesso na síntese de partículas de látex dependerá de uma escolha judiciosa dos reagentes principais que são utilizados na síntese. Entre estes reagentes, os surfatantes são os componentes principais e responsáveis pela formação e pelo crescimento das partículas e garantindo a sua estabilidade coloidal. Três tipos de surfatantes são usualmente descritos na literatura: a) estabilizantes eletrostáticos, ou seja, moléculas com cargas iônicas, de baixa massa molar, capazes de conferir repulsão eletrostática entre as partículas de látex, b) estabilizantes estéricos, os quais são cadeias poliméricas contendo segmentos ou domínios hidrofílicos e hidrofóbicos, e que são capazes de conferir repulsão entrópica entre as cadeias poliméricas de duas partículas vizinhas, e c) estabilizantes eletroestéricos, ou seja, moléculas que combinam as características das duas primeiras classes de surfantes. Devido ao seu tamanho, os estabilizantes estéricos e eletroestéricos (ou estabilizantes macromoleculares) apresentam muitas vantagens em comparação aos surfatantes de baixa massa molar, tais como, a melhor estabilidade coloidal em baixas temperaturas (freezing stability) e maior resistência frente à altas taxas de cisalhamento (no caso dos surfatantes eletroestéricos) e a não ocorrência de difusão das moléculas do surfatante durante a formação de filmes. Os estabilizantes macromoleculares fortemente adsorvidos sobre a superfície das partículas (GUYOT *et al.*, 1999; GUYOT *et al.* 2001; GUYOT, 2002; RIESS *et al.*, 2004) ou mesmo ancorados via ligações covalentes (GUYOT, 2006) apresentam uma tendência muito menor de desorção ou migração quando comparados aos surfatantes convencionais, de baixa massa molar, como por exemplo, o dodecil-sulfato de sódio (SDS). Para ficar covalentemente ligado às partículas do látex, o surfatante deverá possuir um grupo reativo que possa participar de qualquer

uma das reações mais importantes que constituem o mecanismo da polimerização via radical livre (iniciação, propagação, terminação ou transferência de cadeia), para a formação das cadeias que serão incorporadas à superfície das partículas. Dependendo do tipo de reação em que o surfatante reativo estará envolvido, os mesmos poderão ser chamados de “*inisurf*” (iniciação) (NAGAMUNE et al., 1996), “*surfmer*” (propagação)(GUYOT, 2002) ou “*transurf*” (transferência de cadeia)(VIDAL et al., 1995; WILKINSON, et al., 2001). Nestes casos particulares, o surfatante não participa apenas na formação das partículas e na funcionalização da superfície das mesmas, mas também na formação do próprio polímero que está sendo sintetizado. As duas primeiras classes de surfatantes reativos já foram muito estudadas. Por outro lado, apenas poucos trabalhos relatam a síntese e a utilização de “*transurfs*” (GUYOT et al., 2001), e a maioria destes trabalhos relata a utilização de moléculas contendo um grupo reativo do tipo *tiol* (R-S) como grupo de transferência de cadeia. Por exemplo, Fifield et al. (FIFIELD et al., 2003) sintetizaram o 10-mercapto-1-decanosulfonato de sódio, um “*transurf*” de baixa massa molar, e utilizaram esta molécula na polimerização em emulsão do estireno, obtendo colóides estáveis, contendo grupos funcionais iônicos, do tipo sulfonato, na superfície das partículas. Poli(óxido de etileno)(PEO) ou poli(acetato de vinila-co-álcool vinílico) com grupos terminais do tipo *tiol*, foram utilizadas com sucesso, como “*transurfs*” macromoleculares em reações de polimerização do estireno em suspensão (BOURGEAT-LAMI et al., 1995; BOURGEAT-LAMI et al., 1997; MIYAZAKI et al., 1996) ou emulsão (VIDAL et al., 1995). A característica marcante de transferência de cadeia da função *tiol* é responsável pela alta reatividade do “*transurf*” na fase dispersa. Como resultado, copolímeros em bloco, anfifílicos, podem ser formados *in situ* na fase dispersa, e atuarem como surfatantes

na formação e estabilização das partículas. Contudo, nestes casos o segmento hidrofóbico nunca é suficientemente longo para garantir uma boa ancoragem do copolímero sobre a superfície das partículas, comprometendo assim a estabilidade coloidal do sistema. Para superar esta limitação, e favorecer uma incorporação mais regular do "transurf", grupos com menores eficiências de transferência, tais como grupos funcionais que operam via mecanismo de adição-fragmentação podem ser utilizados, tais como dímeros de metacrilato de metila (WILKINSON, *et al.*, 2001; MONTEIRO *et al.*, 2001) já foram introduzidos nas extremidades das cadeias de surfatantes de baixa massa molar ou de cadeias macromoleculares, as quais foram posteriormente utilizadas na polimerização em emulsão do estireno. O uso de agentes de transferência reversível de cadeia seria uma alternativa muito interessante para ancorar de maneira eficiente o "transurf" na superfície das partículas. Esta estratégia surgiu muito recentemente e beneficia de todos os avanços das técnicas de polimerização via radical livre viva/controlada (MATYJASZEWSKI *et al.*, 2002; MATYJASZEWSKI, 2003; ZETTERLUND *et al.*, 2008; CUNNINGHAM *et al.*, 2008).

Muito recentemente, a polimerização RAFT começou a ser utilizada na síntese de vários copolímeros em bloco, anfifílicos, que foram posteriormente utilizados como eficientes surfatantes em polimerizações em emulsão (FRÉAL-SAISON *et al.*, 2006; GANEVA *et al.*, 2007) ou em miniemulsão (PHAM *et al.*, 2003; LUO *et al.*, 2006; LU *et al.*, 2007).

Uma alternativa ainda mais original seria a utilização de macro-agentes RAFT hidrofílicos que, em função da reatividade dos grupos terminais, do tipo *tiocarbonílicos*, seriam capazes de gerar partículas de látex, de maneira controlada.

Assim como acontece com as cadeias terminadas com grupos funcionais do tipo *thiol*, utilizadas em polimerização em emulsão (VIDAL *et al.*, 1995), no caso de macroagentes RAFT hidrossolúveis (obtidos diretamente via polimerização RAFT ou via modificação química), estas moléculas certamente também irão atuar como “*transurfs*” durante uma polimerização em emulsão devido à formação *in situ*, de copolímeros em bloco, anfifílicos, que são capazes de estabilizar as partículas formadas. Em um trabalho muito recente, Bathfield *et al.* mostraram que esta estratégia poderia ser extrapolada para sistemas de polimerização em dispersão (BATHFIELD *et al.*, 2007).

Desta forma, o objetivo principal no trabalho que está sendo apresentado e discutido neste documento foi relatar um trabalho pioneiro sobre a utilização da estratégia mencionada acima para a polimerização em miniemulsão do estireno. O trabalho em questão apresenta a síntese de partículas de poliestireno via polimerização em miniemulsão utilizando um macro-agente RAFT, a base de PEO (PEO-CPADB) como estabilizante coloidal e como agente de controle do processo de polimerização via radical livre viva/controlada.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Breve revisão sobre a teoria da polimerização em emulsão

A polimerização em emulsão é um processo heterogêneo na qual os monômeros encontram-se dispersos em uma fase contínua, normalmente a água pela adição de um surfatante e são polimerizados por radicais livres provenientes da decomposição de um iniciador solúvel ou parcialmente solúvel na fase contínua. O produto da polimerização em emulsão é uma dispersão estável de um polímero em um meio essencialmente aquoso que recebe o nome de látex (CHERN, 2006).

Uma das grandes vantagens da polimerização em emulsão é a possibilidade de obter látices com diferentes propriedades coloidais (morfologia, distribuição de tamanhos de partículas, concentração de partículas, propriedade de formação de filmes, etc.) como polímeros com diferentes propriedades (composição, microestrutura, distribuição de massa molar, grau de cristalinidade, entre outros). Além disso, sob o ponto de vista industrial, a polimerização em emulsão é uma técnica extremamente importante e muito utilizada para obtenção de polímeros via radical livre e quando comparada com os outros métodos de polimerização, apresenta ainda as seguintes vantagens (ELISEEVA, 1981; GILBERT, 1995; SANTOS, 1996): O problema de transferência de calor durante a reação é minimizado devido à utilização de água como fase contínua; Fatores ambientais ligados à ausência de solventes orgânicos; O produto final da reação é um líquido; Permite obter polímeros com massa molecular elevada a uma velocidade relativamente alta, quando comparada com as outras técnicas.

2.1.1. Mecanismo de formação das partículas

O mecanismo da polimerização em emulsão é bem conhecido para monômeros hidrofóbicos e hidrofílicos. O estudo da polimerização em emulsão dos monômeros hidrofílicos (solubilidade em água maior que 1% v/v) como o acrilato de n-butila (BuA), acetato de vinila (VAc), acrilonitrila, etc., mostra que, aparentemente esses monômeros possuem um comportamento diferente daquele proposto pela teoria clássica de Smith e Ewart (LISSANT, 1974; SMITH; EWART, 1948). Na presença de monômeros hidrofóbicos, três fases podem estar simultaneamente presentes durante a polimerização em emulsão: a fase aquosa (contendo iniciador, emulsificante, micelas e monômero dissolvido), gotas de monômero dispersas na fase aquosa e estabilizadas pelo emulsificante e partículas de látex (contendo polímero e monômero) estabilizadas por um emulsificante (GILBERT, 1995). Geralmente, neste caso, obtêm-se partículas menores e por conseqüência, um número maior de partículas. Os autores atribuem esse comportamento ao mecanismo de nucleação homogênea que está diretamente relacionado com a solubilidade dos monômeros em água (FITCH; TSAI, 1971; FITCH, 1973).

Para monômeros muito solúveis em água e em certas condições de processo, observa-se ao longo das reações de polimerização a formação de partículas secundárias. Estas partículas seriam formadas pela polimerização do monômero na fase aquosa seguida da coagulação dos oligômeros formados até sua estabilização na forma de novas partículas poliméricas. Este mecanismo é mais conhecido como o mecanismo de nucleação coagulativa, que é uma extensão do mecanismo de nucleação homogênea (FITCH; TSAI, 1971; GILBERT, 1995; GOODALL et al., 1977).

2.1.2. Teoria da nucleação micelar ou heterogênea

A teoria qualitativa mais importante sobre o mecanismo de polimerização em emulsão é aquela baseada nas observações experimentais das reações do estireno e de outros monômeros muito pouco solúveis em água, desenvolvida por Harkins (1947). A nucleação micelar é predominante quando a concentração de emulsificante está acima da concentração micelar crítica (CMC) e quando os radicais primários formados na fase aquosa ou oligoradicaís entram nas micelas (SALDIVAR, et al., 1998; HERRERA-ORDONEZ; OLAYO, 2000, 2001). Com base no número de partículas e na existência de uma fase descontínua constituída de gotas de monômeros atuando como reservatório, três intervalos podem existir nos sistemas de polimerização em emulsão (GARDON, 1968a; GARDON, 1968b). As figuras 2.1 - 2.3 mostram alguns detalhes qualitativos destes intervalos durante a polimerização em emulsão.

Intervalo I: *Nucleação das partículas*

O intervalo I é uma fase transitória e rápida, onde as pequenas partículas formadas são rapidamente inchadas pelo monômero. Este intervalo corresponde ao início da polimerização em emulsão e é conhecido como a etapa de nucleação das partículas. Nesta etapa, a conversão geralmente está em torno de 2 a 10 % e o sistema apresenta enormes mudanças. Neste intervalo, ocorre à nucleação das partículas e a velocidade de polimerização aumenta até que o número de partículas seja definido. O número de partículas aumenta nesta etapa e se mantém constante durante as etapas seguintes. A figura 2.1 mostra um esquema ilustrativo desta etapa.

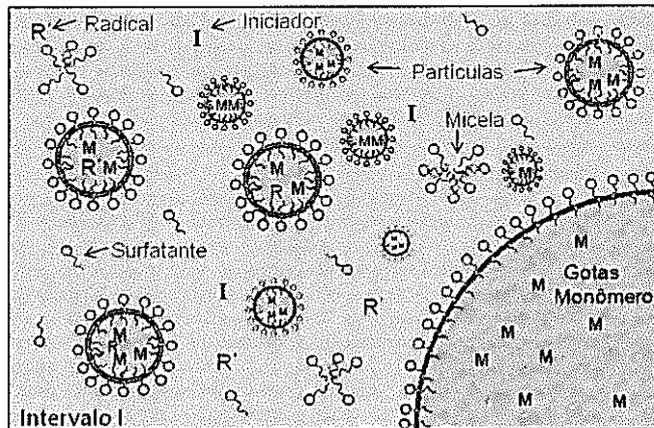


Figura 2.1. Esquema representativo do intervalo da nucleação das partículas em uma polimerização em emulsão.

Intervalo II: Crescimento das partículas

Nesta fase, geralmente a conversão está em torno de 10 a 40% e a velocidade de polimerização pode permanecer constante ou aumentar lentamente. O tamanho das partículas aumenta enquanto que as gotas de monômero diminuem. Esta etapa termina quando as gotas de monômero desaparecem. A transição entre o intervalo II e o intervalo III, depende da solubilidade do monômero na fase aquosa, isto é, quanto maior a solubilidade do monômero mais rápido ocorrerá à transição do intervalo II para o intervalo III. A figura 2.2 apresenta um esquema ilustrativo desta etapa.

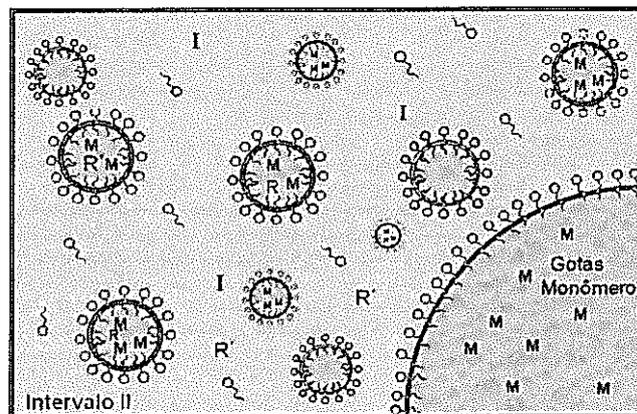


Figura 1.2. Esquema representativo do intervalo de crescimento das partículas durante a polimerização em emulsão.

Intervalo III: *Etapa final de polimerização*

Uma vez que o sistema é constituído exclusivamente de partículas de polímero inchadas pelo monômero, a velocidade de polimerização diminui progressivamente devido ao desaparecimento do monômero dentro das partículas (Figura 2.3). Nesta etapa pode ser observado o efeito gel resultando em um aumento da viscosidade. O efeito gel ocorre dentro das partículas de polímero a altas conversões através de uma redução significativa da mobilidade dos radicais livres, que é controlado por um mecanismo de difusão (TROMMSDORFF, et al., 1948).

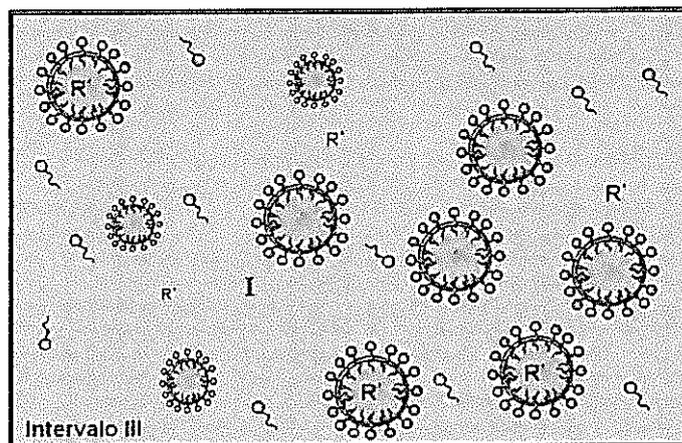


Figura 2.3. Esquema representativo da etapa final da *polimerização em emulsão*.

2.1.3. Teoria da nucleação homogênea

De acordo com a teoria proposta por Fitch e Tsai (1971), a nucleação homogênea ocorre pela precipitação de oligoradicaís com grau de polimerização crítico (j_{crit}), formados na fase aquosa, sobre eles mesmos. Estes oligoradicaís são moléculas anfifílicas com propriedades semelhantes às dos tensoativos ou emulsificantes. Segundo esta teoria, a nucleação termina quando uma quantidade

suficiente de partículas de látex é formada, ocorrendo preferencialmente a adsorção de qualquer nova molécula anfifílica formada durante a reação (HANSEN; UGELSTAD, 1978).

2.1.4. Teoria da nucleação coagulativa

A teoria da nucleação coagulativa é uma extensão direta da teoria da nucleação homogênea proposta por Fitch e Tsai (1971). A análise quantitativa desta teoria foi proposta por Feeney, et al., (1984) e Gilbert, et al.(1987). De acordo com esta teoria, são formadas inicialmente partículas precursoras primárias pela precipitação dos oligoradicaís com grau de polimerização crítico (j_{crit}). Estas espécies inicialmente formadas são instáveis e por esta razão, coagulam até que seja atingida uma estabilidade coloidal, sendo então chamadas de partículas maduras. Dois tipos de partículas precursoras são formadas neste mecanismo: as partículas primárias formadas pela nucleação homogênea e as secundárias, que correspondem à agregação de duas ou mais partículas precursoras primárias. O crescimento das partículas precursoras ocorre através da entrada de monômeros, apresentando uma velocidade muito inferior a que ocorre com as partículas maduras. Neste caso, o inchamento das partículas precursoras pelos monômeros é menos acentuado que o inchamento das partículas maduras. Esse inchamento é uma consequência do pequeno tamanho (≈ 5 nm) e da grande relação superfície/volume das partículas precursoras.

A produção das partículas precursoras é um fator importante no mecanismo da nucleação coagulativa. Como as partículas maduras são geradas por coagulação e crescimento das partículas precursoras formadas inicialmente, sua velocidade de formação, assim como a velocidade de formação das partículas precursoras aumenta

progressivamente com o passar do tempo. A nucleação, segundo essa teoria, termina quando um número suficiente de partículas maduras formadas é capaz de adsorver todas as espécies oligoméricas e todas as partículas precursoras. Dessa forma as partículas precursoras não terão tempo de coagular, crescer e formar novas partículas. Quando o sistema atinge esse estágio, os radicais livres na fase aquosa sofrem o fenômeno da inclusão antes de gerar novas partículas (GILBERT, 1995).

2.2. Breve revisão sobre a teoria da polimerização em miniemulsão.

Um sistema de polimerização que está sendo efetivamente estudado para a produção de látices é a polimerização em miniemulsão. Este sistema consiste em pequenas gotas de monômeros estabilizadas em água através da adição de emulsificantes e de co-estabilizantes (agentes hidrofóbicos), usualmente álcoois graxos, alcanos de cadeia longa, polímeros e até mesmo monômeros com baixa solubilidade em água, que são homogeneizados para obtenção de miniemulsões estáveis, com diâmetros que variam entre 50 - 500 nm (LANDFESTER, 2001; ASUA, 2002; SCHORK, et al., 2005).

O primeiro relato sobre a polimerização em miniemulsão ocorreu com a publicação do trabalho realizado por Ugelstad, et al., (1973) em 1973. Neste estudo pioneiro sobre a polimerização em miniemulsão do estireno (STy), os autores demonstraram que a partir da dispersão do monômero no meio reacional na forma de pequenas gotas estáveis (diâmetro < 1 μ m), a área superficial destas gotas aumentava de maneira significativa podendo com isto, competir efetivamente para a captura dos radicais livres. Com base nestas observações, os autores concluíram que as gotas de monômero era o local predominante para a nucleação das partículas.

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

Considerando que a nucleação das gotas de monômero é o mecanismo predominante na polimerização em miniemulsão, esta técnica apresenta algumas vantagens em relação à polimerização em emulsão convencional, como por exemplo: a incorporação de monômeros com baixa solubilidade em água (KITZMILLER, et al., 1995; REIMERS; SCHORK, 1996; SAMER; SCHORK, 1999; WU; SCHORK, 2000; BUNKER, et al., 2003), a produção de látices mais estáveis para uma mesma concentração de surfatante (SCHORK, et al., 2005), a obtenção de látices com alto teor de sólidos (AIZPURUA, et al., 2001; GRAILLAT; GUYOT, 2003; DO AMARAL, 2003; OUZINEB, et al., 2005), melhor controle do diâmetro e do número de partículas durante a polimerização (ASUA, 2002; SCHORK, et al., 2005) e a obtenção de materiais híbridos, do tipo orgânico/inorgânico (CAUVIN, et al., 2005; BON; COLVER, 2007; SCHMID, et al.,

2008; MORAES, et al., 2006, 2009, FAUCHEU, et al. 2010) e orgânico/orgânico (TSAVALAS, 2003; BARRÈRE; LANDFESTER, 2003; JOWKAR-DERISS; KARLSSON, 2004; SCHORK, et al., 2005; RODRIGUES, et al., 2007; MANEA, et al., 2008; LÓPEZ, et al., 2008).

Existem diferentes metodologias descritas na literatura para a preparação de miniemulsões (ASUA, 2002; LANDFESTER, 2001; WU, SCHORK, 2000). Na maioria dos trabalhos, a preparação das miniemulsões é dividida basicamente em duas etapas fundamentais. Na primeira etapa, pequenas gotas de monômero (50-500 nm) são formadas através da emulsificação da fase dispersa (monômeros e co-estabilizante) e da fase contínua (água, surfatante), utilizando diferentes equipamentos de dispersão ou homogeneização para alcançar um estado estacionário, obtido pelo equilíbrio entre a taxa de rompimento e coalescência das gotas de monômeros (ASUA, 2002; LANDFESTER, 2001). Na segunda etapa, as gotas formadas após o processo de homogeneização (miniemulsão) são polimerizadas sem que ocorram mudanças nas suas características iniciais. A figura 2.4 ilustra as etapas envolvidas na preparação das miniemulsões.

