

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**TESE DE DOUTORADO**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COPOLÍMEROS PS-PDLA  
COM DIFERENTES ARQUITETURAS E AVALIAÇÃO DO SEU  
EFEITO COMPATIBILIZANTE EM BLENDA PS/PLA**

JANAÍNA MENEZES PEREZ

Orientador: Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold

Co-orientador: Prof. Dr. Alexandre Gonçalves Dal-Bó

Porto Alegre, dezembro/2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JANAÍNA MENEZES PEREZ

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COPOLÍMEROS PS-PDLA  
COM DIFERENTES ARQUITETURAS E AVALIAÇÃO DO SEU  
EFEITO COMPATIBILIZANTE EM BLENDA PS/PLA**

Tese apresentada como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Doutora em Química

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold  
Orientador

Prof. Dr. Alexandre Gonçalves Dal-Bó  
Co-orientador

Porto Alegre, dezembro/2019

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais que estão sempre ao meu lado me apoiando em todas minhas decisões, me incentivando sem medir esforços, para estudar e progredir como pessoa. A aprovação de vocês é fundamental para mim.

Ao meu professor, Cesar Petzhold, pela confiança, dedicação e por tantos anos de ensinamentos e orientação.

Ao meu co-orientador, Alexandre Dal-Bó, pela oportunidade, confiança e por compartilhar seus conhecimentos.

À minha família por estarmos sempre juntos mantendo essa base que nos fortalece e ajuda a seguir com mais perseverança.

Ao meu companheiro, amigo, noivo, Danilo, pelo incentivo, parceria e por compreender os momentos de ausência.

Aos meus ex-colegas de laboratório e amigos Melissa, Douglas, Jessie, Jéssica, Juliana e Andréia pelo companheirismo, colaboração e risadas.

Aos demais colegas e ex-colegas do laboratório K-215 pelos momentos divertidos e por todo aprendizado.

Aos colegas de laboratório da Unesc, em especial ao Rodrigo Cercená, pela ajuda e amizade.

Às minhas amigas Renata, Camila, Carol e Grazi, pelas conversas de apoio e pelos momentos de descontração e diversão.

Aos funcionários do Instituto de Química pelo importantíssimo auxílio no nosso trabalho nas mais diversas formas, análises, secretarias, almoxarifado, entre outros.

À banca examinadora pela participação e contribuições.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>VII</b>
<b>LISTA DE ESQUEMAS .....</b>	<b>XII</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>XIII</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURA .....</b>	<b>XIV</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>XV</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XVI</b>
<b>1 Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>4</b>
2.1 Poli(ácido láctico) .....	4
2.2 Polimerização Radicalar Controlada .....	8
2.2.1 Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo (ATRP) .....	9
2.2.2 Ativadores Regenerados por Transferência de Elétrons (ARGET-ATRP) ....	12
2.2.3 Polimerização por Transferência de Cadeia por Adição-Fragmentação Reversível (RAFT) .....	13
2.3 Copolímeros.....	16
2.3.2 Comportamento de copolímeros ramificados em solução.....	23
2.4 Blendas de PLA/PS .....	24
2.5 Reologia.....	27
2.5.1 Copolímeros .....	28
2.5.2 Blendas.....	30
<b>3 Objetivos .....</b>	<b>33</b>
3.1 Objetivo Geral.....	33
3.2 Objetivos Específicos .....	33
<b>4 Materiais e Métodos .....</b>	<b>34</b>
4.1 Materiais .....	34
4.2 Procedimentos Experimentais.....	35
4.2.1 Síntese do copolímero estrela PS-s-(PDLA) <sub>2</sub> .....	35

4.2.1.1 Síntese do iniciador monofuncional (2-bromo-2-metil propionato de solketila) – MPBS .....	35
4.2.1.2 Síntese do iniciador bifuncional (2-bromo-2-metil propanoato de 2,3-dihidroxipropila) – MPB-(OH) <sub>2</sub> .....	36
4.2.1.3 Síntese do polímero PS-(OH) <sub>2</sub> .....	36
4.2.1.3.1 PS-(OH) <sub>2</sub> a partir do iniciador bifuncional MPB-(OH) <sub>2</sub> .....	37
4.2.1.3.2 PS-(OH) <sub>2</sub> a partir do iniciador monofuncional MPBS com formação do PS-Solketal.....	37
4.2.1.4 Síntese do polímero (PDLA) <sub>2</sub> -Br .....	38
4.2.1.5 Síntese do copolímero estrela PS-s-(PDLA) <sub>2</sub> .....	38
4.2.1.5.1 PS-s-(PDLA) <sub>2</sub> a partir do macroiniciador (PDLA) <sub>2</sub> -Br .....	39
4.2.1.5.2 PS-s-(PDLA) <sub>2</sub> a partir do macroiniciador PS-(OH) <sub>2</sub> .....	39
4.2.2 Síntese do copolímero palma PS-p-PDLA .....	40
4.2.2.1 Síntese do polímero PS-Br.....	41
4.2.2.2 Síntese do oligômero OHEMA-Br [8].....	42
4.2.2.3 Síntese do copolímero PS-b-OHEMA.....	42
4.2.2.3.1 PS-b-OHEMA a partir do macroiniciador PS-Br.....	42
4.2.2.3.2 PS-b-OHEMA a partir do macroiniciador OHEMA-Br.....	43
4.2.2.4 Síntese do macromonômero HEMA(PDLA <sub>x</sub> ).....	43
4.2.2.5 Síntese do polímero PHEMA(PDLA <sub>5</sub> ) <sub>x</sub> .....	44
4.2.2.6 Síntese do copolímero PS-p-PDLA .....	45
4.2.2.6.1 PS-p-PDLA via ROP a partir do macroiniciador PS-b-OHEMA.....	45
4.2.2.6.2 PS-p-PDLA via RAFT a partir do macroagente de transferência PHEMA(PDLA <sub>5</sub> ) <sub>x</sub> .....	45
4.2.3 Síntese do copolímero escova PS-e-PDLA .....	46
4.2.4 Blendas PLA/PS .....	46
4.3 Caracterização dos Copolímeros Sintetizados e Blendas .....	47
4.3.1 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio .....	47

4.3.1.1 Composição dos copolímeros.....	47
4.3.2 Cromatografia de Exclusão de Tamanho .....	48
4.3.3 Análise Termogravimétrica.....	48
4.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial.....	48
4.3.5 Espalhamento de Luz Dinâmico.....	49
4.3.6 Reologia .....	49
<b>5 Resultados e Discussão .....</b>	<b>51</b>
5.1 Síntese do Copolímero Estrela PS- <i>s</i> -(PDLA) <sub>2</sub> .....	51
5.2 Síntese do Copolímero Palma PS- <i>p</i> -PDLA .....	63
5.2.1 Macroiniciador PS- <i>b</i> -OHEMA .....	64
5.2.2 Macromonômero HEMA(PDLA) <sub>x</sub> .....	70
5.3 Síntese do Copolímero Escova PS- <i>e</i> -PDLA .....	77
5.4 Espalhamento de Luz Dinâmico .....	80
5.5.Reologia dos Copolímeros com Arquiteturas Estrela, Palma e Escova.....	82
5.6 Blendas PLA/PS.....	92
<b>6 Conclusões .....</b>	<b>103</b>
<b>7 Referências Bibliográficas .....</b>	<b>105</b>
ANEXO I - Análise estrutural copolímero palma PS <sub>81</sub> - <i>p</i> -(PDLA <sub>5</sub> ) <sub>10</sub> .....	120
ANEXO II - Análise reológica copolímeros estrela, palma e escova.....	121
ANEXO III - Análise reológica das blendas PLA/PS.....	126

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Rotas de polimerização do PLA. ....	4
<b>Figura 2.</b> Estruturas dos estereoisômeros do lactídeo. ....	5
<b>Figura 3.</b> Proposta do mecanismo ROP para produção de PLA apresentada por Dorff e colaboradores. ....	6
<b>Figura 4.</b> Estruturas dos macromônômeros sintetizados por Rooney e colaboradores. ...	8
<b>Figura 5.</b> Representação esquemática da a) evolução de massa molar e da dispersidade com a conversão; b) gráfico de cinética de pseudo primeira ordem e dependência da conversão com o tempo. ....	9
<b>Figura 6.</b> Exemplo de arquitetura macromolecular controlada em polímeros preparados por ATRP. ....	10
<b>Figura 7.</b> Esquema geral do mecanismo da reação ATRP. ....	10
<b>Figura 8.</b> Mecanismo da ARGET-ATRP. ....	12
<b>Figura 9.</b> Processo geral da polimerização RAFT ....	14
<b>Figura 10.</b> Etapas do mecanismo da polimerização RAFT. ....	15
<b>Figura 11.</b> Exemplos de arquiteturas utilizando dois blocos independentes A e B: a) bloco; b) graftizado; c) escova; d) anel; e) estrela $AnB_n$ ; f) estrela em bloco $(AB)_n$ ; g) estrela $AB_2$ ; h) palma $AB_n$ ; i) pom-pom; j) $B_2AB_2$ em forma de halteres. ....	16
<b>Figura 12.</b> Síntese e estrutura do copolímero em bloco PS-PLA com arquitetura escova. ....	17
<b>Figura 13.</b> Estratégia de síntese do copolímero palma PFDA-PAPEO reportada por Alaimo e colaboradores. ....	18
<b>Figura 14.</b> Estratégias para a síntese do copolímero estrela. ....	20
<b>Figura 15.</b> Síntese do copolímero estrela com um braço de PS e dois de PLA reportada por Shi e colaboradores. ....	21
<b>Figura 16.</b> Síntese do copolímero estrela PS-PLA-PEG reportada por Ozlem e colaboradores. ....	22
<b>Figura 17.</b> Síntese do copolímero estrela PS-PLA reportada por Ahn e colaboradores. ....	23
<b>Figura 18.</b> Localização dos copolímeros dibloco, tribloco e graftizado na interface de uma mistura polimérica. ....	25
<b>Figura 19.</b> Micrografias de MEV a) blenda PLLA/HIPS sem compatibilizante, b) blenda PLLA/HIPS com 10% de copolímero PS-b-PLA. ....	26

<b>Figura 20.</b> a) Estruturas dos copolímeros de PHB e PCL com diferentes arquiteturas b) Morfologias das blendas PHB/PCL sem compatilizante e com adição de copolímeros PHBH-PCL com diferentes arquiteturas, reportados por Oyama e colaboradores. ....	27
<b>Figura 21.</b> Viscosidade complexa versus frequência angular do copolímero estrela PGOH-PMMA com diferentes quantidades e tamanhos de braços. ....	29
<b>Figura 22.</b> a) Ilustração esquemática das estruturas dos copolímeros estrela, pente (comb) e hiper-ramificado; b) Viscosidade complexa em função da frequência e c) Módulo de armazenamento em função da viscosidade para os copolímeros com diferentes ramificações e linear .....	30
<b>Figura 23.</b> Dependência da frequência com a) módulo de armazenamento e b) módulo de perda para HIPS, PLA, PLA/HIPS e PLA/HIPS compatibilizados com PSMA .....	31
<b>Figura 24.</b> a) Módulo de armazenamento ( $G'$ ), b) módulo de perda ( $G''$ ) e c) viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) versus frequência para as misturas PLA/POE-g-GMA/PPC .....	32
<b>Figura 25.</b> Estruturas dos copolímeros estrela, palma e escova. ....	33
<b>Figura 26.</b> Sobreposição dos espectros de infravermelho dos compostos MPBS (preto) e o MPB-(OH) <sub>2</sub> (vermelho).....	52
<b>Figura 27.</b> Espectro de a) RMN <sup>1</sup> H do MPBS (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ); b) RMN <sup>1</sup> H do MPB-(OH) <sub>2</sub> (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....	52
<b>Figura 28.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H do polímero PS-Solketal (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....	53
<b>Figura 29.</b> Gráficos da a) relação da massa molar e da dispersidade com a conversão e b) cinética de polimerização para a reação ARGET-ATRP de estireno iniciada por MPBS utilizando PMDETA/CuBr <sub>2</sub> como complexo catalítico e Sn(Oct) <sub>2</sub> como agente redutor. A curva pontilhada refere-se ao Mn teórico. ....	54
<b>Figura 30.</b> Espectro de RMN <sup>13</sup> C do polímero PS-Solketal (75 MHz, CDCl <sub>3</sub> ). ....	55
<b>Figura 31.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H para o polímero (PDLA) <sub>2</sub> -Br (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ). ....	57
<b>Figura 32.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H para o polímero PS-s-(PDLA) <sub>2</sub> (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ). 60	
<b>Figura 33.</b> Sobreposição das curvas de SEC (volume de eluição (mL) X resposta normalizada do detector de índice de refração) dos copolímeros PS-s-(PDLA) <sub>2</sub> com seu respectivo macroiniciador PS-Solketal. ....	61
<b>Figura 34.</b> Termogramas de TGA dos copolímeros estrela (20°C/min, N <sub>2</sub> ). ....	62
<b>Figura 35.</b> Curva do segundo aquecimento dos termogramas de DSC dos copolímeros estrela (20°C/min, N <sub>2</sub> ). ....	63
<b>Figura 36.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H para o copolímero PS <sub>29</sub> -co-OHEMA <sub>71</sub> utilizando PS-Br <sub>29</sub> como macroiniciador (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ). ....	66



<b>Figura 37.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ para o oligômero OHEMA <sub>4</sub> -Br (400 MHz, CD <sub>3</sub> OD). .....	68
<b>Figura 38.</b> a) Espectro de RMN $^1\text{H}$ para o copolímero palma PS <sub>29-<i>p</i></sub> -(PDLA <sub>2</sub> ) <sub>71</sub> utilizando PS <sub>29-<i>co</i></sub> -OHEMA <sub>71</sub> como macroiniciador (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) b) parte do espectro de RMN $^1\text{H}$ do copolímero em bloco PS <sub>29-<i>co</i></sub> -OHEMA <sub>71</sub> (400 MHz, CD <sub>3</sub> OD). ....	69
<b>Figura 39.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ para o macromonômero HEMA(PDLA <sub>x</sub> ) (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ). ....	71
<b>Figura 40.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ para o polímero PHEMA(PDLA <sub>5</sub> ) <sub>x</sub> (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ). .....	73
<b>Figura 41.</b> Sobreposição das curvas de SEC (volume de eluição (mL) X resposta normalizada do detector de índice de refração) do macromonômero HEMA(PDLA <sub>5</sub> ) com seu respectivo homopolímero PHEMA(PDLA <sub>5</sub> ) <sub>13</sub> . ....	74
<b>Figura 42.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ para o copolímero palma PS <sub>154-<i>p</i></sub> -(PDLA <sub>5</sub> ) <sub>13</sub> (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ). ....	75
<b>Figura 43.</b> Sobreposição dos cromatogramas de SEC do copolímero palma PS <sub>154-<i>p</i></sub> -(PDLA <sub>5</sub> ) <sub>13</sub> e do macroagente de transferência de cadeia PHEMA(PDLA <sub>5</sub> ) <sub>13</sub> . ....	76
<b>Figura 44.</b> a) Curva do segundo aquecimento do termograma de DSC e b) Termograma de TGA do copolímero palma PS <sub>81-<i>p</i></sub> -(PDLA <sub>5</sub> ) <sub>10</sub> . ....	77
<b>Figura 45.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ para o copolímero PS <sub>43-<i>e</i></sub> -(PDLA <sub>5</sub> ) <sub>14</sub> (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ). ....	78
<b>Figura 46.</b> a) Curva do segundo aquecimento do termograma de DSC e b) Termograma de TGA do copolímero escova PS <sub>43-<i>e</i></sub> -(PDLA <sub>5</sub> ) <sub>14</sub> . ....	79
<b>Figura 47.</b> Módulo viscoelástico vs frequência angular em diferentes temperaturas para o copolímero estrela PS <sub>112-<i>s</i></sub> -(PDLA <sub>227</sub> ) <sub>2</sub> . ....	82
<b>Figura 48.</b> Módulo viscoelástico vs frequência angular em diferentes temperaturas para o copolímero palma PS <sub>81-<i>p</i></sub> -(PDLA <sub>5</sub> ) <sub>10</sub> . ....	83
<b>Figura 49.</b> Módulo viscoelástico vs. frequência angular em diferentes temperaturas para o copolímero escova PS <sub>43-<i>e</i></sub> -(PDLA <sub>5</sub> ) <sub>14</sub> . ....	84
<b>Figura 50.</b> Módulo de armazenamento vs frequência angular em a) 120°C, b) 150°C e c) 175°C para os copolímeros estrela, palma e escova. ....	85
<b>Figura 51.</b> Módulo de perda vs frequência angular em a) 120°C, b) 150°C e c) 175°C para os copolímeros estrela, palma e escova. ....	86
<b>Figura 52.</b> Curva mestra do módulo viscoelástico vs. Frequência angular para a) copolímero estrela, b) copolímero palma e c) copolímero escova. ....	87

<b>Figura 53.</b> Variação da viscosidade complexa com a frequência para a) copolímero estrela, b) copolímero palma e c) copolímero escova em diferentes temperaturas. ....	89
<b>Figura 54.</b> Sobreposição das curvas da variação da viscosidade complexa dos copolímeros estrela, palma e escova nas temperaturas de a) 120°C, b) 150°C e c) 175°C. ....	90
<b>Figura 55.</b> Variação do tempo de relaxação com a frequência para a) copolímero estrela; b) copolímero palma e c) copolímero escova em diferentes temperaturas. ....	91
<b>Figura 56.</b> Sobreposição das curvas de variação do tempo de relaxação com a frequência dos copolímeros estrela, palma e escova nas temperaturas de a) 120°C e b) 150°C.....	92
<b>Figura 57.</b> a) Curva do segundo aquecimento dos termogramas de DSC e b) termogramas de TGA das blendas sem compatibilizante, com 5 % do copolímero estrela, com 5 % do copolímero palma e com 5 % do copolímero escova (20 °C.min <sup>-1</sup> , N <sub>2</sub> ) e Tabela com os valores de $T_g$ de cada fase.. ....	93
<b>Figura 58.</b> Módulo viscoelástico vs frequência angular em diferentes temperaturas para a blenda sem compatibilizante.....	95
<b>Figura 59.</b> Módulo viscoelástico vs frequência angular em diferentes temperaturas para a blenda utilizando como compatibilizante o copolímero estrela.....	95
<b>Figura 60.</b> Módulo viscoelástico vs frequência angular em diferentes temperaturas para a blenda utilizando como compatibilizante o copolímero palma. ....	96
<b>Figura 61.</b> Módulo viscoelástico vs frequência angular em diferentes temperaturas para a blenda utilizando como compatibilizante o copolímero escova. ....	96
<b>Figura 62.</b> Módulo viscoelástico vs frequência angular em diferentes temperaturas para os homopolímeros a) PLA e b) PS.....	97
<b>Figura 63.</b> Variação do módulo de armazenamento com a frequência angular para os homopolímeros PLA e PS, as blendas sem compatibilizante, com 5% do copolímero estrela, com 5% do copolímero palma e com 5% do copolímero escova a a) 150°C e b) 175°C. ....	98
<b>Figura 64.</b> Variação do módulo de armazenamento com a frequência angular para as blendas sem compatibilizante, com 5% do copolímero estrela, com 5% do copolímero palma e com 5% do copolímero escova a a) 150°C e b) 175°C.....	98
<b>Figura 65.</b> Variação do módulo de perda com a frequência angular para os homopolímeros PLA e PS e para as blendas sem compatibilizante, com 5% do copolímero estrela, com 5% do copolímero palma e com 5% do copolímero escova a a) 150°C e b) 175°C. ....	99

<b>Figura 66.</b> Variação do módulo de perda com a frequência angular para as blendas sem compatibilizante, com 5% do copolímero estrela, com 5% do copolímero palma e com 5% do copolímero escova a a) 150°C e b) 175°C. ....	99
<b>Figura 67.</b> Curva mestra do módulo viscoelástico vs. frequência angular para a) blenda sem compatibilizante, b) blenda com 5% de copolímero estrela, c) blenda com 5% do copolímero palma e d) blenda com 5% do copolímero escova. ....	100
<b>Figura 68.</b> Variação da viscosidade complexa com a frequência angular para a) blendas sem compatibilizante; b) blendas com 5% do copolímero estrela; c) blendas com 5% do copolímero palma e d) blendas com 5% do copolímero escova em diferentes temperaturas. ....	101
<b>Figura 69.</b> Variação da viscosidade complexa com a frequência angular para os homopolímeros PLA e PS as blendas sem compatibilizante, com 5% do copolímero estrela, com 5% do copolímero palma e com 5% do copolímero escova a a) 150°C e b) 175°C. ....	101
<b>Figura 70.</b> Variação da viscosidade complexa com a frequência angular para as blendas sem compatibilizante, com 5% do copolímero estrela, com 5% do copolímero palma e com 5% do copolímero escova a a) 150°C e b) 200°C. ....	102

## LISTA DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1.</b> Fluxograma das estratégias utilizadas para a síntese do PS- <i>s</i> -(PDLA) <sub>2</sub> . ...	35
<b>Esquema 2.</b> Fluxograma das estratégias utilizadas para a síntese do PS- <i>p</i> -PDLA.....	41
<b>Esquema 3.</b> Fluxograma da estratégia utilizada para a síntese do PS- <i>e</i> -PDLA. ....	46
<b>Esquema 4.</b> Síntese dos iniciadores de polimerização MPBS[1] e MPB-(OH) <sub>2</sub> [2] e do polímero PS-Solketal[4].....	51
<b>Esquema 5.</b> Síntese do polímero PS-(OH) <sub>2</sub> .....	54
<b>Esquema 6.</b> Síntese do polímero (PDLA) <sub>2</sub> -Br.....	56
<b>Esquema 7.</b> Síntese do copolímero estrela PS- <i>s</i> -(PDLA) <sub>2</sub> .....	58
<b>Esquema 8.</b> Rotas sintéticas para obtenção do copolímero palma PS- <i>p</i> -PDLA. ....	64
<b>Esquema 9.</b> Síntese do copolímero PS- <i>co</i> -OHEMA. ....	64
<b>Esquema 10.</b> Síntese polímero PS-Br. ....	65
<b>Esquema 11.</b> Síntese do copolímero PS- <i>co</i> -PHEMA utilizado o PS-Br como macroiniciador. ....	65
<b>Esquema 12.</b> Síntese polímero OHEMA-Br. ....	67
<b>Esquema 13.</b> Síntese do copolímero palma PS- <i>p</i> -PDLA via ROP utilizando o PS- <i>co</i> -PHEMA como macroiniciador. ....	69
<b>Esquema 14.</b> Síntese do macromonômero HEMA(PDLA <sub>x</sub> ). ....	70
<b>Esquema 15.</b> Síntese do copolímero PHEMA(PDLA <sub>5</sub> ) <sub>x</sub> . ....	72
<b>Esquema 16.</b> Síntese do copolímero palma PS- <i>p</i> -PDLA via RAFT utilizando o PHEMA(PDLA <sub>5</sub> ) <sub>x</sub> como macroagente de transferência de cadeia.....	75
<b>Esquema 17.</b> Síntese do copolímero escova PS- <i>e</i> -PDLA e representação esquemática da estrutura.....	78

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Quantidade dos reagentes para a polimerização do PS(OH) <sub>2</sub> .....	37
<b>Tabela 2.</b> Condições reacionais para a polimerização do (PDLA) <sub>2</sub> -Br.....	38
<b>Tabela 3.</b> Condições reacionais para a polimerização do PS- <i>s</i> -(PDLA) <sub>2</sub> .....	40
<b>Tabela 4.</b> Quantidade dos reagentes para polimerização via ATRP do PS-Br.....	42
<b>Tabela 5.</b> Condições reacionais para polimerização do HEMA(PDLA <sub>5</sub> ). .....	<b>Erro!</b>
<b>Indicador não definido.</b>	
<b>Tabela 6.</b> Condições reacionais para polimerização do PHEMA(PDLA <sub>5</sub> ) <sub>x</sub> .....	44
<b>Tabela 7.</b> Condições reacionais para polimerização do PS- <i>p</i> -PHEMA(PDLA <sub>5</sub> ) <sub>x</sub> .....	44
<b>Tabela 8.</b> Massa molar média determinada por SEC (M <sub>n</sub> _SEC) e dispersidade (Đ) de PS-(OH) <sub>2</sub> .....	57
<b>Tabela 9.</b> Massa molar média determinada por SEC (M <sub>n</sub> _SEC), dispersidade (Đ), massa molar média calculada por RMN <sup>1</sup> H (M <sub>n</sub> _RMN), massa molar teórica (M <sub>n</sub> _teórica) e rendimento de (PDLA) <sub>2</sub> -Br. ....	60
<b>Tabela 10.</b> Massa molar média determinada por SEC (M <sub>n</sub> _SEC), dispersidade (Đ), massa molar média calculada por RMN <sup>1</sup> H (M <sub>n</sub> _RMN), massa molar teórica (M <sub>n</sub> _teórica) e rendimento de PS- <i>s</i> -(PDLA) <sub>2</sub> utilizando PS-(OH) <sub>2</sub> como macroiniciador.....	60
<b>Tabela 11.</b> Composição molar e composição mássica dos copolímeros estrela, calculadas por RMN <sup>1</sup> H e por TGA.....	62
<b>Tabela 12.</b> Massa molar média determinada por SEC (M <sub>n</sub> _SEC), dispersidade (Đ), massa molar média teórica (M <sub>n</sub> _teórica), conversão e rendimento de PS-Br.....	65
<b>Tabela 13.</b> Massa molar média determinada por SEC (M <sub>n</sub> _SEC), dispersidade (Đ), massa molar média calculada por RMN <sup>1</sup> H (M <sub>n</sub> _RMN), massa molar teórica (M <sub>n</sub> _teórica) e conversão de HEMA(PDLA) <sub>x</sub> .....	73
<b>Tabela 14.</b> Massa molar média determinada por SEC (M <sub>n</sub> _SEC), dispersidade (Đ) e conversão do polímero PHEMA(PDLA <sub>5</sub> ) <sub>x</sub> .....	81
<b>Tabela 15.</b> Diâmetro médio e polidispersidade dos copolímeros estrela, palma e escova em diferentes solventes orgânicos. ....	81
<b>Tabela 16.</b> Parâmetros de solubilidade de Hansen.....	81
<b>Tabela 17.</b> Valores de T <sub>g</sub> e de temperatura de degradação máxima de cada fase das blendas de PLA/PS.....	93

## LISTA DE ABREVIATURA

- $\omega_c$  - ponto de *crossover*
- ACT - Agente de transferência de cadeia
- AIBN - azobisisobutironitrila
- ARGET-ATRP - polimerização radicalar por transferência de átomo - ativação e regeneração por transferência de elétrons
- ATRP - polimerização radicalar por transferência de átomo
- BiBB - Brometo de  $\alpha$ -bromo isobutirila
- Bpy - bipyridina
- CPDB - ditiobenzoato de 2-cianoisopropila
- CRP - polimerizações radicalares controladas
- DLLA - D,L lactídeo
- DLS - espalhamento de luz dinâmico
- e-ATRP - ATRP mediado eletroquimicamente
- EBiB - etil  $\alpha$ -bromoisobutirato
- HEBIB - 2-hidroxietil 2-bromoisobutirato
- HEMA - metacrilato 2-hidroxietila
- ICAR - Iniciadores para Regeneração Contínua do Ativador
- LA - lactídeo
- MEV - microscopia eletrônica por varredura
- MPB-OH<sub>2</sub> - 2-bromo-2-metil propanoato de 2,3-dihidroxipropila
- MPBS - 2-bromo-2-metil propionato de solketila
- PHEMA - poli(hidroxietil metacrilato)
- PLA - poli(ácido láctico)
- PMDETA - N,N,N',N',N''-pentametildietilenotriamina
- PS - poliestireno
- RAFT - transferência reversível de cadeia por adição-fragmentação
- RDRP - polimerizações radicalares de desativação reversível
- ROP - polimerização por abertura de anel
- SARA - Ativador Suplementar e Agente Redutor
- Sn(Oct)<sub>2</sub> - 2-etilhexanoato de estanho (II)
- St – estireno

## RESUMO

Neste estudo foi realizada a síntese de copolímeros com arquiteturas estrela, escova e palma, constituídos de blocos de poliestireno (PS) e poli(DL-lactídeo) (PLA). Para esta finalidade foram utilizadas estratégias sintéticas e técnicas de polimerização, como polimerização por abertura de anel e as polimerizações radiculares controladas: ATRP, ARGET-ATRP e RAFT. A obtenção do copolímero estrela PS-*s*-(PLA)<sub>2</sub> foi realizada pelo método “*core first*” utilizando um iniciador multifuncional com terminações que permitiram o crescimento polimérico de um braço de PS e dois braços de PDLA. Para a síntese dos copolímeros escova e palma foi inicialmente sintetizado um macromonômero de PDLA. Através da copolimerização RAFT aleatória deste com estireno obteve-se o copolímero escova. Para a obtenção do copolímero palma foi realizada a homopolimerização RAFT do macromonômero de PDLA e, posteriormente, a copolimerização com estireno. A obtenção dos copolímeros foi confirmada por RMN <sup>1</sup>H, e apresentaram dispersidades inferiores a 1,4. Os copolímeros palma e estrela apresentaram duas  $T_g$ 's indicando separação de fases, para o copolímero escova somente uma  $T_g$  foi observada. Na análise reológica, estes compostos apresentaram comportamento elástico a baixas frequências em temperaturas superiores a 150 °C. Os copolímeros foram posteriormente testados como compatibilizantes de blendas de PLA/PS (60/40 m/m) e suas propriedades reológicas indicaram uma melhor compatibilização quando comparadas com as blendas sem copolímero.