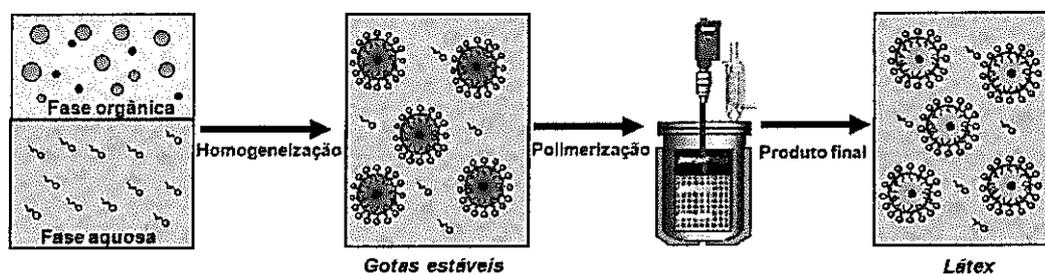


Figura 2.4. Esquema ilustrativo do princípio da polimerização em miniemulsão.
(adaptado de LANDFESTER, 2003)

2.3. Polimerização via radical livre viva/controlada (CRP)

Durante as últimas décadas o desenvolvimento de novos e revolucionários métodos de polimerização tem viabilizado a utilização das polimerizações via radical livre na síntese de polímeros com estruturas bem definidas, controlando a massa molecular e a distribuição de massa molecular (MMD), além de possibilitar a preparação de polímeros com arquiteturas complexas, tais como: blocos, estrelas, enxertado, microgel, dendrítico, dentre outras (Figura 2.5). Estas novas técnicas, além de possibilitarem um melhor controle da estrutura macromolecular, possuem a versatilidade da polimerização via radical livre convencional. Essa versatilidade não é encontrada nos mecanismos convencionais de polimerização “viva”, como a polimerização aniônica e catiônica (MOAD *et al.*, 2005; AAMER *et al.*, 2007; LEE *et al.*, 2005; BOWES *et al.*, 2007; HOUILLOT *et al.*, 2007).

Os polímeros sintetizados a partir destas novas técnicas podem ser utilizados na preparação de novos e avançados materiais, tais como surfatantes, tintas, adesivos, biomateriais, materiais aplicados à medicina e microeletrônica (SAVE *et al.*, 2006; LEE *et al.*, 2005; MCLEARY *et al.*, 2006).

O conceito de polimerização viva foi introduzido por Szwarc (SZWARC, 1957) e, segundo o autor, para que uma polimerização seja considerada controlada deve obedecer aos seguintes requisitos: (SAVE *et al.*, 2006; MOAD *et al.*, 2005):

- i. O processo de polimerização deverá ter 100% de conversão. A adição de uma nova carga de monômero deverá dar continuidade à polimerização, ou seja, não existe a terminação das cadeias poliméricas;
- ii. A massa molecular média é linearmente dependente da conversão;

- iii. O número de cadeias poliméricas é constante durante a polimerização;
- iv. A massa molecular pode ser controlada pela relação entre as concentrações de monômero e de agentes de controle; e
- v. A distribuição de massa molecular (MMD) do polímero deve ser baixa (MMD < 1,5).

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

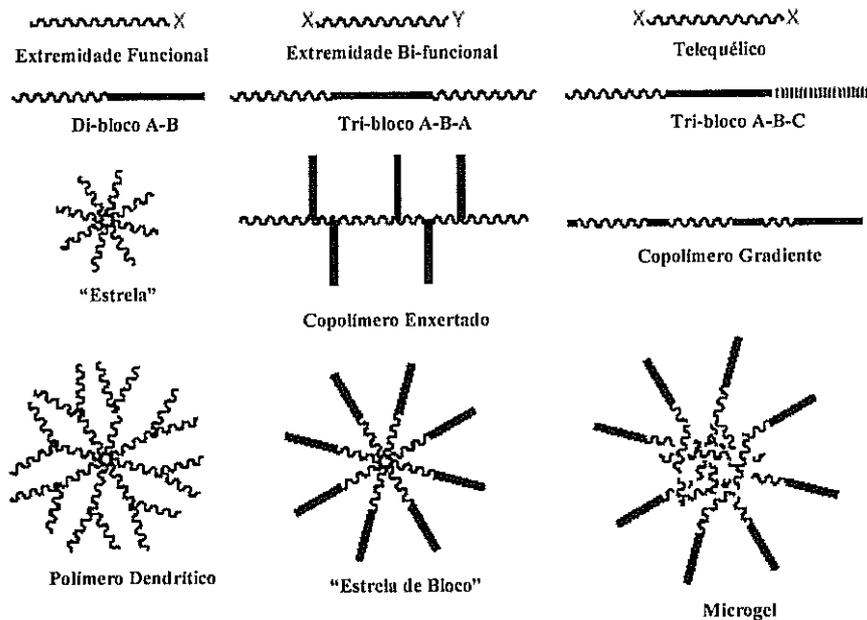
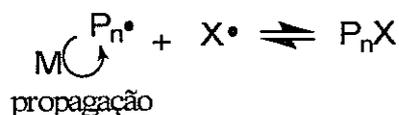


Figura 2.5. Representação de algumas possíveis arquiteturas obtidas a partir das técnicas de polimerização radical controlada.

A seguir são apresentados os três tipos de polimerização via radical livre viva/controlada que são mais estudados (SAVE *et al.*, 2006):

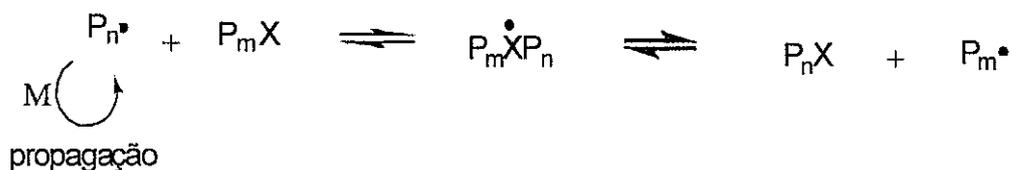
i) A primeira é baseada em um mecanismo de terminação reversível devido a presença de um radical estável no meio reacional, e é conhecida como polimerização mediada por nitróxidos (NMP – Nitroxide Mediated Polymerization):



onde X^\bullet é um radical estável e P_nX é uma cadeia em crescimento desativada reversivelmente.

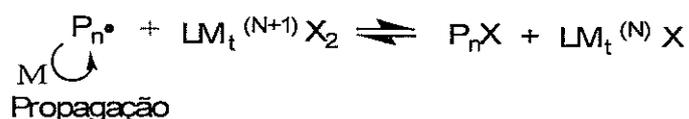
ii) A segunda é baseada em um mecanismo reversível de transferência de cadeia. Estas reações ocorrem na presença de agentes de transferência de cadeia e são conhecidas como polimerização via transferência de cadeia, pelo mecanismo de

adição-fragmentação reversíveis, ou ainda polimerização RAFT (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer):



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

iii) A terceira também é baseada em um processo de terminação reversível, a partir da transferência reversível de um átomo e é conhecida como ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization):



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

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

Cada uma dessas três técnicas possui vantagens e desvantagens: ATRP requer a otimização do sistema de catalisador e das condições de reação para um bom desempenho a cada novo monômero utilizado; NMP normalmente necessita de altas

temperaturas e é mais eficiente para a polimerização do estireno e acrilatos; e a técnica RAFT, apesar de ser mais versátil, ou seja, ser compatível com uma grande variedade de monômeros, técnicas e condições de reação, requer a síntese de agentes de transferência de cadeia (MOAD *et al.*, 2005; MCLEARY *et al.*, 2006).

2.3.1. A polimerização por transferência de cadeia via os mecanismos de adição-fragmentação reversíveis (RAFT)

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

Os agentes de transferência de cadeia utilizados nesta técnica são compostos tiocarbonílicos [RSC(Z)=S] que apresentam um grupo estabilizante (Z) e um grupo de saída (R), que irão influenciar na cinética e no grau de controle da polimerização (Figura 2.5). A eficiência de cada agente RAFT utilizado depende de uma série de fatores, destacando o tipo de monômero que está sendo polimerizado, a capacidade de reiniciação do grupo de saída (R*) e a reatividade da dupla ligação entre enxofre (S) e carbono (C), determinada pelo grupo estabilizante utilizado (Z) (MOAD *et al.*, 2005; AAMER *et al.*, 2007).

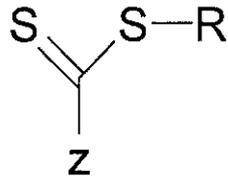


Figura 2.5. Representação esquemática da estrutura de compostos tiocarbônicos utilizados como agentes de transferência de cadeia em reações de polimerização do tipo RAFT.

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

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

$$\bar{M}_n = \frac{[M]_0 - [M]}{[CTA]_0} M_m + M_{CTA} \quad (2.1)$$

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

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

a) O mecanismo RAFT

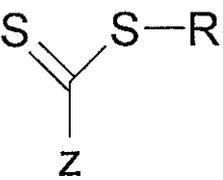
Na polimerização controlada via RAFT a iniciação e a terminação ocorrem da mesma forma que em uma polimerização radicalar convencional. Nos primeiros estágios da polimerização, a adição de radicais monoméricos gerados no processo de iniciação (P_m^*) ao agente de transferência (1) dará origem a um radical intermediário (2) que, logo em seguida, irá se decompor dando origem a um composto tiocarbonílico polimérico (3) e a um novo radical (R^*). Esta primeira etapa do processo é referida como pré-equilíbrio. A reação deste radical com outras moléculas de monômero dará origem a um novo radical propagante (P_n^*). Um rápido equilíbrio, denominado equilíbrio principal, é então estabelecido entre as espécies propagantes ativas (P_n^* e P_m^*) e os compostos tiocarbonílicos poliméricos dormentes (3 e 5), resultando em igual probabilidade para o crescimento de todas as cadeias poliméricas e, conseqüentemente, na obtenção de cadeias poliméricas com estreita distribuição de massas moleculares (MOAD *et al.* 2005; McLEARY *et al.*, 2006). A Figura 2.6 apresenta o mecanismo de uma polimerização via radical livre viva/controlada do tipo RAFT.

b) Escolha do agente RAFT

O uso de uma grande variedade de agentes RAFT tiocarbonílicos (Figura 2.5) tem sido relatado na literatura, incluindo ditioésteres, tritiocarbonatos, xantatos e ditiocarbamatos. A Tabela 2.1 apresenta, de maneira esquematizada, a estrutura destes compostos.

Conforme mencionado anteriormente, a eficiência do agente RAFT utilizado está diretamente relacionada ao monômero que está sendo polimerizado e às propriedades dos grupos de saída (R) e dos grupos estabilizantes (Z), que modificam a estabilidade dos radicais intermediários. A Figura 2.7 fornece uma orientação para uma escolha adequada de agentes RAFT para determinados tipos de monômeros. Para Z, a velocidade de adição diminui e a de fragmentação aumenta da esquerda para a direita. Para R, a velocidade de fragmentação diminui da esquerda para a direita. As linhas pontilhadas indicam controle parcial (ex: controle da massa molecular, porém larga polidispersão ou substancial retardação no caso do acetato de vinila).

Tabela 2.1. Diferentes tipos de agentes de controle utilizados em polimerizações via RAFT.

Grupo estabilizante	
	Z = -R Ditioésteres
	Z = -S-R Tritiocarbonatos (tritioésteres)
	Z = -O-R Xantatos
	Z = -N-R Ditiocarbamatos

R = alquil ou aril.

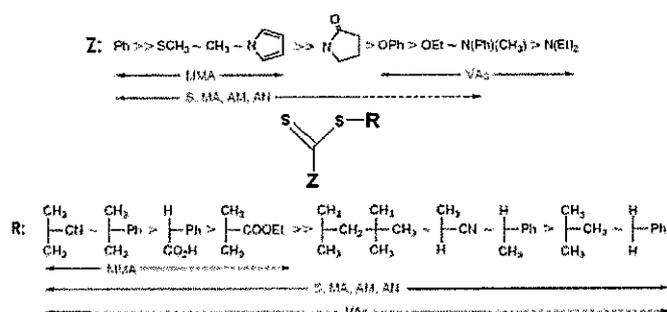


Figura 2.7. Diretrizes para a seleção de um agente RAFT (MOAD et al., 2005). (MMA = Metacrilato de metila, AM = acrilamida; VAc = acetato de vinila; AN = Acrilonitrila; MA = Acrilato de metila; Sty = Estireno)

Os seguintes critérios devem ser considerados para a escolha de um agente RAFT adequado (MOAD *et al.*, 2005):

- ✓ Os agentes RAFT utilizados (composto 1, Figura 2.6) devem possuir duplas ligações muito reativas; a taxa de adição de radicais à dupla ligação é mais elevada quando Z = aril, alquil (ditioésteres) ou S-alquil (tritiocarbonatos) e é mais baixa quando Z = O-alquil (xantatos) ou N,N-dialquil (ditiocarbamatos);
- ✓ Os radicais intermediários (compostos 2 e 4, Figura 2.6) devem se fragmentar rapidamente, evitando a ocorrência de reações laterais; e
- ✓ Os radicais (R*) formados pela decomposição dos radicais intermediários devem ser capazes de reiniciar novas cadeias de maneira eficiente.

Outro fator determinante para a eficiência de uma polimerização controlada em presença de agentes RAFT é a escolha adequada da relação [agente RAFT]/[iniciador]. Em uma polimerização controlada a terminação ocorre da mesma forma que em uma polimerização convencional (na ausência de agentes RAFT). Estas reações concorrem com a propagação dos radicais em crescimento, de forma que a sua ocorrência deve

ser evitada com o objetivo de se manter um bom controle da polimerização. Para que isso seja possível, a concentração de radicais propagantes deverá ser muito menor do que a concentração de espécies dormentes (cadeias dormentes, (3) e (5)). Por isso, é utilizada uma pequena quantidade de iniciador e, portanto, elevadas razões de $[CTA]/[Iniciador]$. Por outro lado, razões muito altas deixam a reação muito lenta, podendo comprometer o controle da polimerização. Existe, portanto, uma condição ótima entre cinética e controle da polimerização, determinada pela razão $[CTA]/[Iniciador]$.

c) Reações laterais

Uma variedade de reações laterais pode interferir no mecanismo da polimerização RAFT causando retardação, subprodutos ou anomalias na distribuição de massas moleculares. Essas reações podem resultar da combinação entre o agente RAFT e o monômero e ainda das condições reacionais.

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

- ✓ Lenta fragmentação dos radicais intermediários (compostos 2 e 4 Figura 2.6);
- ✓ Lenta reiniciação da polimerização pelo grupo de saída R^* do agente RAFT; e

- ✓ Tendência do radical R* e do radical propagante (P_n*) de reagir com o próprio agente RAFT.

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

Fragmентаções lentas devem provavelmente também ser a causa de reações laterais tais como acoplamentos com espécies radicalares por combinação ou desproporcionamento (Figura 2.8).

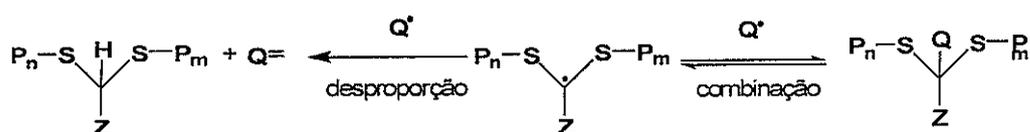


Figura 2.8. Esquema representativo de reações laterais em um mecanismo RAFT.

2.4. Polimerização via radical livre viva/controlada em meio disperso

A maioria dos estudos sobre polimerização via radical livre viva/controlada são conduzidos em meio homogêneo (em massa ou em solução). Essas técnicas possuem como principais desvantagens altas viscosidades, baixa dissipação de calor, baixas taxas de difusão e a utilização de solventes orgânicos na maioria das polimerizações em solução (LEE *et al.*, 2005). As polimerizações em meio disperso apresentam importantes vantagens tais como baixa viscosidade, fácil remoção de calor do meio e utilização de água como meio dispersante, o que faz desta técnica a preferida para aplicações em larga escala. Desta forma, fica evidente a importância de estudos voltados à implementação destes novos mecanismos de polimerização viva em meio disperso.

Entretanto, apesar de possuírem potencial aplicação, a implementação destas técnicas em meio heterogêneo ainda encontra um série de problemas, tais como a perda da característica viva das reações, a perda da estabilidade coloidal (no caso das polimerizações em emulsão e em miniemulsão), e a redução nas taxas de polimerização (SAVE *et al.*, 2006; MCLEARY *et al.*, 2006). A necessidade de superar estas limitações para a transferência destas versáteis técnicas de polimerização para uma escala industrial justifica o importante número de trabalhos de pesquisa no campo das polimerizações controladas em meio disperso (BON *et al.*, 1997; MARESTIN *et al.*, 1998; PRODPAN *et al.*, 1998; SCHMIDT-NAAKE *et al.*, 1999; Macleod *et al.*, 2000; LANSALOT *et al.*, 2000; FARCET *et al.*, 2000; MATYJASZEWSKI *et al.*, 2000; FARCET *et al.*, 2001; QIU *et al.*, 2001; CAO *et al.*, 2001; TORTOSA *et al.*, 2001; CUNNINGHAM *et al.*, 2003; LI *et al.*, 2003; KOTRE *et al.*, 2004; NICOLAS *et al.*, 2004; MATYJASZEWSKI *et al.*, 2005; WEBERSKIRCH *et al.*, 2005; NICOLAS *et al.*, 2005; DELAITTRE *et al.*, 2005; DELAITTRE *et al.*, 2006; Min *et al.*, 2006)

2.4.1. Polimerização via RAFT em meio disperso

2.4.1.1. Polimerização via RAFT em emulsão

Vários trabalhos encontrados na literatura demonstram que a simples adição de um agente RAFT em uma polimerização em emulsão convencional não permite um efetivo controle da polimerização, resultando, na maioria dos casos, em uma série de problemas, tais como: perda do controle da massa molecular e da característica viva dos polímeros obtidos, larga distribuição de massas moleculares, baixas velocidades de polimerização e desestabilização do sistema com a formação de camadas orgânicas

coloridas, ricas em agentes RAFT (a coloração deriva do agente RAFT utilizado) (HUANG *et al.*, 2006; FERGUSON *et al.*, 2002).

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

Além disso, a transferência de monômero e do agente RAFT para as micelas fica comprometida pelo aumento da pressão osmótica gerada pela formação das cadeias poliméricas no interior das gotas e como resultado, micelas serão nucleadas sem o agente RAFT, e conseqüentemente, sem nenhum controle de massa molecular (MCLEARY *et al*, 2006).

Luo *et al.* (2001) atribuíram as falhas das polimerizações vivas em meio disperso, estabilizadas por surfatantes iônicos, ao estado de super-inchamento ("super-swelling") que ocorre com as partículas de polímero durante o processo de polimerização. Segundo estes autores, após a nucleação, o potencial químico dos monômeros em uma partícula de polímero é menor do que em uma gota de monômero. Esta diferença de potencial gera um fluxo difusional de monômeros das gotas para as partículas em crescimento. Este fluxo de monômeros cessa apenas quando a concentração de monômeros no interior da partícula é elevada o suficiente para fazer com que o potencial químico em seu interior se torne novamente igual ao potencial químico no interior de uma gota de monômero. Desta forma, pode-se concluir que quanto mais demorado for o restabelecimento do equilíbrio entre o potencial químico nos dois meios, maior será a concentração de monômeros no interior das partículas e, conseqüentemente, maior será o tamanho final das partículas e maior a probabilidade da perda de estabilidade do sistema. Quando a polimerização é realizada com um agente de controle RAFT, predominam as espécies oligoméricas logo no início da etapa de formação das partículas, diferentemente dos processos convencionais nos quais há a formação de grandes cadeias já no início da formação das partículas de polímero. A elevada concentração destes oligômeros reduz o potencial químico no interior das partículas em crescimento e faz com que o equilíbrio seja

restabelecido apenas quando as partículas estiverem “super-inchadas” com monômeros. Como consequência, partículas de dimensões relativamente grandes são formadas, favorecendo a coagulação destas partículas e resultando na desestabilização do sistema.

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

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

Estas observações levaram à conclusão de que a causa mais provável da perda do controle e da estabilidade é a presença das gotas de monômero e de sua nucleação durante o processo de polimerização. O mecanismo de nucleação de gotas é desprezível em uma polimerização em emulsão convencional. Entretanto, quando há a presença de um agente RAFT, estes agentes podem ser convertidos, no interior das gotas, em espécies oligoméricas que não podem ser transportadas através da fase aquosa. Desta forma, as gotas de monômero contendo agentes RAFT oligoméricos em

seu interior não podem desaparecer completamente durante o processo de polimerização resultando desta forma em coalescência e formação de uma camada oleosa contendo cadeias poliméricas que cresceram em um meio diferente das partículas formadas por nucleação micelar e que terão conseqüentemente, massas moleculares diferentes.

Apesar dos resultados promissores obtidos com a técnica de polimerização RAFT em emulsão semeada, esta técnica apresenta uma importante limitação, ou seja, nesta técnica as sementes utilizadas são constituídas de cadeias poliméricas que não foram formadas de maneira controlada (SAVE *et al.*, 2006; FERGUSON *et al.*, 2002).

a) Polimerização via RAFT em emulsão “ab-initio”

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

Save *et al.*, (2006) descreveram um dos possíveis métodos que podem ser utilizados para a realização de uma polimerização via radical livre viva/controlada em emulsão *ab-initio*. Conforme a metodologia proposta pelos autores, inicialmente é necessário fazer a escolha de um agente RAFT adequado. Em seguida, um monômero hidrofílico adequado é escolhido (ex.: ácido acrílico) e polimerizado de forma controlada na presença deste agente RAFT. A razão molar entre agente RAFT e

das polymerizações convencionais (emulsão e miniemulsão), aumentando assim a qualidade e o desempenho na aplicação final dos materiais obtidos por esta nova técnica (McLEARY *et al.*, 2006).

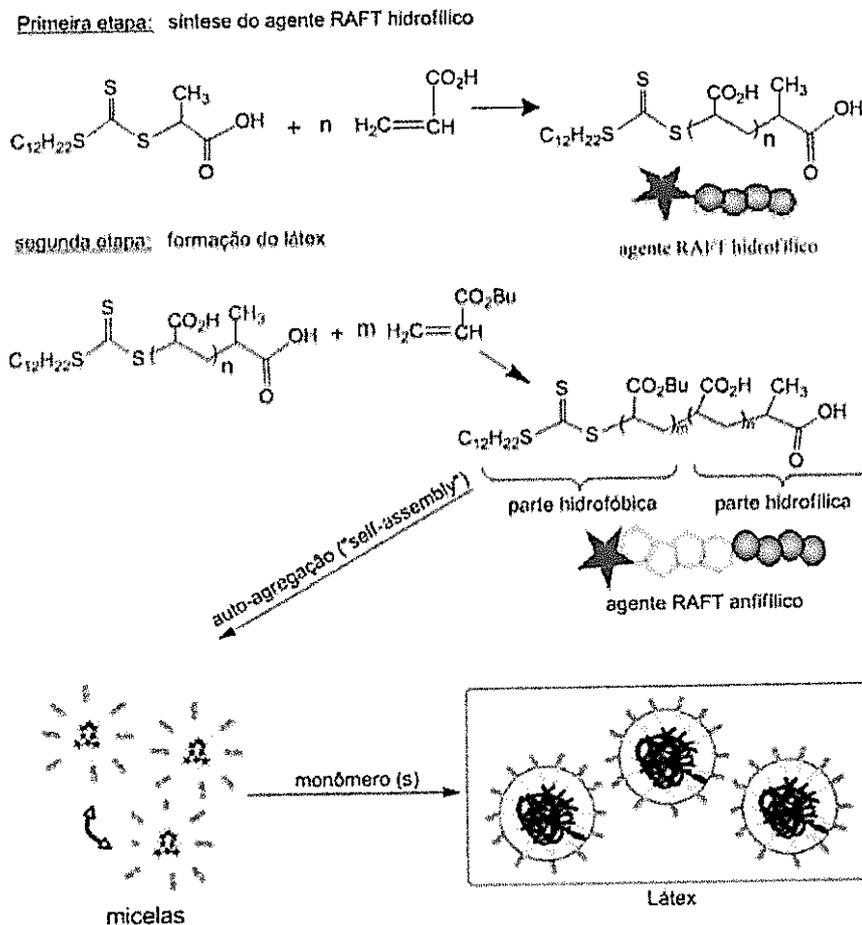


Figura 2.9. Esquema ilustrativo da formação de látex via polimerização RAFT em emulsão *ab initio*, segundo metodologia proposta por SAVE *et al.*, (2006).

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

seqüência é adicionado acrilato de *n*-butila (BA), numa vazão controlada para evitar a formação de gotas do monômero e garantir a formação de espécies anfifílicas ((AA)_x-(BuA)_y-RAFT). Estas moléculas anfifílicas se auto-agregam formando micelas, dando origem à formação de partículas de polímero, a partir da alimentação contínua e controlada do comonômero BuA. Os autores obtiveram partículas estáveis de látex, com diâmetro final de partícula de aproximadamente 60 nm, sem nenhuma evidência de formação de coágulos, mantendo um excelente controle da massa molecular e da polidispersidade durante todo o processo de polimerização. A Figura 2.10 apresenta um esquema representativo da metodologia utilizada pelos autores.

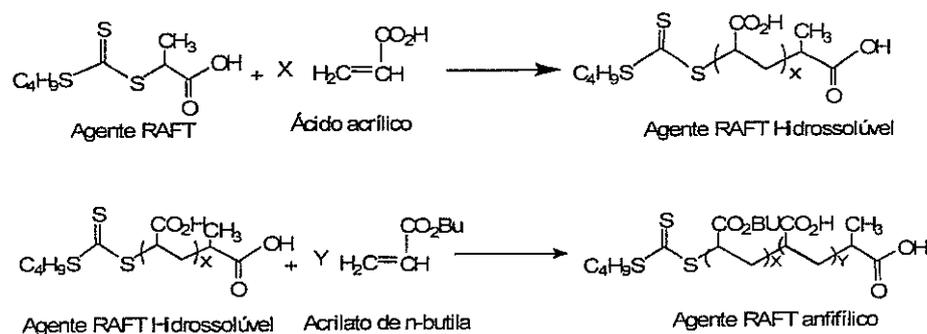


Figura 2.10. Esquema ilustrativo da metodologia proposta por Ferguson *et al.* (2002) para a síntese de látex via polimerização RAFT em emulsão *ab initio*.

Ganeva *et al.* (2007) investigaram o efeito de agentes RAFT anfifílicos [(estireno)_x(ácido acrílico)_y] com diferentes composições químicas (y=10; x= 0, 5 ou 10) no mecanismo de formação de partículas de látex em sistemas de polimerização em emulsão *ab-initio*. Neste trabalho os autores utilizaram dois diferentes agentes RAFT: o ácido 2-[(butilsulfaniltiocarbonil)sulfanil] propanóico (utilizado na síntese dos agentes RAFT anfifílicos com x= 5 ou 10) e o ácido 2-[(dodecilsulfaniltiocarbonil)sulfanil] propanóico (utilizado na síntese do agente RAFT com x= 0). A utilização dos dois

agentes RAFT constituídos por estireno/ácido acrílico resultou na formação de micelas rígidas e, conseqüentemente, numa eficiente formação de partículas de polímero, devido à baixa mobilidade dos diblocos formados na fase aquosa. O número de diblocos-RAFT na superfície das partículas de polímero foi muito próximo do número de diblocos-RAFT na superfície das micelas, confirmando a baixa mobilidade dos diblocos-RAFT. Os autores também observaram que uma redução na concentração destes diblocos-RAFT resultou em uma redução no número de micelas e um aumento na área superficial das partículas estabilizadas por dibloco-RAFT. Com a utilização de agentes RAFT constituídos apenas por moléculas de ácido acrílico, os autores concluíram que estas moléculas apresentavam mobilidade muito superior à apresentada pelos diblocos-RAFT. Isto poderia ser justificado pela maior solubilidade em água do agente RAFT constituído apenas por moléculas de AA. Os látices preparados com os três diferentes agentes RAFT anfifílicos apresentaram satisfatória estabilidade coloidal. Neste trabalho também foi estudada a influência da variação da concentração de iniciadores na etapa de nucleação das partículas. Neste estudo foi observado que, no caso da utilização de agentes RAFT anfifílicos mais hidrofóbicos, uma menor concentração de iniciador era suficiente para garantir a formação das micelas e a estabilização coloidal dos sistemas. A Figura 2.11 mostra a estrutura dos diferentes agentes RAFT anfifílicos utilizados neste trabalho.

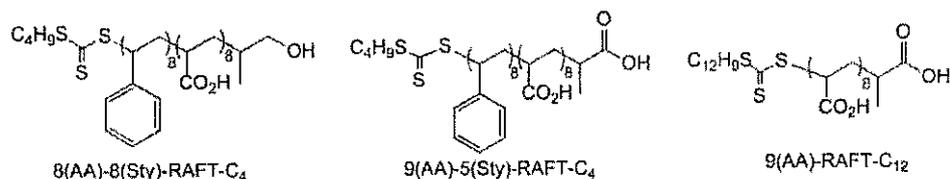


Figura 2.11. Agentes de transferência de cadeia RAFT anfífilicos, constituídos de ácido acrílico e estireno, utilizados por Ganeva *et al.* (2007).

b) Polimerização em emulsão “ab-initio” mediada por macro-agentes RAFT

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

Manguian *et al.* (2006) relataram a polimerização em emulsão *ab-initio* do estireno utilizando um macro-agente RAFT catiônico. Inicialmente os autores sintetizaram poli(metacrilato de (2-etilamino) etila) [poli(DEAEMA)] via polimerização RAFT, em massa, do metacrilato de 2-(dietilamino)etila (DEAEMA), usando ácido 4-ciano-4-(tiobenzoil)sulfanil pentanóico (CPADB), dissolvido em etanol, como agente de transferência de cadeia. Este homopolímero, na sua forma protonada (acidificação do meio reacional com HCl) e contendo um grupo final ditibenzoato reativo foi usado como macro-agente de transferência de cadeia solúvel em água na polimerização em

emulsão do estireno, sem a adição de nenhum surfatante convencional. Foram obtidos látices estáveis e com baixos valores de diâmetro de partículas, em consequência da formação *in-situ* de polímeros anfifílicos, estabilizadores, via reação de transferência da função ditioéster durante a etapa de nucleação. Os autores também observaram um forte período de inibição no início da polimerização, evidenciando a influência do macro-agente RAFT na cinética da polimerização. A Figura 2.12 mostra o esquema desta síntese.

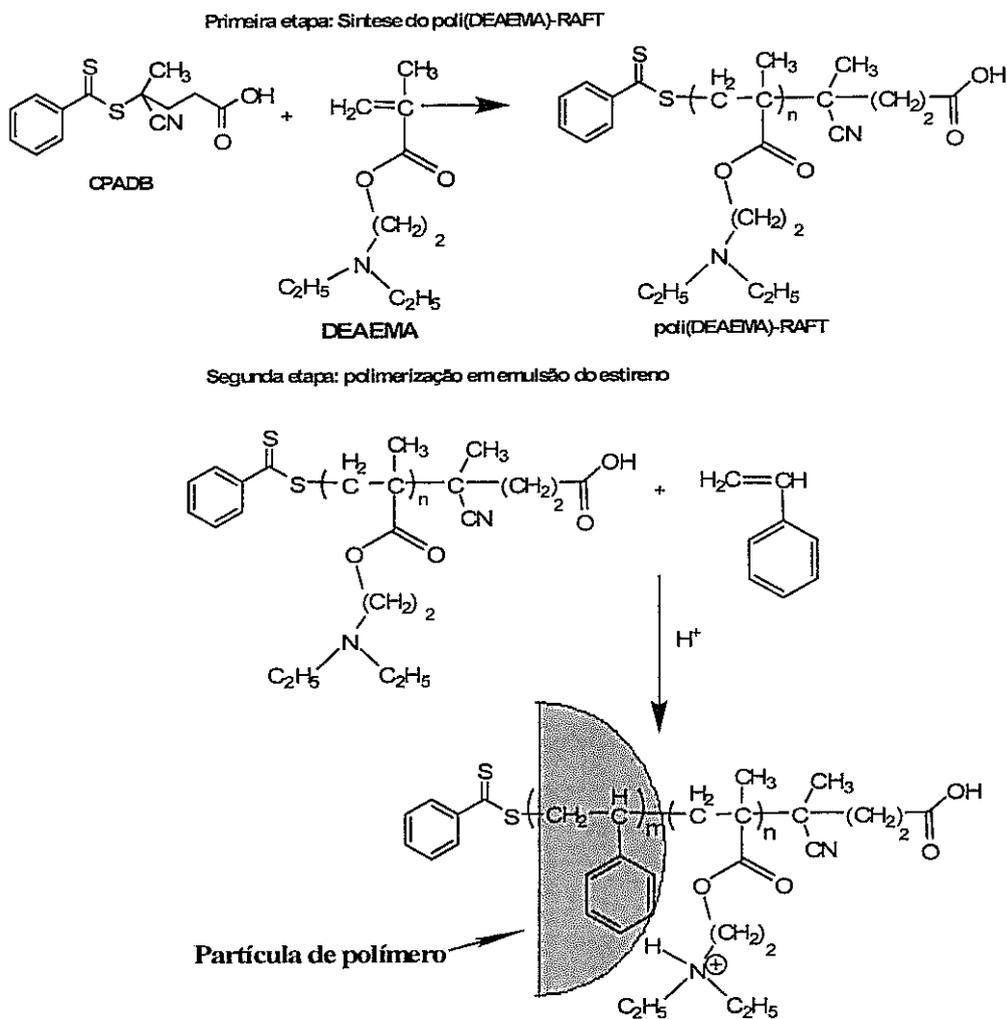
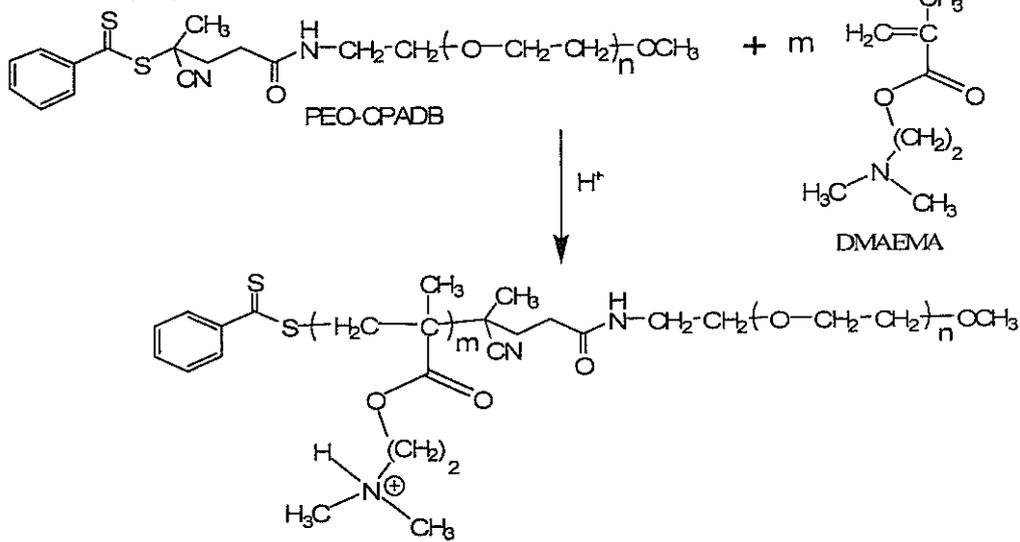


Figura 2.12. Esquema de síntese de um macro-agente RAFT catiônico e de sua utilização na estabilização e no controle da massa molecular na polimerização em emulsão *ab-initio* do estireno.

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

Santos *et al.* (2007) apresentaram um trabalho pioneiro relatando a síntese de um novo macro-agente de transferência de cadeia não-iônico, a base de poli(óxido de etileno), contendo um grupo final tiocarbonílico. O novo macro-agente RAFT, denominado PEO-RAFT, foi usado juntamente com o Poli(DMAEMA/H⁺Cl⁻)-RAFT para a produção de látices de poliestireno com dupla estabilidade coloidal via polimerização em emulsão *ab initio*. Os autores constataram que o uso combinado dos dois macro-agentes não garantia uma eficiente estabilização coloidal, sobretudo em condições alcalinas. Porém, a dupla estabilização coloidal foi confirmada usando o copolímero em bloco PEO-*b*-Poli(DMAEMA/H⁺Cl⁻)-RAFT, sintetizado a partir do PEO-RAFT. O copolímero em bloco obtido conferiu estabilidade eletroestérica aos látices, mesmo em condições alcalinas, com valores de pH muito superiores a 7. Os autores também constataram que o poli(DMAEMA), sob condições ácidas, apresentava satisfatória eficiência na estabilização dos látices. Entretanto, a mesma eficiência não foi obtida com a utilização do PEO-RAFT, havendo desestabilização e formação de uma camada orgânica colorida. A Figura 2.13 ilustra o procedimento utilizado neste trabalho.

- Síntese do poli(DMAEMA)-RAFT



- Polimerização em emulsão do estireno

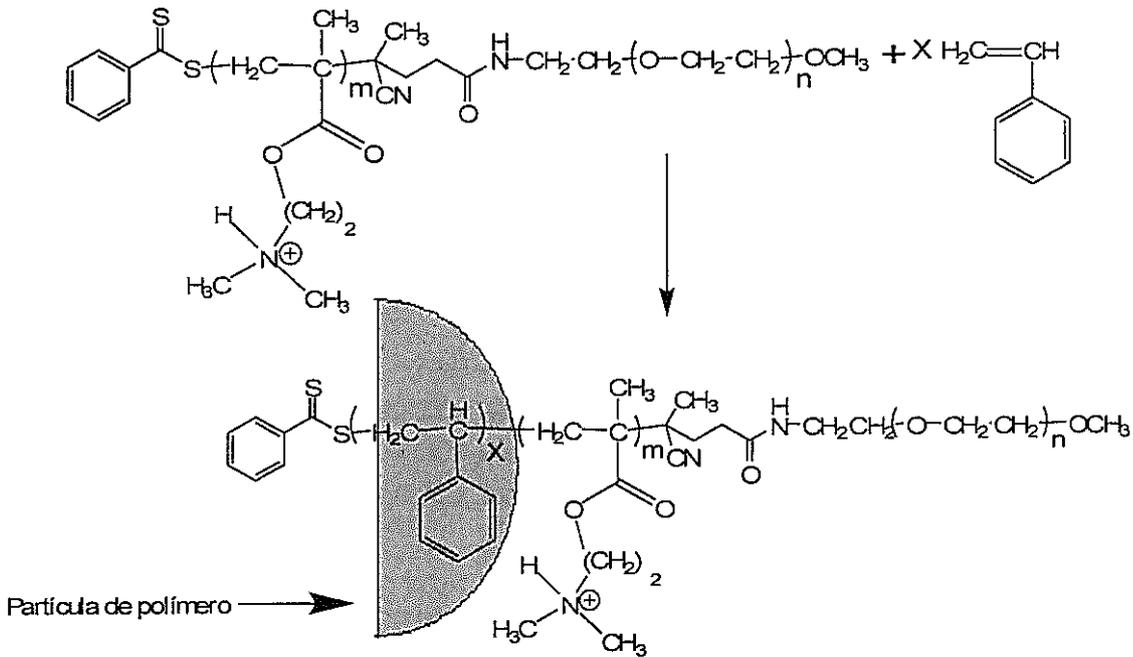


Figura 2.13. Esquema da síntese de um macro-agente RAFT misto (catiônico-não iônico) e de sua utilização na estabilização e no controle da massa molecular na polimerização em emulsão *ab-initio* do estireno, conforme metodologia proposta por Santos *et al.* (2007).

Rieger *et al.* (2008) utilizaram macro-agentes de transferência do tipo PEO-RAFT tendo como agente de controle o grupo tritocarbonílico em sua estrutura, na

polimerização em emulsão *ab-initio* do estireno e do acrilato de *n*-butila. Este macro-agente foi obtido a partir da reação entre o éter mono-metílico de poli(etileno glicol) (MPEG) com o agente de transferência ácido 2-(dodeciltiocarbonotioiltio)-2-(metil)propanóico (TTCA) (Figura 2.14). A CMC desta nova molécula foi determinada pela técnica de espalhamento dinâmico de luz, encontrando-se um valor de 0,5 mM. Os autores obtiveram látices estáveis de poliestireno e de poli(acrilato de *n*-butila), com estreita polidispersidade, associado a um aumento linear da massa molecular em função da conversão. Estes resultados, em comparação com os resultados obtidos por SANTOS *et al.* (2007), indicam que agentes de controle do tipo PEO-RAFT, sintetizados a partir de tritioésteres, são mais eficientes do que aqueles sintetizados a partir de ditioésteres, no controle e na estabilização coloidal em sistemas de polimerização em emulsão *ab-initio*. A Figura 2.14 mostra um esquema representativo da metodologia adotada por RIEGER *et al.*, na síntese de látices de PS e de PBuA, utilizando um macro-agente de transferência de cadeia do tipo PEO-RAFT.

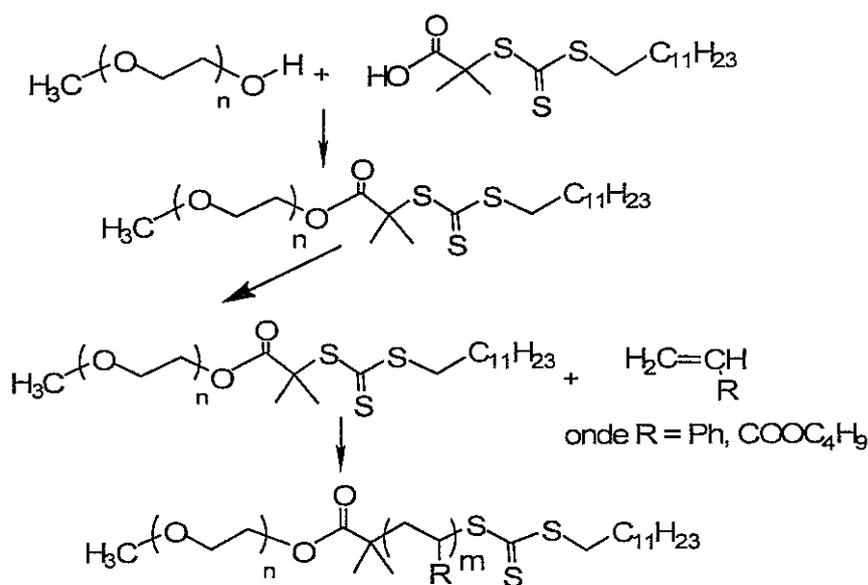


Figura 2.14. Metodologia adotada por RIEGER *et al.*, na síntese de látices de PS e de PBuA, utilizando um macro-agente de transferência de cadeia do tipo PEO-RAFT.

Wi *et al.* (2008) realizaram polimerizações controladas via RAFT em emulsão do estireno utilizando macro-agentes RAFT anfífilos como agente de estabilização coloidal e de controle de massa molecular. O objetivo principal dos autores foi avaliar a eficiência do macro-agente na estabilização coloidal do látex. O macro-agente RAFT utilizado foi sintetizado a partir da polimerização em massa do ácido metacrílico (MAA), em presença do agente RAFT o ácido 4-metilditiobenzoil benzóico (TADB). Para verificar a influência da concentração dos macro-agentes RAFT os autores realizaram reações de polimerização utilizando diferentes concentrações do macro-agente RAFT (0,1 - 2%, em massa, em relação ao monômero). Os autores observaram a ocorrência de coagulação das partículas de látex com a utilização de uma concentração muito baixa do macro-agente RAFT (0,1%). Por outro lado, os autores observaram que, para concentrações maiores que 0,1 %, o agente de controle garantia estabilidade coloidal das partículas. Além disso, também foi constatada uma redução no diâmetro das partículas com o progressivo aumento na concentração dos macro-agentes RAFT. Os autores também avaliaram o efeito da concentração do iniciador (AIBN) no diâmetro final das partículas. Foi observado que um aumento na concentração do iniciador resultou em uma redução no diâmetro final das partículas. A Figura 2.15 apresenta um esquema da síntese do macro-agente RAFT e da etapa de nucleação das partículas.

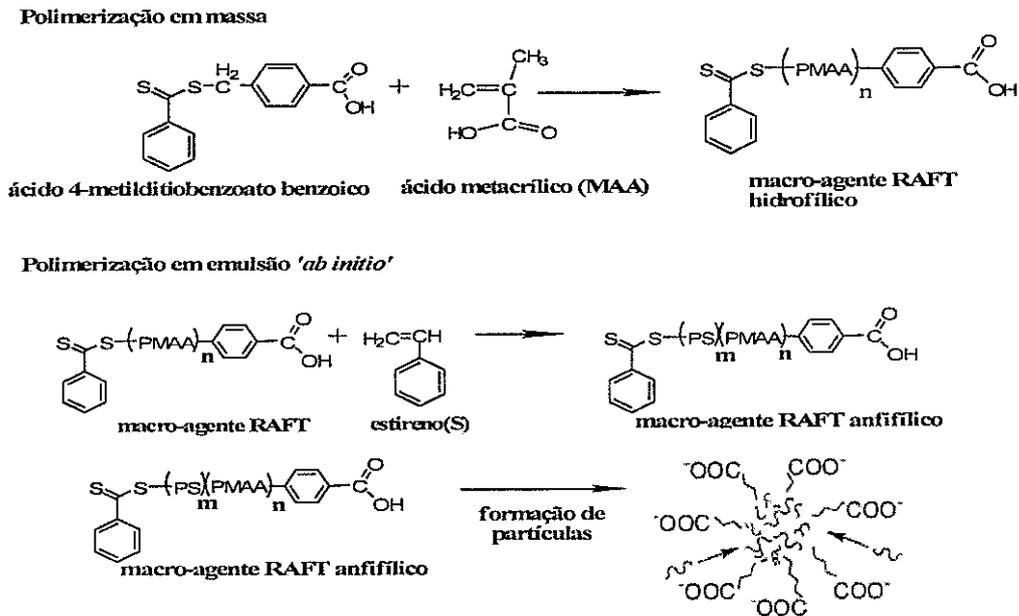


Figura 2.15. Representação esquemática da formação de partículas de látex a partir da auto-agregação de macro-agentes RAFT anfílicos, conforme metodologia proposta por Wi *et al.* (2008).