## ABSTRACT

In this study, copolymers with star, brush and palm architectures from styrene and lactide blocks were synthesized using living polymerization techniques as ROP (ring opening polymerization) and controlled radical polymerizations ATRP, ARGET-ATRP and RAFT. A star copolymer PS-*s*-(PLA)<sub>2</sub> was prepared by the “core first” method using a multifunctional initiator containing functionalities able to grow one PS arm and two PDLA arms. To synthesize brush and palm copolymers, a PDLA-macromonomer was firstly synthesized. This macromonomer was randomly RAFT-copolymerized with styrene forming a brush copolymer. The palm copolymer was obtained by RAFT homopolymerization of the PDLA macromonomer and later copolymerization with styrene. The copolymers were confirmed by <sup>1</sup>H NMR and showed dispersities lower than 1.4. Palm and star copolymers showed two *T<sub>g</sub>*'s indicating phase separation and by rheological analysis these compounds showed elastic behavior at low frequencies and temperatures above 150 °C. The copolymers were further tested as PLA/PS blends (60/40% wt) compatibilizer and their rheological properties indicated a compatibilization when compared to blends without copolymer.



## 1 Introdução

Os polímeros sintéticos petroquímicos são considerados indispensáveis para a humanidade moderna por apresentarem diversas aplicações nas mais variadas áreas, tais como, embalagens, agricultura, alimentos, produtos de consumo, dispositivos médicos, construção civil, entre outros<sup>1</sup>. Apresentam baixo custo, alta taxa de produção e excelentes propriedades mecânicas<sup>2</sup>. Porém, apesar de suas inúmeras vantagens, os materiais poliméricos desta classe apresentam inconvenientes, tais como, o uso de recursos não renováveis para sua produção e o destino final dado aos artefatos produzidos a partir destes polímeros<sup>3</sup>.

Naturalmente, a necessidade de materiais poliméricos que satisfaçam as condições de biocompatibilidade e biodegradabilidade, cujos produtos de degradação não sejam agressivos ao meio ambiente, tem despertado o interesse acadêmico e sido tema de muitos estudos. A degradabilidade não é apenas uma preocupação do ponto de vista ambiental, já que inúmeras são as aplicações médicas de polímeros e, portanto, polímeros biodegradáveis e biocompatíveis produzidos a partir de fontes naturais têm atraído muito interesse<sup>1,4</sup>.

O poli(ácido láctico) (PLA) é um poliéster alifático de fonte renovável que tem atraído cada vez mais atenção como possível substituto para plásticos baseados em petroquímicos, pois possui propriedades como biodegradabilidade, biocompatibilidade e boa processabilidade. O PLA pode ser sintetizado através de polimerização por abertura de anel (ROP) do lactídeo, produzindo polímeros com massa molar elevada e que podem ter funcionalização terminal, importante para o desenho de arquiteturas de moléculas<sup>5</sup>.

Entretanto, o PLA é um material muito frágil, sendo impróprio para algumas aplicações, por isso um grande esforço da comunidade de polímeros está concentrado em melhorar essa característica do PLA<sup>6</sup>. Essas modificações podem ser realizadas através da copolimerização com outros monômeros<sup>7</sup> e pela mistura com plastificantes<sup>8</sup> ou com outros polímeros<sup>9</sup>. Um polímero interessante para agregar vantagens às propriedades do PLA é o poliestireno (PS), pois apresenta as seguintes vantagens: é amorfo, transparente, de fácil processabilidade, baixo custo e possui temperatura de transição vítrea acima da temperatura ambiente<sup>10</sup>. Deste modo, a produção de blendas de PS com PLA é muito atraente. No entanto, esses polímeros não são compatíveis<sup>11</sup> e, portanto, torna-se de grande interesse produzir copolímeros de PLA e PS para atuar como agente de

compatibilização, uma vez que as propriedades mecânicas deterioram com o aumento da separação de fases<sup>12</sup>.

As reações de copolimerização podem ser realizadas pelas combinações de técnicas como ROP e polimerizações radicalares controladas (CRP), também conhecidas como polimerizações radicalares de desativação reversível (RDRP), por formarem polímeros funcionalizados, com massa molar controlada e baixa dispersidade. Estas polimerizações são conhecidas como “controladas” devido à ocorrência das reações de transferência e de terminação serem minimizadas<sup>13</sup>. Vários processos RDRP foram desenvolvidos com base nesta compreensão, destacando-se: Polimerização por Transferência de cadeia por Adição-Fragmentação Reversível (RAFT)<sup>14</sup> e Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo (ATRP)<sup>15</sup>.

A ATRP<sup>16</sup> está entre as técnicas de síntese mais bem sucedidas devido a sua fácil configuração experimental, uso de complexos catalíticos de fácil acesso e disponibilidade comercial de iniciadores. Entretanto, apresenta algumas limitações como a utilização de alta concentração do catalisador metálico, normalmente à base de cobre. Por isso, uma versão desta técnica, a polimerização com ativadores regenerados por transferência de elétrons (ARGET-ATRP), foi desenvolvida. Na ARGET-ATRP a diminuição da concentração de catalisador é possível pela adição de um agente redutor que mantém o equilíbrio do sistema<sup>17</sup>. Assim como a ATRP, a polimerização RAFT provou ser um processo robusto e muito versátil, pois pode ser realizada em diversas condições reacionais, proporcionando excelente controle de massa molar e funcionalidade de cadeia<sup>18</sup>.

As polimerizações controladas permitem a síntese de polímeros com diferentes arquiteturas como estrela, escova, palma, entre outros<sup>19</sup>. As arquiteturas com maior número de cadeias oferecem também um aumento na concentração de grupos terminais funcionalizados e têm atraído a atenção em vários campos da química, bioquímica e engenharia, pois apresentam propriedades reológicas, mecânicas e biomédicas úteis, inacessíveis em polímeros lineares, além de melhorar a solubilidade e as propriedades em solução<sup>20</sup>.

Dentre os copolímeros que apresentam diferentes arquiteturas existem os *miktoarm*, que são polímeros do tipo estrela formados por segmentos de braços quimicamente diferentes<sup>21</sup>. Estes materiais exibem um comportamento único tanto em massa como em solução, pois mais de dois blocos com características diferentes podem ser amarrados a um único ponto<sup>22</sup>.

O conhecimento das propriedades reológicas dos copolímeros com diferentes arquiteturas<sup>23</sup>, bem como da sua atuação como compatibilizante de blenda de polímeros imiscíveis é de grande importância, pois dessa forma é possível compreender o comportamento do material durante o processamento. Os materiais podem apresentar diferentes entrelaçamentos de cadeias, que irão depender da constituição química e massa molar<sup>24</sup>. Quanto à mistura de polímeros, que não são compatíveis, o cisalhamento pode gerar rupturas na interface dos materiais devido à tensão superficial diminuindo a resistência ao processamento<sup>25</sup>.

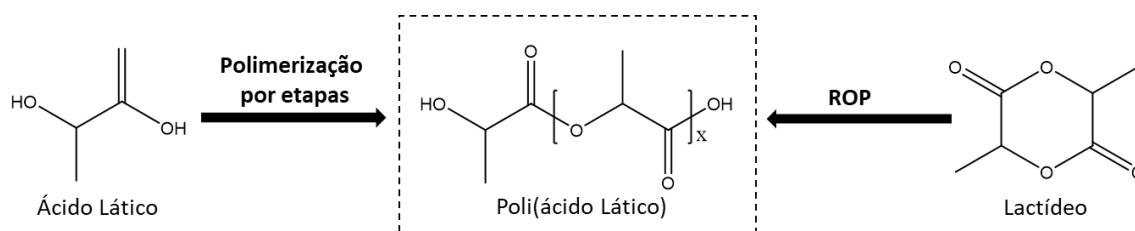
Dessa forma, este trabalho visa contribuir para o desenvolvimento da síntese de copolímeros *miktoarm* com as arquiteturas estrela, palma e escova, constituídos por PLA e PS, e avaliar seu potencial compatibilizante de blendas PLA/PS, bem como investigar as propriedades reológicas desses sistemas. Destacando o copolímero palma, por sua síntese e propriedades térmicas, reológicas e compatilizantes de misturas serem inéditas na literatura.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Poli(ácido láctico)

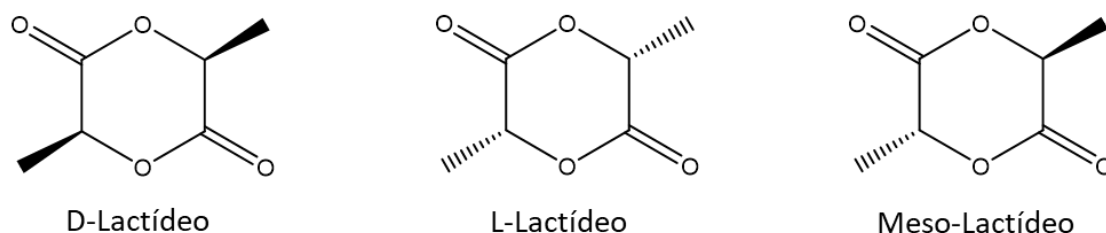
O Poli(ácido láctico) (PLA) é um poliéster alifático derivado do ácido láctico (ácido 2-hidroxiopropanóico), que é obtido de fontes renováveis como açúcar, milho, beterraba e cana-de-açúcar, e tem atraído cada vez mais atenção como possível substituto para plásticos baseados em petroquímicos, por ser considerado biodegradável, biocompostável e biocompatível<sup>26,27</sup>. Como polímero compostável, o PLA é considerado uma alternativa promissora para reduzir o problema de descarte de resíduos sólidos urbanos<sup>28</sup>.

O PLA pode ser sintetizado por polimerização em etapas ou por polimerização por abertura de anel (ROP) (Figura 1). A polimerização em etapas utiliza como monômero o ácido láctico e é realizada sob pressão reduzida a altas temperaturas e acontece com eliminação de água<sup>29</sup>. No entanto, devido ao equilíbrio entre a reação de polimerização e a reação de despolimerização ser rapidamente alcançado, o produto formado a partir desse tipo de polimerização possui baixas massas molares<sup>30</sup>.



**Figura 1.** Rotas de polimerização do PLA.

A polimerização por abertura de anel utiliza o lactídeo como monômero e pode ser realizada como uma polimerização em massa ou solução. O lactídeo (LA) é um dímero cíclico formado pela condensação de duas moléculas de ácido láctico que existe como diferentes estereoisômeros: L-lactídeo, D-lactídeo e o meso-lactídeo<sup>29,31</sup> (Figura 2). O polímero obtido a partir dos monômeros puros D ou L é semicristalino e o polímero formado a partir da mistura de L e D ou do meso-lactídeo, amorfo<sup>32</sup>, porém dependendo da proporção entre os dois isômeros, o polímero também pode ser semicristalino. O polímero semicristalino é mais rígido e apresenta maior valor de Tg do que o PLA amorfo<sup>33</sup>.



**Figura 2.** Estruturas dos estereoisômeros do lactídeo.

Reações do tipo ROP produzem polímeros de massa molar elevada, onde as reações colaterais são minimizadas permitindo um controle da massa e distribuição de massas molares<sup>34,35</sup>, bem como a inserção de funcionalidades importantes para formação de moléculas com diferentes arquiteturas<sup>36</sup>. A ROP pode ser realizada com diferentes catalisadores metálicos como estanho, zinco e alumínio<sup>37</sup>. Porém, os catalisadores a base de estanho são os mais utilizados para a polimerização de ésteres cíclicos<sup>38</sup>, dentre estes se destaca, o 2-etilhexanoato de estanho (II) ( $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ) devido ao baixo custo, alta eficiência, baixa toxicidade, ser comercialmente disponível, solúvel em solventes orgânicos e em monômeros ésteres cíclicos. Além disso, sua utilização como aditivo para embalagens de alimentos é aprovada pela *Food and Drug Administration*<sup>39,40</sup>.

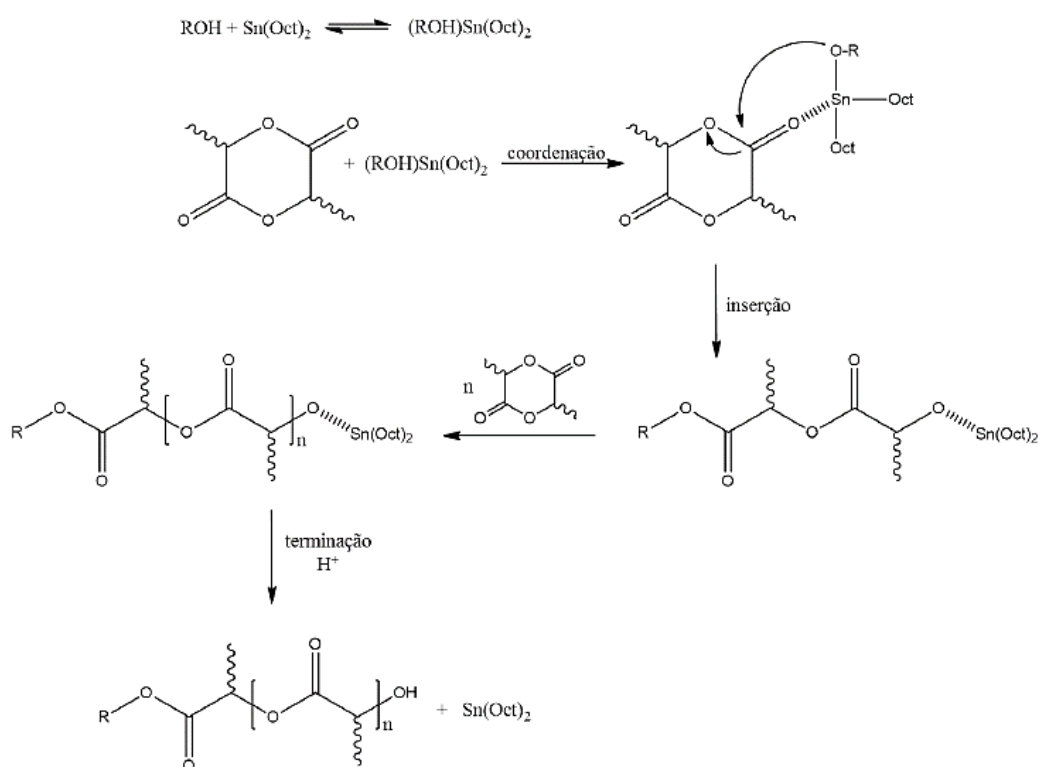
No entanto, como normalmente a produção de PLA a partir dos monômeros de LA não é favorecida a temperaturas abaixo de  $180\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>41</sup>, alguns estudos mostram que este catalisador pode ocasionar problemas como reações de degradação e transesterificação devido à necessidade de elevadas temperaturas de reação<sup>42</sup>. Logo, as massas molares e a dispersidade de poliésteres alifáticos são monitorados, não só pela quantidade de hidroxila contida no iniciador e do catalisador utilizado, mas também por meio de ambientes inertes e anidros<sup>43</sup>.

A ROP do PLA pode ser realizada pelas vias catiônica e aniônica, onde o iniciador iônico ataca o anel do monômero criando um sítio ativo para propagação. As polimerizações por abertura de anel são consideradas vivas e a massa molar do polímero aumenta linearmente com a conversão e proporção de monômero para iniciador<sup>44</sup>.

O mecanismo da reação ROP utilizando o  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  como catalisador não é totalmente conhecido. Em geral, o mecanismo da ROP de lactídeo ocorre por inserção-coordenação<sup>45</sup>, diferentemente dos mecanismos catiônico e aniônico, nestes os íons são as espécies de propagação e os contra-íons interagem através de ligação covalente<sup>46</sup>. No mecanismo de inserção-coordenação, o monômero coordena-se ao catalisador metálico e

sofre posterior ataque do grupamento álcool do iniciador. Esta reação apresenta bons rendimentos em tempos reacionais curtos, aproximadamente 20 a 60 minutos.

Uma proposta para o mecanismo da polimerização por abertura de anel do lactídeo utilizando  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  como catalisador por coordenação-inserção foi apresentada por Dorff e colaboradores, conforme mostrado na Figura 3<sup>10</sup>. Na primeira etapa, o catalisador se coordena ao iniciador e, posteriormente à carbonila contida no anel monomérico. Desta forma, o carbono da carbonila fica mais suscetível ao ataque nucleofílico do oxigênio presente no iniciador (ROH). Após o ataque, inicia a etapa de inserção com a quebra da ligação C-O seguindo da abertura do anel do lactídeo. O composto intermediário formado poderá atacar novamente outro monômero, por possuir em suas extremidades o catalisador e o iniciador e, assim sucessivamente, dando início à etapa de propagação. A terminação da polimerização ocorre quando um agente doador de hidrogênio é inserido na reação regenerando o catalisador.



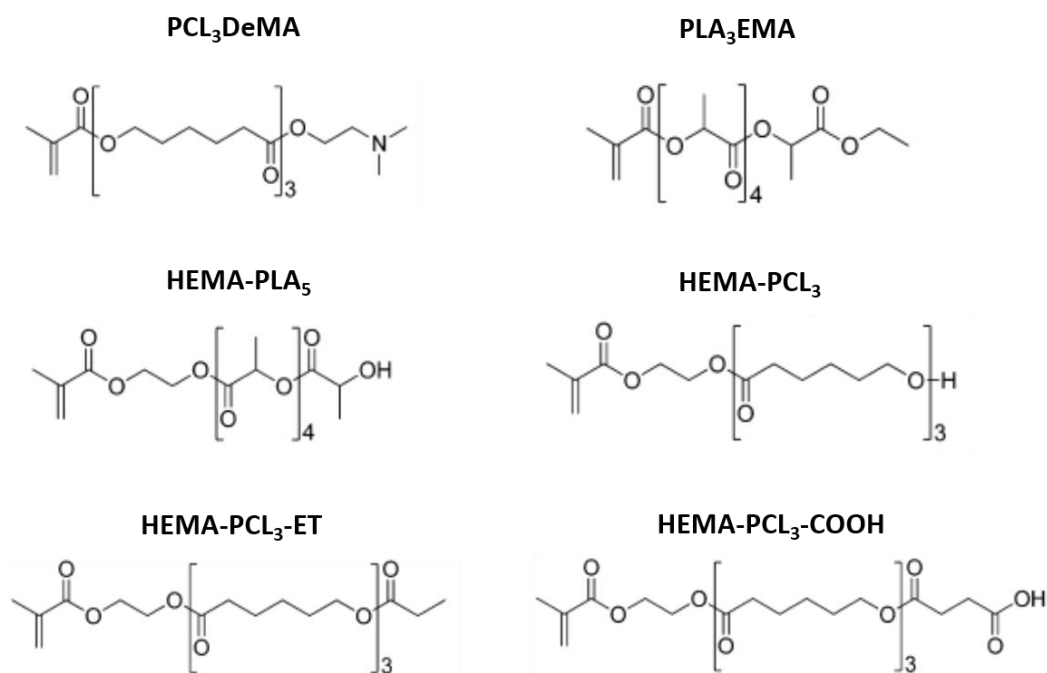
**Figura 3.** Proposta do mecanismo ROP para produção de PLA apresentada por Dorff e colaboradores<sup>10</sup>.

O PLA é amplamente utilizado em diversas áreas como médica, farmacêutica, têxtil e embalagens. Além disso, este polímero pode ser processado como todos termoplásticos, por extrusão, moldagem por injeção ou moldagem por sopro. Seus

produtos podem ser reciclados após utilização e reintroduzidos no processo de produção do PLA<sup>11</sup>.

No entanto, este polímero apresenta limitações para algumas aplicações, devido às características como alta cristalinidade, fragilidade, instabilidade térmica, baixa viscosidade e hidrofobicidade<sup>47,48</sup>, além de seu processamento no estado fundido favorecer a degradação térmica<sup>49</sup>. Estes fatores prejudicam seu desenvolvimento para uso comercial em larga escala e, portanto, um grande esforço de pesquisa está concentrado na obtenção de produtos de PLA com propriedades específicas através de modificações<sup>50,51</sup>, que podem ser realizadas através da mistura de PLA com outros materiais como fibras naturais, plastificantes e polímeros biodegradáveis ou não biodegradáveis, copolimerizações com outros monômeros ou por adição de cargas<sup>50,52</sup>.

Uma forma de modificar moléculas, como a de PLA, é pela obtenção de macromonomeros. Rooney e colaboradores<sup>53</sup> relataram a síntese de vários macromonomeros de metacrilato com poliéster de cadeia curta com diferentes funcionalidades terminais. Algumas dessas funcionalidades foram obtidas por reações adicionais e os polímeros foram sintetizados por ROP. Os macromonomeros são moléculas interessantes, pois permitem a configuração de macromoléculas com arquiteturas definidas, como polímeros enxertados e escova. Foram sintetizados os seguintes macromonomeros: PCL<sub>3</sub>DeMA, PLA<sub>5</sub>EMA, HEMA-PCL<sub>3</sub>, HEMA-PLA<sub>5</sub>, HEMA-PCL<sub>3</sub>-ET, HEMA-PCL<sub>3</sub>-COOH (Figura 4), onde Sn(Oct)<sub>2</sub> foi utilizado como catalisador e caprolactona (CL) ou LA como monômeros. Os macromonomeros foram submetidos à homopolimerização radicalar convencional utilizando azobisisobutironitrila (AIBN) como iniciador e à reação de copolimerização com estireno, a fim de verificar a relação da estrutura com a reatividade. No entanto, as funcionalidades terminais contidas nos macromonomeros não causaram efeito significativo na reatividade devido à presença dos espaçadores poliméricos.



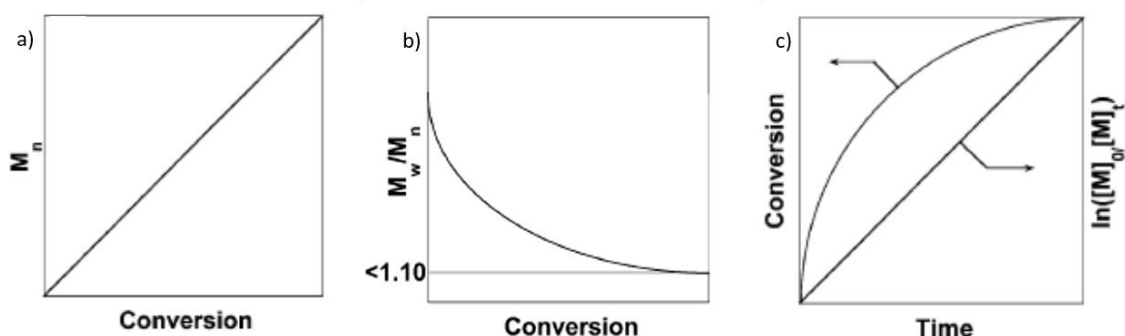
**Figura 4.** Estruturas dos macromônômeros sintetizados por Rooney e colaboradores<sup>53</sup>.

As copolimerizações podem ser realizadas pelas combinações de técnicas como ROP e polimerizações radiculares controladas, por formarem polímeros funcionalizados e com baixa distribuição de massa molar.

## 2.2 Polimerização Radicalar Controlada

As polimerizações radiculares de desativação reversível (RDRP), também conhecida como polimerização radicalar controlada (CRP) mostram um controle cada vez maior nos parâmetros das reações radiculares convencionais, como, a taxa de reação, a massa molar, dispersidade, composição, arquitetura da cadeia e funcionalidade<sup>54</sup>. Estas polimerizações são conhecidas como “vivas” devido à minimização das reações de transferência e de terminação. Este comportamento pode ser verificado a partir de gráficos como os mostrados na Figura 5, onde é observado uma cinética linear de primeira ordem em relação a concentração de monômero, acompanhado por um aumento linear de massa molar e diminuição de dispersidade com a conversão, além da dependência da conversão com o tempo, indicando que a concentração de radicais ativos se mantiveram constantes e os valores de dispersidade se mantiveram próximos a 1<sup>55,56</sup>.





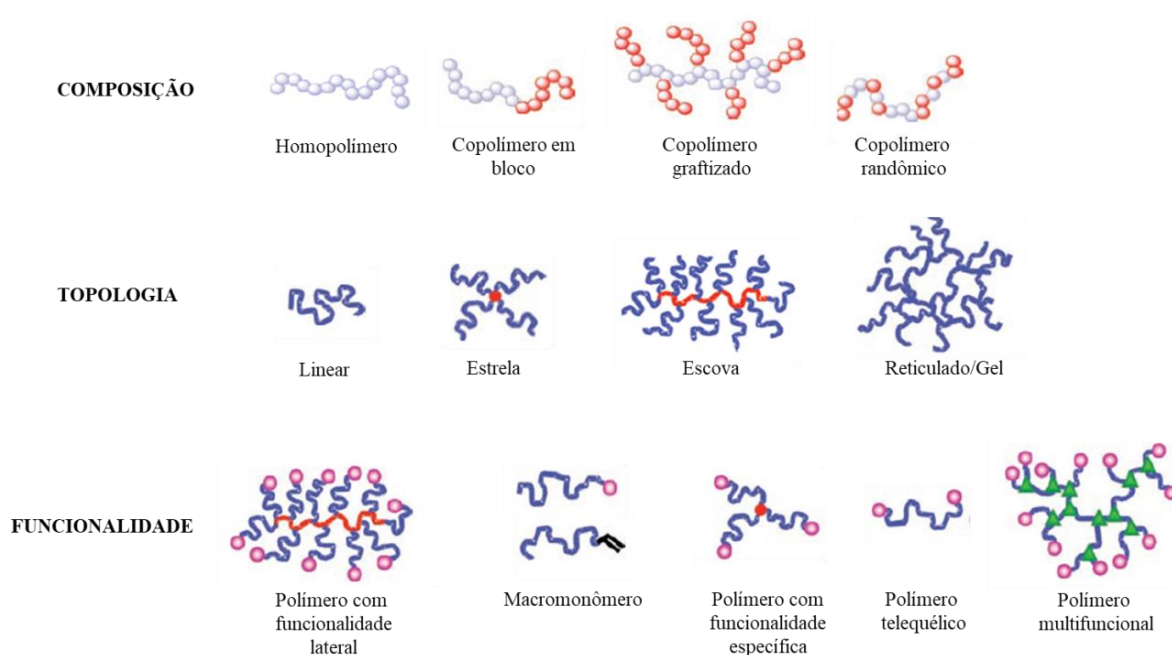
**Figura 5.** Representação esquemática da a) evolução de massa molar com a conversão; b) evolução da dispersidade com a conversão; c) gráfico de cinética de pseudo primeira ordem e dependência da conversão com o tempo<sup>56</sup>.

Vários processos RDRP foram desenvolvidos com base nesta compreensão, para a obtenção de copolímeros nas mais variadas aplicações, destacam-se: Polimerização Mediada por Nitróxido (NMP)<sup>57</sup>; Polimerização por Transferência de cadeia por Adição-Fragmentação Reversível (RAFT)<sup>58</sup> e Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo (ATRP)<sup>59</sup>.

### 2.2.1 Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo (ATRP)

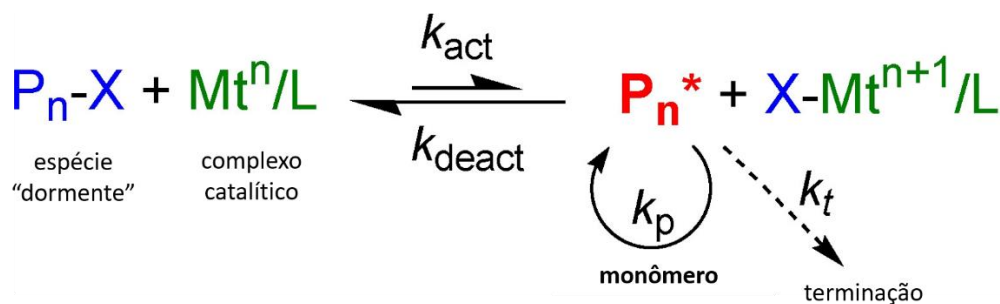
A ATRP começou a ser descrita na literatura em 1995 por Wang e Matyjaszewski<sup>16</sup>, e está entre as técnicas de síntese mais bem sucedidas devido a sua fácil configuração experimental, uso de complexos catalíticos de fácil acesso e iniciadores disponíveis comercialmente. Além disso, pode ser conduzida em uma variedade de solventes, é tolerante a maior parte dos grupos funcionais e as condições de polimerização e parâmetros de reação podem ser ajustados, proporcionando um controle da cinética<sup>60</sup>.

A ATRP permite a síntese de polímeros com composição direcionada, arquitetura molecular controlada, massa molar pré-determinada e distribuição de massas molares estreitas, o que torna este método muito atraente para a indústria. As topologias de cadeia incluem copolímeros estatísticos, gradientes e segmentados (bloco ou enxerto) e para cada um destes casos, a arquitetura de cadeia pode ser variada de maneira controlada, incluindo pentes, escovas, estrelas e macromoléculas dendríticas com graus controlados de ramificação (Figura 6)<sup>54</sup>.



**Figura 6.** Exemplos de arquiteturas macromoleculares controladas em polímeros preparados por ATRP<sup>55</sup>.

Em uma reação ATRP existe um equilíbrio químico reversível entre espécies dormentes e espécies ativas (Figura 7). Denomina-se espécie dormente a molécula que irá originar o radical ativo, o qual iniciará a polimerização. A espécie dormente não está em crescimento, é uma espécie que será ativada através de reação com os complexos de metais de transição em seu menor estado de oxidação para formar radicais, que irão iniciar ou continuar a propagação. O desativador, metal de transição em seu estado de oxidação mais elevado, reage com o radical de propagação para formar a espécie dormente e regenerar o ativador. Cadeias em crescimento são chamadas espécies ativas e, se o equilíbrio estiver deslocado no sentido de espécies dormentes, tem-se então uma baixa concentração de radicais livres<sup>55</sup>, havendo baixa probabilidade de ocorrer reações de terminação e de transferência de cadeia, originando polímeros com dispersidades inferiores a 1,2<sup>61</sup>.



**Figura 7.** Esquema geral do mecanismo da reação ATRP.

Um sistema ATRP consiste de um iniciador, um metal de transição complexado com um ligante e de monômero<sup>62</sup>. O iniciador deve ser satisfatoriamente reativo para que ocorra a iniciação eficiente para o monômero utilizado<sup>63</sup>. O sistema catalítico é composto pelo metal de transição e o ligante e é a chave da polimerização ATRP, pois determina a dinâmica de equilíbrio entre espécies dormentes e espécies ativas. O metal mais utilizado é o cobre, pois além de apresentar menor custo tem grande versatilidade a monômeros e sistemas diferentes, mas existem estudos com outros metais como Ti, Ru, Fe, Cr, entre outros<sup>64</sup>. Os ligantes utilizados no sistema catalítico em geral são compostos nitrogenados, onde sua função do ligante é tornar solúvel o sal de metal de transição. Além disso, afetam o potencial redox do metal, aumentando ou diminuindo a ativação da espécie radicalar<sup>65</sup>. Os ligantes mais utilizados são as aminas terciárias polidentadas, em especial a *N,N,N',N'',N'''*-pentametildietilenotriamina (PMDETA), pois além de apresentar bons resultados com uma variedade de monômeros, é disponível comercialmente com baixo custo<sup>66</sup>.

A técnica de polimerização ATRP tem sido bem executada com uma diversidade de monômeros, como estirenos, acrilatos e acrilamidas, pois seus substituintes têm a capacidade de estabilizar o radical formado<sup>55</sup>. No entanto, como as constantes de equilíbrio dependem da estrutura do complexo catalítico, do monômero e do meio reacional, é necessária uma avaliação individual para as reações.

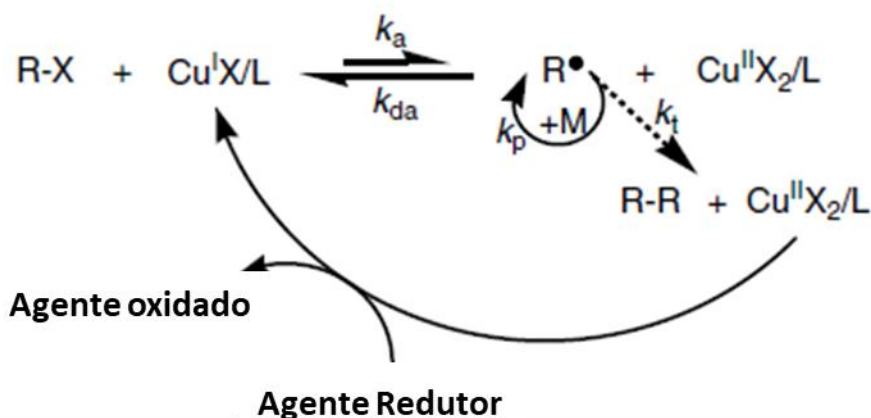
Uma limitação da ATRP é a presença de um catalisador, composto por um metal de transição complexado em um ligante, em concentrações relativamente altas, o que exige extensa purificação do produto para remover o complexo do catalisador, além de promover reações de terminação gerando um acúmulo do desativador (Cu(II))<sup>67,68</sup>. No entanto, nos processos de polimerizações “vivas” o catalisador não está ligado ao final da cadeia, como na polimerização de coordenação, e pode ser usado em quantidades sub-estequiométricas em relação ao iniciador<sup>69</sup>. Portanto, métodos de ATRP, que permitem a redução de complexos de catalisadores para concentração em partes por milhão (ppm) foram desenvolvidos, como: Ativadores Regenerados por Transferência de Elétrons (ARGET), que reduz a quantidade de cobre utilizado pela adição de um agente redutor<sup>70</sup>; Iniciadores para Regeneração Contínua do Ativador (ICAR), onde os radicais livres são gerados de forma lenta e contínua durante a reação pela adição de um iniciador radical convencional, proporcionando a redução do complexo de Cu(II); Ativador Suplementar e Agente Redutor (SARA), que utiliza Cu<sup>0</sup> metálico como ativador suplementar e agente redutor, o Cu<sup>0</sup> pode ser recuperado e reutilizado após a reação<sup>71</sup>; e ATRP mediado

eletroquimicamente (e-ATRP), onde a redução de Cu(II) para Cu(I) ocorre por meio de uma corrente emitida por um eletrodo<sup>72</sup>.

### 2.2.2 Ativadores Regenerados por Transferência de Elétrons (ARGET-ATRP)

A polimerização com ativadores regenerados por transferência de elétrons (ARGET-ATRP) é um método do processo de ATRP que permite a utilização de catalisador em menor concentração. Para isso, são utilizados agentes redutores que regeneraram *in situ* continuamente as espécies Cu(II). A diminuição da quantidade de cobre, além de ser um processo que beneficia o meio ambiente, também favorece a redução das reações colaterais entre a extremidade da cadeia e o catalisador, garantindo a inserção das funcionalidades nas cadeias poliméricas<sup>73</sup>.

O mecanismo ARGET-ATRP, funciona da mesma forma da ATRP comum, contudo há adição de uma etapa onde o desativador Cu(II) gerado nas reações de terminação é continuamente regenerado para seu estado de oxidação mais baixo Cu(I) pela ação do agente redutor (Figura 8)<sup>74</sup>.



**Figura 8.** Mecanismo da ARGET-ATRP<sup>74</sup>.

Um sistema ARGET-ATRP é constituído pelos mesmos reagentes da ATRP convencional, ou seja, iniciador, complexo catalítico (metal de transição/ligante) e monômero com o acréscimo de um agente redutor, como por exemplo:  $Sn(Oct)_2$ , glicose, ácido ascórbico, fenol, entre outros<sup>67,75</sup>. Essa técnica de polimerização é bastante versátil, pois estudos indicam que estas reações são bem sucedidas em meio aquoso<sup>76</sup>, podem ser realizadas na presença de quantidades limitadas de oxigênio e não são afetadas pelo excesso de agente redutor<sup>77</sup>. Além disso, esse método também é bastante interessante para

a síntese de polímeros com diferentes arquiteturas, pois é possível controlar a concentração de radicais durante o processo pela utilização do agente redutor que determina a concentração de Cu(I)/Cu(II) responsável pela concentração de radicais. Se for muito baixa a reação ocorre de forma lenta e se for muito alta favorece reações de terminação. Burdýnska e colaboradores reportaram a síntese de poliacrilato de butila (PBA) com arquitetura estrela comparando a ATRP convencional com a ARGET-ATRP e observaram que os polímeros obtidos via ARGET-ATRP apresentaram melhor rendimento, maior massa molar e maior número de braços por núcleo em relação à ATRP convencional<sup>78</sup>.

### 2.2.3 Polimerização por Transferência de Cadeia por Adição-Fragmentação Reversível (RAFT)

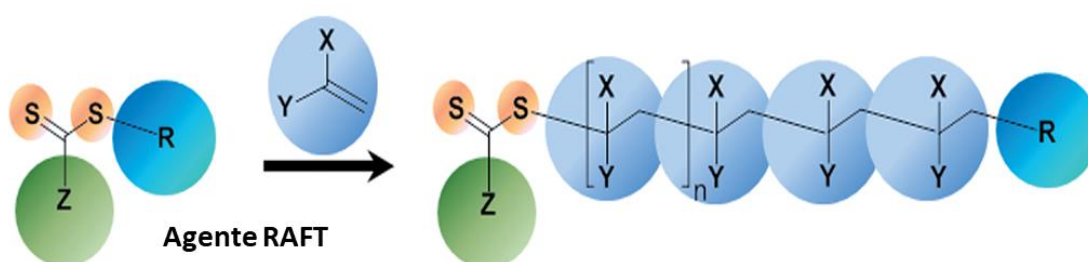
A polimerização por transferência de cadeia por adição-fragmentação reversível (RAFT) foi desenvolvida na década de 90 e provou ser um processo robusto e muito versátil, pois pode ser realizada em diversas condições reacionais, proporcionando excelente controle de massa molar e funcionalidade de cadeias assim como a ATRP<sup>79</sup>. Muitos trabalhos relatam a técnica de RAFT para obtenção de produtos com diversas aplicações, como liberação controlada de fármacos, biossensores, células solares, cosméticos, entre outros<sup>80</sup>.

As reações de polimerização RAFT são basicamente compostas pelos mesmos reagentes de uma polimerização radicalar convencional (iniciador, monômero e solvente) acrescentando-se apenas um agente de transferência de cadeia (ATC), também chamado de agente RAFT<sup>80</sup>. Esta polimerização apresenta vantagens como o uso de reagentes orgânicos normalmente disponíveis comercialmente, ser de simples execução, pode ser usada numa variedade de monômeros e condições reacionais e forma polímeros com baixa dispersidade e massa molar controlada<sup>81</sup>.

Em uma polimerização RAFT, há a formação de um macroagente de transferência de cadeia, pela inserção de unidades monoméricas no ATC (Figura 9). Os agentes de transferência de cadeia mais utilizados atualmente são os compostos tritiocarbonatos. A principal característica desses compostos é a presença de uma ligação dupla reativa C=S e uma ligação simples fraca S-R, sua eficácia depende do monômero e das condições de reação utilizadas e é determinada pelas propriedades do radical do grupo R e do grupo de

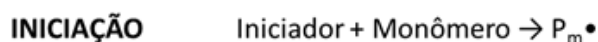
ativação Z<sup>82</sup>. Os grupamentos Z e R do ATC são essenciais para garantir o equilíbrio RAFT. O grupamento Z deve fornecer reatividade à ligação dupla C=S e garantir a formação e estabilização do radical livre (espécies intermediárias). O grupo R deve ser um bom grupo de saída, bem como um bom iniciador de polimerização, pois quando o radical livre é formado este deve iniciar novas cadeias poliméricas<sup>83</sup>.

A topologia final é determinada pela estrutura química do agente RAFT utilizado na reação de polimerização. Para síntese de copolímeros em bloco ou com arquiteturas estrela, enxertado, palma entre outros, é necessária a presença do grupo final (ACT), por isso, para evitar a perda deste grupo deve-se obter uma conversão parcial de monômero<sup>84</sup>.

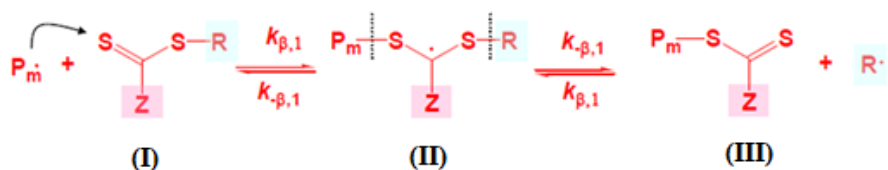


**Figura 9.** Processo geral da polimerização RAFT<sup>80</sup>.

O mecanismo RAFT envolve a transferência reversível de cadeia por adição e fragmentação em uma série de equilíbrios que são divididos nas seguintes etapas: iniciação, adição e fragmentação, re-iniciação, equilíbrio de transferência de cadeia e terminação. Primeiro ocorre a cisão homolítica do iniciador radicalar, os radicais formados irão reagir preferencialmente com o agente de transferência (II), devido à alta reatividade da ligação C=S, e este pode retornar a configuração original (I) ou formar um radical R• (III) que irá promover a propagação de cadeia. Posteriormente as cadeias entram em equilíbrio dinâmico estando ora ativas ora dormentes, com crescimento de cadeia apenas no estado ativo (Figura 10)<sup>85</sup>.



**ADIÇÃO/FRAGMENTAÇÃO**



**REINICIAÇÃO**



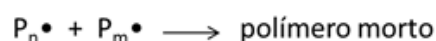
**PROPAGAÇÃO**



**EQUILÍBRIO**



**TERMINAÇÃO**



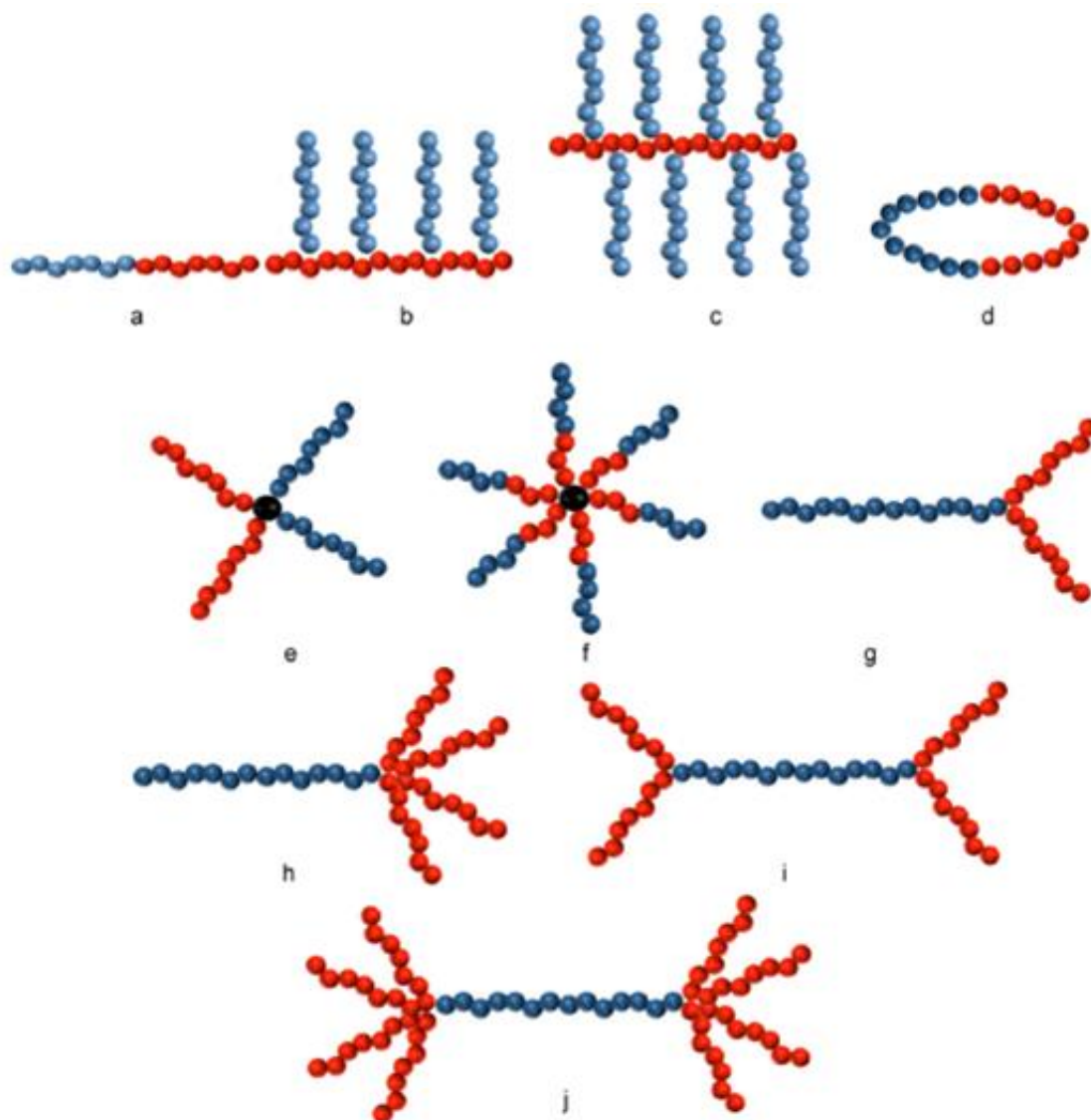
**Figura 10.** Etapas do mecanismo da polimerização RAFT<sup>85</sup>.

Uma vantagem da polimerização RAFT é ser compatível com uma diversidade de monômeros, como monômeros com grupos funcionais carboxílicos (ácido acrílico), grupos hidroxí (metacrilato de hidroxietila) ou grupos amino terciários (metacrilato de dimetilaminoetila), formando polímeros que contenham funcionalidade de cadeia, as quais são interessantes para a síntese de polímeros com diferentes arquiteturas, sem necessidade de reações adicionais<sup>80</sup>.

As polimerizações RAFT podem ser realizadas em massa, solução, emulsão ou suspensão. Os iniciadores utilizados são azo compostos ou peróxi, dos usuais em polimerização radicalar convencional, que permitem a realização da técnica em baixas temperaturas (60-80°C), pela decomposição térmica dos compostos azo com formação de radicais livres<sup>86</sup>.

## 2.3 Copolímeros

As polimerizações controladas permitem a síntese de polímeros com diversas arquiteturas como bloco, estrela, escova, palma, entre outros, arquiteturas mostradas na Figura 11<sup>87</sup>. Estes têm atraído à atenção em vários campos da química, bioquímica e engenharia, pois o controle de arquiteturas permite alcançar propriedades reológicas, mecânicas e estruturais sem alterar as espécies químicas dos materiais.<sup>88,89</sup>



**Figura 11.** Exemplos de arquiteturas utilizando dois blocos independentes A e B: a) bloco; b) grafitizado; c) escova; d) anel; e) estrela  $A_nB_n$ ; f) estrela em bloco  $(AB)_n$ ; g) estrela  $AB_2$ ; h) palma  $AB_n$ ; i)  $B_2AB_2$  em forma de halteres; j) pom-pom.

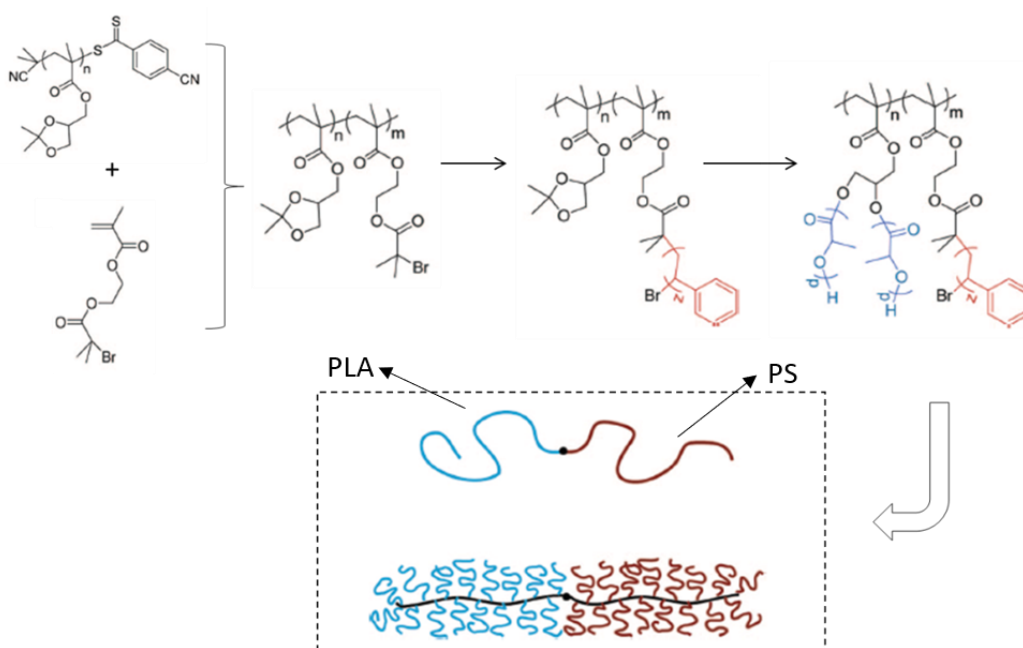
Os copolímeros escova possuem arquitetura constituída por um esqueleto polimérico linear com cadeias poliméricas laterais distribuídas aleatoriamente, geralmente com diferentes composições<sup>90</sup>. Nestas moléculas, a massa molar e a



composição, tanto do esqueleto quanto das cadeias laterais, são controladas de forma independente. Os copolímeros com arquitetura escova podem apresentar diferentes composições quanto à distribuição dos enxertos, que podem ser aleatórios, em bloco ou em gradiente<sup>87,91</sup>. A síntese desse tipo de material pode ser realizada: utilizando um macroiniciador contendo funcionalização lateral para o crescimento das cadeias<sup>92</sup>; um macromonômero que pode ser homopolimerizado ou copolimerizado com outros monômeros ou macromonômeros, obtendo-se compostos com cadeias laterais bem definidas<sup>93</sup>; ou reações do tipo *click*, da qual é possível obter polímeros enxertados com diferentes densidades de cadeias laterais<sup>94</sup>.

Para estudar a automontagem de copolímeros em bloco em morfologias nanoestruturadas, Rzayev e colaboradores sintetizaram um copolímero com arquitetura “*bottlebrush*” de PS e PLA utilizando técnicas de polimerização radicalar RAFT e por abertura de anel<sup>95</sup>. A síntese foi realizada pelo método do macroiniciador. A técnica RAFT foi empregada para a copolimerização em bloco dos monômeros metacrilato de solketa (SM) e metacrilato de etil-2-bromoisobutirila (BIEM). Após a reação, as hidroxilas do solketal, presente no SM, foram desprotegidas para iniciar a polimerização do láctideo via ROP. O composto BIEM, por apresentar terminação contendo bromo, foi usado como iniciador ATRP para a polimerização do estireno, formando o copolímero em bloco com cadeias laterais compostas por PS e PLA, conforme apresentado na Figura 12

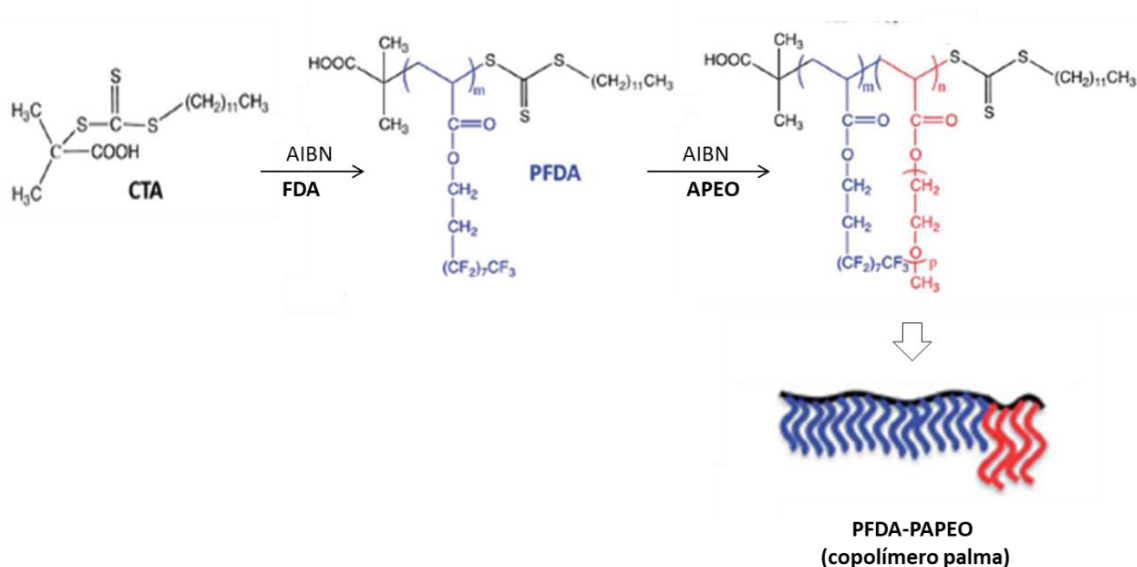
12



**Figura 12.** Síntese e estrutura do copolímero em bloco PS-PLA com arquitetura escova<sup>95</sup>.

Outra versão das macromoléculas enxertadas é o copolímero com arquitetura palma, cujo nome é devido ao aspecto semelhante a uma palmeira, contendo uma cadeia linear ligada em uma de suas extremidades a diversas outras cadeias poliméricas. Também pode ser chamado de copolímero linear com escova em bloco ou copolímero guarda-chuva, fazendo também uma alusão a sua estrutura<sup>96,97</sup>. A síntese dos copolímeros palma pode ser realizada utilizando como macroiniciador um polímero linear que tenha em uma de suas extremidades funcionalidades que possam gerar a iniciação dos monômeros, ou ao contrário, ter uma pequena cadeia ramificada que contenha um sítio de iniciação de polimerização<sup>98</sup>.