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

2.4.1.2. Polimerização via RAFT em miniemulsão

A aplicação da técnica de polimerização controlada via RAFT em miniemulsão é uma excelente estratégia para a produção de polímeros com estruturas bem definidas, de maneira controlada, assim como látices com diferentes morfologias. No entanto, vários trabalhos apresentados pela literatura demonstram que a presença de agentes

RAFT nos sistemas de polimerização em miniemulsão, assim como nos sistemas de polimerização em emulsão, pode causar alguns problemas como: separação de fases com a formação de uma camada oleosa colorida, retardação na taxa de polimerização e perda da estabilidade coloidal. A teoria do “super-inchamento” foi recentemente proposta para explicar a baixa estabilidade observada durante a polimerização controlada em miniemulsão. Esta teoria atribui a perda da estabilidade coloidal ao grande número de espécies oligoméricas presentes no interior das partículas em crescimento no início da polimerização. A taxa de retardação observada na polimerização RAFT em miniemulsão tem sido atribuída à formação de radicais intermediários durante a polimerização (compostos 2 e 4, Figura 2.6) e à saída dos radicais provenientes do CTA das gotas para a fase aquosa (BOWES *et al.*, 2007).

Dentro deste contexto, vários trabalhos têm sido realizados na tentativa de se apresentar estratégias eficientes para se superar estes problemas (TSAVALAS *et al.*, 2001; VOSLOO *et al.*, 2002; MCLEARY *et al.*, 2004; LEE *et al.*, 2005; RUSSUM *et al.*, 2004; RUSSUM *et al.*, 2005; YANG *et al.*, 2005; YU *et al.*, 2006; HUANG *et al.*, 2006; YANG *et al.*, 2006; ZHOU *et al.*, 2007). Considerando que a utilização de agentes de transferência de cadeia simples, em reações de polimerização via RAFT, em meio disperso (emulsão e miniemulsão), não faz parte do escopo deste projeto de pesquisa, os trabalhos citados acima não serão detalhados nesta revisão bibliográfica.

a) Polimerização em miniemulsão mediada por macro-agentes RAFT

Surfatantes poliméricos têm sido empregados com sucesso na síntese de látices estáveis em sistemas de polimerização em miniemulsão, com a nucleação das gotas sendo o mecanismo predominante na formação das partículas de látex. Dentro deste

contexto, a utilização de macro-agentes RAFT anfílicos pode ser considerada como uma alternativa viável para a adaptação do mecanismo RAFT às polimerizações em miniemulsão. Dependendo do tamanho, isto é, do grau de polimerização do bloco hidrofóbico do macro-agente RAFT anfílico, o mesmo poderá permanecer ancorado na superfície das gotas, limitando sua difusão na fase aquosa, e com isso, garantindo uma efetiva estabilização coloidal do látex formado. Dependendo das condições experimentais utilizadas nas sínteses, é esperado ainda um efetivo controle da massa molecular do polímero que é formado no interior das gotas.

Neste caso particular de polimerização viva/controlada, em meio aquoso, os macro-agentes RAFT são previamente sintetizados em meio orgânico e posteriormente utilizados como estabilizantes poliméricos na etapa de preparação das miniemulsões. Este procedimento é muito diferente daquele utilizado nas reações de polimerização via RAFT em miniemulsão *ab initio*, onde o estabilizante coloidal é formado *in situ*.

Binh *et al.*, (2003) apresentaram um trabalho pioneiro sobre a utilização de macro-agentes RAFT anfílicos em sistemas de polimerização em miniemulsão. Neste trabalho os autores inicialmente sintetizaram um agente RAFT hidrofílico via polimerização do ácido acrílico (AA) em solução, utilizando o ácido 2-[(butilsulfaniltiocarbonil)sulfanil] propanóico como agente de transferência e dioxano como solvente. A razão molar [AA]/[CTA] foi calculada para a obtenção de agentes RAFT contendo em média 5 unidades de AA, ou seja, um grau de polimerização igual a 5. Em seguida, os autores sintetizaram dois diferentes macro-agentes RAFT anfílicos, via polimerizações em solução do estireno e do acrilato de *n*-butila. Nesta etapa as razões molares [Sty ou BuA]/[CTA] foram calculadas para um grau de polimerização médio igual a 20. Estes macro-agentes RAFT (copolímeros de bloco anfílicos) foram

então utilizados como agentes de controle e de estabilização coloidal em polimerizações em miniemulsão do estireno e do acrilato de *n*-butila, obtendo-se látices estáveis, sem a utilização de surfatantes convencionais. Em todos os experimentos realizados foi observado um crescimento linear da massa molecular em função da conversão, confirmando a eficiência dos macro-agentes RAFT como agentes de controle. Os autores também constataram que a redução na concentração do macro-agente RAFT resultava no aumento na velocidade de polimerização, principalmente para o acrilato de *n*-butila que possui maior constante de propagação (K_p), acompanhado de um aumento na massa molecular e na polidispersidade dos polímeros obtidos. O aumento na polidispersidade foi atribuído ao maior transporte de monômero entre as partículas quando são utilizadas menores concentrações dos macro-agentes RAFT anfífilos. A Figura 2.16 apresenta a estrutura molecular do ácido 2-[(butilsulfaniltiocarbonil)sulfanil] propanóico, assim como as estruturas dos macro-agentes RAFT anfífilos sintetizados a partir deste CTA.

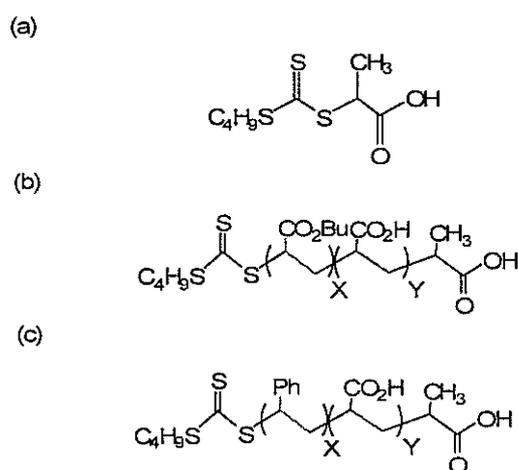


Figura 2.16. Estrutura molecular do ácido 2-[(butilsulfaniltiocarbonil)sulfanil] propanóico (a) e dos macro-agentes RAFT anfífilos sintetizados por Binh *et al.*, (2003) (b e c). ($x = 5$ e $Y = 20$)

b) Polimerização em miniemulsão ab initio mediada por macro-agentes RAFT

Charleux *et al.* (2009) avaliaram o efeito de um macro-agente RAFT, a base de poli(óxido de etileno) sintetizado a partir de um agente de transferência de cadeia do tipo tritiocarbonato, na polimerização em emulsão *ab initio* do acrilato de n-butila (BuA) e na copolimerização do BuA com o metacrilato de metila (MMA). Os autores mostraram que a homopolimerização do BuA era mais rápida, se comparada com a homopolimerização do estireno. No caso da homopolimerização do BuA, foram obtidos maiores valores de conversão e polímeros com estreita distribuição de massas moleculares, confirmando a característica viva/controlada da reação. Os autores mostraram ainda que o tamanho de partículas, assim como a cinética das reações dependia da massa molecular do PEO utilizado na síntese do macro-agente RAFT. Os autores mostraram ainda que é possível controlar o diâmetro das partículas de látices de BuA utilizando misturas de macro-agentes RAFT, constituídas de PEO de cadeias curtas e cadeias longas, ou ainda adicionando um surfatante não-iônico a base de PEO, junto com o macro-agente RAFT. No caso das copolimerizações do sistema BuA/MMA, as reações apresentaram características muito similares à da homopolimerização do BuA, quando as reações foram conduzidas com uma porcentagem molar de MMA inferior a 75%.

Santos *et al.* (2009) estudaram a eficiência de um macro-agente de transferência de cadeia do tipo PEO-RAFT, como estabilizante e como agente de controle de massa molecular na polimerização em miniemulsão *ab initio* do estireno. Este trabalho é uma seqüência do trabalho pioneiro publicado pelo mesmo grupo em 2007 (SANTOS *et al.*, 2007) onde foi apresentada uma alternativa de rota química para a síntese de novos macro-agentes RAFT, a base de poli(óxido de etileno) para a

utilização em reações de polimerização em emulsão *ab initio* e em miniemulsão. Considerando a relevância e a característica inovadora do trabalho apresentado neste artigo recente, o mesmo foi escolhido para ser apresentado de maneira detalhada neste projeto.

3. Materiais e Métodos

3.1. Reagentes e solventes

Síntese do macro-agente RAFT, PEO-CPADB: Magnésio metálico (99,5%, Vetec), bromobenzeno (99%, Vetec), dissulfeto de carbono (99,5%, Vetec), ferricianeto de potássio (99%, Vetec), sulfato de magnésio anidro (98%, Vetec), iodo sólido (99,8%, Vetec), etanol (96%, Vetec), hexano (95%, Vetec), heptano (99%, Synth), tetrahidrofurano HPLC (THF, 99%, Aldrich), ácido clorídrico (37%, Synth), hidróxido de sódio (99%, Synth), 4-(dimetilamino)piridina (DMAP, 99%, Aldrich), sílica gel com granulometria de 70-230 mesh (Vetec), ácido 4,4'-azobis(4-cianopentanóico) (ACPA, 98%, Aldrich), *N,N*-hidroxisuccinimida (NHS, 98%, Aldrich), diciclo-hexilcarbodiimida (DCC, 99%, Fluka), e o éter mono-metílico de poli(etileno glicol) amina (PEO-NH₂, $\overline{M}_n = 2000 \text{ g.mol}^{-1}$, 99,99%, Fluka) foram utilizados conforme recebidos. Tetrahidrofurano (THF, 99%, Vetec), éter etílico (99,5%, Vetec), acetato de etila (99,5%, Vetec), clorofórmio (99,8%, FMA), tolueno (99,8%, Dinâmica) e diclorometano (99,99%, Anidrol) foram previamente purificados antes do uso, empregando todos aqueles procedimentos clássicos da química orgânica (secagem e destilação).

Polimerizações: Água deionizada foi utilizada em todas as polimerizações; Estireno (Sty, 99%, Aldrich) foi purificado por destilação a vácuo. Hexadecano (HD, 99%, Acros Organics), persulfato de potássio (KPS, 99+%, Acros Organics), metabisulfito de sódio (SMB, 97+%, Acros Organics), ácido 4,4'-azobis(4-cianopentanoico) (ACPA, 98%, Aldrich), 2,2'-azobis(2 metilpropionamida) dicloridrato (AIBA, 97%, Aldrich) e peróxido de di-lauroila (LPO, 99%, Acros Organics), foram utilizados sem nenhuma purificação adicional. Azoisobutironitrila (AIBN, 98%, Fluka) foi recristalizado após refluxo em etanol, na temperatura de 40°C.

3.2. Síntese do macro-agente RAFT, PEO-CPADB (SANTOS et al., 2007)

A síntese do macro-agente RAFT, PEO-CPADB, é feita em quatro etapas: 1ª) Síntese do dissulfeto de ditiobenzóila; 2ª) Síntese do agente de transferência de cadeia, 4-ciano-4-ditiobenzóato pentanóico (CPADB); 3ª) Ativação do CPADB via reação com a N-hidroxisuccinimida (NHS); 4ª) Síntese do PEO-CPADB via reação do SCPADB com o PEO-NH₂.

3.2.1. Síntese do dissulfeto de ditiobenzóila

A primeira molécula a ser sintetizada para a obtenção do agente de transferência de cadeia, ácido 4-ciano-4-ditiobenzóico (CPADB) é o dissulfeto de ditiobenzóila. As etapas envolvidas nesta síntese são esquematizadas na Figura 3.1.

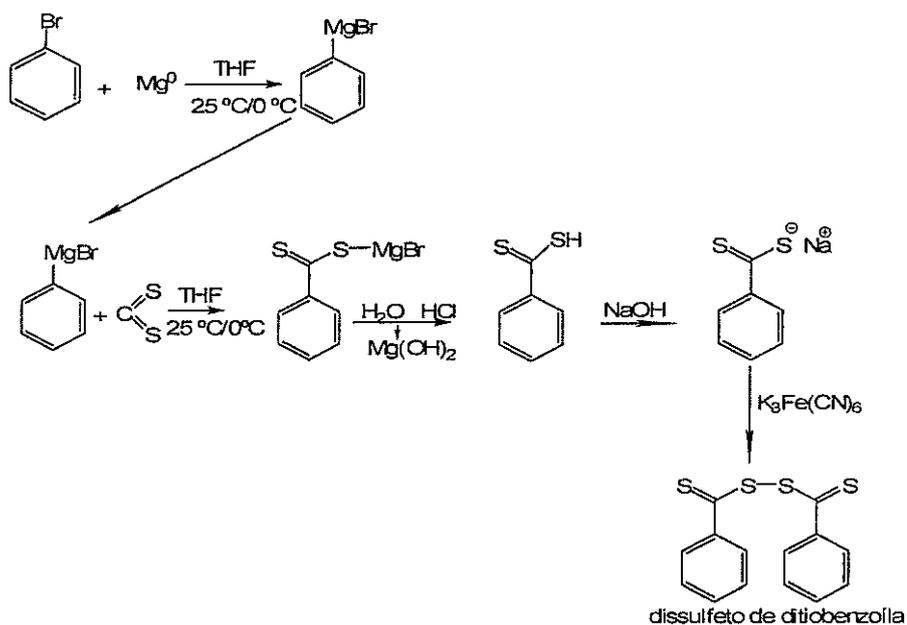


Figura 3.1. Esquema representativo da rota sintética do dissulfeto de ditiobenzóila.

a) Síntese do brometo de fenil-magnésio (Grignard)

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

b) Síntese do dissulfeto de ditiobenzoíla

Num balão de fundo redondo de duas bocas, de 250 ml, imerso em banho de gelo, foram adicionados 11 ml (0,1842 mmol) de CS₂ e, com o auxílio de uma seringa de vidro, 50 ml de THF, sob agitação magnética constante. Ao balão foi adaptado um funil de adição de 125 ml, onde, com o auxílio de uma seringa de vidro, foi colocado o brometo de fenil-magnésio. O sistema foi mantido sob atmosfera de nitrogênio e o composto de Grignard adicionado lentamente sobre o dissulfeto de carbono. Durante a adição do composto de Grignard o meio reacional foi passando de incolor para castanho e finalmente para avermelhado. Completada a adição, o balão foi retirado do banho de gelo e o meio reacional foi deixado reagir por mais 45 minutos, sob agitação magnética. Após esse período, foram adicionados 50 ml de água destilada e o THF

presente no meio reacional foi removido em rota-evaporador. Em seguida, foram adicionados ao balão mais 50 ml de água destilada e o meio reacional, após homogeneização, foi deixado em repouso durante a noite para a precipitação das impurezas.

A mistura foi então filtrada em funil de Büchner, utilizando trompa de vácuo, e o precipitado foi lavado com água destilada. O pH do filtrado foi medido utilizando-se papel indicador de pH, indicando um valor de aproximadamente 12. O filtrado foi acidificado com solução de ácido clorídrico concentrado (37%) até aproximadamente pH 3,0 (a adição do ácido foi feita lentamente com o auxílio de uma pipeta de Pasteur). Em seguida, adicionou-se 100 ml de éter etílico e a mistura foi homogeneizada manualmente. Esta mistura foi então transferida para um funil de separação, onde foi observada a formação de duas fases. A fase orgânica, de cor vinho intenso, foi armazenada em balão de fundo redondo, de 500 ml. A fase aquosa, com coloração vinho escuro acastanhado, foi recolhida em um balão de fundo redondo de 500 ml onde foram adicionados mais 100 ml de éter etílico para retirar os traços de produto ainda existente nesta fase. Esta mistura foi transferida novamente para o funil de separação, onde a fase aquosa foi descartada, e a fase orgânica foi armazenada juntamente com aquela anteriormente obtida. Esta fase orgânica foi lavada com 150 ml de água destilada para a remoção de traços de impurezas. A esta fase orgânica foram adicionados 150 ml de uma solução de hidróxido de sódio 1 N e a mistura transferida para um funil de separação. A fase orgânica foi lavada três vezes com 100 ml de solução de hidróxido de sódio 1 N, e descartada. A fase aquosa, contendo o intermediário desejado (ditiobenzoato de sódio), foi recolhida em um balão de fundo redondo de 1000 ml.

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

3.2.2. Síntese do ácido 4-ciano-4-(tiobenzoilsulfanil) pentanóico (CPADB)

Num balão de 100 ml foram colocados 1,00 g (3,27 mmol) do dissulfeto de ditiobenzoíla, 1,56 g (5,56 mmol) do ácido 4,4'-azobis(4-cianopentanóico) (ACPA) e 50 ml de acetato de etila anidro. O balão foi imerso em um banho de glicerina a 80 °C, permanecendo sob agitação magnética e atmosfera de nitrogênio por um período de 22 horas. Ao final da reação, a mistura reacional foi transferida para um balão de 250 ml e o solvente removido em rota-evaporador. A Figura 3.2 mostra o esquema da rota sintética do CPADB.

O produto obtido foi purificado por coluna cromatográfica utilizando sílica gel de 70-230 mesh como fase estacionária (30 g de sílica gel para cada 1,0 g do produto a ser purificado). Como fase móvel foi utilizada uma mistura de etanol/hexano, inicialmente numa proporção de 1:99, passando em seguida para 5:95 e finalmente para 20:80. As frações foram separadas em frascos de 50 ml, analisadas por

cromatografia de camada delgada e reveladas com iodo. As frações eluídas, principalmente com a mistura de etanol/hexano na razão 20:80, foram transferidas para um balão de fundo redondo, de 250 ml e, posteriormente, secas em rota-evaporador, resultando em um produto oleoso de coloração avermelhada. O produto obtido foi caracterizado por espectroscopia de RMN ^1H .

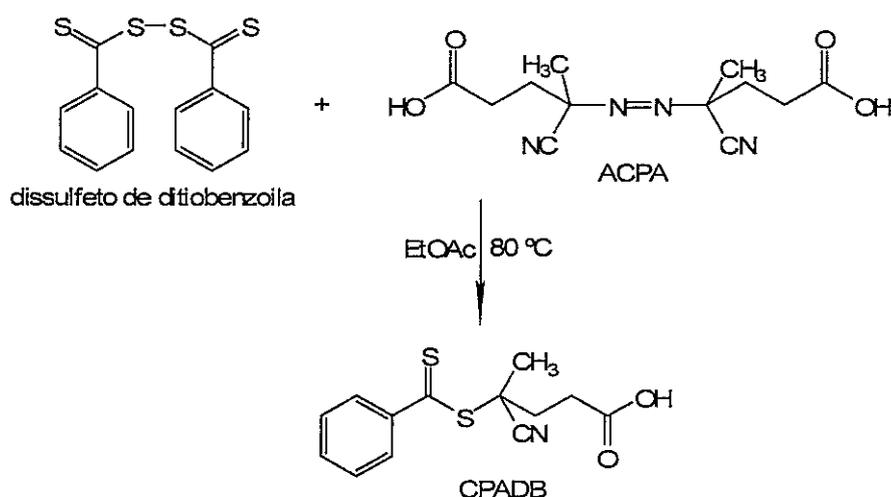


Figura 3.2. Esquema da rota sintética do CPADB.

3.2.3. Síntese do éster 4-ciano-4-(tiobenzóisulfanil) pentanoato de succinimida (SCPADB)

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

dissolvido em 10 ml de clorofórmio anidro. Por fim, com o auxílio de uma seringa de vidro e sob atmosfera de nitrogênio, as duas soluções foram adicionadas ao balão contendo a solução de NHS preparada inicialmente. O sistema reacional foi mantido sob fluxo de nitrogênio e agitação magnética por um período de 1 hora. Após esse período, o balão foi retirado da cuba de gelo e o sistema mantido sob atmosfera de nitrogênio e agitação magnética, na temperatura de 25°C, por mais 22 horas. A Figura 3.3 mostra o esquema da reação de ativação do CPADB. Após o término da reação, a mistura reacional foi filtrada para a remoção do subproduto formado, a diciclohexiluréia (DCU). Finalmente, o produto foi secado em rota-evaporador e purificado, via dissolução em acetato de etila, seguida de filtração para a remoção do DCU e secagem em rota-evaporador. Este procedimento foi repetido três vezes. O produto final obtido, um sólido de coloração rosa, foi caracterizado por RMN ¹H.

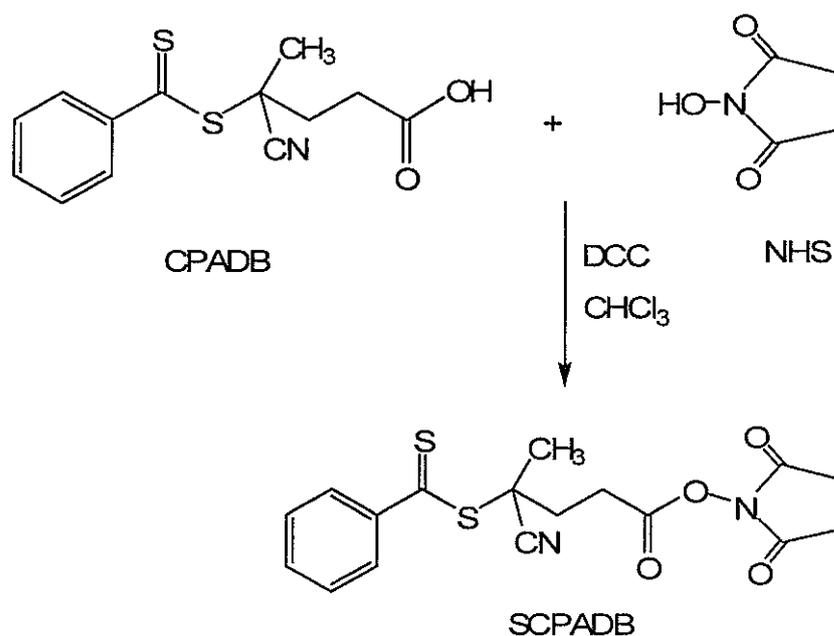


Figura 3.3. Esquema da síntese do SCPADB.