Copolímeros anfifílicos com arquitetura palma foram sintetizados via RAFT por Alaimo e colaboradores e sua propriedade surfactante foi avaliada e comparada com as arquiteturas em bloco e randômica. Primeiro foi realizada a síntese do homopolímero poli(acrilato de heptadecafluorodecila) (PFDA), utilizando AIBN como iniciador e tritiocarbonato de *S*-1-dodecil-*S*-( $\alpha,\alpha'$ -dimetil- $\alpha''$ -ácido acético) (CTA) como agente de transferência. O polímero formado (PFDA) foi utilizado como macroagente de transferência da polimerização do macromonômero acrilato de polietileno glicol metil éter (APEO), obtendo o copolímero palma PFDA-PAPEO (Figura 13).<sup>99,100</sup>.



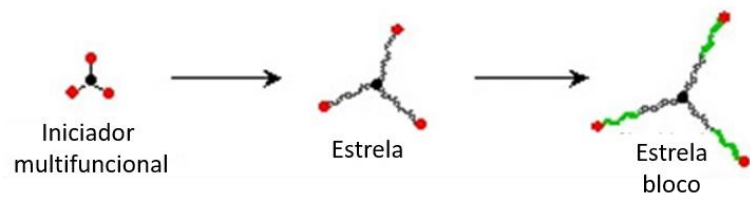
**Figura 13.** Estratégia de síntese do copolímero palma PFDA-PAPEO reportada por Alaimo e colaboradores<sup>99</sup>.

A primeira síntese de copolímeros com arquitetura estrela foi reportada por Schaeffgen e Flory em 1948 constituída de estrelas de quatro e oito braços de  $\epsilon$ -

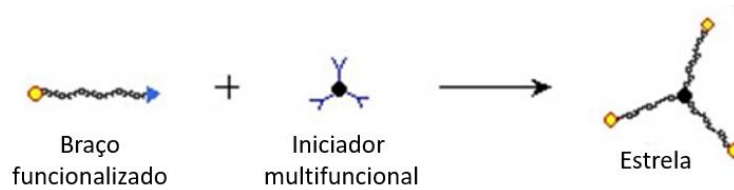
caprolactama<sup>101</sup>. Copolímeros estrelas são materiais ramificados cujos braços poliméricos irradiam de um núcleo central e, portanto, podem oferecer um aumento na concentração de grupos terminais funcionalizados, melhora na solubilidade e diferentes volumes hidrodinâmicos<sup>102,103</sup>. Apresentam viscosidades mais baixas do que as moléculas lineares de mesma massa molar<sup>104</sup>. Conseqüentemente, as propriedades únicas destes polímeros podem ser utilizadas em uma variedade de aplicações, incluindo óleos e lubrificantes<sup>105</sup> e liberação controlada de fármacos<sup>106</sup>.

Os copolímeros estrela podem ser sintetizados através de três estratégias diferentes: *core-first*, acoplamento, e *arm-first* (Figura 14). O método *core-first* é realizado utilizando iniciadores multifuncionais que irão promover o crescimento do polímero a partir do núcleo; já o número de funcionalidades terminais irá definir a quantidade de braços da molécula, pois estes iniciam as polimerizações. Outra forma é utilizar um iniciador que já apresente arquitetura estrela com braços que contenham funcionalidade terminal, assim as cadeias podem ser estendidas por uma polimerização sequencial. O acoplamento gera a arquitetura desejada pela reação entre um polímero linear funcionalizado e uma molécula central também funcionalizada proporcionando o entrelaçamento<sup>107</sup>. O método *arm-first* pode ser realizado de duas formas: uma delas é formando primeiro um macroiniciador, que será o braço da estrela e copolimerizando com um monômero divinil para formar o núcleo<sup>108</sup>; e a outra, é formar primeiro os macromônômeros, polimerizá-los utilizando um iniciador funcionalizado e esses poderão iniciar outros monômeros através de funcionalidades presentes no núcleo<sup>109</sup>.

### Core-first

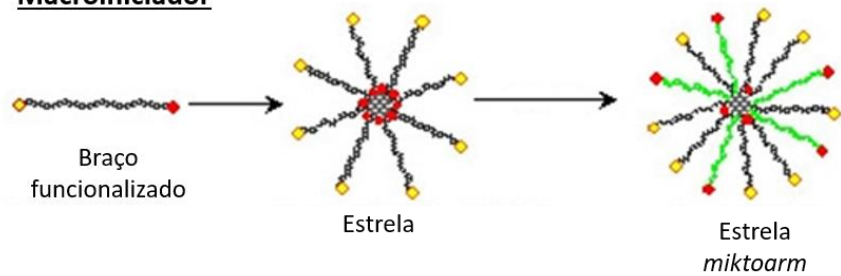


### Acoplamento

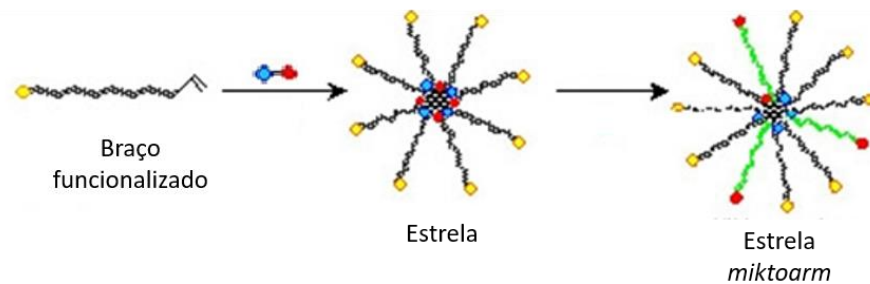


### Arm-first

#### Macroiniciador



#### Macromonômero

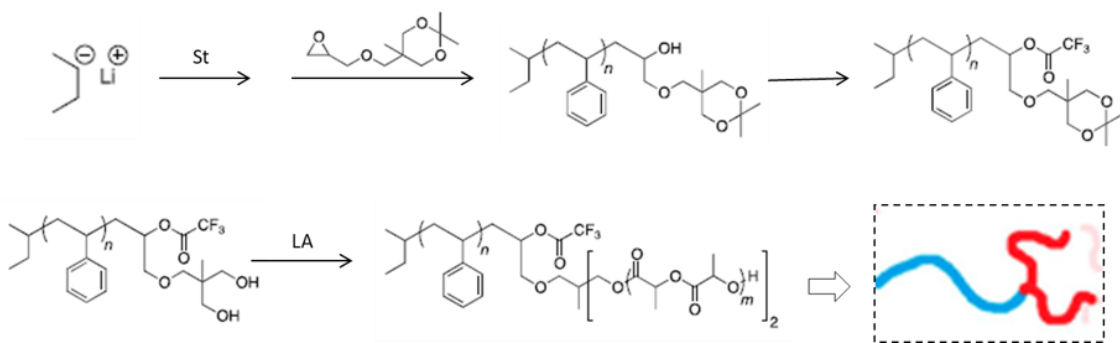


**Figura 14.** Estratégias para a síntese do copolímero estrela<sup>88</sup>.

Os polímeros estrelas podem ser divididos em dois tipos, polímeros estrelas contendo os braços com a mesma constituição química<sup>110</sup> e os polímeros estrela com braços de diferentes constituições, chamados *miktoarm*<sup>111</sup>, como mostrado na Figura 14. Os copolímeros *miktoarm*, exibem um comportamento único tanto em massa como em solução, pois mais de dois diferentes blocos com características diferentes podem ser amarrados a um único ponto<sup>112</sup>.

### 2.3.1 Copolímeros de PS-PLA com diferentes arquiteturas

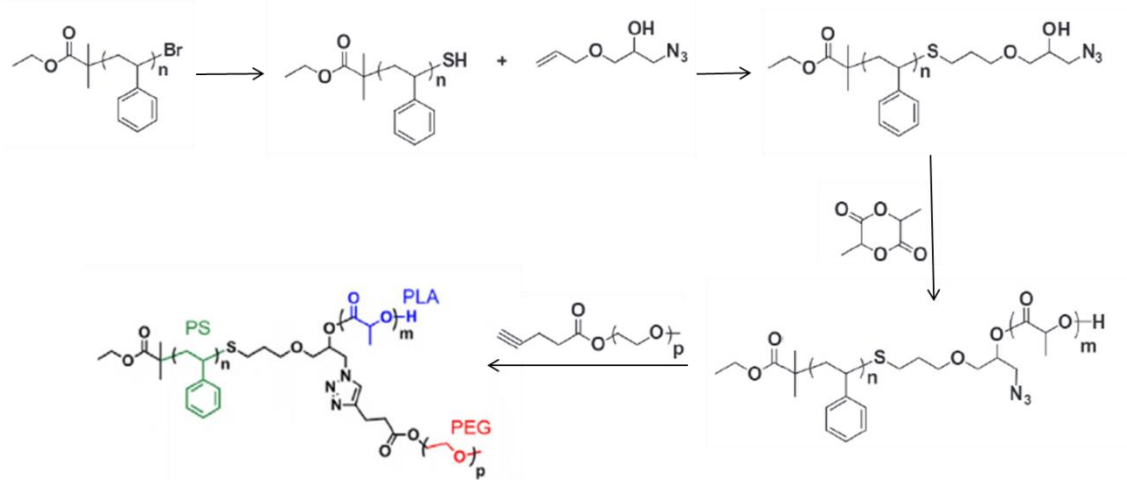
Copolímeros de PS e PLA com arquitetura estrela foram sintetizados através de diferentes técnicas. Ha e colaboradores sintetizaram um copolímero estrela contendo dois braços de PS e um de PLA ((PS)<sub>2</sub>-b-PLA) utilizando reações *click*. Inicialmente foram sintetizados os homopolímeros, PLA via ROP e PS por polimerização aniônica, e depois foram acoplados em um núcleo funcionalizado<sup>113</sup>. A mesma metodologia foi utilizada por outro grupo de trabalho que utilizaram o copolímero (PS)<sub>2</sub>-b-PLA na preparação de PS poroso, através da hidrólise do PLA<sup>114</sup>. Copolímeros estrela com 4 braços, dois de PLA e dois de PS, foram sintetizados com o objetivo de estudar a segregação de fases quando comparados com copolímeros lineares. A síntese foi realizada utilizando um composto cíclico e funcionalizado com grupamentos epóxidos. Estes grupos iniciaram a polimerização do estireno (St) via aniônica e a partir da hidroxila formada foi realizada a iniciação da polimerização do LA<sup>115</sup>. Shi e colaboradores, com finalidade de futuras aplicações em litografia devido a fortes mudanças nos limites de fase induzidas pelas diferentes composições dos copolímeros, realizaram a polimerização aniônica do estireno e acoplamento do composto 2,2-dimetil-5-metil-1,3-dioxano de glicidila, obtendo o macroiniciador de poliestireno com solketal em sua extremidade. Depois ocorreu a desproteção das hidroxilas do solketal seguido da polimerização do lactídeo via ROP, formando o copolímero estrela contendo dois braços de PLA e um de PS (Figura 15)<sup>116</sup>.



**Figura 15.** Síntese do copolímero estrela com um braço de PS e dois de PLA reportada por Shi e colaboradores<sup>116</sup>.

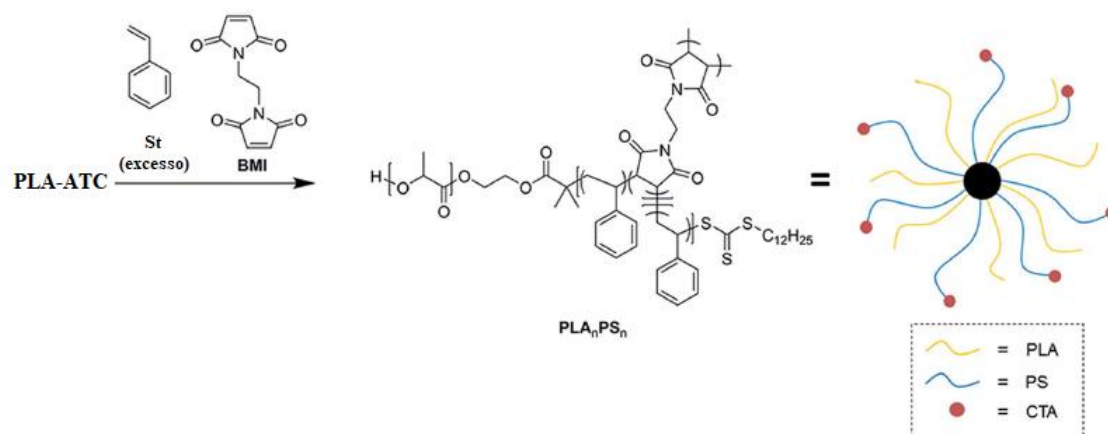
Em outro trabalho também foi relatada a síntese de um copolímero estrela *miktoarm*, porém, neste caso a molécula contém braços com três polímeros diferentes, PLA, PS e polietilenoglicol (PEG). A estratégia de síntese utilizada foi à obtenção de PS via ATRP, seguido da substituição do bromo, proveniente do iniciador ATRP, por um

grupamento contendo em suas extremidades grupos OH e N<sub>3</sub>. A partir da hidroxila foi iniciado o lactídeo por ROP e com a azida realizada uma reação *click* para acoplar o PEG funcionalizado com alcino, obtendo assim, o copolímero *miktoarm* ABC, como mostrado na Figura 16<sup>117</sup>.



**Figura 16.** Síntese do copolímero estrela PS-PLA-PEG reportada por Ozlem e colaboradores<sup>117</sup>.

Copolímeros estrela de PLA e PS com maior quantidade de braços também foram sintetizados. Burts e colaboradores prepararam copolímeros estrela com braços em formato de escova. Primeiro foi realizada a síntese de macromônômeros de PS por ATRP que foi acoplado ao PLA por reação *click* e, posteriormente, as escovas formadas foram unidas por polimerização por abertura de anel via metátese (ROMP)<sup>118</sup>. Ahn e colaboradores também sintetizaram copolímeros estrelas com diversos braços de PLA e PS. O método utilizado neste estudo foi *arm-first* com a preparação de um macroiniciador e posterior reticulação para formação do núcleo devido à presença de funcionalidades na extremidade do polímero. Uma copolimerização alternada entre estireno e bis-maleimidoetano (BMI) via RAFT foi realizada utilizando PLA-ATC como macroagente de transferência. Um excesso de estireno foi utilizado, assim o BMI é esgotado no início da polimerização e o polímero formado apresenta braços apenas de PLA e PS<sup>119</sup>. O PLA-ATC foi preparado por ROP do lactídeo e esterificação do agente de transferência (ácido 2-dodeciltiocarbonotioiltio-2-metilpropionico) com a hidroxila do PLA<sup>120</sup> (Figura 17).



**Figura 17.** Síntese do copolímero estrela PS-PLA reportada por Ahn e colaboradores<sup>119</sup>.

### 2.3.2 Comportamento de copolímeros ramificados em solução

O comportamento em solução de copolímeros ramificados, devido às estruturas compactas, é bastante diferente dos seus análogos lineares. Estudos mostraram que a viscosidade intrínseca dos polímeros lineares foi menor do que os ramificados<sup>121</sup>.

A síntese de copolímeros estrela de poli(vinilferroceno) (PVF) com dois braços de PLA, (PVF<sub>36</sub>-(PLA<sub>45</sub>)<sub>2</sub>), foi relatada e o comportamento em diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) analisado por espalhamento de luz dinâmico (DLS). Copolímeros em bloco (PVF<sub>36</sub>-b-PLA<sub>95</sub>) com composição semelhante também foi preparado para comparação. Ambos os copolímeros apresentaram auto-organização em solução. Os copolímeros estrela formaram estruturas menores com raio hidrodinâmico (R<sub>h</sub>) de 132 nm, quando comparados com o copolímero em bloco de mesma composição que apresentou R<sub>h</sub> de 215 nm.<sup>122</sup>.

Copolímero estrela *miktoarm* com braços escova constituídos de PS e PEG foram sintetizados por Shibuya e colaboradores e seu comportamento em solução estudado por DLS em água e tetrahydrofurano (THF). Copolímeros com diferentes proporções de PEG e PS apresentaram em THF, um bom solvente para ambos os blocos, diâmetros hidrodinâmicos de 28 a 32 nm com distribuições estreitas. Em água, com o aumento da proporção de PS no copolímero, aumentou o diâmetro, e o composto com 100 % de PS não pode ser medido, devido sua baixa solubilidade neste solvente<sup>123</sup>.

## 2.4 Blendas de PLA/PS

A mistura física de polímeros, método conhecido como blenda, é uma técnica simples, versátil e barata, onde há obtenção de novos materiais com propriedades aprimoradas. Através dessa técnica, é possível superar desvantagens apresentadas por alguns polímeros, como modificação da  $T_g$ , aumento da resistência à fratura, flexibilidade e processabilidade<sup>124,125,126</sup>. Diversos estudos reportam a mistura de PLA com diferentes polímeros, como poli(hidroxitirato) (PHB)<sup>127</sup>, polietilenoglicol (PEG)<sup>128</sup>, poli(metacrilato de metila) (PMMA)<sup>129</sup> e poliestireno<sup>130</sup>, aprimorando as características do PLA para estender suas aplicações em distintas áreas.

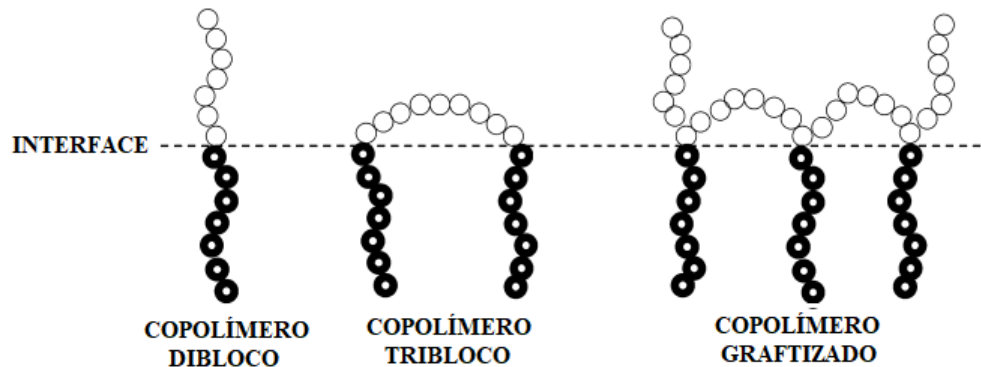
O poliestireno (PS) é um polímero sintético de baixo custo e apresenta vantagens como, transparência, fácil processabilidade, baixo custo e temperatura de transição vítrea em aproximadamente 100 °C<sup>10</sup>. No entanto, o PS apresenta baixa biodegradabilidade e é altamente hidrofóbico, o que dificulta o descarte dos produtos de PS após o uso. Portanto, a mistura de PLA com PS é muito atraente, pois há uma combinação das qualidades de cada polímero, formando um material com potencial biodegradabilidade e características importantes para o desenvolvimento de uma variedade de produtos, como dispositivos médicos e embalagens<sup>131</sup>.

Blendas de PLA e PS foram avaliadas com diferentes focos. Biresaw e colaboradores investigaram as propriedades mecânicas das blendas com diferentes variações de composição<sup>132</sup>. O efeito da processabilidade nestas misturas também foi observado, indicando que misturas com 30 % de PS e 70 % de PLA foram relativamente menos sensíveis à temperatura de processamento<sup>133</sup>. Em outro estudo, além das propriedades mecânicas, também foram analisadas a estrutura e a interação entre os componentes da mistura e foi observado que os polímeros PLA e PS não são compatíveis<sup>134</sup>, gerando, portanto, materiais com resistência à tração inferior aos polímeros puros. Um dos fatores que afetam a compatibilidade da mistura é a tensão interfacial<sup>135</sup>. Nestes casos, podem ser utilizados agentes compatibilizantes para reduzir a tensão interfacial<sup>136</sup>. Portanto, torna-se de grande interesse produzir materiais de PLA com PS para atuar como agente de compatibilização, uma vez que as propriedades mecânicas deterioram com o aumento da separação de fases<sup>10</sup>.

A compatibilização é uma técnica para melhorar as propriedades de misturas de polímeros imiscíveis e diferentes métodos são utilizados, destacando-se a adição de copolímeros projetados que atuem como uma ligação dos polímeros na interface. Estudos



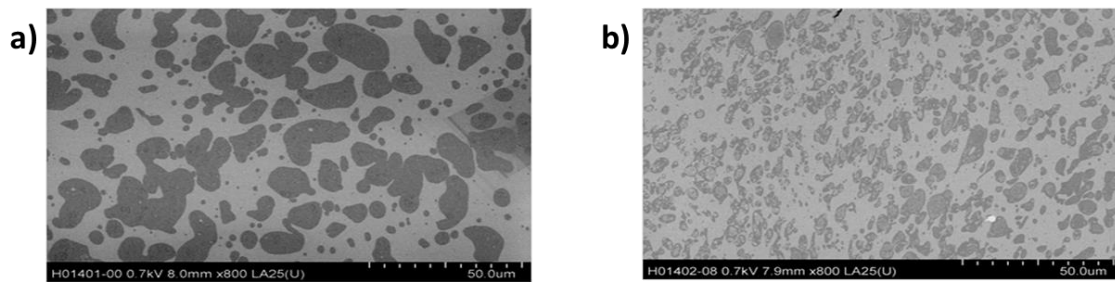
mostraram que baixas quantidades de copolímero (1 %-9 %) já provocam bons efeitos, no entanto, a eficiência da compatibilização depende de fatores como a natureza dos polímeros da blenda e a arquitetura dos copolímeros<sup>137,138</sup>. Os copolímeros mais utilizados são aqueles que possuem em sua estrutura um bloco miscível com um componente e um segundo bloco miscível com o outro componente, como mostrado na Figura 18. Esses copolímeros podem apresentar diferentes estruturas como bloco ou graftizados<sup>139</sup>.



**Figura 18.** Localização dos copolímeros dibloco, tribloco e graftizado na interface de uma mistura polimérica<sup>140</sup>.

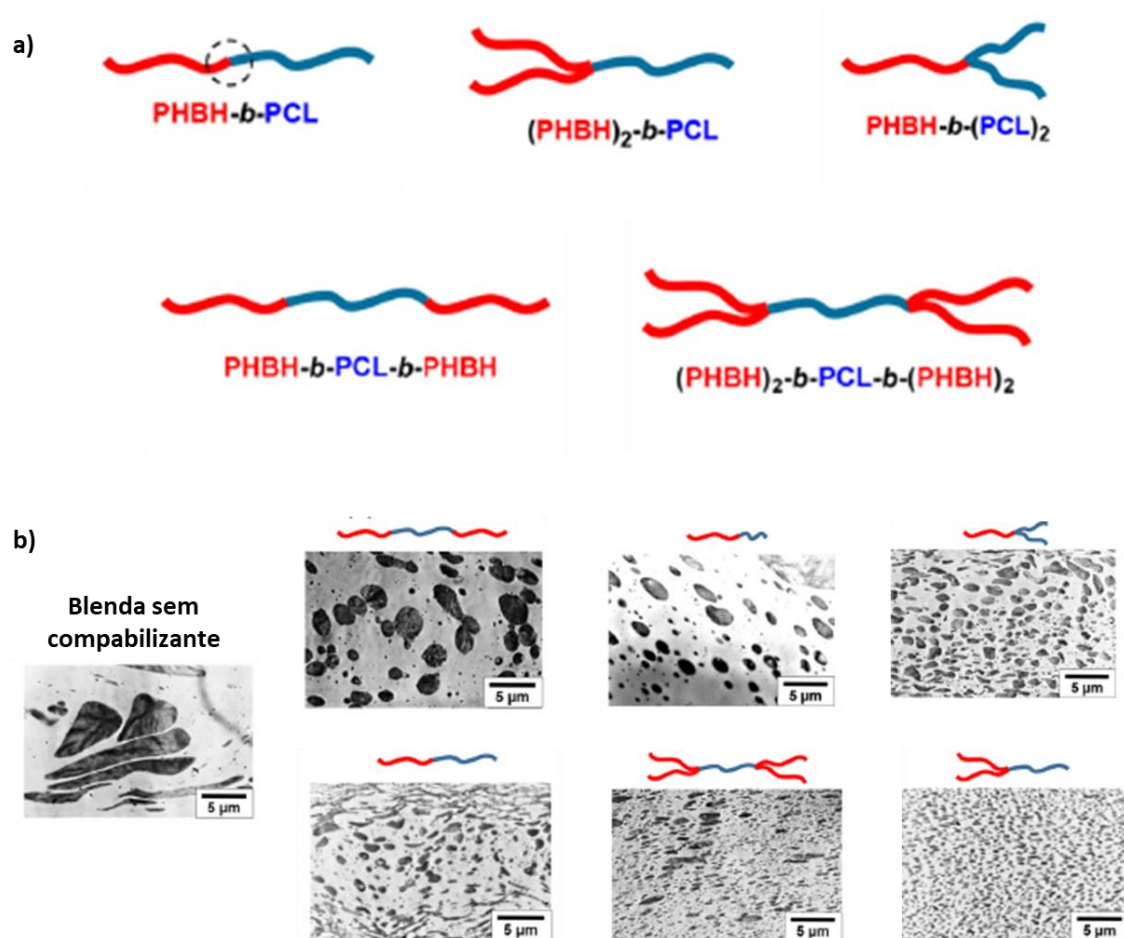
A adição de um copolímero PLA-PS a uma blenda de PLA/PS tende a tornar a mistura compatível, pois a presença do copolímero na interface dos componentes proporciona a diminuição da tensão interfacial e a inibição da coalescência da fase dispersa. Assim, cada componente da mistura tende a ser miscível com o componente correspondente no copolímero<sup>141</sup>.

O efeito compatibilizante em blendas de PLLA com poliestireno de alto impacto (HIPS) foi estudado<sup>142</sup>. Para tal foram obtidas blendas 60:40 PLLA/HIPS, através do método de mistura no estado fundido a 180 °C, e foram compatibilizadas com o copolímero em bloco PS-*b*-PLA em diferentes proporções. O copolímero foi sintetizado pelas combinações das técnicas de ROP e ATRP. As micrografias obtidas pela análise de microscopia eletrônica por varredura (MEV) mostram que a blenda compatibilizada apresenta domínios dispersos de HIPS menores, ou seja, aparência mais homogênea em relação à blenda sem adição do copolímero, indicando eficiência do compatibilizante (Figura 19).



**Figura 19.** Micrografias de MEV a) blenda PLLA/HIPS sem compatibilizante, b) blenda PLLA/HIPS com 10 % de copolímero PS-*b*-PLA.

Oyama e colaboradores investigaram o efeito de copolímeros com diferentes arquiteturas na compatibilização de misturas de poli(hidroxibutirato) (PHB) e poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL). Copolímeros de PHB e PCL foram sintetizados nas seguintes arquiteturas: bloco (PHB-*b*-PCL), estrela com dois braços de PHB ((PHBH)<sub>2</sub>-*b*-PCL), estrela com dois braços de PCL (PHBH-*b*-(PCL)<sub>2</sub>), terpolímero (PHBH-*b*-PCL-*b*-PHBH) e pom-pom ((PHBH)<sub>2</sub>-*b*-PCL-*b*-(PHBH)<sub>2</sub>), como mostrado na Figura 20a. As macromoléculas foram sintetizadas por reações *click*, onde polímeros de PCL funcionalizados com azida foram acoplados ao PHB com grupamento alcino no final da cadeia, formando como conexão entre os polímeros um grupo triazol. As propriedades mecânicas foram dependentes da arquitetura do copolímero utilizado como compatibilizante. Foi observado nas micrografias que o tamanho das partículas de PCL foram diferentes quando diferentes arquiteturas de copolímeros foram utilizadas (Figura 20b). Quando os copolímeros do tipo ABA (PHBH-*b*-PCL-*b*-PHBH) e A<sub>2</sub>BA<sub>2</sub>((PHBH)<sub>2</sub>-*b*-PCL-*b*-(PHBH)<sub>2</sub>) foram utilizados como compatibilizante foi observado melhora no alongamento a ruptura<sup>143</sup>.



**Figura 20.** a) Estruturas dos copolímeros de PHB e PCL com diferentes arquiteturas b) Morfologias das blendas PHB/PCL sem compatibilizante e com adição de copolímeros PHBH-PCL com diferentes arquiteturas, reportados por Oyama e colaboradores.

## 2.5 Reologia

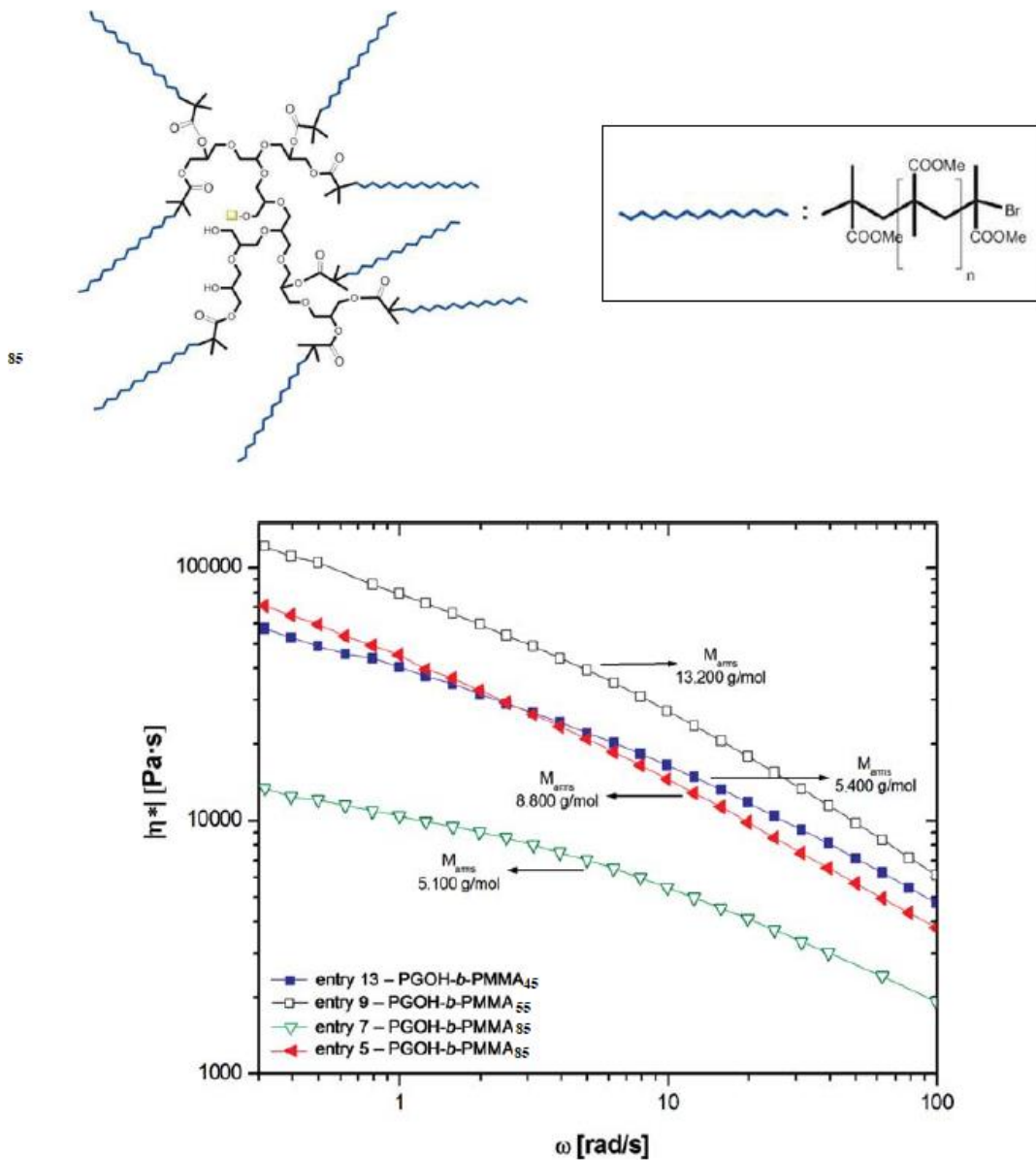
A reologia estuda o modo como os materiais deformam ao longo do tempo quando submetidos a tensões. Portanto, o entendimento das propriedades reológicas de materiais poliméricos no estado fundido, como copolímeros e blendas, é de grande importância, pois dessa forma é possível compreender o comportamento do material durante o processamento. A análise reológica é capaz de fornecer informações sobre massa molar, grau de ramificações, entrelaçamento de cadeias e densidade de reticulação, pois o comportamento reológico é influenciado pela estrutura do material e características interfaciais<sup>144</sup>. A investigação das propriedades reológicas de misturas de polímeros pode indicar características importantes como a miscibilidade dos materiais, bem como o efeito

de compatibilizantes para sistemas imiscíveis, tendo em vista que a partir da compatibilização há uma modificação nas propriedades interfaciais da mistura<sup>145</sup>.

### 2.5.1 Copolímeros

Os principais parâmetros que influenciam as propriedades reológicas de polímeros com diferentes arquiteturas são a massa molar, a funcionalidade e a quantidade dos braços, bem como o tamanho do núcleo<sup>146</sup>.

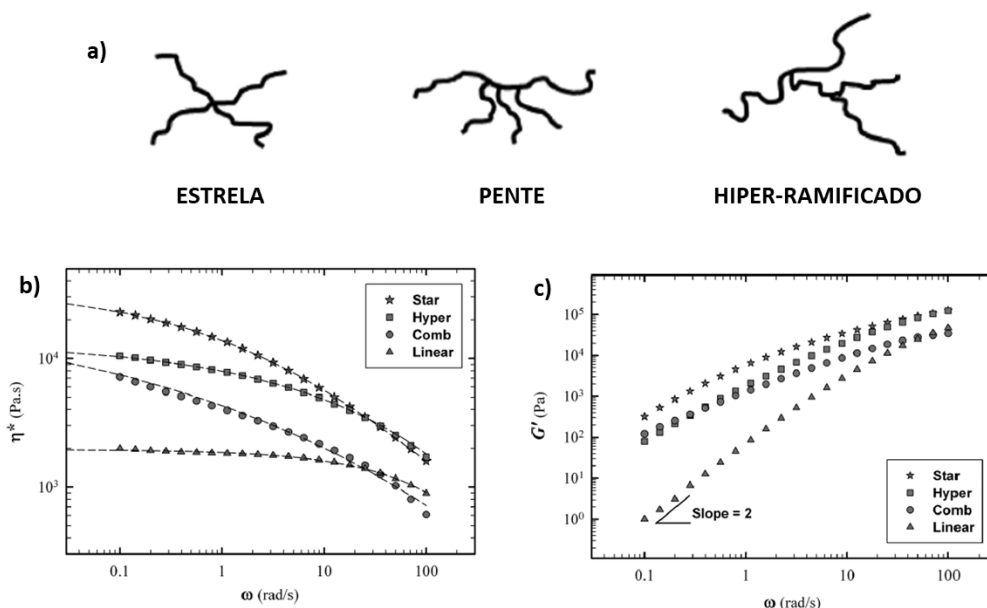
Copolímeros estrela contendo núcleo de poliglicidol e braços de metacrilato de metila (MMA) foram sintetizados possuindo diferentes massas molares e diferentes números de braços utilizando o método *core-first*. Estes foram submetidos a uma análise reológica que mostrou que copolímeros com maior número de braços, porém de menor comprimento, apresentaram viscosidade complexa menor e nos copolímeros com número de braços intermediário e maior massa molar foi observada a maior viscosidade dentre as macromoléculas analisadas (Figura 21)<sup>147</sup>.



**Figura 21.** Viscosidade complexa versus frequência angular do copolímero estrela PGOH-PMMA com diferentes quantidades e tamanhos de braços<sup>147</sup>.

O entendimento do comportamento do PLA durante o processamento é de grande importância<sup>148</sup>. Estudos verificaram que as ramificações de cadeias para o PLA formando materiais com diferentes topologias, influenciaram as características do polímero, modificando a viscosidade e a elasticidade quando comparadas com o polímero linear<sup>149,150</sup>. Em outro trabalho, copolímeros de PLA com arquiteturas estrela, pente, hiper-ramificados e linear foram sintetizados e suas propriedades reológicas foram estudadas (Figura 22). Os autores observaram que o copolímero estrela apresentou maior viscosidade, seguido do hiper-ramificado, pente e por último o linear. A viscosidade do

copolímero hiper-ramificado apresentou menor influência ao cisalhamento quando comparado com os copolímeros estrela e pente. No entanto, este possui braços menores e desentrelaçamento das cadeias menos significativo, quando comparado com braços maiores contidos nos outros copolímeros. O módulo de armazenamento em baixas frequências foi maior para os copolímeros de diferentes arquiteturas e tiveram menor inclinação na faixa de frequência analisada quando comparados com polímeros lineares, característica relacionada à natureza ramificada dos compostos<sup>151</sup>.



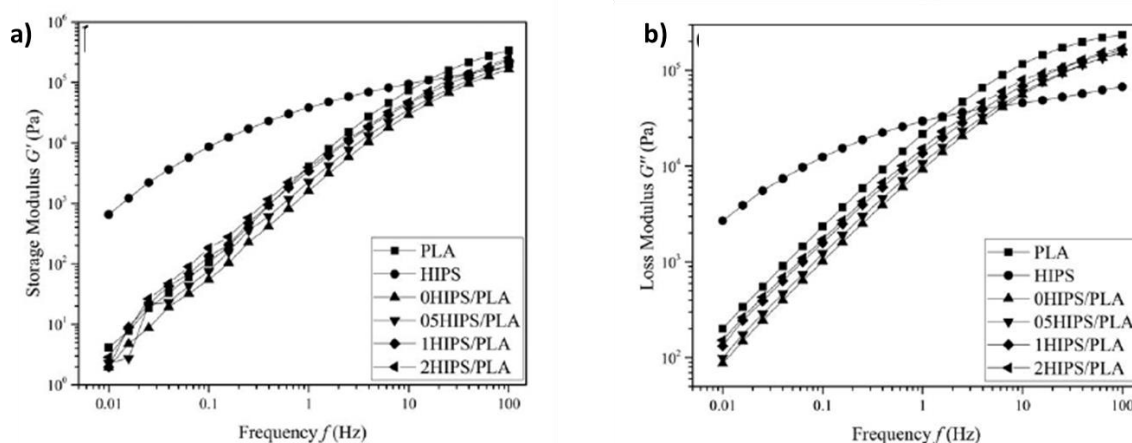
**Figura 22.** a) Ilustração esquemática das estruturas dos copolímeros estrela, pente (comb) e hiper-ramificado; b) Viscosidade complexa em função da frequência e c) Módulo de armazenamento em função da frequência para os copolímeros com diferentes ramificações e linear<sup>151</sup>.

### 2.5.2 Blendas

As propriedades reológicas do sistema PLA/PS foram estudadas por Hamad e colaboradores nas temperaturas de 165, 175, 185 e 195 °C. Neste estudo os autores observaram que a mistura apresenta comportamento pseudo-plástico, que a viscosidade da mistura aumenta conforme aumenta o percentual de PS, devido à viscosidade do PS ser maior que a do PLA. Além disso, concluíram que a mistura ideal para produção de um material de baixo custo, boa processabilidade e com certa biodegradabilidade é 70 % PLA e 30 % PS<sup>11</sup>. Em outro trabalho, foi estudado o efeito do processamento (extrusão, injeção) em blendas de PLA/PS com o objetivo de entender as propriedades reológicas e mecânicas destes materiais quando reciclados. A composição utilizada foi 50 % PLA e 50

% PS e os resultados mostraram que o aumento do número de processamento gerou diminuição na viscosidade aparente, pois ocorre diminuição da massa molar, além de uma piora nas propriedades mecânicas. Entretanto, foi relatado que este material reciclado é adequado para o uso como aditivos de blenda de PLA/PS<sup>152</sup>.

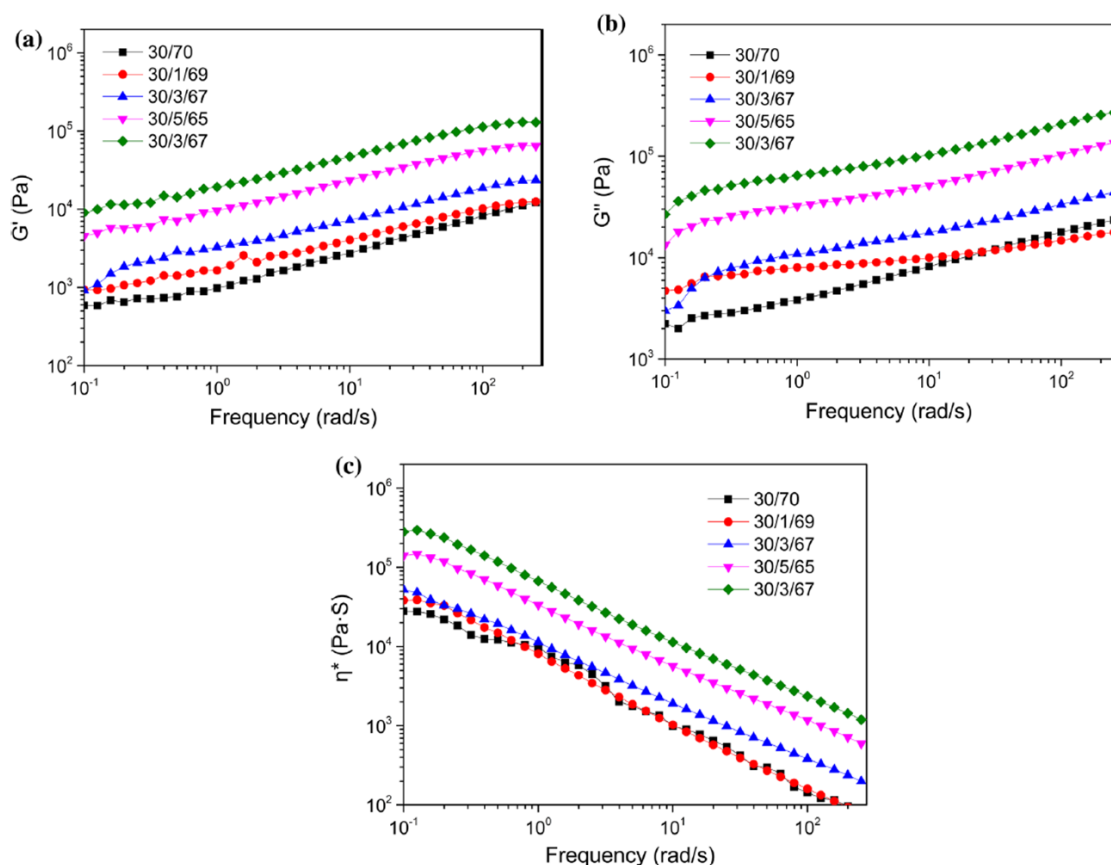
O efeito do copolímero como compatibilizante nas propriedades reológicas de blendas foi investigado, pois a compatibilização de misturas imiscíveis gera materiais com sinergia entre as propriedades dos polímeros que a compõe<sup>153</sup>. A compatibilização de blendas de PLA e HIPS foi investigada utilizando o copolímero poli(estireno-*co*-acrilato de metila) (PSMA). Normalmente o compatibilizante utilizado é um composto que tem afinidade com ambos os polímeros constituintes da blenda. Neste caso, o PSMA foi empregado por apresentar miscibilidade com PLA. Misturas contendo 20 % de HIPS e 80 % de PLA foram preparadas por fusão com diferentes proporções de PSMA (0,25 a 2,0 % em massa). O estudo reológico mostrou que o copolímero melhorou a compatibilidade, além de melhorar as propriedades mecânicas. O módulo de armazenamento e o módulo de perda nas misturas compatibilizadas aumentaram, pois com adição deste composto o escorregamento entre as fases de PLA e de HIPS diminuiu (Figura 23)<sup>154</sup>.



**Figura 23.** Dependência da frequência com a) módulo de armazenamento e b) módulo de perda para HIPS, PLA, PLA/HIPS e PLA/HIPS compatibilizados com PSMA<sup>154</sup>.

A compatibilização de blendas de PLA com poli(carbonato de propileno) (PPC) com copolímero de arquitetura enxertada foi investigada (Figura 24). O copolímero utilizado foi um elastômero de poliolefina funcionalizado com metacrilato de glicidila (POE-*g*-GMA). Estudos experimentais mostraram que as blendas compatibilizadas

apresentaram melhora nas propriedades reológicas. Os módulos de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) aumentaram em relação à mistura sem adição de compatibilizante, indicando a formação de um entrelaçamento maior das cadeias. A viscosidade complexa das misturas compatibilizadas também teve um aumento crescente, indicando aumento das interações moleculares dificultando o movimento das cadeias (Figura 24)<sup>155</sup>.



**Figura 24.** a) Módulo de armazenamento ( $G'$ ), b) módulo de perda ( $G''$ ) e c) viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) versus frequência para as misturas PLA/POE-g-GMA/PPC<sup>155</sup>.

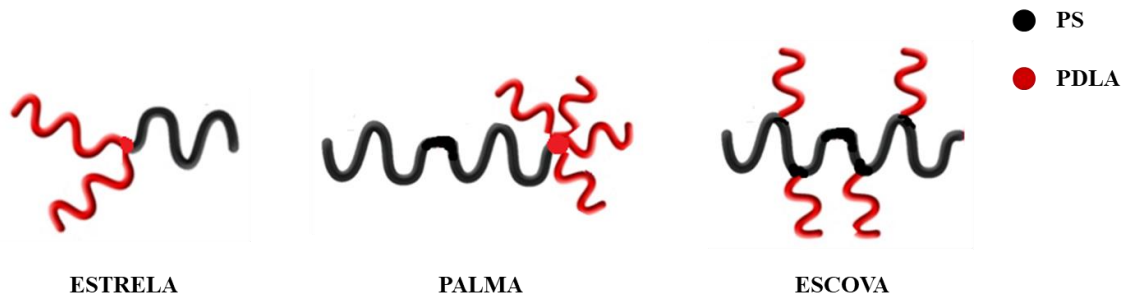
Tendo em vista as características positivas dos copolímeros *miktoarm* que apresentam arquiteturas diferenciadas e o bom desempenho do copolímero em bloco PS-*b*-PLA como agente compatibilizante da mistura dos polímeros PLA e PS, este trabalho propõe a síntese de copolímeros *miktoarm* com segmentos de PLA e PS, com arquiteturas estrela, escova e palma através da combinação das técnicas de ROP e CRP (ATRP, ARGET-ATRP e RAFT), e o seu uso como compatibilizantes de blendas de PLA/PS (60:40), proporção indicada como ideal para a mistura em estudos realizados por nosso grupo de laboratório.



### 3 Objetivos

#### 3.1 Objetivo Geral

Sintetizar copolímeros com arquitetura estrela, palma e escova constituídos de poli(D,L-lactídeo) e poliestireno (Figura 25) e avaliar seu efeito compatibilizante em blendas PLA/PS.



**Figura 25.** Estruturas dos copolímeros estrela, palma e escova.

#### 3.2 Objetivos Específicos

- Obter copolímeros estrela, palma e escova contendo cadeias poliméricas de poliestireno (PS) e poli(D,L-lactídeo) (PDLA) por combinação de diferentes técnicas de síntese;
- Realizar caracterização estrutural, térmica e reológica dos copolímeros sintetizados;
- Estudar o comportamento dos copolímeros em solução;
- Obter blendas de PLA/PS compatibilizadas com os copolímeros estrela, palma e escova;
- Investigar as propriedades reológicas e térmicas das blendas de PLA/PS compatibilizadas com os copolímeros de diferentes arquiteturas e da mistura sem compatibilizante.

## 4 Materiais e Métodos

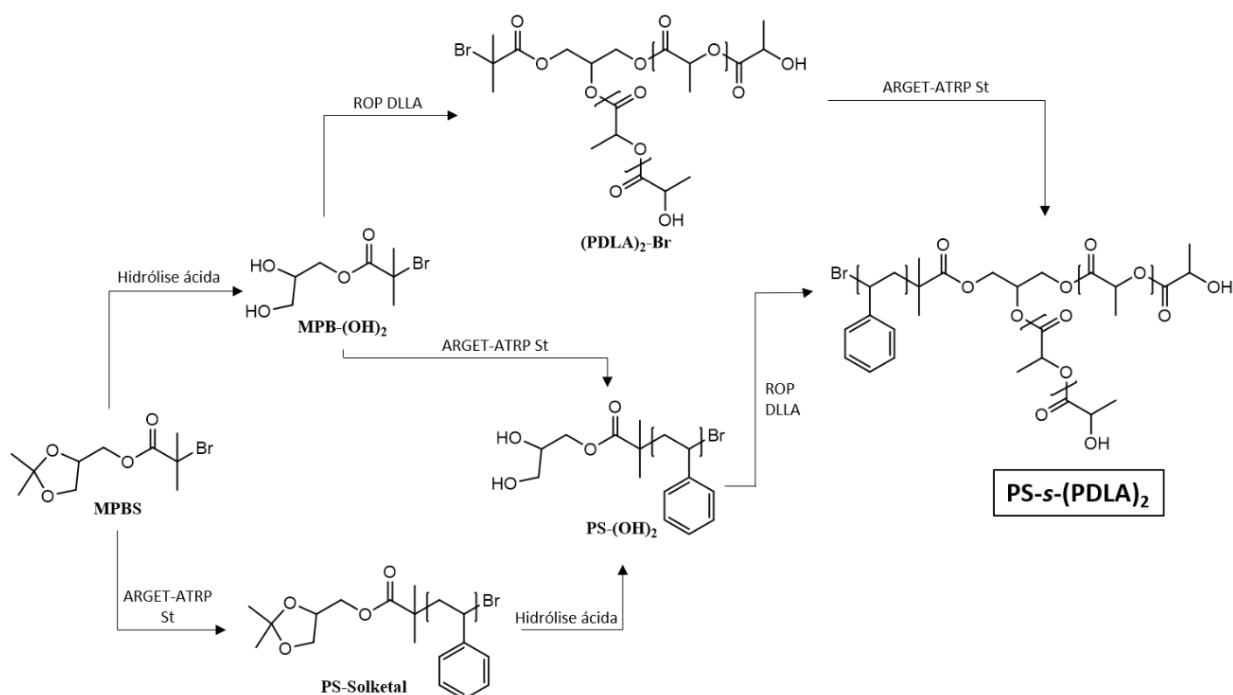
### 4.1 Materiais

Estireno (St) (Innova S.A.) e metacrilato 2-hidroxietila (HEMA) (Aldrich, 99 %) foram purificados em coluna de alumina básica para retirada do inibidor. D,L-lactídeo (DLLA) (Alfa Aesar, 95 %) e 2,2'-azobis-isobutironitrila (AIBN) (Aldrich, 98 %) foram previamente purificados por recristalização, respectivamente, em acetato de etila e etanol absoluto e secos sob pressão reduzida. Brometo de cobre (I) (CuBr) (Aldrich, 97 %) e cloreto de cobre (I) (CuCl) (Aldrich, 97 %) foram purificados em ácido acético glacial por 5 horas, lavado com etanol absoluto e éter etílico anidro, secos sob pressão reduzida e armazenados sob argônio. Brometo de cobre (II) (CuBr<sub>2</sub>) (Aldrich, 98 %), cloreto de cobre (II) (CuCl<sub>2</sub>) (Aldrich, 99,9 %), *N,N,N',N',N''*-pentametildietilenotriamina (PMDETA) (Aldrich, 99 %), 2-etilhexanoato de estanho (II) (Sn(Oct)<sub>2</sub>) (Aldrich, 95 %), brometo de  $\alpha$ -bromo isobutirila (BiBB) (Aldrich, 98 %), D,L-1,2-isopropilidenglicerol (Solketal) (Aldrich, 97 %), 2-hidroxietil-2-bromoisobutirato (HEBiB) (Aldrich, 95 %), etil  $\alpha$ -bromoisobutirato (EBiB) (Aldrich, 98 %), ditiobenzoato de 2-cianoisopropila (CPDB) (Aldrich, 97 %), bipyridina (Bpy) (Aldrich, 99 %), hidroquinona (Aldrich, 99 %), trietilamina (TEA) (Vetec), ácido clorídrico (HCl) (Química Moderna), anisol (Aldrich, 99%), tetrahidrofurano P.A.(THF) (Nuclear), etanol absoluto P.A. (Nuclear), hexano P.A. (Nuclear), acetato de etila (Nuclear), ácido acético glacial (Nuclear), acetona (Nuclear), éter etílico (Nuclear), clorofórmio (Nuclear), dimetilformamida (DMF) (Vetec), diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (Vetec), metil etil cetona (MEK) (Vetec), i-propanol (Vetec), dimetilsulfóxido (DMSO), pentóxido de fósforo (Vetec, 98 %), sulfato de sódio anidro (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (Vetec), carbonato de potássio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) (Vetec), poliestireno (PS) (Innova S.A.  $M_n = 81600 \text{ g.mol}^{-1}$  e  $\overline{D} = 1,75$ ), poli(ácido láctico) (PLA) (Natureworks,  $M_n = 31500 \text{ g.mol}^{-1}$  e  $\overline{D} = 1,69$ ), foram usados sem purificação prévia. Tolueno (Nuclear) foi destilado sob sódio e atmosfera inerte de argônio. O gás inerte utilizado, argônio 99,9 % de pureza, foi adquirido da empresa Linde.

## 4.2 Procedimentos Experimentais

### 4.2.1 Síntese do copolímero estrela PS-*s*-(PDLA)<sub>2</sub>

Para a síntese do copolímero com estrutura estrela com dois braços de PDLA e um de PS, foram utilizadas duas estratégias de síntese, ambas partindo de um composto monofuncional (MPBS). Na primeira, foi realizada a síntese de um iniciador bifuncional (MPB-(OH)<sub>2</sub>) contendo duas terminações hidroxiladas, para iniciar a ROP do DLLA, e uma terminação bromada, para iniciar a ARGET-ATRP do St. A outra estratégia utilizou o iniciador monofuncional (MPBS) com terminação bromada, para iniciar uma reação ARGET-ATRP de St e, posteriormente, a introdução das hidroxilas para iniciar a ROP do DLLA, formando o PS-Solketal, como apresentado no Esquema 1.



**Esquema 1.** Fluxograma das estratégias utilizadas para a síntese do PS-*s*-(PDLA)<sub>2</sub>.

#### 4.2.1.1 Síntese do iniciador monofuncional (2-bromo-2-metil propionato de solketal) – MPBS

A uma solução contendo 1,5 mL (12 mmol) de solketal e 25 mL de tolueno foi adicionado, a 0 °C, 2,17 mL (15,6 mmol) de trietilamina e, posteriormente, 1,50 mL (12,1 mmol) de BiBB. A reação foi conduzida à temperatura ambiente por 24 h sob agitação

magnética<sup>156</sup>. A mistura reacional foi filtrada e lavada com água (50 mL) e solução saturada de NaCl (25 mL), as fases aquosas foram combinadas e o produto extraído com tolueno (3 x 25 mL). As fases orgânicas foram combinadas e secas sob Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. O solvente foi removido por pressão reduzida obtendo 2,98 g do produto em 88 % de rendimento.

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 4,3 (m, 1H); 4,2 (*dd*, 1H, *J*<sub>1</sub>=4,8 Hz, *J*<sub>2</sub>=4,8); 4,18 (*dd*, 1H, *J*<sub>1</sub>=5,6 Hz, *J*<sub>2</sub>=5,2 Hz); 4,1 (*dd*, 1H, *J*<sub>1</sub>=6,4 Hz, *J*<sub>2</sub>=6,4 Hz); 3,82 (*dd*, 1H, *J*<sub>1</sub>=6 Hz, *J*<sub>2</sub>=4 Hz); 1,9 (s, 6H); 1,4 (d, 6H).