3.2.4. Síntese do macro-agente RAFT, PEO-CPADB

Inicialmente foram preparadas duas soluções: uma contendo 0,40 g (0,2 mmol) de PEO-NH₂, dissolvido em 5ml de clorofórmio (S₁) e a outra contendo 0,15 g (0,4 mmol) do agente de transferência ativado SCPADB dissolvido em 5ml de clorofórmio (S₂). A solução S₁ foi dividida em cinco frações iguais, as quais foram adicionadas sobre a solução S₂ em intervalos de 15 minutos entre cada adição. O sistema reacional foi mantido sob atmosfera de N₂, durante toda a adição de S₁. Após a adição de toda solução S₁, a mistura reacional foi mantida sob agitação magnética, fluxo de nitrogênio e temperatura de 30 °C por um período de 2 horas. Após este período a reação foi encerrada e a solução resultante concentrada em rota-evaporador. O produto obtido foi precipitado duas vezes em éter etílico gelado, filtrado a vácuo, em filtro de vidro sinterizado (n^o 4) e lavado novamente com éter etílico gelado. O produto foi então secado em estufa a vácuo, a temperatura ambiente. O produto final, um sólido de cor rosa, foi caracterizado por espectroscopia de RMN ¹H. A Figura 3.4 mostra a rota sintética do macro-agente RAFT, PEO-CPADB.

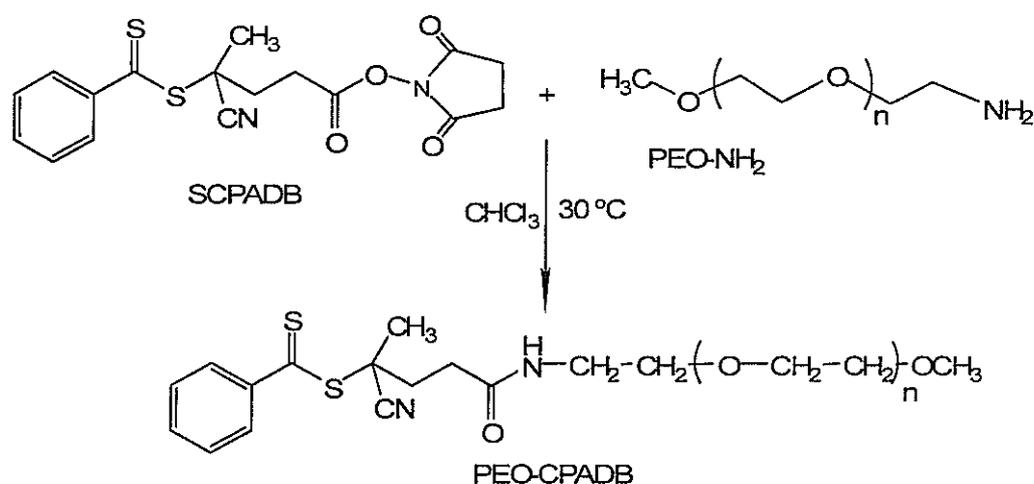


Figura 3.4. Rota sintética do macro-agente RAFT, PEO-CPADB

3.3. Partição do PEO-CPADB entre água e estireno

Uma mistura de estireno, água e PEO-CPADB, na mesma composição utilizada no experimento “Látex 1” (Tabela 3.1) foi mantida sob forte agitação, na temperatura de 75°C, durante 20 minutos. Em seguida o sistema foi mantido em repouso, na mesma temperatura, até a completa separação das fases estireno e água. A quantidade de macro-agente RAFT na fase aquosa foi determinada via análise gravimétrica e a quantidade na fase orgânica foi obtida pelo balanço de massas.

3.4. Procedimento adotado para as reações de polimerização em miniemulsão

As polimerizações em miniemulsão do estireno foram realizadas em processo batelada, na temperatura de 75°C, em um balão de três bocas, equipado com condensador de refluxo, sob agitação magnética, e atmosfera de nitrogênio. O estireno foi inicialmente misturado com o hexadecano e o iniciador (no caso de iniciadores organo-solúveis). Esta fase orgânica foi então adicionada sobre a fase aquosa contendo o PEO-CPADB, sob forte agitação (magnética). Após 15 minutos de agitação a mistura resultante foi ultrasonificada (750W Vibracell 75042, amplitude de 90%), durante 2 minutos. A miniemulsão estável foi então transferida para o balão de três bocas, e o meio foi purgado com nitrogênio durante 30 minutos, para a remoção de oxigênio. A polimerização foi então iniciada com a adição do iniciador (apenas para o caso de iniciadores solúveis em água). Amostras foram retiradas em diferentes intervalos de tempo para a verificação da evolução da conversão em função do tempo e das massas moleculares em função da conversão do monômero. As condições experimentais utilizadas neste estudo assim como as características finais dos látices obtidos estão apresentadas na tabela 3.1.

Tabela 1: Resumo das condições experimentais das polymerizações em miniemulsão do estireno, mediadas pelo macro-agente RAFT, PEO-CPADB, a 75°C^a.

Exp.	Iniciador ^b	[Iniciador] (mol.L ⁻¹ _{em})	[PEO-RAFT] (mol.L ⁻¹ _{em})	Conv. t=7h (%)	D _h ^c (nm) – Poly	Np (mL ⁻¹ _{Látex})
Látex 1	AIBN	9.1 x 10 ⁻³	2.2 x 10 ⁻³	59 ^d	358 – 0.08	4.2 x 10 ¹²
Látex 2	AIBN	9.2 x 10 ⁻³	4.4 x 10 ⁻³	42	224 – 0.13	1.8 x 10 ¹³
Látex 3	AIBN	9.1 x 10 ⁻³	6.4 x 10 ⁻³	33	178 – 0.24	3.5 x 10 ¹³
Látex 4	AIBN	4.6 x 10 ⁻³	2.2 x 10 ⁻³	40 ^e	347 – 0.13	4.7 x 10 ¹²
Látex 5	AIBN	5.6 x 10 ⁻⁴	2.2 x 10 ⁻³	10 ^f	633 – 0.44	8.1 x 10 ¹¹
Látex 6	KPS	9.2 x 10 ⁻³	2.2 x 10 ⁻³	94	581 - 0.26	9.4 x 10 ¹¹
Látex 7	KPS	9.1 x 10 ⁻³	2.2 x 10 ⁻³	87	325 - 0.05	5.4 x 10 ¹²
	SMB	9.4 x 10 ⁻³				
Látex 8	LPO	9.3 x 10 ⁻³	2.2 x 10 ⁻³	59	389 - 0.76	3.3 x 10 ¹²
Látex 9	KPS	9.6 x 10 ⁻³	1.9 x 10 ⁻³	43 ^g	170 - 0.04	3.5 x 10 ¹³
	SMB	9.6 x 10 ⁻³				

a: Todos os experimentos foram conduzidos com 10%, em massa, de estireno; hexadecano: 5,2%, em massa, em relação ao estireno; T = 75°C (exceto para o Látex 9, onde a temperatura foi 40°C)

b: Valores de k_d (s⁻¹): AIBN: k_d = 9.06x10⁻⁵ s⁻¹ (75 °C /Estireno (BRANDRUP et al. 1999)); KPS: k_d = 4.35x10⁻⁵ s⁻¹ (75 °C /água (GILBERT 1995)); KPS/SMB: k_d = 2.7x10⁻⁴ s⁻¹ (75 °C /água (LANSALOT et al., 2002)); LPO: k_d = 1x10⁻⁴ s⁻¹ (74.8 °C/Estireno (BRANDRUP et al., 1999))

c: Obtido pela técnica de espalhamento dinâmico de luz

d: 90% conversão com 22 h de reação (D_h = 406 nm; Poly = 0.12)

e: 86% conversão com 22 h de reação (D_h = 403 nm; Poly = 0.43)

f: 25% conversão com 22,7 h de reação (D_h = 686 nm; Poly = 0.23)

g: 94% conversão com 23 h de reação (D_h = 174 nm; Poly = 0.06)

3.4.1. Métodos de caracterização

O consumo de monômero foi obtido via análise gravimétrica de amostras retiradas em diferentes tempos de reação. O tamanho de partícula (diâmetro hidrodinâmico, D_h) foi determinado pela técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS, Zetasizer HS1000, Malvern Instruments) e os dados foram obtidos no modo automático do equipamento Zetasizer. Dependendo da qualidade da amostra, em

termos de distribuição de tamanhos, o diâmetro de partícula é calculado selecionando-se o método monomodal (cumulant analysis) ou o método de análise “Contin”. A distribuição de tamanhos de partícula, ou polidispersidade, denominada neste trabalho como “Poly”, é uma medida adimensional da extensão ou largura de uma distribuição de tamanhos de partícula. Na prática, um valor de “poly” para um látex “monodisperso” varia entre 0 e 0,05. Um valor de *poly* superior a 0,15 já não tem muito significado físico neste tipo de análise. Contudo, para valores inferiores a 0,5, ainda é possível, e aceita, a comparação da polidispersidade de diferentes amostras de látex. O número de partículas, N_p ($\text{mL}^{-1}_{\text{Látex}}$) é calculado usando o D_h obtido via DLS, utilizando-se a equação (3.1), onde τ é o teor de sólidos da fase dispersa ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}_{\text{Látex}}$), ρ é a densidade das partículas (considerando a conversão da reação).

$$N_p = \frac{6\tau}{\rho\pi D_h^3} \quad (3.1)$$

O número de radicais por partícula, \bar{n} , é estimado utilizando-se o N_p e a concentração de radicais propagantes, $[P^*]$, determinado experimentalmente pela inclinação da reta de $\ln[M]_0/[M]_t$ versus tempo (ver equação 3.2, velocidade de polimerização, R_p , em função da $[P^*]$, onde K_p é a constante de velocidade de propagação ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) e $[M]_p$ a concentração de monômero no interior das partículas).

$$R_p = k_p[M]_p[P^*] = k_p[M]_p \frac{\bar{n}N_p}{N_a} \quad (3.2)$$

Os látices (diluídos e depositados em grades de cobre cobertas com colódio: “formvar”) foram analisados pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) em um equipamento Philips CM 120, operando numa voltagem de aceleração

de 80 kV. Estas análises foram feitas no centro tecnológico de microestruturas (Centre Technologique des Microstructures - CTμ), da Universidade "Claude Bernard – Lyon I", em Villeurbanne, França. Os diâmetros médios em número e em peso (\overline{D}_n e \overline{D}_w , respectivamente), assim como o índice de polidispersidade ($I_p = \overline{D}_w / \overline{D}_n$) foram determinados utilizando o programa AnalySIS (Soft Imaging System).

As massas moleculares e as distribuições de massas moleculares foram determinadas pela técnica de cromatografia de exclusão de tamanhos (GPC/SEC), em um equipamento da Waters, constituído de uma bomba de HPLC, modelo Waters 515 e de um injetor automático Waters 717Plus. As análises foram feitas em THF, numa vazão de 1 mL.min⁻¹, utilizando as seguintes colunas: uma pré-coluna PLgel 5 μm; duas colunas PLgel 5 μm, Mixed C, 300x7.5 mm²; e uma coluna PLgel 5 μm, 500 A, 300x7.5mm². Um refratômetro, modelo Waters 410, foi utilizado como detector e as massas moleculares foram obtidas a partir de curva de calibração preparada com padrões de PS.

Os polímeros foram analisados pela técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Quantidades apropriadas de amostra foram pesadas e seladas em cápsulas (panelinhas) de alumínio e analisadas em um equipamento da SETARAM (DS 131), sob atmosfera de nitrogênio, numa faixa de temperatura de 20°C – 130°C, numa velocidade de aquecimento de 10°C.min⁻¹. Duas varreduras de temperatura foram feitas para cada amostra. O equipamento foi inicialmente calibrado com uma série de padrões/metals puros (mercúrio, índio, estanho, zinco e chumbo). A temperatura de transição vítrea (T_g) foi obtida pelo método do ponto de inflexão. A temperatura de fusão cristalina, (T_m), foi considerada como sendo a temperatura no máximo do pico endotérmico.

Análises de RMN ^1H foram realizadas em um equipamento Bruker DRX 300, utilizando CDCl_3 como solvente. As análises foram realizadas em temperatura ambiente. TMS foi utilizado como referência para a determinação dos deslocamentos químicos.

4. Resultados

4.1. Síntese do macro-agente RAFT, PEO-CPADB

O PEO-CPADB foi sintetizado pela rota sintética apresentada na figura 3.4, seguinte a metodologia proposta por Santos et al. (2007). A N-hidroxisuccinimida (NHS) é quimiosseletiva e reage com moléculas contendo funções nucleofílicas, em uma única etapa. Na competição entre as reações de amidação e de tioamidação predominam as reações de amidação, garantindo neste caso, a formação do produto desejado. Reações laterais do tipo tioamidação não foram observadas, indicando desta forma que a função tiocarbonila foi preservada na síntese do macro-agente RAFT. Após precipitação em éter etílico gelado, o produto obtido, de cor rosa (PEO-CPADB) foi analisado por RMN 1H (Figura 4.1). A presença da função ditioéster na extremidade da cadeia do PEO (prótons 8, 8', 9, 9' e 10 em 7,9, 7,6 e 7,4 ppm e os prótons 5 -7 entre 1,9 e 3,0 ppm) e da função amida (próton 4 em 6,6 ppm) confirmou o sucesso na síntese do macro-agente RAFT.

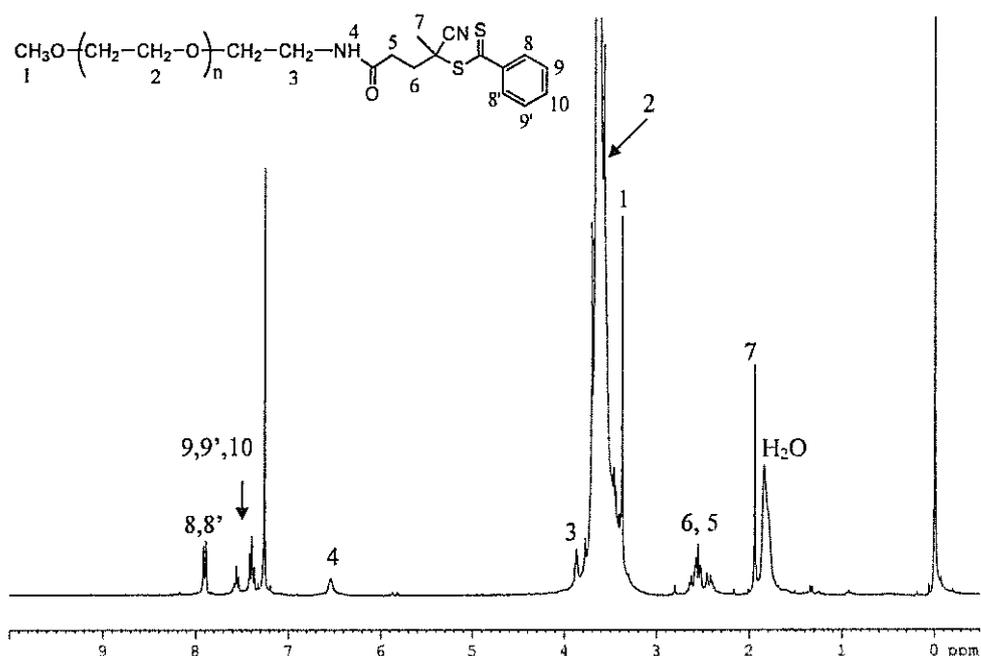


Figura 4.1. Espectro de RMN ¹H do PEO-CPADB (300 MHz, CDCl₃, 32 aquisições/scans)

4.2. Polimerização em miniemulsão do estireno mediada pelo PEO-CPADB

Antes de iniciar o estudo do efeito do PEO-CPADB nas reações de polimerização, o macro-agente RAFT foi testado como agente estabilizante de uma miniemulsão de estireno em água. Soluções aquosas de PEO-CPADB e de estireno/hexadecano foram misturadas em temperatura ambiente e sonificadas. Nestes ensaios preliminares foi obtida uma miniemulsão estável durante, pelo menos 7 horas, com diâmetro de gotas de aproximadamente 200nm. O mesmo procedimento foi repetido utilizando desta vez, um PEO hidroxilado (PEO-OH). Neste caso, na etapa de sonificação, não foi formada nenhuma miniemulsão. Estes resultados preliminares mostraram que uma quantidade suficiente de moléculas de PEO-CPADB estariam localizadas na interface entre as gotas de monômero e a fase aquosa, garantindo estabilidade à miniemulsão formada. Com base neste estudo prévio de estabilidade,

foi realizada a primeira reação de polimerização em miniemulsão, à 75°C, utilizando AIBN como iniciador (Látex 1). Maiores detalhes sobre esta síntese são apresentados na tabela 1. Após 7h de reação a conversão era de 59% (e de 90% após 22h de reação, Figura 4.2). Um período de indução de aproximadamente 30 minutos foi observado nesta reação. Amostras foram retiradas em diferentes intervalos de reação e analisadas pela técnica de GPC/SEC. A figura 4.3, mostra um deslocamento dos diagramas de GPC/SEC para maiores valores de massas moleculares, com o aumento da conversão. Além disso, a figura 4.4 mostra um aumento linear da massa molecular (M_n) em função da conversão, enquanto o índice de polidispersidade (M_w/M_n) permanece relativamente alto. A larga distribuição de massas moleculares (pelo menos três populações podem ser identificadas para baixos valores de conversão) sugere a ocorrência de polimerização via um mecanismo muito complexo. Isto provavelmente explicaria as discrepâncias entre os valores teóricos e experimentais de M_n , observadas na figura 4.4. É importante observar que a melhor aproximação (*best fit*) entre os resultados experimentais e teóricos de M_n , é obtida considerando-se a formação de cadeias poliméricas a partir do iniciador AIBN, ou seja, cadeias formadas via polimerização radicalar não controlada, e uma eficiência de iniciação, f , para o AIBN fixado em 0,2, utilizando a equação 4.1.

$$M_{n,teo} = m_{RAFT} + \frac{[M]_0 m_{estireno}}{[RAFT]_0 + 2f[I]_0(1 - e^{-k_d t})} x \quad (4.1)$$

onde $M_{n,teo}$ é a massa molecular numérica média, m_{RAFT} é a massa molar do macro-agent RAFT, $m_{estireno}$ é a massa molar do estireno, x é a conversão do monômero, $[M]_0$

é a concentração inicial do monômero, $[\text{RAFT}]_0$ é a concentração inicial do macro-agente RAFT, $[I]_0$ é a concentração inicial de iniciador, k_d é o coeficiente de velocidade de decomposição do iniciador e t o tempo. É importante ressaltar que todas as concentrações nesta expressão estão relacionadas com a massa total da fase orgânica. Apesar da larga distribuição de massas moleculares, o deslocamento dos diagramas de GPC com o aumento da conversão, conforme pode ser observado na figura 4.3, indicam que as cadeias poliméricas crescem de maneira controlada, isto é, que a polimerização apresenta características de polimerização viva. Se este for o caso, o látex final deve ser composto apenas de copolímeros de bloco do tipo PEO-b-PS. Para investigar esta hipótese, foram realizadas análises de DSC de um PEO-OH comercial (DSC1) e de uma mistura de PEO-OH/PS, na mesma razão em massa (teórica) utilizada no experimento Látex 1 (DSC2). Os resultados do PEO-OH e da mistura PEO-OH/PS foram comparados com o resultado do polímero obtido no experimento Látex 1 (DSC3) (Figura 4.5). Como já era esperado, o DSC1 indicou um pico endotérmico correspondente à fusão do PEO-OH ($T_m = 59^\circ\text{C}$). O mesmo pico endotérmico é observado no DSC2, junto com uma segunda transição de fases, em torno de 110°C , que foi atribuída à temperatura de transição vítrea (T_g) do homopolímero PS. A ausência de pico de fusão de moléculas livres de PEO-OH, associado ao baixo valor de T_g (80°C) observado no DSC3 (Látex 1) é um forte indício da formação de copolímeros em bloco durante a reação de polimerização no experimento Látex 1. O diâmetro de partículas aumentou durante a polimerização e o número de partículas diminuiu em dez vezes (razão entre o número de partículas e o número de gotas, N_p/N_g próximo a 0,1) (Figura 4.6). Estes resultados descartam totalmente a possibilidade de formação de partículas via um mecanismo de polimerização em miniemulsão. Estas observações,

em conjunto com as observações sobre a variação de massa molecular e ainda a larga distribuição de tamanhos de partículas, verificada por TEM (Figura 4.7, $\overline{D}_n = 373$ nm, $\overline{D}_w / \overline{D}_n = 1,07$), sugerem que a complexidade do mecanismo de polimerização pode estar relacionada à partição das moléculas de PEO-CPADB entre a fase orgânica e a fase aquosa. Em um trabalho anterior, publicado pelo nosso grupo (SANTOS *et al.*, 2007), e posteriormente no trabalho de Rieger *et al.* (2008), foi demonstrada a habilidade de um macro-agente RAFT a base de PEO, do tipo ditioéster, como precursor na formação de estabilizantes coloidais em reações de polimerização em emulsão *ab initio* do estireno. Naquele caso, a polimerização foi muito lenta e a conversão máxima atingida foi muito baixa ($X < 5\%$ após 7 horas de reação). Já no início da polimerização era observada uma camada de cor rosa, indicando a presença do PEO-RAFT na fase monomérica. Aqueles resultados já mostravam a possibilidade de migração do macro-agente RAFT entre as diferentes fases do sistema. Com base naqueles resultados e ainda nos primeiros resultados obtidos neste novo estudo decidiu-se então estudar a partição do PEO-CPADB, nas mesmas condições experimentais em que foram conduzidas as reações de polimerização em miniemulsão neste novo estudo. Neste estudo foi observado que 46%, em massa, do PEO-CPADB estava localizado na fase aquosa após a separação completa das duas fases. Estes resultados indicam que, logo no início de uma polimerização, o PEO-CPADB pode estar distribuído entre a fase aquosa, o interior das gotas de monômero e a interface água/gotas de monômero. Apesar de hidrofóbico, o AIBN pode iniciar a polimerização na fase aquosa (a solubilidade em água do AIBN é de 0,04%, em massa (ALDUNCIN *et al.*, 1994). Neste caso, a polimerização poderá ocorrer na fase aquosa, na interface água/gotas e no interior das gotas de monômero, resultando em diferentes

populações de massas moleculares, conforme poder ser observado a partir dos resultados de GPC/SEC, do número de partículas e do diâmetro de partículas para este sistema de polimerização.