IV:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2984, 1730.

#### 4.2.1.2 Síntese do iniciador bifuncional (2-bromo-2-metil propanoato de 2,3-dihidroxipropila) – MPB-(OH)<sub>2</sub>

O 2-bromo-2-metil propanoato de 2,3-dihidroxipropila foi preparado a partir da hidrólise ácida do composto MPBS na presença de uma mistura THF/ 1M HCl (3:1; 140 mL) a temperatura ambiente por 20 h. A reação foi finalizada pela adição de uma solução saturada K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (60 mL) a 0 °C. O produto foi extraído com éter etílico (5 x 10 mL), as fases orgânicas foram juntadas, secas com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtradas e o solvente removido por pressão reduzida. O iniciador bifuncional foi obtido com rendimento de 82 %.

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 4,3 (m, 2H); 4,0 (m, 1H); 3,7 (*dd*, 1H, *J*<sub>1</sub>=4 Hz, *J*<sub>2</sub>=3,6 Hz); 3,6 (*dd*, 1H, *J*<sub>1</sub>=5,6 Hz, *J*<sub>2</sub>=5,6 Hz); 2,8 (s, 1H); 2,4 (s, 1H); 1,9 (s, 6H).

IV:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3400, 2930, 1730.

#### 4.2.1.3 Síntese do polímero PS-(OH)<sub>2</sub>

O poliestireno contendo duas hidroxilas em sua extremidade foi preparado via ARGET-ATRP de duas formas distintas, uma utilizando o MPB-(OH)<sub>2</sub> como iniciador e outra com a formação do PS-Solketal a partir da iniciação do MPBS, seguido da hidrólise do solketal.

#### 4.2.1.3.1 PS-(OH)<sub>2</sub> a partir do iniciador bifuncional MPB-(OH)<sub>2</sub>

Em um balão de fundo redondo foi adicionado 4,75 mL (41,5 mmol) de estireno, 0,1 g ( $4,15 \cdot 10^{-1}$  mmol) de MPB-(OH)<sub>2</sub> e 1 mL de DMF para solubilizar completamente o iniciador. Posteriormente, 0,0087 mL ( $4,15 \cdot 10^{-2}$  mmol) de PMDETA, 0,00093 g ( $4,15 \cdot 10^{-3}$  mmol) de CuBr<sub>2</sub> e 0,013 mL ( $4,15 \cdot 10^{-2}$  mmol) de Sn(Oct)<sub>2</sub> foram adicionados na forma de soluções em St, previamente purgados com argônio<sup>157</sup>. A mistura reacional foi aquecida a 90 °C por 24 h. O produto foi precipitado em etanol, filtrado e seco sob pressão reduzida a 40 °C, com rendimento gravimétrico de 67,5 %.

#### 4.2.1.3.2 PS-(OH)<sub>2</sub> a partir do iniciador monofuncional MPBS com formação do PS-Solketal

Em um balão de fundo redondo contendo St foi adicionado PMDETA, CuBr<sub>2</sub> e Sn(Oct)<sub>2</sub>. O balão foi aquecido a 90 °C e, posteriormente foi acrescentado o iniciador MPBS. As quantidades adicionadas são apresentadas na Tabela 1. A mistura reacional foi mantida em atmosfera inerte, a 90 °C e agitação magnética por 6 h formando o PS-Solketal. O produto bruto foi solubilizado em THF e a desproteção das hidroxilas do solketal foi realizada na presença da mistura THF/ 1M HCl (3:1) à temperatura ambiente por 20 h<sup>116</sup>. A reação foi finalizada pela adição de uma solução saturada K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 0 °C. O produto foi extraído com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 50 mL), as fases orgânicas foram combinadas, secas com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtradas e o polímero foi precipitado em etanol. O polímero formado foi filtrado e seco sob pressão reduzida a 40 °C.

**Tabela 1.** Quantidade dos reagentes para a polimerização do PS(OH)<sub>2</sub>.

POLÍMERO	MPBS	St	PMDETA	CuBr <sub>2</sub>	Sn(Oct) <sub>2</sub>
	g (mmol)	mL (mmol)	mL (mmol)	g (mmol)	mL (mmol)
PS <sub>30</sub> -Solketal	0,10	4,00	0,0073	0,0008	0,011
	( $3,5 \cdot 10^{-1}$ )	(35)	( $3,5 \cdot 10^{-2}$ )	( $3,5 \cdot 10^{-3}$ )	( $3,5 \cdot 10^{-2}$ )
PS <sub>112</sub> -Solketal	0,50	20,00	0,036	0,0038	0,056
	(1,70)	(170)	( $1,7 \cdot 10^{-1}$ )	( $1,7 \cdot 10^{-2}$ )	( $1,70 \cdot 10^{-1}$ )
PS <sub>64</sub> -Solketal	0,10	4,00	0,0073	0,0008	0,011
	( $3,5 \cdot 10^{-1}$ )	(35)	( $3,5 \cdot 10^{-2}$ )	( $3,5 \cdot 10^{-3}$ )	( $3,5 \cdot 10^{-2}$ )

Durante a síntese do PS<sub>64</sub>-Solketal foi realizado um acompanhamento cinético da polimerização. A reação foi conduzida a 90 °C, agitação magnética e atmosfera inerte. As alíquotas foram retiradas de hora em hora até completar 7 h de reação, quando já não era mais possível a retirada de alíquotas devido à alta viscosidade do meio reacional. O produto formado foi solubilizado em THF, precipitado em etanol, filtrado e seco sob pressão reduzida a 4 0°C.

#### 4.2.1.4 Síntese do polímero (PDLA)<sub>2</sub>-Br

A síntese do polímero possuindo dois braços de PDLA e uma funcionalização com bromo foi realizada via ROP utilizando o iniciador bifuncional MPB-(OH)<sub>2</sub>. Em um balão de fundo redondo foi adicionado o DLLA, seguido do iniciador MPB-(OH)<sub>2</sub> e tolueno seco. A mistura reacional foi aquecida e por fim adicionado o catalisador, Sn(Oct)<sub>2</sub><sup>158,159</sup>. Foram realizadas reações em diferentes condições conforme apresentado na Tabela 2. Os produtos foram precipitados em etanol, filtrados e secos sob pressão reduzida a 40 °C.

**Tabela 2.** Condições reacionais para a polimerização do (PDLA)<sub>2</sub>-Br.

<b>POLÍMERO</b>	<b>DLLA g (mmol)</b>	<b>MPB-(OH)<sub>2</sub> g (mmol)</b>	<b>Sn(Oct)<sub>2</sub> mL (mmol)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Tempo</b>
(PDLA <sub>55</sub> ) <sub>2</sub> -Br	2,5 (34,72)	0,05 (2,07.10 <sup>-1</sup> )	0,071 (2,07.10 <sup>-1</sup> )	130	22h
(PDLA <sub>71</sub> ) <sub>2</sub> -Br	1,29 (17,92)	0,02 (8,30.10 <sup>-2</sup> )	0,0027 (8,30.10 <sup>-3</sup> )	180	1h 30min
(PDLA <sub>122</sub> ) <sub>2</sub> -Br	2,39 (33,19)	0,04 (1,66.10 <sup>-1</sup> )	0,005 (1,66.10 <sup>-2</sup> )	160	3h

#### 4.2.1.5 Síntese do copolímero estrela PS-s-(PDLA)<sub>2</sub>

O copolímero estrela PS-s-(PDLA)<sub>2</sub> foi produzido por duas rotas sintéticas diferentes, uma via ATRP-ARGET utilizando (PDLA)<sub>2</sub>-Br como macroiniciador e a outra via ROP utilizando PS-(OH)<sub>2</sub> como macroiniciador.

#### 4.2.1.5.1 PS-*s*-(PDLA)<sub>2</sub> a partir do macroiniciador (PDLA)<sub>2</sub>-Br

Para a síntese do copolímero estrela PS-*s*-(PDLA)<sub>2</sub>, o polímero (PDLA)<sub>2</sub>-Br, por apresentar uma funcionalização halogenada, foi utilizado como macroiniciador da técnica de polimerização ATRP-ARGET<sup>10</sup>.

Em um balão de fundo redondo foi adicionado 0,10 g (0,009 mmol) do macroiniciador (PDLA<sub>55</sub>)<sub>2</sub>-Br, 0,10 mL (0,900 mmol) de St, 0,0002 mL (0,0009 mmol) de PMDETA e 0,00002 g (0,00009 mmol) de CuBr<sub>2</sub>, e o solvente DMF. Este foi aquecido a temperatura de 90°C e depois adicionado 0,0003 mL (0,0009 mmol) do agente redutor, Sn(Oct)<sub>2</sub>. Os reagentes PMDETA, CuBr<sub>2</sub> e Sn(Oct)<sub>2</sub> foram adicionados na forma de soluções em St, previamente purgados com argônio. A mistura reacional foi mantida em atmosfera inerte, a 90 °C e agitação magnética por 96 h. O produto foi precipitado em etanol, filtrado e seco sob pressão reduzida a 40 °C.

#### 4.2.1.5.2 PS-*s*-(PDLA)<sub>2</sub> a partir do macroiniciador PS-(OH)<sub>2</sub>

Para a síntese do copolímero estrela PS-*s*-(PDLA)<sub>2</sub>, o polímero PS-(OH)<sub>2</sub> foi utilizado como macroiniciador da polimerização ROP, por apresentar terminações hidroxiladas. Em um balão de fundo redondo foi adicionado o DLLA e aquecido até fusão, posteriormente foi adicionado o macroiniciador solubilizado em tolueno seco e o catalisador, Sn(Oct)<sub>2</sub><sup>160</sup>. As condições utilizadas para as reações são apresentadas na Tabela 3. A reação foi conduzida sob aquecimento, atmosfera inerte e agitação magnética. O produto foi solubilizado em THF, precipitado em etanol, filtrado e seco sob pressão reduzida a 40 °C.

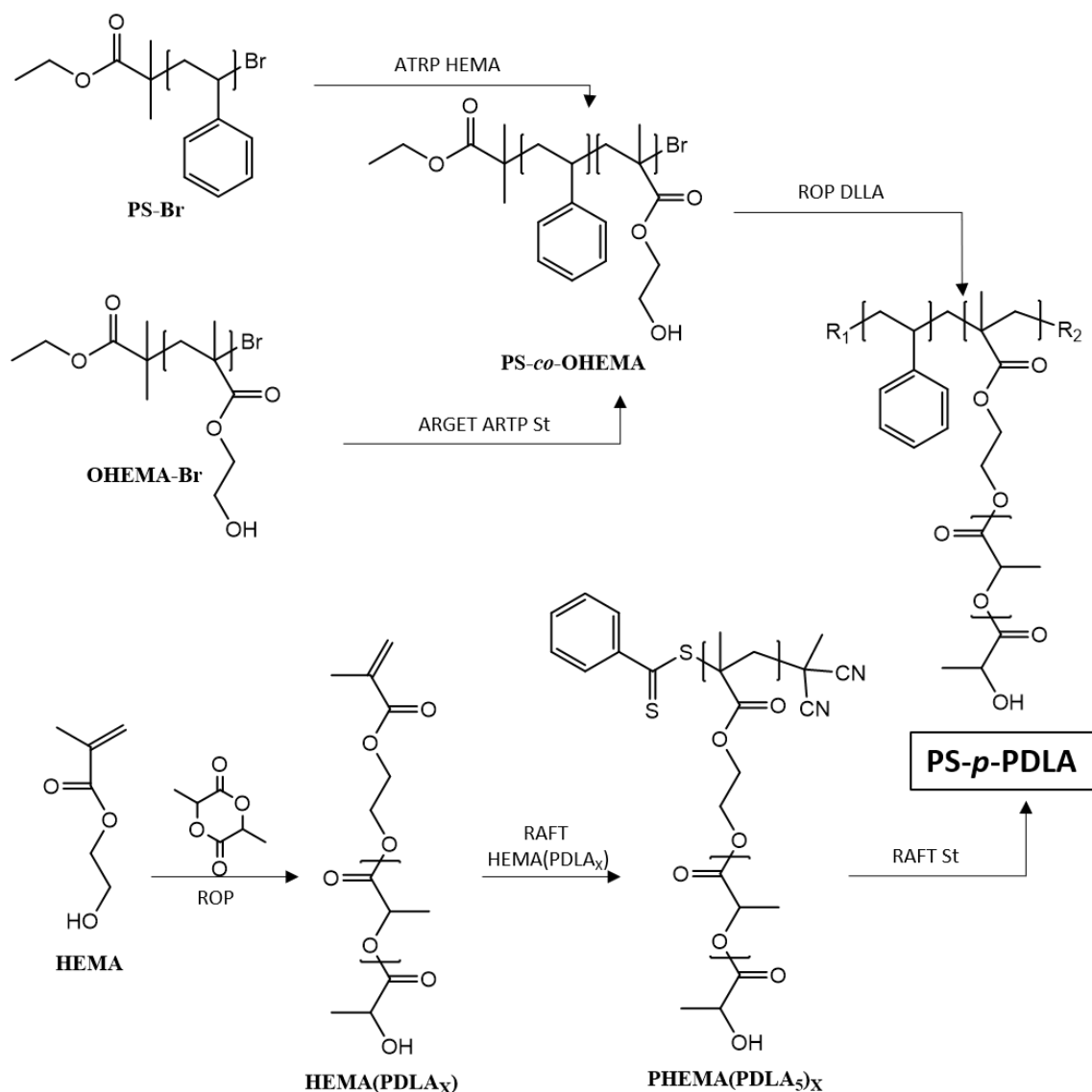
**Tabela 3.** Condições reacionais para a polimerização do PS-*s*-(PDLA)<sub>2</sub>.

COPOLÍMERO	MI	PS-Solketal	DLLA	Sn(Oct) <sub>2</sub>	T	Tempo
		g (mmol)	g (mmol)	mL (mmol)	(°C)	
PS <sub>30-s</sub> -(PDLA <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	PS <sub>30</sub> -Solketal	0,10	0,23	0,0072	130	21h
		(1,7.10 <sup>-2</sup> )	(3,3)	(1,7.10 <sup>-2</sup> )		
PS <sub>30-s</sub> -(PDLA <sub>8</sub> ) <sub>2</sub>	PS <sub>30</sub> -Solketal	0,10	0,23	0,0002	130	18h
		(1,7.10 <sup>-2</sup> )	(3,3)	(5,7.10 <sup>-4</sup> )		
PS <sub>30-s</sub> -(PDLA <sub>90</sub> ) <sub>2</sub>	PS <sub>30</sub> -Solketal	0,10	0,30	0,0005	160	3h
		(1,7.10 <sup>-2</sup> )	(4,2)	(1,7.10 <sup>-3</sup> )		
PS <sub>112-s</sub> -(PDLA <sub>227</sub> ) <sub>2</sub>	PS <sub>112</sub> -Solketal	3,00	4,50	0,008	160	1h
		(2,6.10 <sup>-1</sup> )	(63)	(2,6.10 <sup>-2</sup> )		30min

#### 4.2.2 Síntese do copolímero palma PS-*p*-PDLA

O copolímero com arquitetura palma foi sintetizado utilizando três diferentes estratégias, como mostrado no Esquema 2. Duas estratégias tinham o objetivo de sintetizar um copolímero constituído pelos monômeros St e metacrilato 2-hidroxietila (HEMA), para o HEMA iniciar o DLLA por ROP a partir de suas hidroxilas localizadas na extremidade da cadeia e formar o copolímero de interesse. Na terceira estratégia foi sintetizado primeiro um macromonômero de PDLA com HEMA, depois este foi homopolimerizado pela ligação dupla do HEMA e copolimerizado com St via RAFT, obtendo o copolímero PS-*p*-PDLA.





**Esquema 2.** Fluxograma das estratégias utilizadas para a síntese do PS-*p*-PDLA.

#### 4.2.2.1 Síntese do polímero PS-Br

O poliestireno funcionalizado com bromo, para posteriormente ser utilizado como macroiniciador de polimerização radicalar controlada de HEMA, foi obtido por ATRP. Em um balão foram adicionados St, PMDETA e CuBr, este foi submetido a aquecimento e posteriormente acrescentado o iniciador EBiB. As quantidades utilizadas estão apresentadas na Tabela 4. A mistura reacional foi mantida em atmosfera inerte, 90 °C e agitação magnética. O produto foi solubilizado em THF quando necessário, purificado em coluna de alumina básica para retirada do cobre residual, precipitado em etanol, filtrado e seco sob pressão reduzida a 40 °C.

**Tabela 4.** Quantidade dos reagentes para polimerização via ATRP do PS-Br.

POLÍMERO	EBiB	St	PMDETA	CuBr
	mL (mmol)	mL (mmol)	mL (mmol)	g (mmol)
PS <sub>29</sub> -Br	0,19	5,50	0,166	0,138
	(9,6.10 <sup>-1</sup> )	(48)	(9,6.10 <sup>-1</sup> )	(9,6.10 <sup>-1</sup> )
PS <sub>326</sub> -Br	0,01	3,00	0,014	0,01
	(6,9.10 <sup>-2</sup> )	(26)	(6,9.10 <sup>-2</sup> )	(6,9.10 <sup>-2</sup> )

#### 4.2.2.2 Síntese do oligômero OHEMA-Br [8]

O OHEMA foi obtido por ARGET-ATRP originando um polímero funcionalizado com bromo para posteriormente ser utilizado como macroiniciador de polimerização radicalar controlada. Para isto 0,83 mL (6,80 mmol) do monômero HEMA, 0,0014 mL (0,007 mmol) do PMDETA, 0,00009 g (0,0007 mmol) do CuCl<sub>2</sub> e 0,0022 mL (0,007 mmol) do Sn(Oct)<sub>2</sub> junto com o solvente dimetilformamida (DMF), foram adicionados em forma de solução, previamente purgada com argônio, em um balão monotubulado<sup>161,162, 78</sup>. A mistura reacional foi aquecida a 50 °C e posteriormente foi adicionado 0,1 mL do iniciador EBiB<sup>94</sup>. O aquecimento e a agitação magnética permaneceram por 12 h. O produto foi mantido no balão sem nenhum tratamento para posteriormente ser utilizado como macroiniciador da síntese de PS em reações do tipo “*one-pot*”.

#### 4.2.2.3 Síntese do copolímero PS-*b*-OHEMA

O copolímero PS-*b*-OHEMA foi sintetizado por duas estratégias diferentes via polimerização radicalar controlada, uma delas utilizando o PS-Br como macroiniciador e a outra utilizando OHEMA-Br como macroiniciador.

##### 4.2.2.3.1 PS-*b*-OHEMA a partir do macroiniciador PS-Br

O copolímero PS-*b*-OHEMA foi sintetizado via ATRP utilizando o PS<sub>29</sub>-Br como macroiniciador. Em um balão de fundo redondo foram adicionados 0,50 g (0,16 mmol) do macroiniciador, 4,00 mL (33,00 mmol) do monômero HEMA, 0,013 g (0,13 mmol)

de CuCl, 0,004g (0,033 mmol) de CuCl<sub>2</sub>, 0,05 g (0,33 mmol) de Bpy e o solvente, anisol. A mistura reacional foi purgada com argônio e conduzida a 50°C por 72 h. O produto foi precipitado em éter etílico gelado, filtrado e seco sob pressão reduzida a 40°C.

#### 4.2.2.3.2 PS-*b*-OHEMA a partir do macroiniciador OHEMA-Br

A reação de copolimerização utilizando OHEMA<sub>4</sub>-Br como macroiniciador foi realizada pelo método “*one-pot*”, ou seja, o monômero St, o complexo catalítico e o agente redutor foram adicionados ao balão que já continha o OHEMA<sub>4</sub>-Br. temperatura foi elevada para 90 °C mantendo a reação em atmosfera inerte e agitação magnética. No balão já contendo 0,44 mL de OHEMA<sub>4</sub>-Br ( $8,8 \cdot 10^{-1}$  mmol) foram adicionados 10,00 mL de St (87,7 mmol), 0,016 mL de PMDETA ( $8,8 \cdot 10^{-2}$ ), 0,0012 g de CuBr<sub>2</sub> ( $8,8 \cdot 10^{-3}$  mmol) e 0,026 mL de Sn(Oct)<sub>2</sub> ( $8,8 \cdot 10^{-2}$  mmol). A quantidade do complexo catalítico adicionada foi equivalente a diferença entre a calculada e a oriunda da reação anterior. O produto foi solubilizado em THF e precipitado em etanol, filtrado e seco sob pressão reduzida a 40 °C. Os cálculos foram realizados estimando uma conversão de 50 % de OHEMA-Br. O complexo catalítico e o agente redutor foram adicionados na forma de soluções em DMF, solvente da reação.

#### 4.2.2.4 Síntese do macromonômero HEMA(PDLA<sub>x</sub>)

O macromonômero HEMA(PDLA<sub>x</sub>) foi sintetizado via ROP do DLLA utilizando o HEMA como iniciador, por apresentar uma hidroxila em sua extremidade, e Sn(Oct)<sub>2</sub> como catalisador. Para a reação HEMA(PDLA<sub>33</sub>) foi utilizado tolueno seco como solvente e as reações HEMA(PDLA<sub>5</sub>)(1) e HEMA(PDLA<sub>5</sub>)(2) foram realizadas em massa. Para evitar a polimerização térmica do HEMA, este foi utilizado sem retirada do inibidor e para a reação HEMA(PDLA<sub>5</sub>)(1) também foi adicionado 1 mg de hidroquinona. A mistura reacional foi aquecida e mantida sob atmosfera inerte e agitação magnética<sup>53</sup>. O produto formado foi precipitado, filtrado e seco sob pressão reduzida a 40°C, com exceção da reação HEMA(PDLA<sub>5</sub>)(1), onde o produto foi solubilizado em DMSO e passado em coluna para retirado do inibidor de polimerização. As condições reacionais utilizadas estão descritas na Tabela 5.

**Tabela 5.** Condições reacionais para polimerização do HEMA(PDLA<sub>5</sub>).

Macromonômero	DLLA g(mmol)	HEMA mL (mmol)	Sn(Oct) <sub>2</sub> mL (mmol)	T (°C)	Tempo	Solvente precipitação
HEMA(PDLA <sub>33</sub> )	2,00 (27,8)	0,05 (4,0.10 <sup>-1</sup> )	0,014 (4,0.10 <sup>-2</sup> )	120 °C	25h	Etanol
HEMA(PDLA <sub>5</sub> )(1)	2,50 (34,7)	0,82 (6,8)	0,005 (1,7.10 <sup>-2</sup> )	130 °C	2h	-
HEMA(PDLA <sub>5</sub> )(2)	9,70 (134,7)	3,28 (27,0)	0,022 (6,7.10 <sup>-2</sup> )	130°C	2h	Água gelada

4.2.2.5 Síntese do polímero PHEMA(PDLA<sub>5</sub>)<sub>x</sub>

A obtenção do polímero PHEMA(PDLA<sub>5</sub>)<sub>x</sub> foi realizada via RAFT utilizando o macromonômero HEMA(PDLA<sub>5</sub>). Em um balão monotubulado foi adicionado o HEMA(PDLA<sub>5</sub>)(2), solubilizado em tolueno seco (50 % em massa), e o iniciador AIBN. Estes foram purgados com argônio, aquecidos e, posteriormente foi acrescentado o agente de transferência CPDB<sup>163</sup>. As quantidades são apresentadas na Tabela 6. A mistura reacional foi mantida sob aquecimento, atmosfera inerte e agitação magnética por aproximadamente 7 h. O produto foi solubilizado em THF e precipitado em éter etílico gelado, filtrado e seco sob pressão reduzida a 40 °C.

**Tabela 6.** Condições reacionais para polimerização do PHEMA(PDLA<sub>5</sub>)<sub>x</sub>.

POLÍMERO	HEMA(PDLA <sub>5</sub> ) g (mmol)	AIBN g (mmol)	CPDB mL (mmol)	T (°C)
PHEMA(PDLA <sub>5</sub> ) <sub>8</sub>	3,10 (5,6)	0,04 (2,6.10 <sup>-1</sup> )	0,11 (5,6.10 <sup>-1</sup> )	90
PHEMA(PDLA <sub>5</sub> ) <sub>13</sub>	0,70 (1,3)	0,01 (6,3.10 <sup>-2</sup> )	0,024 (1,3.10 <sup>-1</sup> )	60
PHEMA(PDLA <sub>5</sub> ) <sub>10</sub>	7,85 (19,0)	0,16 (9,8.10 <sup>-1</sup> )	0,38 (1,9)	60

#### 4.2.2.6 Síntese do copolímero PS-*p*-PDLA

O copolímero palma PS-*p*-PDLA foi sintetizado por duas estratégias diferentes, uma utilizando o PS-*co*-PHEMA como macroiniciador de uma ROP do DLLA, por apresentar terminações hidroxiladas do HEMA e a outra via RAFT utilizando o PHEMA(PDLA<sub>5</sub>) como macroagente de transferência de cadeia.

##### 4.2.2.6.1 PS-*p*-PDLA via ROP a partir do macroiniciador PS-*b*-OHEMA

Em um balão foi adicionado 0,1 g ( $1,8 \cdot 10^{-2}$  mmol) do macroiniciador PS<sub>29</sub>-*co*-OHEMA<sub>71</sub>, 0,18 g ( $1,8 \cdot 10^{-2}$  mmol) do monômero DLLA, 0,0012 mL ( $3,6 \cdot 10^{-3}$  mmol) do catalisador Sn(Oct)<sub>2</sub> e 0,5 mL do solvente tolueno seco. A mistura reacional foi purgada com argônio e mantida a 120 °C por 20 h com agitação magnética. O produto foi precipitado em etanol e seco sob pressão reduzida a 40 °C.

##### 4.2.2.6.2 PS-*p*-PDLA via RAFT a partir do macroagente de transferência PHEMA(PDLA<sub>5</sub>)<sub>x</sub>

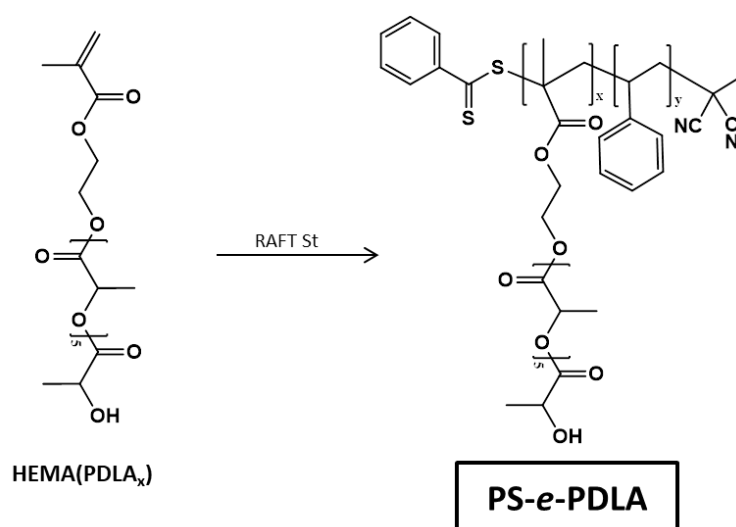
Em um balão de fundo redondo foi adicionado o macroagente de transferência (MACT) PHEMA(PDLA<sub>5</sub>)<sub>x</sub> que foi solubilizado em St. A mistura foi purgada com argônio e posteriormente foi adicionado o iniciador AIBN. O sistema foi mantido a 90 °C, em atmosfera inerte com agitação magnética por 5 h. O produto foi solubilizado em THF, precipitado em etanol, filtrado e seco sob pressão reduzida a 40 °C. Os dados estão apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7.** Condições reacionais para polimerização do PS-*p*-(PDLA<sub>5</sub>)<sub>x</sub>.

POLÍMERO	MACT	PHEMA(PDLA <sub>5</sub> ) <sub>x</sub>	AIBN	St
		g (mmol)	g (mmol)	mL (mmol)
PS <sub>154</sub> - <i>p</i> -(PDLA <sub>5</sub> ) <sub>13</sub>	PHEMA(PDLA <sub>5</sub> ) <sub>13</sub>	0,3	0,004	0,83
		( $3,4 \cdot 10^{-2}$ )	( $2,4 \cdot 10^{-2}$ )	(7,25)
PS <sub>81</sub> - <i>p</i> -(PDLA <sub>5</sub> ) <sub>10</sub>	PHEMA(PDLA <sub>5</sub> ) <sub>10</sub>	4,00	0,06	8,73
		( $6,2 \cdot 10^{-1}$ )	( $3,6 \cdot 10^{-1}$ )	(76,20)

### 4.2.3 Síntese do copolímero escova PS-*e*-PDLA

A síntese do copolímero escova contendo uma cadeia principal de PS e algumas cadeias laterais de PDLA distribuídas de forma aleatória, foi realizada via RAFT. Inicialmente, um macromonômero de PDLA com HEMA foi copolimerizado de forma aleatória com St, como mostrado no Esquema 3. A reação foi realizada da seguinte forma: 3,0 g (5,4 mmol) do macromonômero HEMA(PDLA<sub>5</sub>)<sub>13</sub> foram adicionadas em um balão junto com 3,12 mL (27 mmol) de St e 0,02 g ( $1,3 \cdot 10^{-1}$  mmol) de AIBN. Essa mistura foi purgada com argônio e posteriormente adicionado 0,06 g ( $2,7 \cdot 10^{-1}$  mmol) do agente de transferência de cadeia CPDB. O sistema foi mantido a 90°C, atmosfera inerte e agitação magnética *over night*. O produto foi solubilizado em THF, precipitado em etanol, filtrado e seco sob pressão reduzida a 40°C.



**Esquema 3.** Estratégia utilizada para a síntese do PS-*e*-PDLA.

### 4.2.4 Blendas PLA/PS

Para a obtenção das blendas de PLA/PS, os homopolímeros PLA e PS, em uma proporção 60:40 respectivamente, foram solubilizados em clorofórmio sob agitação magnética e, posteriormente, precipitados em etanol. Foram realizadas 4 misturas diferentes, uma contendo apenas os homopolímeros PLA e PS e as outras contendo, além dos homopolímeros, 5 % em massa do copolímero estrela (PS<sub>112</sub>-*s*-(PDLA<sub>227</sub>)<sub>2</sub>), 5 % do copolímero palma PS<sub>80</sub>-*p*-(PDLA<sub>5</sub>)<sub>10</sub> ou 5 % do copolímero escova (PS<sub>43</sub>-*e*-PDLA<sub>5</sub>)<sub>14</sub>.

### 4.3 Caracterização dos Copolímeros Sintetizados e Blendas

#### 4.3.1 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

A massa molar do PDLA e a composição dos copolímeros foram calculadas por RMN de  $^1\text{H}$ . As análises de espectroscopia de RMN- $^1\text{H}$  foram realizadas em um espectrômetro de ressonância magnética nuclear RMN Varian 400, operando a 400 MHz. Para a análise dos compostos foram preparadas soluções em clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) e metanol deuterado, em tubos de 5 mm.

##### 4.3.1.1 Composição dos copolímeros

A composição molar e mássica dos copolímeros foi determinada por RMN  $^1\text{H}$ . Para este cálculo foram utilizadas as áreas das integrais referentes a um hidrogênio de cada unidade monomérica ( $A_{\text{H}}$ )\*. A fração molar correspondente a cada copolímero foi calculada conforme as seguintes equações:

$$\% \text{PS}_{\text{molar}} = [A_{\text{H PS}} / (A_{\text{H PS}} + A_{\text{H PDLA}})] \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

$$\% \text{PDLA}_{\text{molar}} = [A_{\text{H PDLA}} / (A_{\text{H PDLA}} + A_{\text{H PS}})] \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

$$* A_{\text{H PS}} = \text{integral do sinal (6,7 ppm + 7,2 ppm)} / 5$$

$$A_{\text{H PDLA}} = \text{integral do sinal (5,2 ppm)}$$

Para o cálculo da fração mássica, o valor de fração molar obtido nas equações acima foi multiplicado pela unidade repetitiva do respectivo polímero e, posteriormente, dividido pela soma total dos resultados, conforme as equações abaixo:

$$T = \% \text{PS}_{\text{molar}} \times 104,15 + \% \text{PDLA}_{\text{molar}} \times 72 \quad \text{Equação 3}$$

$$\% \text{PS}_{\text{mássico}} = [(\% \text{PS}_{\text{molar}} \times 104,15) / T] \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

$$\% \text{PDLA}_{\text{mássico}} = [(\% \text{PDLA}_{\text{molar}} \times 72) / T] \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

#### 4.3.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

As análises de espectroscopia de infravermelho (FTIR) utilizadas para a caracterização dos iniciadores de polimerização foram realizadas em patilhas de KBr contendo os compostos em pó, em um equipamento Shimadzu IR Affinity-1S.

#### 4.3.2 Cromatografia de Exclusão de Tamanho

As massas molares médias ( $M_n$ ) e a distribuição de massas molares ( $\mathfrak{D}$ ) dos polímeros sintetizados foram determinadas em um cromatógrafo de permeação em gel Viscotek modelo VE 2001 com detector triplo acoplado (Índice de Refração, Viscosimétrico e Espalhamento de Luz) Viscotek TDA 202, com colunas de PS/PDVB. Foi utilizada calibração com padrões de poliestireno. O solvente foi THF com um fluxo de 1 mL.min<sup>-1</sup> a 45 °C. As amostras foram solubilizadas em THF ou clorofórmio para a injeção no equipamento.

#### 4.3.3 Análise Termogravimétrica

Através de análise termogravimétrica foi realizada a determinação da temperatura de máxima de perda de massa e a composição mássica dos copolímeros estrela, palma e escova e das blendas PLA/PS compatibilizadas com estes copolímeros e sem adição de compatibilizante. As análises termogravimétricas foram realizadas no analisador térmico TGA Q50 (TA Instruments). A rampa de aquecimento utilizada foi de 20 °C.min<sup>-1</sup> com temperatura variando entre 25 °C e 700 °C. As análises foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio (60 mL.min<sup>-1</sup>).

#### 4.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial

Através da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram determinadas a temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) dos copolímeros estrela, palma e escova e das blendas PLA/PS não compatibilizada e com adição dos copolímeros sintetizados. As análises foram realizadas no equipamento de análise térmica DSC Q20 da TA Instruments. O



programa de aquecimento adotado consistiu em aquecer as amostras de uma temperatura inicial,  $T_i$ , de  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  a uma temperatura final,  $T_f$ , de  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , mantendo-as nessas temperaturas durante 5 min e, em seguida, resfriá-las até a  $T_i$  de  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  e aquecer novamente até a  $T_f$  de  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Utilizou-se uma taxa de aquecimento de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e as análises foram realizadas sob fluxo de nitrogênio ( $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ).  $T_m$ ,  $T_g$  e  $T_c$  foram determinadas a partir dos dados do segundo aquecimento.

#### 4.3.5 Espalhamento de Luz Dinâmico

O comportamento dos copolímeros com arquitetura estrela ( $\text{PS}_{112}\text{-}s\text{-(PDLA}_{227})_2$ ), palma ( $\text{PS}_{80}\text{-}p\text{-(PDLA}_5)_{10}$ ) e escova ( $\text{PS}_{43}\text{-}e\text{-PDLA}_5)_{14}$ ) em solução foi realizado através de espalhamento de luz dinâmico (DLS). A análise foi realizada utilizando espectrofotômetro de Espalhamento de Luz Brookhaven Instruments 9000 (goniômetro BI-200M, correlator digital BI9000AT, utilizado para obtenção de funções de correlação temporal), com laser He-Ne emitindo luz a  $632,8\text{ nm}$  como fonte de radiação. O sistema possui uma fotomultiplicadora (PMT modelo: EMI 9863/350b04) ligada a um discriminador e amplificador do sinal e também um porta amostra apropriado às cubetas óticas imersas em decahidronaftaleno (decalina), líquido corretor de índice de refração. A luz espalhada foi coletada a um ângulo  $90^{\circ}$  entre a radiação incidente e a radiação espalhada detectada. As medidas foram obtidas em triplicata e o diâmetro médio e a polidispersidade das partículas foram calculadas pela média aritmética dos dados.

As amostras foram preparadas por dissolução direta dos copolímeros estrela, palma e escova nos solventes clorofórmio, THF e acetona a uma concentração de  $0,05\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ . As soluções foram previamente centrifugadas para decantação de partículas mais densas.

#### 4.3.6 Reologia

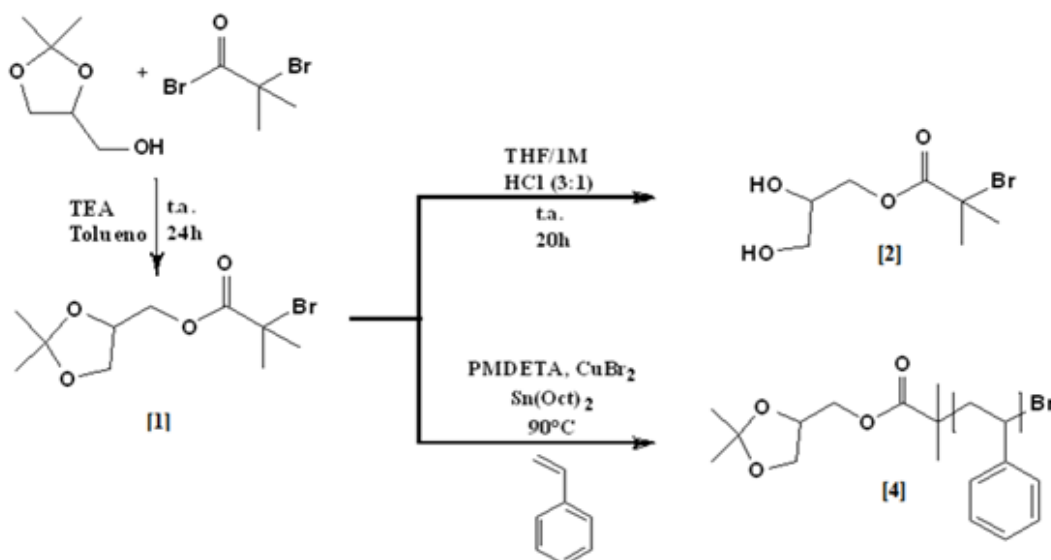
Os homopolímeros PLA e PS, os copolímeros com arquitetura estrela ( $\text{PS}_{112}\text{-}s\text{-(PDLA}_{227})_2$ ), palma ( $\text{PS}_{80}\text{-}p\text{-(PDLA}_5)_{10}$ ) e escova ( $\text{PS}_{43}\text{-}e\text{-(PDLA}_5)_{14}$ ), bem como as blendas de PLA/PS sem compatibilizante e as compatibilizadas com os copolímeros estrela, palma e escova foram analisados em um reômetro rotacional ARES G2 da TA Instruments. Foram utilizadas placas paralelas com diâmetro de  $25\text{ mm}$ . A amplitude de

deformação utilizada foi de 1 % para o copolímero estrela, 3 % para o copolímero palma e de 4 a 20 % para o copolímero escova com frequências variando de 0,5 a 500 Hz. As amostras foram previamente prensadas em uma prensa Monarch modelo Carver com sistema de resfriamento com circulação de água, 150 °C para o copolímero estrela e 110 °C para os copolímeros palma e escova por 5 minutos e 5 MPa de pressão, foram utilizados moldes para obtenção de amostras com dimensões de 1,5 mm de espessura e 25 mm de diâmetro.

## 5 Resultados e Discussão

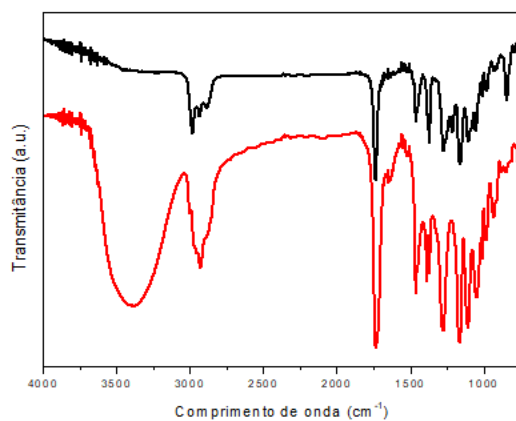
### 5.1 Síntese do Copolímero Estrela PS-*s*-(PDLA)<sub>2</sub>

O iniciador monofuncional 2-bromo-2-metil propionato de solketal (MPBS) [1] foi obtido a partir da reação de substituição nucleofílica acílica entre o BiBB e solketal. Este foi utilizado para obtenção do iniciador bifuncional 2-bromo-2-metil propanoato de 2,3-dihidroxipropila - MPB-(OH)<sub>2</sub> [2] pela desproteção das hidroxilas do solketal e, também, como iniciador de polimerização radicalar ATRP-ARGET do estireno utilizando a funcionalização bromada para a formação do PS-Solketal [4]<sup>116</sup> (Esquema 4).

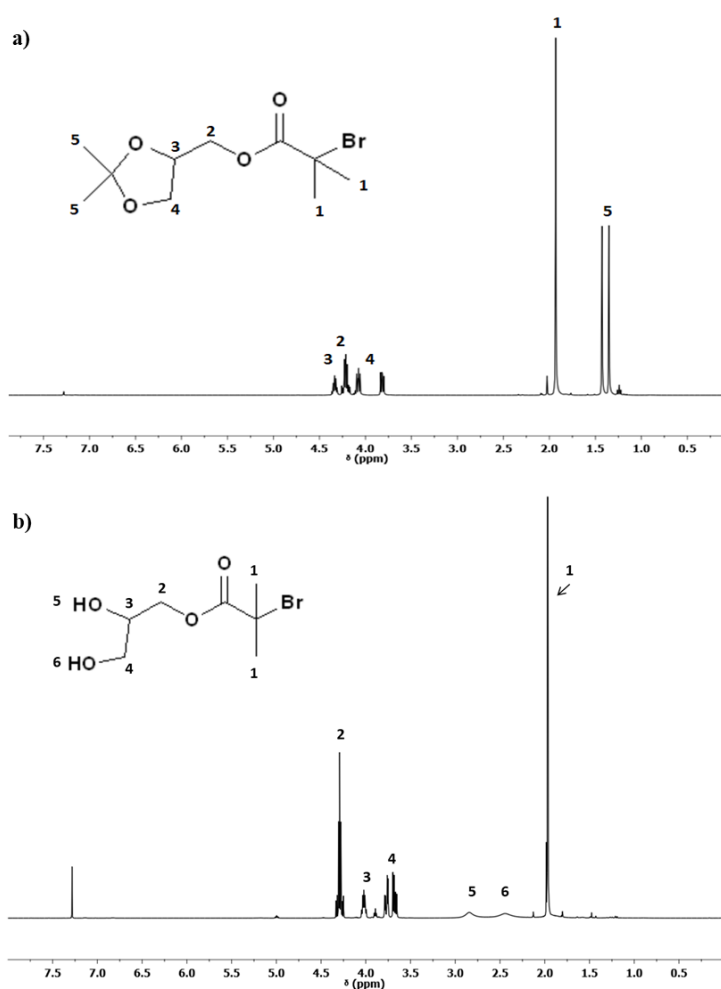


**Esquema 4.** Síntese dos iniciadores de polimerização MPBS[1] e MPB-(OH)<sub>2</sub>[2] e do polímero PS-Solketal[4].

A obtenção dos iniciadores foi confirmada por infravermelho (Figura 26) e RMN <sup>1</sup>H (Figura 27). O espectro de infravermelho apresentou as bandas características dos estiramentos de hidroxila e carbonila em 2984 cm<sup>-1</sup> e 1730 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, dos compostos e quando comparados observa-se o surgimento de uma banda em aproximadamente 3300 cm<sup>-1</sup> típica de OH para o iniciador bifuncional, confirmando a desproteção das hidroxilas. No espectro de RMN <sup>1</sup>H foram observados os sinais característicos do MPBS e, posteriormente, no espectro do MPB-(OH)<sub>2</sub>, o desaparecimento dos sinais referentes às metilas do solketal bem como a presença dos sinais das hidroxilas, indicando a formação do produto.



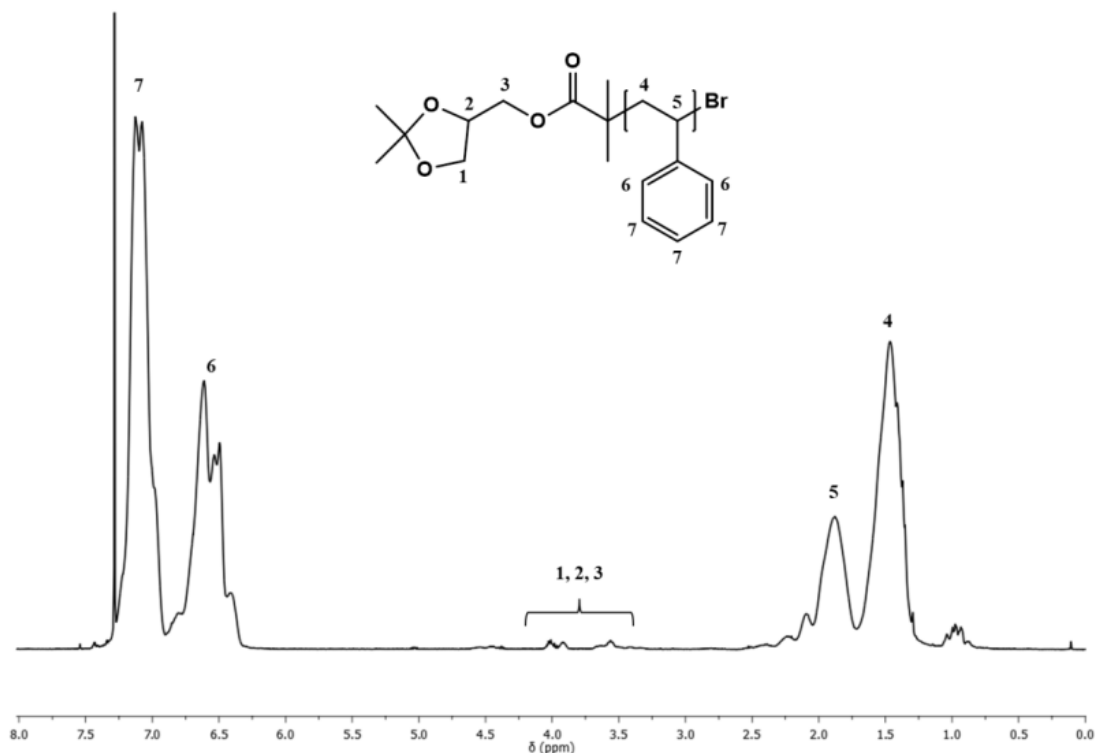
**Figura 26.** Sobreposição dos espectros de infravermelho dos compostos MPBS (preto) e o MPB-(OH)<sub>2</sub> (vermelho).



**Figura 27.** Espectro de a) RMN <sup>1</sup>H do MPBS (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>); b) RMN <sup>1</sup>H do MPB-(OH)<sub>2</sub> (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

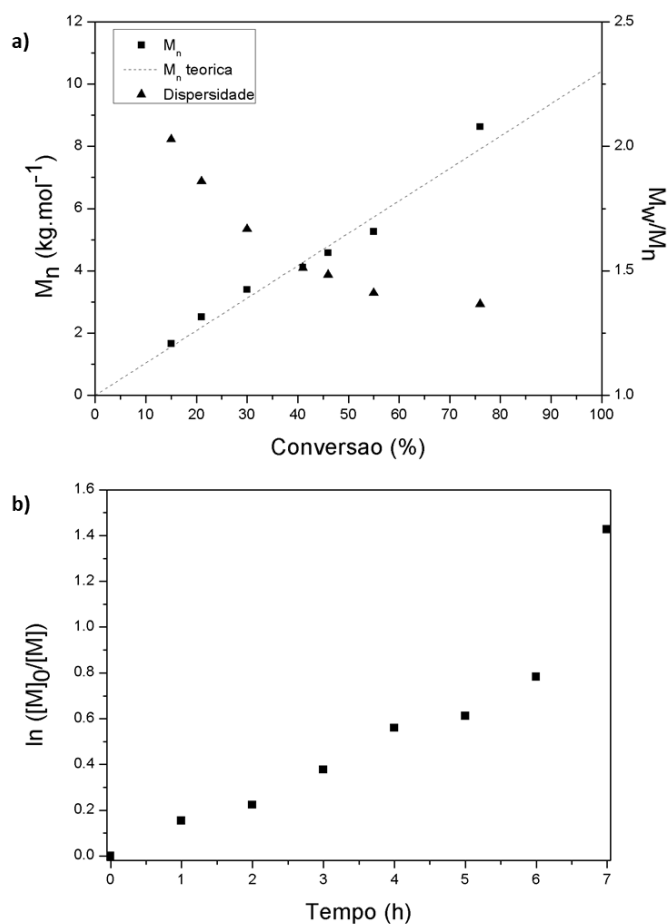
PS-Solketal [4] com diferentes massas molares foram sintetizados através desta rota sintética (Esquema 4) e os polímeros foram nomeados, de acordo com a quantidade de unidades monoméricas presentes, PS<sub>30</sub>-Solketal, PS<sub>112</sub>-Solketal e PS<sub>64</sub>-Solketal (dados

obtidos por SEC). A obtenção foi confirmada por RMN  $^1\text{H}$  pelos sinais característicos dos hidrogênios do polímero conforme indicado na Figura 28. Os sinais das metilas do solketal não aparecem, pois estão sobrepostos ao sinal do hidrogênio metilênico ( $\text{H}_4$ ) do PS.



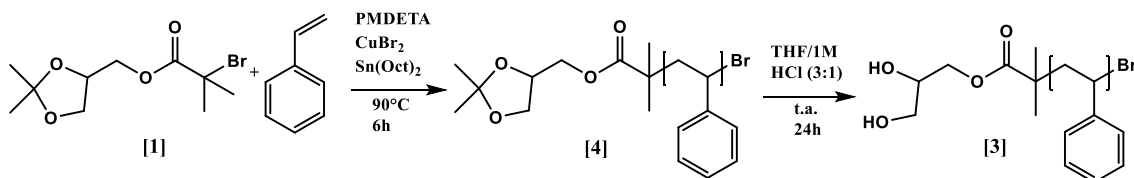
**Figura 28.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do polímero PS-Solketal (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Na síntese do  $\text{PS}_{64}$ -Solketal foi realizada uma investigação cinética da reação para avaliar o comportamento do iniciador MPBS em uma reação do tipo ARGET-ATRP utilizando o estireno como monômero, PMDETA/ $\text{CuBr}_2$  como complexo catalítico e  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  como agente redutor. A Figura 29 apresenta os gráficos cinético e da variação da massa molar com a conversão. O aumento linear da massa molar com a conversão e a diminuição da dispersidade, assim como a cinética de pseudo-primeira ordem indicam que a polimerização foi controlada, e, portanto, as reações de transferência e terminação foram minimizadas, com exceção do ponto referente a alíquota retirada com 7 h de reação, que está um pouco fora da linearidade, provavelmente pela alta conversão<sup>74,164</sup>.



**Figura 29.** Gráficos da a) relação da massa molar e da dispersidade com a conversão e b) cinética de polimerização para a reação ARGET-ATRP de estireno iniciada por MPBS utilizando PMDETA/CuBr<sub>2</sub> como complexo catalítico e Sn(Oct)<sub>2</sub> como agente redutor. A curva pontilhada refere-se ao Mn teórico.

O polímero PS-Solketal, também foi submetido à desproteção das hidroxilas do solketal a partir de uma hidrólise ácida formando um poliestireno funcionalizado com duas hidroxilas (PS-(OH)<sub>2</sub>) [3] (Esquema 5). A estrutura foi confirmada por RMN <sup>1</sup>H.



**Esquema 5.** Síntese do polímero PS-(OH)<sub>2</sub>.

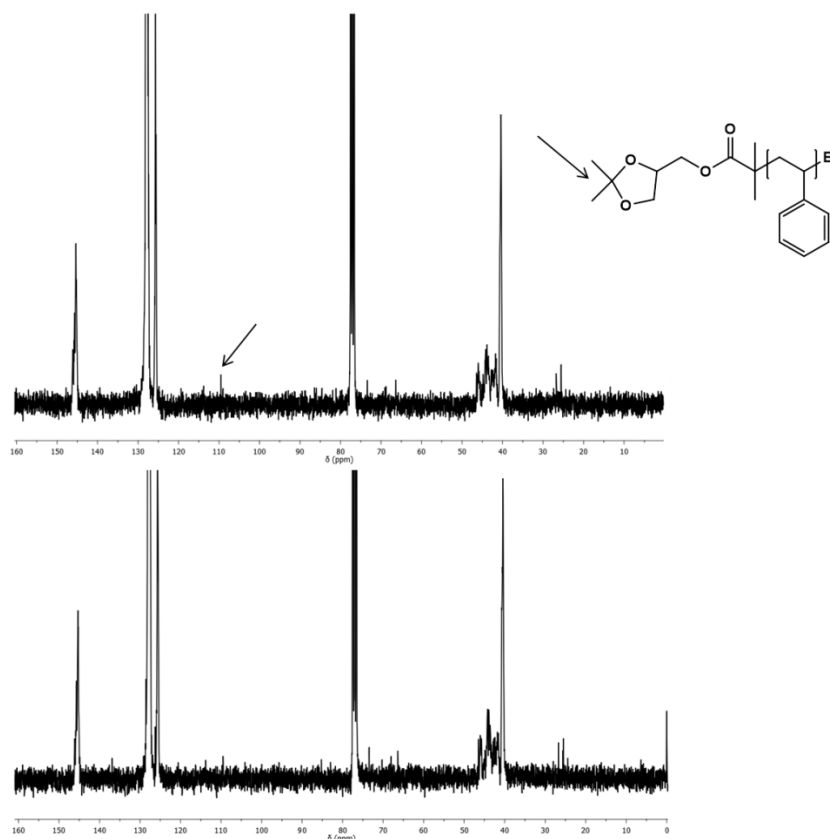
Os polímeros hidroxilados foram caracterizados por SEC onde foi determinada massa molar e dispersidade, valores apresentados na Tabela 8 e assim como seus

precursores, foram nomeados de acordo com a quantidade de unidades de estireno. O PS<sub>30</sub>-(OH)<sub>2</sub> e PS<sub>112</sub>-(OH)<sub>2</sub> e apresentaram rendimentos gravimétricos de 31% e 90%, já para o PS<sub>64</sub>-(OH)<sub>2</sub> a conversão foi de 81%, calculada por RMN <sup>1</sup>H.

**Tabela 8.** Massa molar média determinada por SEC ( $M_{n\_SEC}$ ) e dispersidade ( $\mathcal{D}$ ) de PS-(OH)<sub>2</sub>

POLÍMERO	$M_{n\_SEC}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$\mathcal{D}$ ( $M_w/M_n$ )
PS <sub>30</sub> -(OH) <sub>2</sub>	3120	1,20
PS <sub>112</sub> -(OH) <sub>2</sub>	11720	1,16
PS <sub>64</sub> -(OH) <sub>2</sub>	6670	1,44

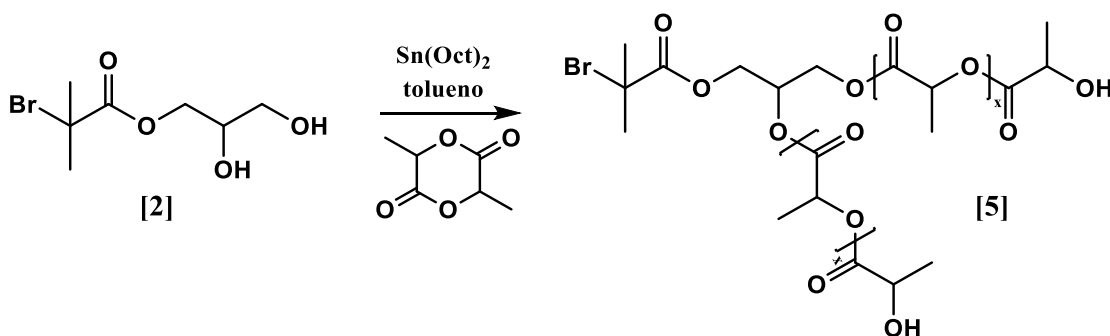
O PS-(OH)<sub>2</sub> também foi analisado por RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C. No espectro de RMN <sup>1</sup>H não foi possível observar diferença em relação ao espectro do PS-Solketal, pois o sinal referente aos hidrogênios metílicos do solketal, que não deveria ser observado, está sobreposto ao sinal dos hidrogênios metilênicos do poliestireno. Portanto, foi realizada a análise de RMN <sup>13</sup>C e confirmado o desaparecimento do sinal em aproximadamente 110 ppm, referente ao carbono quaternário do solketal<sup>116</sup>, como mostrado na Figura 30.