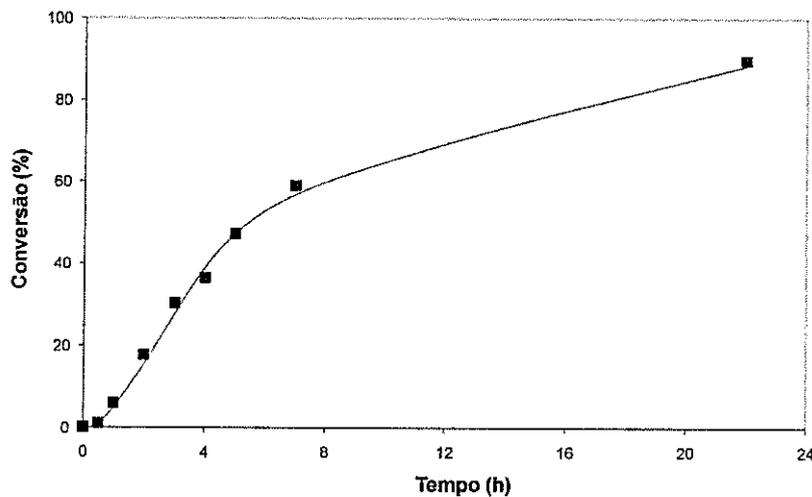


Figura 4.2. Evolução da conversão em função do tempo para a polimerização em miniemulsão do estireno, mediada pelo PEO-CPADB e conduzida na temperatura de 75°C, utilizando AIBN como iniciador (Látex 1, ver Tabela 1).

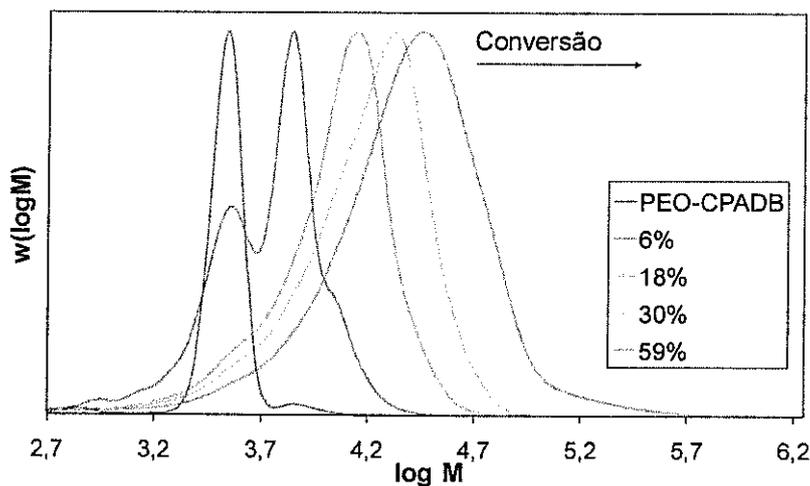


Figura 4.3. Deslocamento dos diagramas de GPC/SEC em função do tempo para a polimerização em miniemulsão do estireno, mediada pelo PEO-CPADB e conduzida na temperatura de 75°C, utilizando AIBN como iniciador (Látex 1, ver Tabela 1).

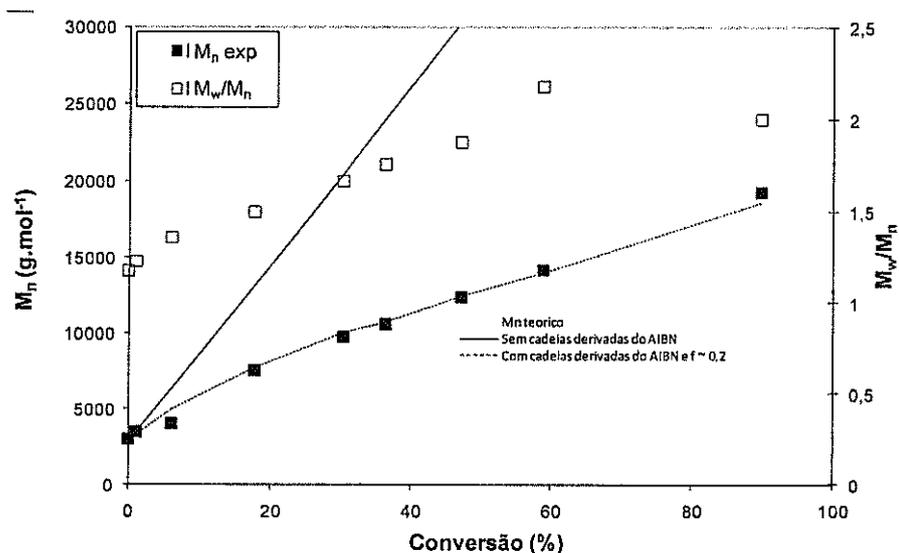


Figura 4.4. Massa molecular numérica média (M_n) e índice de polidispersidade (M_w/M_n) versus conversão para a polimerização em miniemulsão do estireno, mediada pelo PEO-CPADB e conduzida na temperatura de 75°C, utilizando AIBN como iniciador (Látex 1, ver Tabela 1). Obs.: Linha cheia: valores teóricos de M_n versus conversão, sem considerar as cadeias poliméricas formadas pelo iniciador AIBN (polimerização não controlada); Linha pontilhada: valores teóricos de M_n versus conversão considerando as cadeias formadas pelo AIBN e valor arbitrário de $f = 0,2$ para o iniciador.

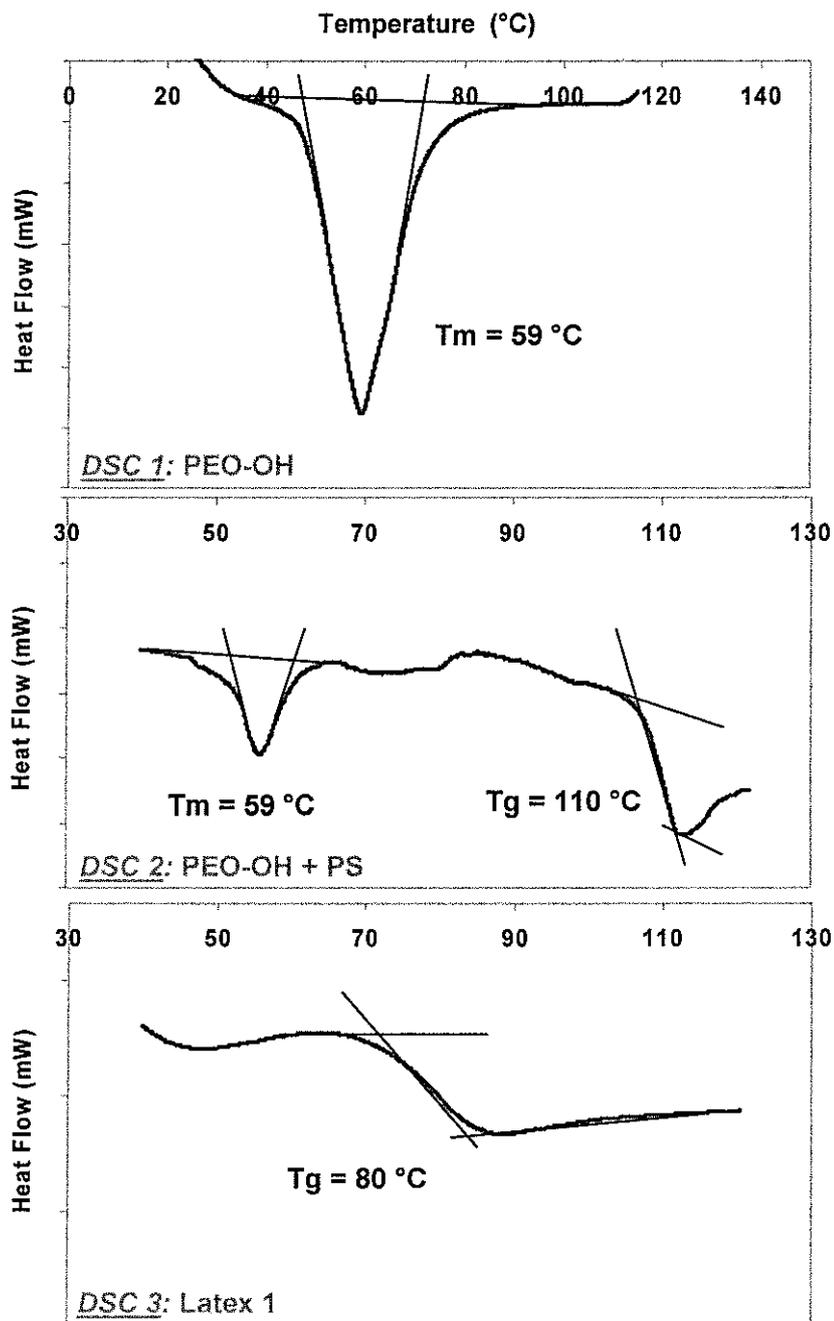


Figura 4.5. Resultados de calorimetria diferencial de varredura (DSC), obtidos após duas varreduras de temperatura. DSC1: PEO-OH comercial; DSC2: mistura de PEO-OH (1 mg) e poliestireno (100 mg), preparada na mesma razão, em massa, do Látex 1; e DSC3: Látex 1 (Tabela 1).

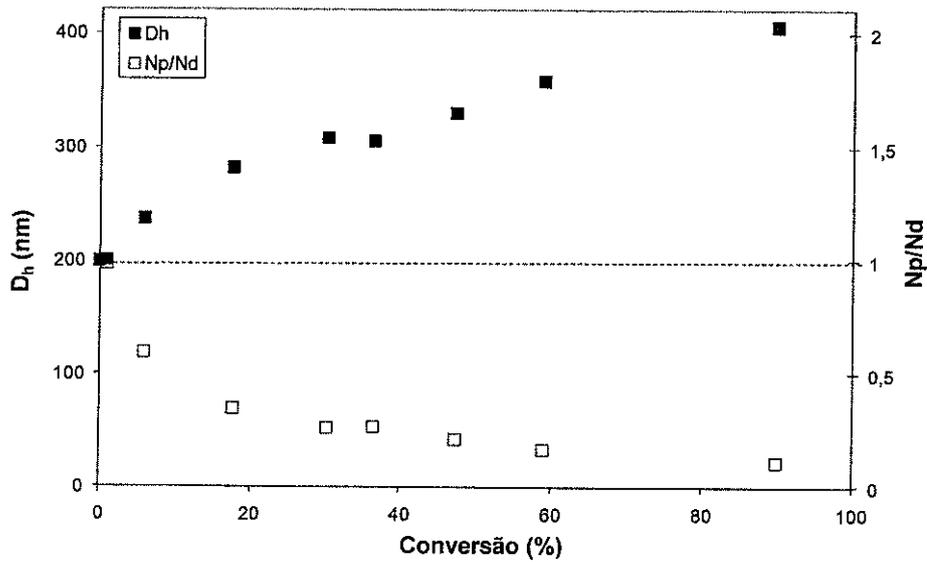


Figura 4.6. Diâmetro hidrodinâmico (D_h) e razão entre o número de partículas (N_p) e o número inicial de gotas (N_d) em função da conversão para a polimerização em miniemulsão do estireno, mediada pelo PEO-CPADB e conduzida na temperatura de 75°C, utilizando AIBN como iniciador (Látex 1, ver Tabela 1).

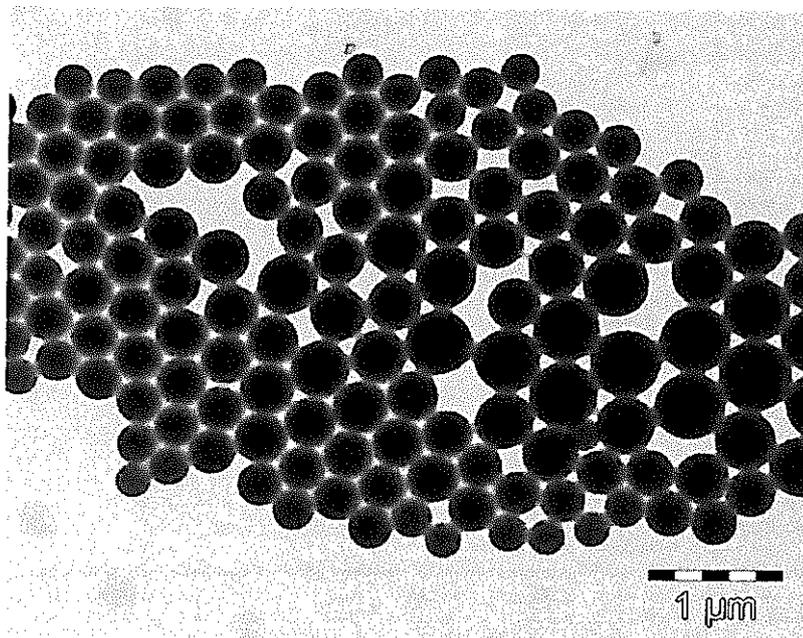


Figura 4.7. Micrografia de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) do látex obtido na polimerização em miniemulsão do estireno, mediada pelo PEO-CPADB (Látex 1, ver Tabela 1).

Independente dos mecanismos envolvidos na reação de polimerização, os resultados deste primeiro estudo confirmaram a formação de partículas de látex com estabilização do tipo estérica, devido à presença de copolímeros em bloco, do tipo PEO-*b*-PS, com massa molecular controlada, que foram formados durante a polimerização em miniemulsão do estireno, mediada pelo PEO-CPADB. Os resultados mostraram que a formação destas partículas não ocorreu via um mecanismo de polimerização em miniemulsão ideal. Seria muito arriscado tentar descrever os mecanismos envolvidos na formação destas partículas. Contudo, é possível levantar as seguintes hipóteses: (i) conforme foi imaginado no início deste trabalho, as partículas poderiam ser formadas pelo crescimento dos segmentos de PS a partir da interface das gotas estabilizadas pelo PEO-CPADB (isto é, a partir da polimerização controlada do estireno pelo macro-agente RAFT); (ii) copolímeros em bloco, PEO-*b*-PS, poderiam ser formados na fase aquosa e serem rapidamente capturados pelas gotas de monômero, em função da enorme área superficial de captura; (iii) algumas destas gotas de monômero poderiam servir de reservatórios para aquelas partículas nucleadas e/ou, o que é ainda mais provável, algumas das partículas nucleadas poderiam estar coagulando, o que poderia justificar a diminuição do N_p durante a polimerização e (iv) não podemos excluir a possibilidade de ocorrência de nucleação micelar, pela auto-agregação das moléculas de PEO-*b*-PS formadas na fase aquosa. Como a formação dos copolímeros em bloco é o resultado da reação de transferência de cadeia com o macro-agente RAFT, isto explica de maneira muito clara o período de indução observado na polimerização (ver Figura 4.2). Como a polimerização apresentou características de polimerização viva/controlada, decidimos então investigar o efeito

de diferentes parâmetros de reação, tais como a concentração em PEO-CPADB, a concentração e o tipo de iniciador e a temperatura da polimerização.

4.2.1. Efeito da concentração em PEO-CPADB.

Os resultados no estudo anterior mostraram claramente a função fundamental dos segmentos de PEO, na estabilização do látex final. Por este motivo, na segunda etapa do estudo a concentração em PEO-CPADB foi aumentada, mantendo-se constante a concentração em AIBN, tendo como objetivos, aumentar a velocidade da polimerização e diminuir a distribuição de tamanhos de partículas (*poly*). Os resultados obtidos neste estudo estão apresentados nas figuras 4.8 – 4.10 e na tabela 1 (Látex 2 e Látex 3).

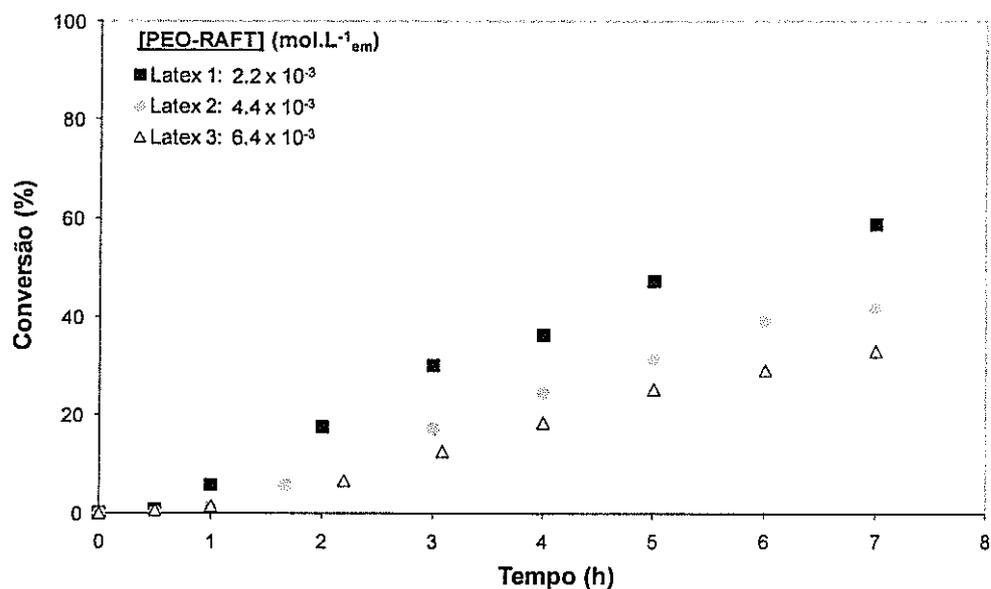


Figura 4.8. Efeito da concentração inicial do PEO-CPADB no perfil de consumo do monômero nas polimerizações em miniemulsão do estireno, conduzidas na temperatura de 75°C, utilizando AIBN como iniciador (Tabela 1).

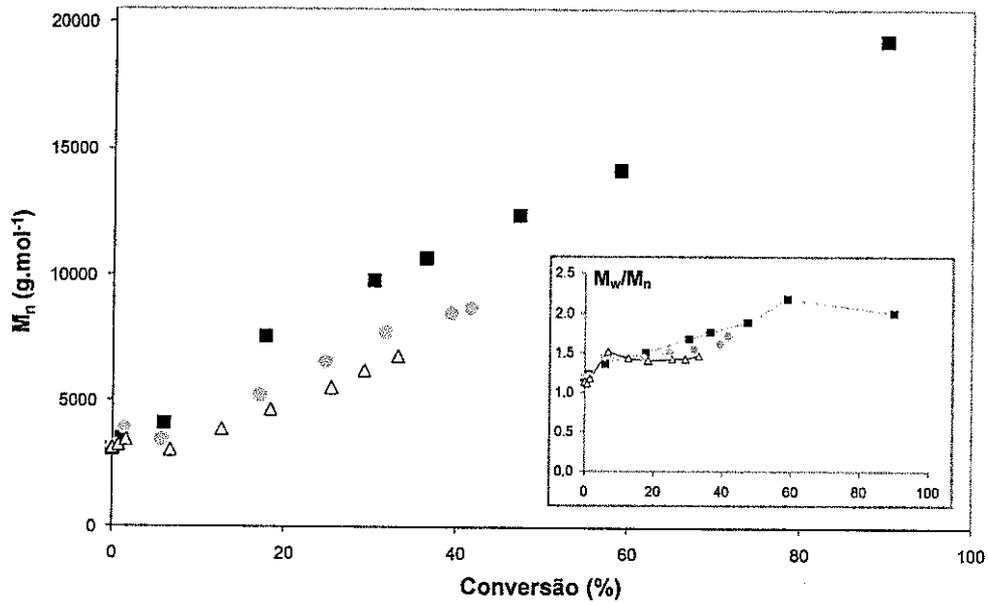


Figura 4.9. Massa molecular numérica média (M_n) e índice de polidispersidade (M_w/M_n) versus conversão para os experimentos Latex 1, 2 e 3 (Tabela 1).

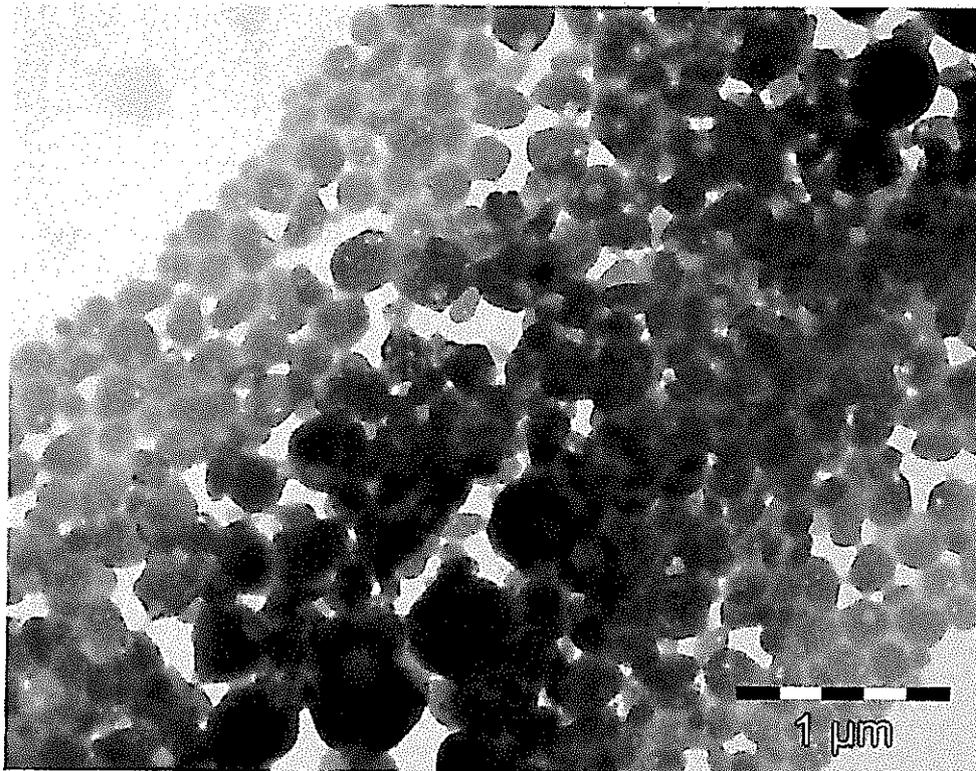


Figura 4.10. Micrografia de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) do látex final da reação Látex 2 (Tabela 1).

O aumento da concentração em PEO-CPADB diminuiu de maneira significativa a velocidade de polimerização. A inclinação da reta de $\ln([M]_0/[M]_t)$ versus conversão (dados não apresentados neste trabalho) diminuiu com o aumento da concentração do macro-agente RAFT. A figura 4.8 mostra também um aumento no período de indução com o aumento da concentração do PEO-CPADB. Esta diminuição na velocidade de polimerização pode ser atribuída a um efeito de retardação, que é uma característica típica de polimerizações via RAFT e que neste caso, foi acentuada pelo aumento na concentração do agente de controle (BARNER-KOWOLLIK, *et al.*, 2006). A diminuição na velocidade de polimerização com o aumento na concentração em macro-agentes RAFT já foi relatada na literatura. Luo *et al.* (2006) realizaram a polimerização em miniemulsão do estireno, a 75°C, utilizando um macro-agente RAFT hidrofóbico a base de PS (PS-RAFT), KPS como iniciador, SDS como surfatante e hexadecano (HD) como agente hidrofóbico. Estas condições experimentais foram otimizadas para validar as hipóteses elaboradas para o modelo cinético proposto pelos autores. Os autores mencionaram que o aumento na concentração em PS-RAFT não tinha nenhum efeito no número de partículas, indicando desta forma que a retardação observada não poderia ser explicada apenas pela variação deste parâmetro de reação. A diminuição no valor teórico (calculado) do número médio de radicais por partículas, \bar{n} , com o aumento na concentração de PS-RAFT foi então confirmada. Nossos resultados são diferentes: mesmo se \bar{n} , diminui com o aumento da concentração em PEO-CPADB (Látex 1: $\bar{n}=1$, Látex 2: $\bar{n}= 0,16$, Látex 3: $\bar{n}= 0,06$, o número de partículas aumenta (Tabela 1). Observação similar a esta foi encontrada na literatura para o caso da polimerização em emulsão *ab initio* do acetato de vinila utilizando um macro-agente RAFT a base de dextrana (BERNARD *et al.*, 2008). O presente estudo é diferente do

estudo apresentado por Luo et al. (2006) uma vez que o macro-agente RAFT utilizado neste trabalho (contendo um grupo de saída, R, hidrofílico, constituído de uma cadeia de PEO) atua não apenas como um agente de controle de massa molecular mas também como um surfatante. Neste caso, um aumento na concentração do macro-agente RAFT deverá resultar no aumento do número de partículas, o qual foi observado experimentalmente. A diminuição na velocidade de polimerização poderia então ser explicada pelo fato da diminuição do \bar{n} ser o fator predominante na redução da velocidade da polimerização (ver Equação 3.2). Considerando a complexidade deste sistema, fica difícil elaborar mais hipóteses para explicar a diminuição do \bar{n} e associar este resultado com algum efeito de compartimentalização (ZETTERLUND *et al.*, 2008) e principalmente, mostrar como a compartimentalização dos radicais propagantes pode afetar a velocidade de polimerização e a característica controlada do sistema.

Como já era esperado para uma polimerização via radical livre controlada, os resultados na figura 4.9 mostram que quanto maiores as concentrações em PEO-CPADB, menores são as massas moleculares. Ainda mais surpreendente são os resultados obtidos nas análises de TEM para o látex 2. As imagens de TEM do látex 2 indicam a presença de partículas com geometria não esférica, apresentando vazios ou defeitos (holes) no seu interior. A distribuição de tamanhos de partículas e dos tamanhos dos defeitos/vazios indica a formação de um sistema muito heterogêneo (Figura 4.10). A análise do Látex 3 via TEM não foi possível devido a característica muito mole das partículas do látex. Este tipo de morfologia já foi observado por outros grupos. Okubo *et al.* (2006 e 2007) relataram a perda da forma esférica de partículas e a perda de contraste de látices de PS, obtidos via polimerização em emulsão, quando a concentração do surfatante não-iônico, poli(óxido de etileno)-nonilfenol éter, foi

aumentada. Tauer (2006) observou domínios com menores contrastes na polimerização em emulsão, conduzida sem surfatante e iniciada pelo KPS e também em reações conduzidas na presença de agentes de transferência de cadeia (TAUER *et al.*, 1999). Este mesmo grupo obteve resultados semelhantes em reações de polimerização em emulsão do estireno, conduzidas na presença de um “inisurf” (molécula que atua como iniciadores e surfatantes), do tipo azo-composto, simétrico, a base de PEG (TAUER *et al.*, 1998). Apesar do mecanismo da formação destes defeitos/vazios não ter sido ainda explicado na literatura, fica muito evidente que a origem destas estruturas está associada com a presença e a incorporação de cadeias de PEO no interior das partículas de PS, como homopolímeros ou ainda como segmentos de copolímeros em bloco, do tipo PEO-*b*-PS. Como PEO e PS são incompatíveis, o PEO pode migrar para a fase aquosa, na forma de homopolímero ou separar fase no interior das partículas, se for um segmento dos copolímeros em bloco. Estas cadeias hidrofílicas provavelmente ficam concentradas na forma de inclusões acumulando água no interior das partículas do látex. As moléculas de água retidas no interior das partículas do látex devem evaporar durante as análises de TEM, gerando os defeitos/vazios no interior das mesmas. Este fenômeno adicional complica ainda mais a interpretação do mecanismo envolvido na formação das partículas do látex.

4.2.2. Efeito da concentração e do tipo de iniciador

Com uma nova série de experimentos foi estudado o efeito da concentração do AIBN, mantendo-se constante a concentração do PEO-CPADB ($2,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}_{em}$). Os resultados são mostrados nas figuras 4.11 – 4.13. Como já era esperado, a diminuição na concentração de AIBN resultou na diminuição da velocidade de polimerização,

acompanhada de um maior período de indução (Figura 4.11). A redução do fluxo de radicais aumenta o período de nucleação das partículas. Isto fica muito evidente no caso do experimento Látex 5 no qual a concentração de AIBN é muito baixa para garantir uma boa eficiência de nucleação de partículas. Nos experimentos Látex 1 e Látex 4, a contribuição das cadeias poliméricas derivadas do AIBN foi muito pouco significativa. Nestes experimentos as massas moleculares aumentaram e os índices de polidispersidade diminuíram (Figura 4.12). As análises de TEM dos produtos obtidos nos experimentos Látex 1 e Látex 4 indicaram a presença de partículas esféricas e com defeitos/vazios com diâmetros muito menores no caso do látex obtido no experimento Látex 4 (Figura 4.13).

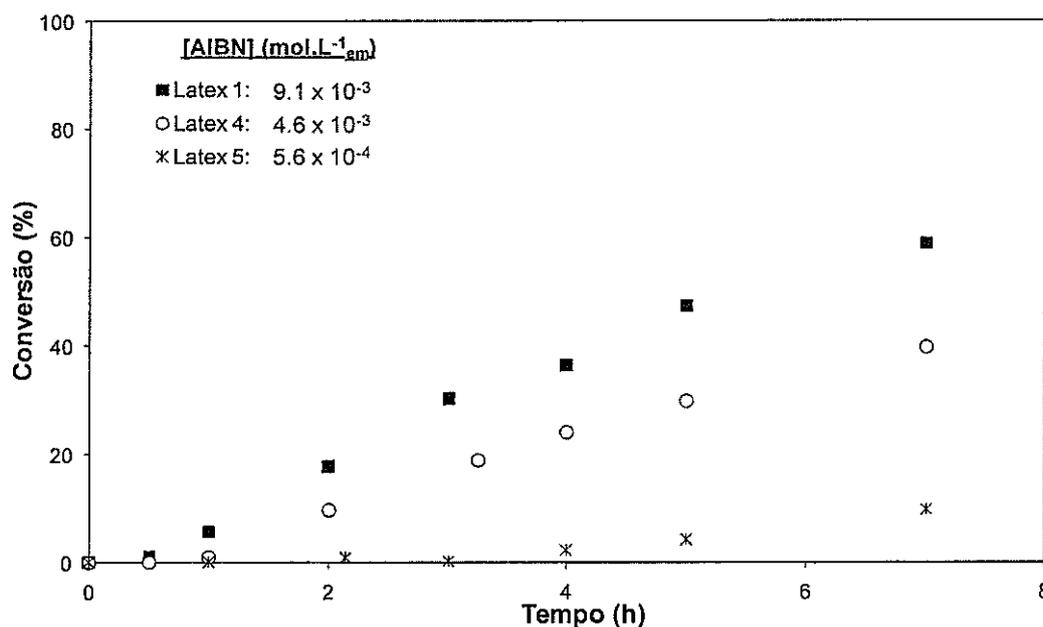


Figura 4.11. Variação da conversão do monômero em função do tempo para as polimerizações em miniemulsão do estireno, mediadas pelo PEO-CPADB, na temperatura de 75°C, e com diferentes concentrações de AIBN (Tabela 1).

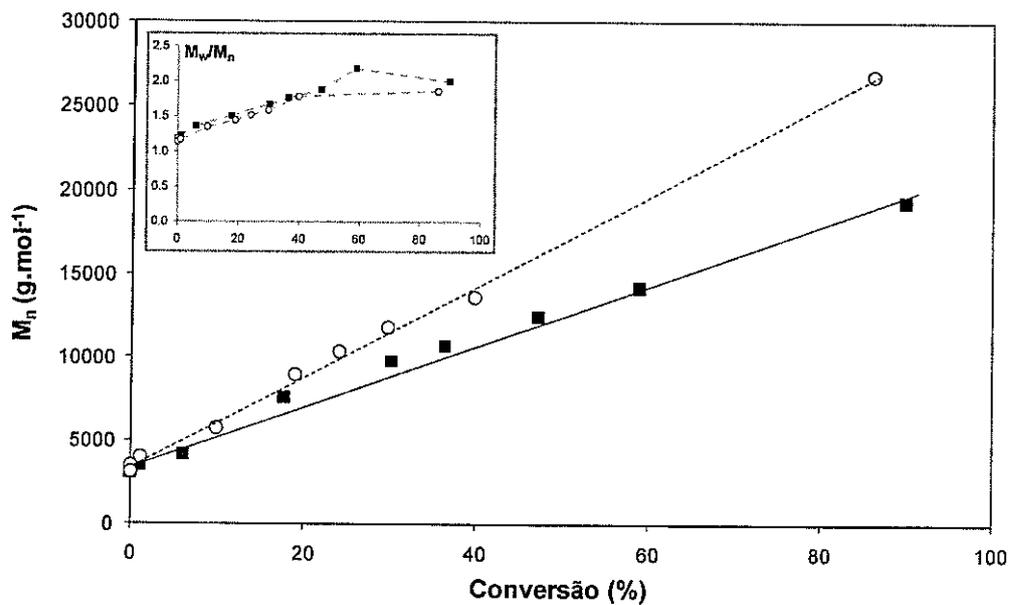


Figura 4.12. Massa molecular numérica média (M_n) e índice de polidispersidade (M_w/M_n) versus conversão para os experimentos Látex 1 e Látex 4 (Tabela 1).

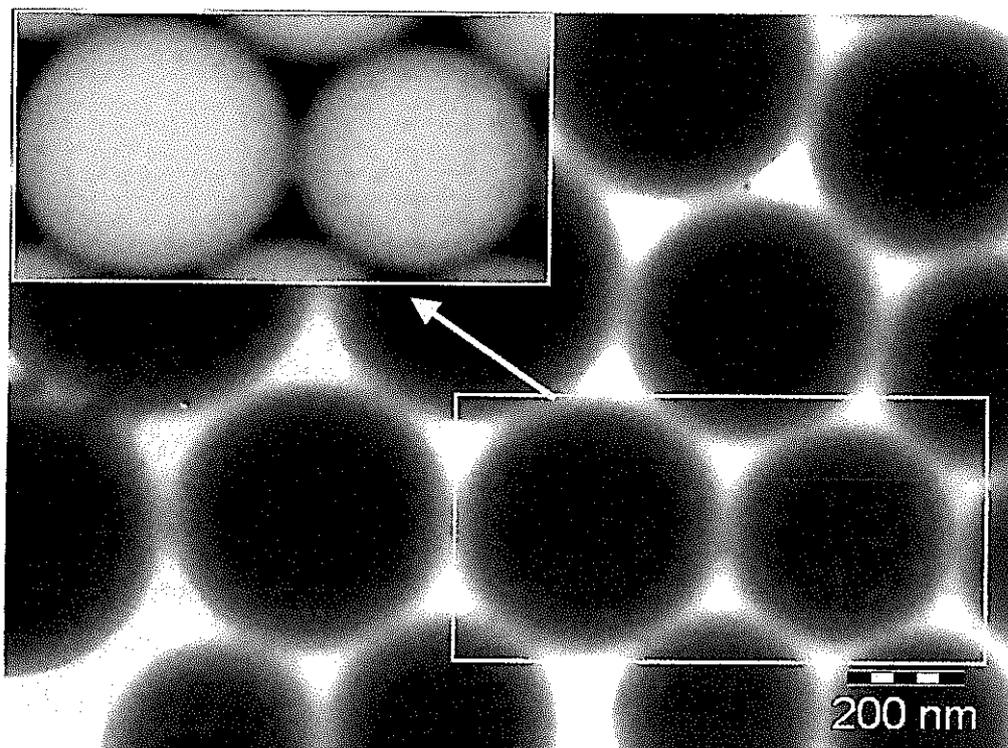


Figura 4.13. Micrografia de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) do produto da reação Látex 4 (Tabela 1).

Conforme mencionado anteriormente, a nucleação com utilização de AIBN como iniciador está associada a um mecanismo bastante complexo, podendo ser evidenciada neste trabalho pela presença de oligômeros em baixas conversões (presença de diferentes populações no diagrama de GPC apresentado na Figura 4.3). Com o objetivo de diminuir a distribuição de massas moleculares, duas diferentes estratégias foram investigadas. Na primeira delas, iniciadores solúveis em água, tais como KPS e o par redox KPS/Metabisulfito de sódio (SMB) (Látex 6 e Látex 7, na tabela 1, respectivamente) foram utilizados para iniciarem a polimerização na fase aquosa e rapidamente migrarem para o interior das partículas dando continuidade à polimerização nesta fase. Para diminuir a probabilidade de ocorrência de reações envolvendo iniciadores na fase aquosa, na segunda estratégia, foram utilizados iniciadores com baixíssima solubilidade em água, tais como o peróxido de lauroila (LPO) (Látex 8, Tabela 1, solubilidade em água = 2×10^{-9} mol.L⁻¹ (ALDUNCIN *et al.*, 1994)). As reações conduzidas com os iniciadores solúveis em água foram muito mais rápidas (Figura 4.14). Como já era esperado, o par redox, foi o sistema de iniciação mais eficiente. É sabido que neste sistema de iniciação a formação de radicais é muito mais rápida quando comparada à velocidade de formação de radicais com o KPS puro. Conseqüentemente, a nucleação das gotas de monômero é muito mais rápida na presença do par redox. O LPO não apresentou significativa diferença se comparado ao AIBN. Com relação à variação das massas moleculares em função da conversão, é possível observar que todos os sistemas de iniciação apresentaram resultados semelhantes aqueles obtidos com o AIBN, ou seja, as massas moleculares aumentaram com o aumento da conversão, sendo que distribuições de massas moleculares mais largas foram observadas para o sistema iniciado pelo par redox (Figura 4.15). É

importante notar que, para uma mesma concentração em iniciador, as partículas obtidas com o KPS (Látex 6) apresentaram defeitos/vazios mais claros (Figura 4.16), quando comparados aos defeitos no látex obtido no experimento Látex 1 (AIBN). No caso particular do KPS (e para a concentração de PEO-CPADB utilizada), a formação de defeitos/vazios mais claros poderia ser explicada pela presença de grupos sulfato (TAUER *et al.*, 1999).

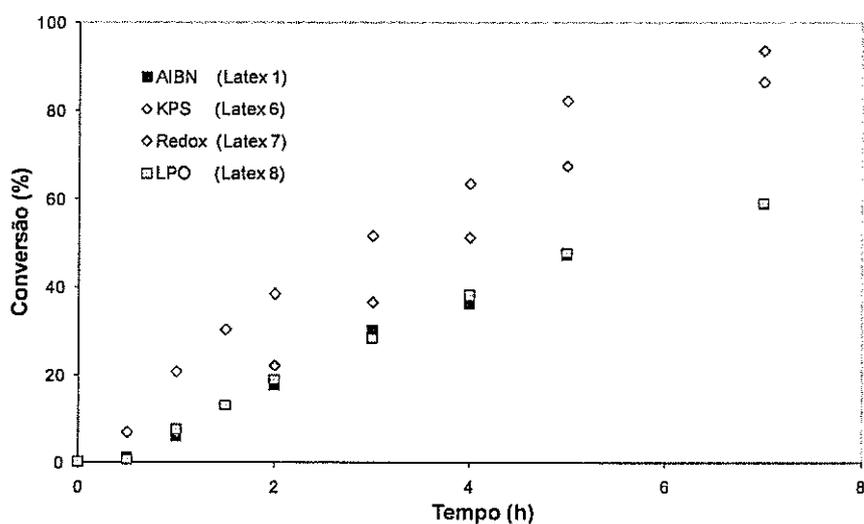


Figura 4.14. Variação da conversão do monômero em função do tempo para as polimerizações em miniemulsão do estireno, mediadas pelo PEO-CPADB, na temperatura de 75°C, e com diferentes sistemas de iniciação (Tabela 1).

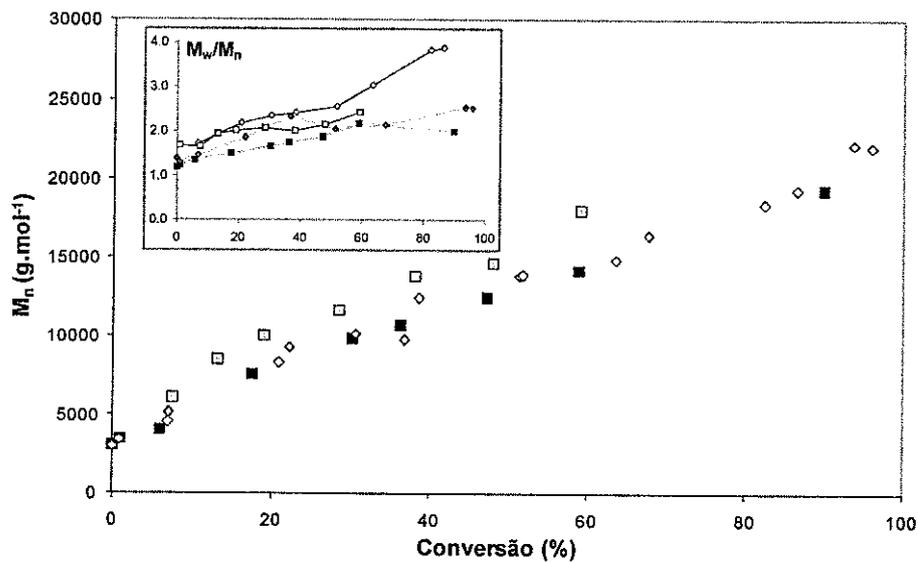


Figura 4.15. Massa molecular numérica média (M_n) e índice de polidispersidade (M_w/M_n) versus conversão para os experimentos conduzidos com diferentes sistemas de iniciação (Tabela 1).

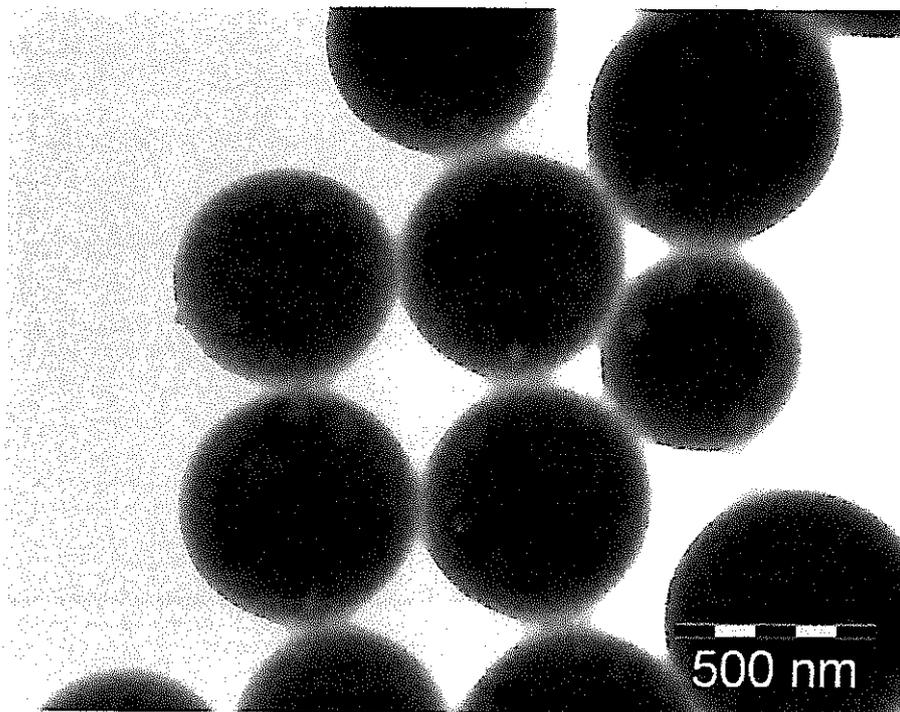


Figura 4.16. Micrografia de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) do produto da reação Látex 6 (Tabela 1).

4.2.3. Efeito da temperatura

O último parâmetro estudado neste trabalho foi a temperatura da polimerização, tendo como objetivo tentar otimizar a etapa inicial da polimerização em miniemulsão. Conforme mencionado no início deste trabalho, apesar do aumento da temperatura para 75°C poder resultar numa re-organização das moléculas de PEO-CPADB entre as fases aquosa e orgânica, as miniemulsões foram estáveis por várias horas na temperatura ambiente. Com base nesta hipótese de re-organização das moléculas do macro-agente RAFT em maiores temperaturas, decidiu-se fazer um experimento numa temperatura próxima da temperatura ambiente, ou seja, numa condição em que a organização das moléculas do PEO-CPADB seria muito semelhante àquela obtida na preparação da miniemulsão. O objetivo neste novo estudo era melhorar a distribuição de tamanhos de partículas. Para isso, foi utilizado o par redox KPS/SMB e uma temperatura de polimerização de 40°C. Um látex estável foi obtido no final da polimerização (23h, 94% de conversão, Latex 9, Tabela 1 e Figura 4.17). A evolução das massas moleculares com a conversão foi muito semelhante àquela observada para a reação conduzida na temperatura de 75°C (Figura 4.18). Entretanto, um aumento muito significativo dos índices de polidispersidade (> 4) foi observado para a reação conduzida na menor temperatura, evidenciando uma perda muito rápida do controle da polimerização. Contudo, conforme pode ser visto na evolução do diâmetro de partículas com a conversão (Figura 4.19), os resultados evidenciam a ocorrência de uma polimerização em miniemulsão, tipo ideal, ou seja, os valores de D_h ficaram sempre muito próximos de 180 nm (e os valores da razão N_p/N_g sempre próximos de 1). Este experimento mostrou que é possível realizar uma verdadeira polimerização em miniemulsão do estireno, mediada pelo PEO-CPADB, em baixas

temperaturas, ou seja, numa situação na qual a partição das moléculas do macro-agente RAFT entre as diferentes fases do sistema não é comprometida. Uma vez encontrada a condição ideal para a obtenção de látices estáveis via polimerizações em miniemulsão mediadas pelo PEO-CPADB, o controle efetivo da massa molecular do polímero poderá ser conseguido com a utilização de iniciadores hidrofóbicos, com baixas temperaturas de decomposição. Novos estudos estão sendo conduzidos no nosso laboratório, tendo como objetivo principal a otimização deste novo processo de polimerização viva/controlada em meio aquoso.

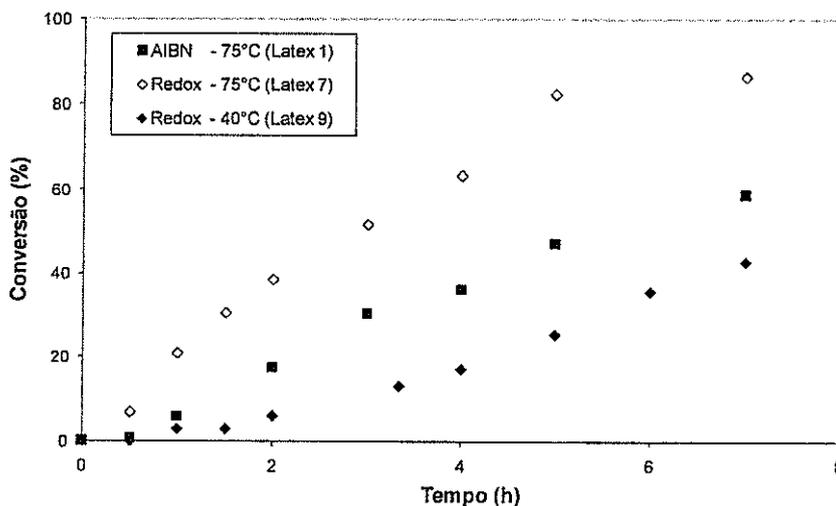


Figura 4.17. Variação da conversão do monômero em função do tempo para as polimerizações em miniemulsão do estireno, mediadas pelo PEO-CPADB e iniciadas pelo par redox KPS/SMB, nas temperaturas de 40°C e 75°C (Tabela 1). O experimento Látex 1 (AIBN) é apresentado apenas para efeito de comparação.

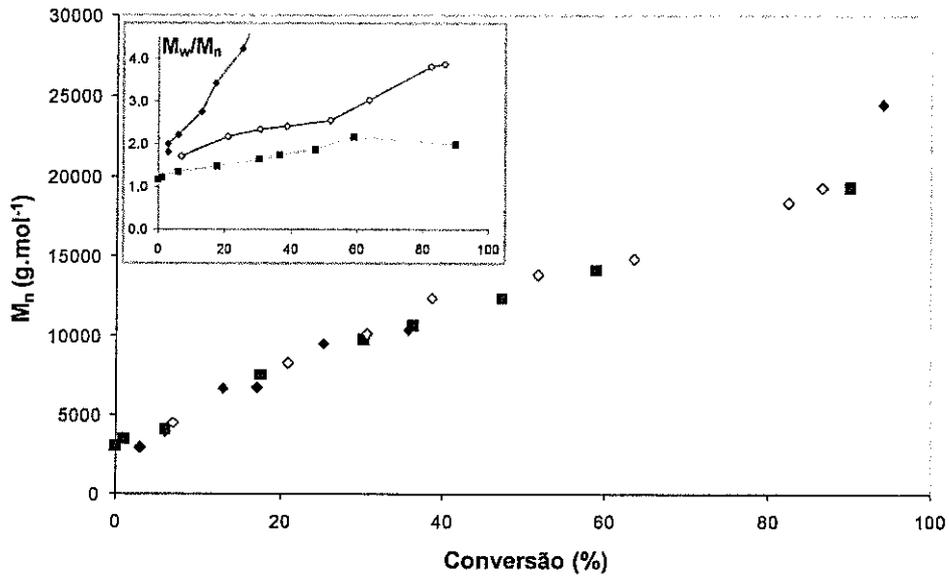


Figura 4.18. Massa molecular numérica média (M_n) e índice de polidispersidade (M_w/M_n) versus conversão para as polimerizações em miniemulsão do estireno, mediadas pelo PEO-CPADB e iniciadas pelo par redox KPS/SMB, nas temperaturas de 40°C e 75°C (Tabela 1). O experimento Látex 1 (AIBN) é apresentado apenas para efeito de comparação.

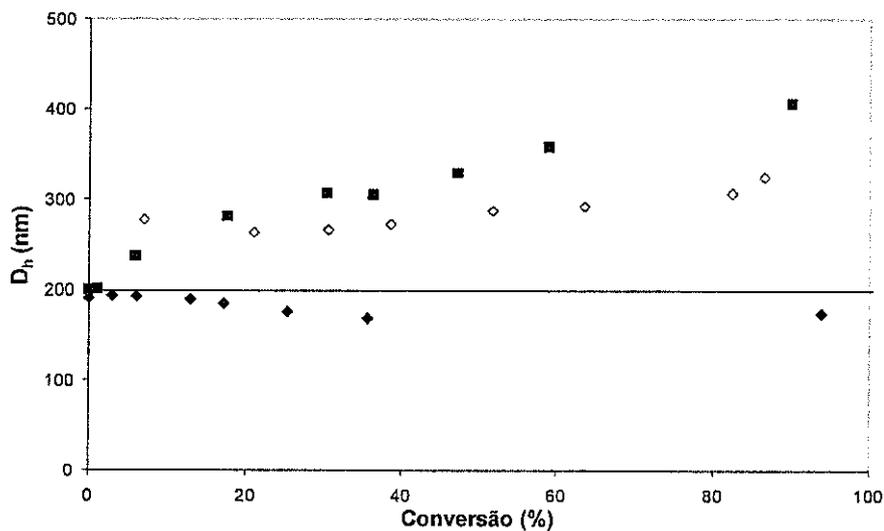


Figura 4.19. Evolução do diâmetro médio de partículas com a conversão para as polimerizações em miniemulsão do estireno, mediadas pelo PEO-CPADB e iniciadas pelo par redox KPS/SMB, nas temperaturas de 40°C e 75°C (Tabela 1). O experimento Látex 1 (AIBN) é apresentado apenas para efeito de comparação.

5. Conclusões

Neste estudo foi relatado o uso de um novo macro-agente de transferência de cadeia, à base de poli(óxido de etileno)(PEO-CPADB), previamente sintetizado, como estabilizante coloidal e como agente de controle de massa molecular na polimerização em miniemulsão do estireno. Depois de checada a eficiência do PEO-CPADB na estabilização de uma miniemulsão de estireno em água, reações de polimerização foram conduzidas na temperatura de 75°C, utilizando AIBN como iniciador. Análises de DSC e de GPC/SEC mostraram que as polimerizações ocorreram de maneira controlada, mesmo tendo sido observados altos valores de índice de polidispersidade (até 2,2). A distribuição de massas moleculares, relativamente alta, se deve, seguramente, à presença de diferentes populações de cadeias poliméricas formadas de maneira viva/controlada, devido à partição do PEO-CPADB nas seguintes fases do sistema: fase aquosa, gotas de monômero e interface água/gotas de monômero. Esta partição do PEO-CPADB também resultou na perda da característica "ideal" da polimerização em miniemulsão, com valores de N_p/N_g muito abaixo do valor esperado, ou seja, 1. A partição do PEO-RAFT sugere um mecanismo complexo de polimerização. A presença de defeitos ou vazios no interior das partículas dos látices (observados nas análises de TEM) confirma a complexidade do mecanismo que está envolvido nestes sistemas. A formação destes defeitos/vazios foi acentuada com o aumento da concentração do PEO-CPADB, sugerindo a presença de copolímeros em bloco, PEO-*b*-PS, enterrados no interior das partículas. Os esforços feitos para melhorar a distribuição das massas moleculares, variando-se o tipo e a concentração do iniciador não foram suficientes.

A diminuição da temperatura de polimerização (que visa uma maior estabilidade da miniemulsão no início da polimerização), associada à utilização de um iniciador hidrofóbico adequado, parece ser o caminho certo para a obtenção de uma polimerização em miniemulsão, do tipo ideal, ou seja, com um diâmetro de partículas constante durante toda a reação, e com um bom nível de controle da massa molecular do polímero formado.

6. Bibliografia

AAMER, K. A.; TEW, G. N. RAFT Polymerization of a Novel Activated Ester Monomer and Conversion to a Terpyridine-Containing Homopolymer. **Journal of Polymer Science**, v.45, p. 5618–5625, 2007.

ALDUNCIN, J. A.; FORCADA, J.; ASUA, J. M. Miniemulsion Polymerization Using Oil-Soluble Initiators. **Macromolecules**, v. 27, p. 2256-2261, 1994.

AIZPURUA, I.; AMALVY, J. I.; DE LA CAL; J. C., BARANDIARAN; M. J. High solids content miniemulsion polymerization of vinyl acetate in a continuous stirred tank reactor. **Polymer**, v. 42, p. 1417-1427, 2001.

ASUA, J. M. Miniemulsion Polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 27, p. 1283-1346, 2002.

BARNER-KOWOLLIK, C., Ed. Handbook of RAFT Polymerization. Wiley-VCH: Weinheim, 2008

BARNER-KOWOLLIK, C.; BUBACK, M.; CHARLEUX, B.; COOTE, M. L.; DRACHE, M.; FUKUDA, T.; GOTO, A.; KLUMPERMAN, B.; LOWE, A. B.; MCLEARY, J. B.; MOAD, G.; MONTEIRO, M. J.; SANDERSON, R. D.; TONGE, M. P.; VANA, P. Mechanism and kinetics of dithiobenzoate-mediated RAFT polymerization. I. The current situation. **J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.**, v. 44, p. 5809 – 5831, 2006.

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

BATHFIELD, M.; D'AGOSTO, F.; SPITZ, R.; CHARREYRE, M.-T.; PICHOT, C.; DELAIR, T. Sub-Micrometer Sized Hairy Latex Particles Synthesized by Dispersion Polymerization Using Hydrophilic Macromolecular RAFT Agents. **Macromol. Rapid Commun.**, v. 28, p. 1540–1545, 2007.

BERNARD, J.; SAVE, M.; ARATHOON, B.; CHARLEUX, B. Preparation of a xanthate-terminated dextran by click chemistry: Application to the synthesis of polysaccharide-coated nanoparticles via surfactant-free ab initio emulsion polymerization of vinyl acetate. **J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.**, v. 46, 2845 - 2857, 2008

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

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

BOURGEAT-LAMI, E.; GUYOT, A. Thiol-ended polyethylene oxide as reactive stabilizer for dispersion polymerization of styrene. **Colloid Polym. Sci.**, v. 275, p. 716-729, 1997.

BOURGEAT-LAMI, E.; GUYOT, A. Preparation of monodisperse polystyrene particles using thiol-ended polyethylene oxide stabilizer in dispersion polymerization. **Polym. Bull.**, v. 35, p. 691-696, 1995.

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

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A.; ABE, A.; BLOCH, D. R., Eds. In: **Polymer Handbook** (4^a Edição). John Wiley and Sons, Inc.: 1999.

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

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

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

CHAI, X. S.; SCHORK, F. J.; DeCINQUE, A.; WILSON, K. Measurement of the solubilities of vinylic monomers in water. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 5256-5258, 2005.

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

CUNNINGHAM, M. F. Controlled/living radical polymerization in aqueous dispersed systems. **Prog. Polym. Sci.**, v. 33, p. 365-398, 2008.

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

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

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

ELISEEVA, V.I., IVANCHEV, S. S., KUCHANOV, S. I., LEBEDEV, A. **Emulsion polymerization and its applications in industry**. New York: Springer Consultants Bureau, 1981. 240p.

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

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

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

FEENEY, P. J.; NAPPER, D. H.; GILBERT, R. G. Coagulative nucleation and particle size distribution in emulsion polymerization. **Macromolecules**, v. 17, p. 2520, 1984.

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

FITCH, R. M. The homogeneous nucleation of polymer colloids. **British Polymer Journal**, v. 5, p. 467-468, 1973.

FITCH, R. M.; TSAI, C. H., In: **Polymer Colloids**. New York : Plenum Press, 1971. 187p.

FIFIELD, C. C.; FITCH, R. M. A unique transurf in styrene emulsion polymerization. **C. R. Chimie**, v. 6, 1305-1312, 2003.

FRÉAL-SAISON, S.; SAVE, M.; BUI, C.; CHARLEUX, B.; MAGNET, S. Emulsifier-Free Controlled Free-Radical Emulsion Polymerization of Styrene via RAFT Using Dibenzyltrithiocarbonate as a Chain Transfer Agent and Acrylic Acid as an Ionogenic Comonomer: Batch and Spontaneous Phase Inversion Processes. **Macromolecules**, v. 39, p. 8632-8638, 2006.

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

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

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

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

GILBERT, R.G., In: **Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach**. London: Academic Press, 1995. 362p.

GOODALL, A. R.; WILKINSON, M. C.; HEARN, J. Mechanism of emulsion polymerization of styrene in soap-free systems. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 15, p. 2193, 1977.

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

GUYOT, A. Recent progress in reactive surfactants in emulsion polymerization. **Macromol. Symp.**, v. 179, p. 105-132, 2002.

GUYOT, A. Apport des tensioactifs réactifs. In: PICHOT, C.; DANIEL, J. C. **Les latex synthétiques. Elaboration, Propriétés, Applications**. Paris: Lavosier, 2006. p. 759-783.

GUYOT, A.; TAUER, K. Polymerizable and Polymeric Surfactants. In: **TEXTER, J. Reactions and Synthesis in Surfactants Systems**. New York: Marcel Dekker, 2001. p. 547-576.

GUYOT, A.; TAUER, K.; ASUA, J. M.; VAN ES, S.; GAUTHIER, C.; HELLGREN, A. C.; SHERRINGTON, D. C.; MONTOYA-GONI, A.; SJOBERG, M.; SINDT, O.; VIDAL, F.; UNZUE, M.; SCHOONBROOD, H.; SHIPPER, E.; LACROIX-DESMAZES, P. Reactive surfactants in heterophase polymerization. **Acta Polymer**, v. 50, p. 57-66, 1999.

HANSEN, F. K.; UGELSTAD, J. Particle nucleation in emulsion polymerization. I. A theory for homogeneous nucleation. **J. of Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.**, v. 16, p. 1953-1979, 1978.

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

HERRERA-ORDONEZ J.; OLAYO, R. On the kinetics of styrene emulsion polymerization above CMC. I. A mathematical model. **J. of Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.** v. 38, p. 2201-2218, 2000.

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

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

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

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

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

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

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

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

LANSALOT, M.; DAVIS, T. P.; HEUTS, J. P. A. RAFT Miniemulsion Polymerization: Influence of the Structure of the RAFT Agent. **Macromolecules**, v. 35, p. 7582-7591, 2002.

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

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

LISSANT, K. J., In: **Emulsions and Emulsion Technology : Part II**. New York : Marcel Dekker Inc., 1974. v. 6, p. 544.

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

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

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

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

LUO, Y.; WANG, R.; YANG, L.; YU, B.; LI, B.; ZHU, S. Effect of Reversible Addition–Fragmentation Transfer (RAFT) Reactions on (Mini)emulsion Polymerization

Kinetics and Estimate of RAFT Equilibrium Constant. **Macromolecules**, v. 39, 1328 - 1337, 2006.

MACLEOD, P. J.; BARBER, R.; ODELL, P. G.; KEOSHKERIAN, B.; GEORGES, M. K. Stable free radical miniemulsion polymerization. **Macromol. Symp.**, v. 155, p. 31-38, 2000.

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

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

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

MATYJASZEWSKI, K., Ed. **Advances in Controlled/Living Radical Polymerization**. Washington D.C.: ACS 2003; Vol. 854.

MATYJASZEWSKI, K.; DAVIS, T. P., Eds. **Handbook of Radical Polymerization**. Wiley Interscience, John Wiley and Sons Inc.: 2002.

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

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

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

MIYAZAKI, H.; TERADA, K.; SATO, T.; MARUYAMA, H.; OKAYA, T. Effect of poly(vinyl acetate/vinyl alcohol) copolymer with a thiol end group as a steric stabilizer on dispersion polymerization of styrene. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 60, p. 2149-2157, 1996.

MONTEIRO, M. J.; BUSSELS, R.; WILKINSON, T. S. Emulsion polymerization of methyl methacrylate in the presence of novel addition-fragmentation chain-transfer reactive surfactant (transurf). **J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.**, v. 39, p. 2813-2820, 2001.

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

MORAES, R. P.; SANTOS, A. M.; OLIVEIRA, P. C.; SOUZA, F. C. T.; DO AMARAL, M.; VALERA, T. S.; DEMARQUETTE, N. R. Poly(styrene-co-butyl acrylate)-Brazilian montmorillonite nanocomposites, synthesis of hybrid latexes via miniemulsion polymerization. **Macromolecular Symposia**, v. 245, p. 106-115, 2006.

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

NAGAMUNE, T.; UEDA, A.; NAGAI, S. Synthesis of (AB)_n-type block copolymers employing surface-active macro-azo initiators. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 62, p. 359-365, 1996.

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

NICOLAS, J.; CHALEUX, B.; GUERRET, O.; MAGNET, S. Nitroxide-Mediated Controlled Free-Radical Emulsion Polymerization Using a Difunctional Water-Soluble Alkoxyamine Initiator. Toward the Control of Particle Size, Particle Size Distribution, and the Synthesis of Triblock Copolymers. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 38, p. 9963, 2005.

OKUBO, M.; KOBAYASHI, H.; MATOBA, T.; OSHIMA, Y. Incorporation of Nonionic Emulsifiers Inside Particles in Emulsion Polymerization: Mechanism and Methods of Suppression. **Langmuir**, v. 22, p. 8727-8731, 2006.

OKUBO, M., KOBAYASHI, H.; MIYANAGA, E. Preparation of Multihollow Polymer Particles by Seeded Emulsion Polymerization Using Seed Particles with Incorporated Nonionic Emulsifier. **Langmuir**, v. 23, p. 8703 - 8708. 2007

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

PHAM, B. T. T.; NGUYEN, D.; FERGUSON, C. J.; HAWKETT, B. S.; SERELIS, A. K.; SUCH, C. H. Miniemulsion Polymerization Stabilized by Amphiphilic Macro RAFT Agents. **Macromolecules**, v. 36, p. 8907-8909, 2003.

PRODPRAN, T.; DIMONIE, V. L.; SUDOL, E. D.; AL-AASSER, M. S. Nitroxide-mediated living free radical miniemulsion polymerization of styrene. **Macromol. Symp.**, v. 155, p. 1-14, 2000.

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

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

RIEGER, J.; OSTERWINTER, G.; BUI, C.; STOFFELBATCH, F.; CHARLEUX, B. Surfactant-Free Controlled/Living Radical Emulsion (Co)polymerization of n-Butyl Acrylate and Methyl Methacrylate via RAFT Using Amphiphilic Poly(ethylene oxide)-Based Trithiocarbonate Chain Transfer Agents. **Macromolecules**, v. 42 (15), p. 5518-5525, 2009.

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

RIESS, G.; LABBE, C. Block Copolymers in Emulsion and Dispersion Polymerization. **Macromol. Rapid Commun.**, v. 25, p. 401-435, 2004.

RUSSUM, J. P.; JAMES, P.; CHRISTOPHER, W.; SCHORK, F. J. Continuous living polymerization in miniemulsion using reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) in a tubular reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 2484-2493, 2005.

RUSSUM, J. P.; BARBRE, N. D.; JONES, C. W.; SCHORK, F. J. Miniemulsion Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization of Vinyl Acetate. **J. of Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.**, v. 43, p. 2188-2193, 2005.

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

SALVIDAR, E.P.; DAFNIOTIS, P.; RAY, W. H. Mathematical modeling of emulsion copolymerization reactors. I. Model formulation and application to reactors operating with micellar nucleation. **Journal of Macromolecular Science - Review in Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 38, p. 207-325, 1998.

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

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

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

SANTOS, A.M. **Etude de la copolymerisation en emulsion du styrene avec l'acrylate de n-butyle en presence des acides acrylique et methacrylique : Effet du pH sur le mecanisme de polymerisation et sur les proprietes des copolymeres. 150p. 1996.** Thèse de Doctorat (Doctorat en Génie Chimique) - Département de génie chimique, Université Claude Bernard Lyon I, Lyon, 1996.

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

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

SCHMIDT-NAAKE, G.; DRACHE, M.; TAUBE, C. C. A. TEMPO-controlled free radical suspension polymerization. **Makromol. Chem.**, v. 265, p. 62-68, 1999.

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

SMITH, W. V.; EWART, R. H. Kinetics of emulsion polymerization. **Journal of Chemistry and Physics**, v. 16, p. 592, 1948.

SZWARC, M. 'Living' Polymer. **Nature**, v.178, p. 1168-1170, 1956

TAUER, K. Hydrophilic Regions inside Colloidal Polymer Particles in Water. *Macromolecules*, v. 39, 2007-2009, 2006.

TAUER, K.; DECKWER, R.; KÜHN, I.; SCHELLENBERG, C. A comprehensive experimental study of surfactant-free emulsion polymerization of styrene. *Colloid Polym. Sci.*, v. 277, 607-626, 1999.

TAUER, K.; ANTONIETTI, M.; ROSENGARTEN, L.; MÜLLER, H. Initiators based on poly(ethylene glycol) for starting heterophase polymerizations: generation of block copolymers and new particle morphologies. *Macromol. Chem. Phys.*, v. 199, 897-908, 1998.

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

TROMMSDORFF, E.; KOHLE, E.; LAGALLY, P. Zur polymerisation des methacrylsauremethylesters. *Makromolekules Chemistry*, v. 1, p. 169-198, 1948.

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

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

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

VIDAL, F.; GILBERT, R. G. Determination of transfer constants of non-ionic thiolended surfactants (transurfs) in styrene free-radical polymerizations. *Macromol. Chem. Phys.*, v. 197, p. 1835-1840, 1996.

VIDAL, F.; GUILLOT, J.; GUYOT, A. Steric stabilization of polystyrene colloids using thiol-ended polyethylene oxide. *Polym. Adv. Technol.*, v. 6, p. 473-479, 1995.

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

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

WILKINSON, T. S.; BOONSTRA, A.; MONTOYA-GONI, A.; VAN ES, S.; MONTEIRO, M. J.; GERMAN, A. L. J. Synthesis and characterization of a novel addition-fragmentation reactive surfactant (TRANSURF) for use in free-radical emulsion polymerizations. **Colloid Interface Sci.**, v. 237, p. 21-27, 2001.

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

YANG, L.; LUO, Y.; LI, B. RAFT Miniemulsion Polymerization Targeting to Polymer of Higher Molecular Weight. **J. of Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.**, v. 43, p. 4972-4975, 2005.

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

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

ZETTERLUND, P. B.; KAGAWA, Y.; OKUBO, M. Controlled/Living Radical Polymerization in Dispersed Systems **Chem. Rev.**, v. 108, 3747-3794, 2008.

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