**Figura 30.** Espectro de RMN <sup>13</sup>C do polímero PS-Solketal (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

O PS(OH)<sub>2</sub> também foi obtido utilizando o MPB-(OH)<sub>2</sub> como iniciador do estireno via ARGET-ATRP, por este possuir terminação bromada. No entanto, o polímero apresentou, na análise de SEC, uma dispersidade de 2,94, indicando perda do controle da reação.

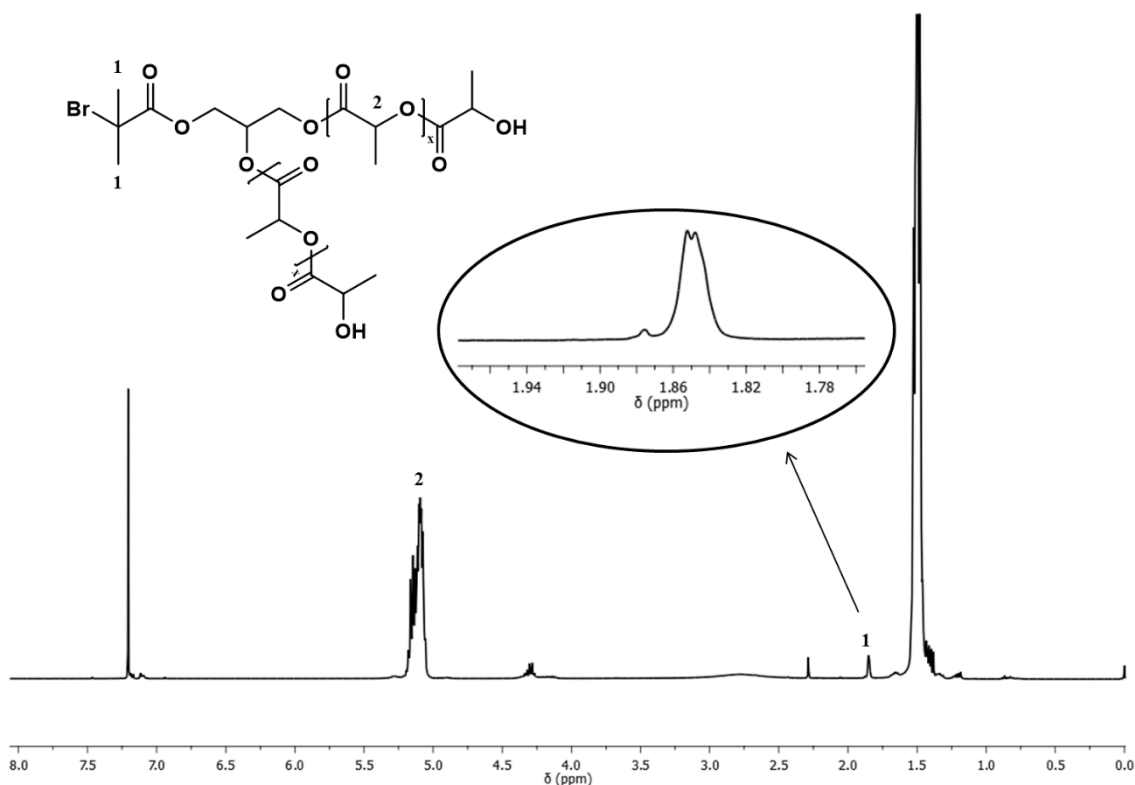
Como MPB-(OH)<sub>2</sub> não apresentou bom desempenho como iniciador de estireno na polimerização radicalar controlada, este foi testado como iniciador de ROP do DLLA para a formação do (PDLA)<sub>2</sub>-Br [5], conforme apresentado no Esquema 6.



**Esquema 6.** Síntese do polímero (PDLA)<sub>2</sub>-Br.

Os produtos foram caracterizados quanto a sua estrutura por SEC e RMN <sup>1</sup>H. A massa molar dos polímeros formados foi também determinada por RMN <sup>1</sup>H (Tabela 9). Para o cálculo da *M<sub>n</sub>* por RMN foram utilizadas as áreas das integrais dos sinais referentes ao hidrogênio metínico da cadeia principal do PDLA (H<sub>2</sub>) e aos hidrogênios metílicos do iniciador (H<sub>1</sub>) (Figura 31). Os polímeros foram nomeados de acordo com o número de unidades repetitivas contidas na estrutura.





**Figura 31.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o polímero  $(\text{PDLA})_2\text{-Br}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

O cálculo foi realizado de acordo com as equações 6 e 7, onde 72 é a massa molar da unidade repetitiva de PDLA e 360,90 é a soma das massas molares dos grupos terminais.

$$\text{GP} = \frac{H_2}{(H_1/6)} \quad \text{Equação 6}$$

$$\text{Mn}_{\text{RMN}}: (\text{GP} \times 72) + 360,9 \quad \text{Equação 7}$$

**Tabela 9.** Massa molar média determinada por SEC ( $\text{Mn}_{\text{SEC}}$ ), dispersidade ( $\text{Đ}$ ), massa molar média calculada por RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{Mn}_{\text{RMN}}$ ), massa molar teórica ( $\text{Mn}_{\text{teórica}}$ ) e rendimento de  $(\text{PDLA})_2\text{-Br}$ .

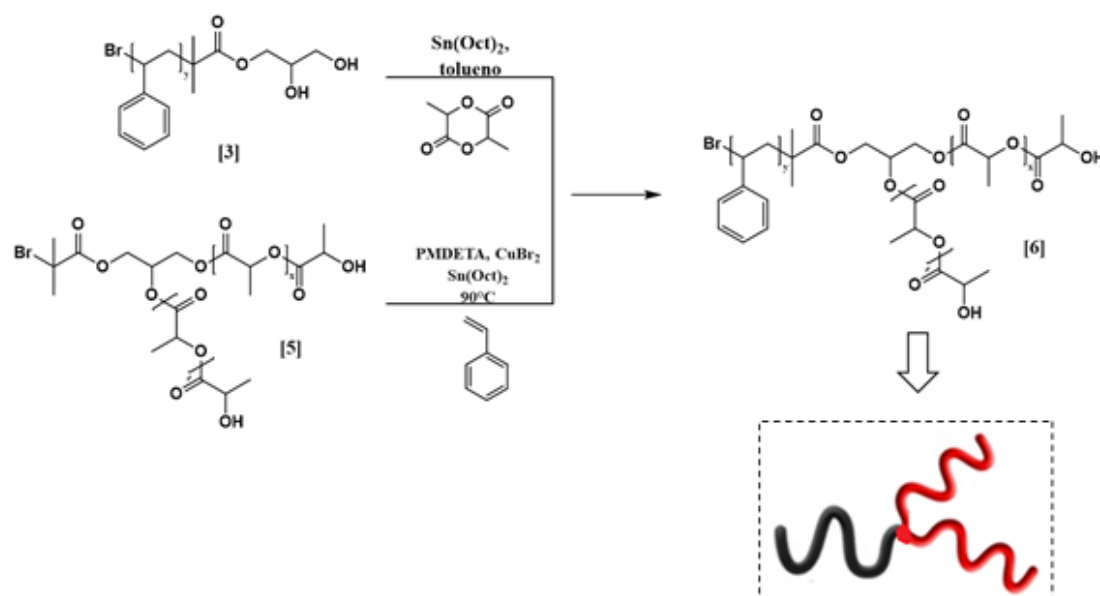
POLÍMERO	$\text{Mn}_{\text{SEC}}$ ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\text{Đ}$ ( $\text{Mn}/\text{Mw}$ )	$\text{Mn}_{\text{RMN}}$ ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\text{Mn}_{\text{teórica}}^{\text{i}}$ ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Rendimento $^{\text{ii}}$ (%)
$(\text{PDLA}_{55})_2\text{-Br}$	6780	1,29	8281	9661	80
$(\text{PDLA}_{71})_2\text{-Br}$	690	1,70	10585	10415	67
$(\text{PDLA}_{122})_2\text{-Br}$	5530	1,38	17929	8637	60

<sup>i</sup>Calculada a partir da fórmula:  $\text{Mn}_{\text{teórica}} = \text{MM} ([\text{M}_0]/[\text{I}_0]) \times \text{rendimento}$ . <sup>ii</sup>Rendimento gravimétrico.

A tabela 9 mostra que o valores de massa molar obtidos por RMN  $^1\text{H}$  para o  $(\text{PDLA}_{122})_2\text{-Br}$  foi maior que a massa teórica, isso pode ter ocorrido pela ineficiência do

iniciador. Cabe salientar que os valores de massa molar determinados por SEC não correspondem ao valor absoluto devido ao fato de serem calculados com base em uma curva de calibração com padrões de poliestireno e o PDLA apresenta um volume hidrodinâmico diferente em THF<sup>158,165</sup>. O polímero (PDLA<sub>71</sub>)<sub>2</sub>-Br apresentou uma distribuição de massas molares alargada e valores de massa molar muito diferentes quando calculados por SEC e por RMN <sup>1</sup>H. Esses resultados podem ser explicados pela influência do catalisador Sn(Oct)<sub>2</sub> nesta síntese, pois este pode favorecer a reação de transesterificação a temperaturas elevadas, 180°C (ver seção 4.2.1.4). As reações de transesterificação são favorecidas ocorrendo a depolimerização e, assim, o aumento da dispersidade<sup>166</sup>.

O copolímero estrela PS-*s*-(PDLA)<sub>2</sub> [6] com um braço de PS e dois braços de PDLA foi sintetizado por duas rotas diferentes, como mostrado no Esquema 7. Na primeira o PS(OH)<sub>2</sub> [3] foi utilizado como macroiniciador de ROP do monômero DLLA e na segunda, o (PDLA)<sub>2</sub>-Br [5] foi empregado como macroiniciador de estireno utilizando a técnica de síntese ARGET-ATRP.



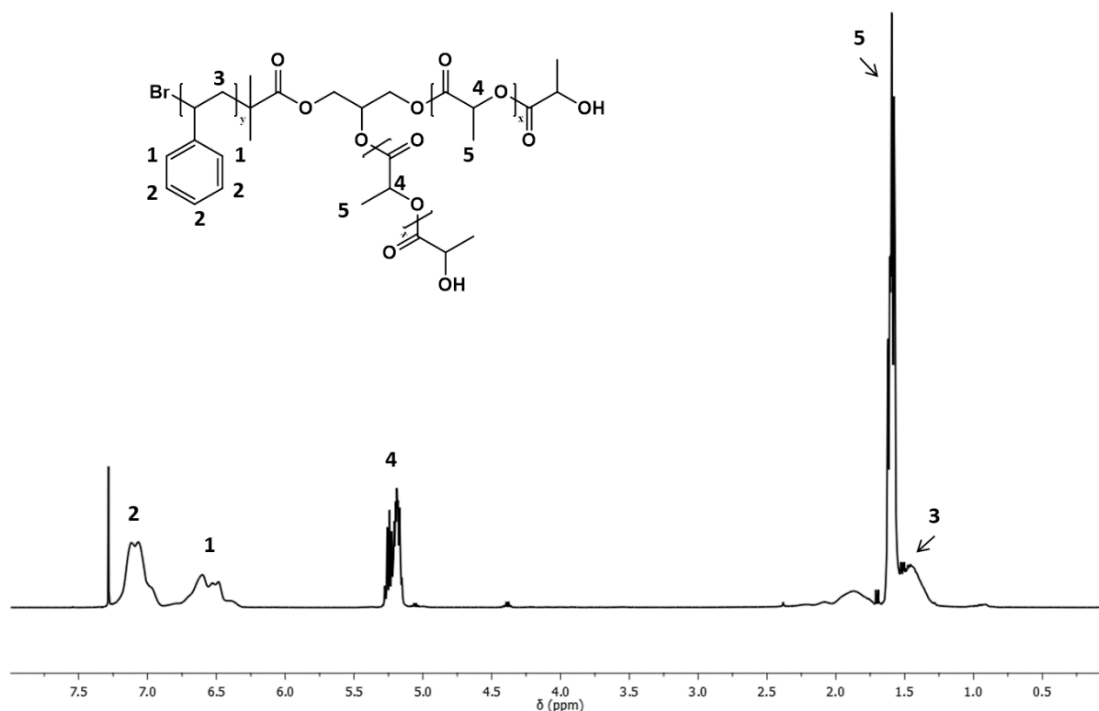
**Esquema 7.** Síntese do copolímero estrela PS-*s*-(PDLA)<sub>2</sub>.

Para a formação do copolímero estrela foram realizadas duas reações ATRP com os macroiniciadores (PDLA<sub>55</sub>)<sub>2</sub>-Br e o (PDLA<sub>122</sub>)<sub>2</sub>-Br. O (PDLA<sub>71</sub>)<sub>2</sub>-Br não foi utilizado pois possuía dispersidade larga, o que não é de interesse para este tipo de material. O produto formado pela reação iniciada por (PDLA<sub>55</sub>)<sub>2</sub>-Br foi caracterizado por RMN <sup>1</sup>H e

por SEC. No entanto, apresentou alta dispersidade ( $\mathcal{D}=1,93$ ), valores de massa molar obtidos por SEC ( $Mn_{SEC}=25900 \text{ g.mol}^{-1}$ ) e por RMN  $^1\text{H}$  ( $Mn_{RMN}=123734 \text{ g.mol}^{-1}$ ) muito superiores ao valor de massa molar teórico ( $Mn_{teórico}=5207,5 \text{ g.mol}^{-1}$ ) e baixo rendimento gravimétrico (15%), indicando uma ineficiência do macroiniciador.

Na tentativa de minimizar alguma influência do solvente foi realizada uma reação em massa utilizando o  $(PDLA_{122})_2\text{-Br}$  como macroiniciador, porém os resultados também não foram satisfatórios. Neste caso a polimerização do estireno praticamente não aconteceu e, além disso, a massa molar obtida por SEC ( $Mn_{SEC}=1300 \text{ g.mol}^{-1}$ ) diminuiu quando comparada com a massa molar do macroiniciador ( $Mn_{SEC}=5530 \text{ g.mol}^{-1}$ ), indicando que pode ter acontecido uma depolimerização do PDLA. Tendo em vista os resultados obtidos, esta estratégia de síntese não foi efetiva na preparação do polímero estrela utilizando o método ARGET-ATRP, devido provavelmente ao impedimento espacial da molécula do macroniciador causado pela presença das cadeias de PDLA.

Para a estratégia de síntese do polímero estrela empregando o  $\text{PS}-(\text{OH})_2$  como macroiniciador foram testadas diversas reações variando as condições reacionais como tempo, temperatura e quantidade de catalisador (ver seção 4.2.1.5.2). Os copolímeros obtidos foram caracterizados por RMN  $^1\text{H}$  e SEC, e nomeados de acordo com a quantidade de unidades monoméricas de PS e de PDLA. Os dados estão apresentados na Tabela 10. Através da análise de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 32) foi confirmada a obtenção do produto pela atribuição dos sinais característicos do PS e do PDLA, calculada a massa molar por meio da quantidade de unidades monoméricas de cada polímero e a composição dos copolímeros (Tabela 10).



**Figura 32.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o polímero  $\text{PS}_{112}\text{-}s\text{-(PDLA}_{227})_2$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

**Tabela 10.** Massa molar média determinada por SEC ( $M_n\text{-SEC}$ ), dispersidade ( $\mathcal{D}$ ), massa molar média calculada por RMN  $^1\text{H}$  ( $M_n\text{-RMN}$ ), massa molar teórica ( $M_n\text{-teórica}$ ) e rendimento de  $\text{PS-}s\text{-(PDLA)}_2$  utilizando  $\text{PS-(OH)}_2$  como macroiniciador.

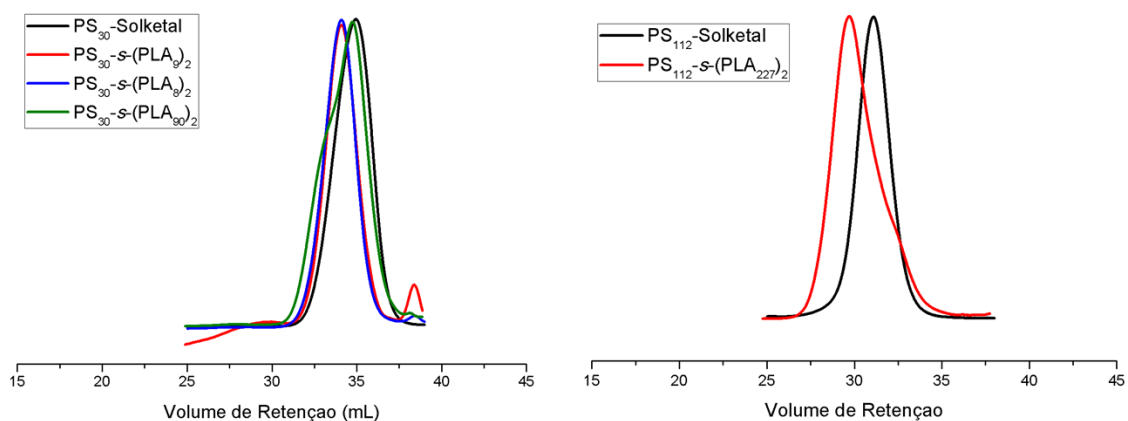
COPOLÍMERO	$M_n\text{-SEC}$ ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\mathcal{D}$ ( $M_n/M_w$ )	$M_n\text{-RMN}$ ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$M_n\text{-teórica}^i$ ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Rendimento <sup>ii</sup> (%)
$\text{PS}_{30}\text{-}s\text{-(PDLA}_9)_2$	4130	1,13	4420	3819	5
$\text{PS}_{30}\text{-}s\text{-(PDLA}_8)_2$	4230	1,17	4276	7033	28
$\text{PS}_{30}\text{-}s\text{-(PDLA}_{90})_2$	3680	1,28	16084	8279	29
$\text{PS}_{112}\text{-}s\text{-(PDLA}_{227})_2$	15300	1,40	44353	27247	89

<sup>i</sup> Calculada a partir da fórmula:  $M_n\text{-teórica} = MM ([M_0]/2[I_0]) \times \text{rendimento} + M_n\text{-SEC do PS-Solketal}$ . <sup>ii</sup> Rendimento gravimétrico.

Os polímeros estrela das entradas 1 e 2 apresentaram baixo rendimento gravimétrico e baixa incorporação de PDLA, o que pode ter ocorrido devido a temperatura utilizada (130 °C) e ao longo tempo reacional (>20 h). O PDLA pode ter depolimerizado devido ao tempo exposto ao aquecimento favorecendo reações de transesterificação<sup>167</sup>. Um baixo rendimento gravimétrico também foi observado para  $\text{PS}_{30}\text{-}s\text{-(PDLA}_{90})_2$ , onde foi reduzida a duração da reação para 3 h, porém aumentada a temperatura para 160 °C. Entretanto, neste caso, houve uma boa incorporação de PDLA.

Com base nestes resultados foi realizada a síntese do  $\text{PS}_{112}\text{-}s\text{-(PDLA}_{227})_2$  em temperatura mais alta (160 °C). O tempo de reação foi reduzido para 1,5 h e assim obteve-se um produto com boa incorporação de PDLA e 90 % de rendimento gravimétrico.

As massas molares obtidas por SEC apresentaram valores inferiores às determinadas por RMN para os copolímeros de PDLA ( $\text{PS}_{30}\text{-}s\text{-(PDLA}_{90})_2$  e  $\text{PS}_{122}\text{-}s\text{-(PDLA}_{227})_2$ ). Este resultado era esperado tendo em vista a arquitetura do polímero estrela que leva a um menor volume hidrodinâmico do polímero em solução, além do uso de uma curva de calibração de  $\text{PS}^{158,166}$ . Na Figura 33 são mostradas as curvas de SEC dos polímeros estrelas e dos respectivos precursores PS-Solketal. Para o copolímero  $\text{PS}_{30}\text{-}s\text{-(PDLA}_{90})_2$  observa-se um ombro a menor volume de eluição, indicando um aumento de massa molar justificando o valor obtido por RMN  $^1\text{H}$  ser maior do que o valor de massa molar teórica. No caso do  $\text{PS}_{112}\text{-}s\text{-(PDLA}_{227})_2$ , a curva de SEC apresenta um deslocamento para maiores massas molares, porém a presença de um pequeno ombro a maior volume de eluição pode indicar uma ineficiência do macroniciador.



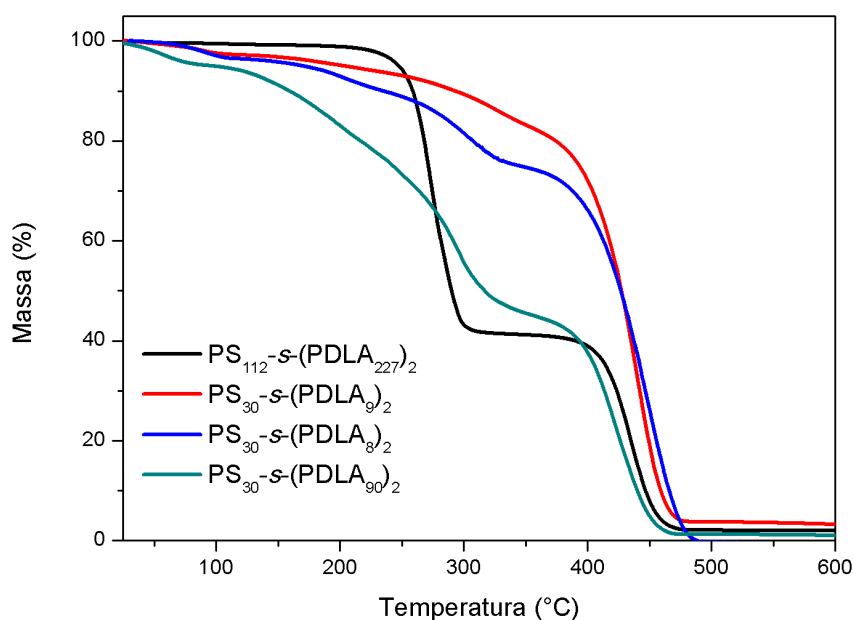
**Figura 33.** Sobreposição das curvas de SEC (volume de eluição (mL) X resposta normalizada do detector de índice de refração) dos copolímeros  $\text{PS}\text{-}s\text{-(PDLA)}_2$  com seu respectivo macroniciador PS-Solketal.

O comportamento térmico dos copolímeros  $\text{PS}_{30}\text{-}s\text{-(PDLA}_9)_2$ ,  $\text{PS}_{30}\text{-}s\text{-(PDLA}_8)_2$ ,  $\text{PS}_{30}\text{-}s\text{-(PDLA}_{90})_2$  e  $\text{PS}_{112}\text{-}s\text{-(PDLA}_{227})_2$ , foi investigado por análise termogravimétrica (TGA) (Figura 34) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) (Figura 35). Os termogramas de TGA apresentaram as perdas de massa referentes ao bloco PDLA e ao bloco PS, com temperaturas de degradação máxima em aproximadamente 300 °C e 440 °C, respectivamente. Em alguns copolímeros foram observadas perdas de massa na faixa de 40 a 200 °C referente à perda de solvente ou monômero ainda presente na amostra.

As composições dos copolímeros determinadas por RMN  $^1\text{H}$  e por TGA são apresentada na Tabela 11. Os valores das composições mássicas calculadas por RMN  $^1\text{H}$  estão de acordo com valores obtidos por TGA. A composição molar do copolímero da entrada 4 está de acordo com o valor teórico, já os polímeros  $\text{PS}_{30-5}-(\text{PDLA}_9)_2$  e  $\text{PS}_{30-5}-(\text{PDLA}_8)_2$  apresentaram uma quantidade de PDLA menor do que a planejada e, portanto, uma quantidade de PS superior ao esperado. Esses dados corroboram com o baixo rendimento e pouca incorporação de PDLA nestas reações.

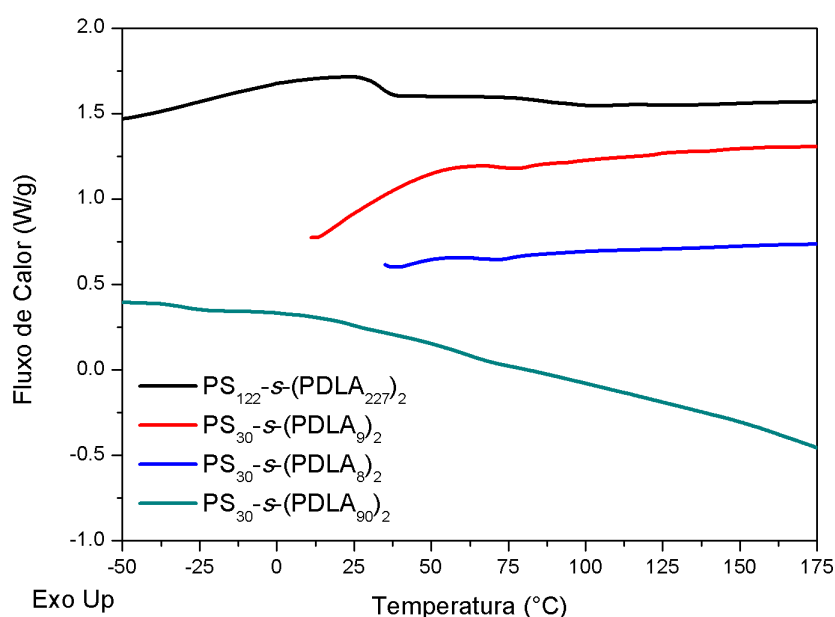
**Tabela 11.** Composição molar e composição mássica dos copolímeros estrela, calculadas por RMN  $^1\text{H}$  e por TGA.

COPOLÍMERO	Comp. Molar		Comp. Mássica RMN		Comp. Mássica		Comp. Molar	
	RMN (%)		(%)		TGA (%)		teórica (%)	
	PDLA	PS	PDLA	PS	PDLA	PS	PDLA	PS
1- $\text{PS}_{30-5}-(\text{PDLA}_9)_2$	23	77	17	83	15	85	87	13
2- $\text{PS}_{30-5}-(\text{PDLA}_8)_2$	20	80	15	85	16	84	87	13
3- $\text{PS}_{30-5}-(\text{PDLA}_{90})_2$	75	25	67	33	53	47	89	11
4- $\text{PS}_{112-5}-(\text{PDLA}_{227})_2$	67	33	58	42	60	40	68	32



**Figura 34.** Termogramas de TGA dos copolímeros estrela ( $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $\text{N}_2$ ).

Na análise de DSC do copolímero  $PS_{112-s}-(PDLA_{227})_2$  foram observadas duas  $T_g$ 's, a 35 °C e a 88 °C, referentes ao bloco de PDLA e de PS, respectivamente, indicando uma separação de fase dos blocos. Para os copolímeros  $PS_{30-s}-(PDLA_9)_2$  e  $PS_{30-s}-(PDLA_8)_2$  apenas uma  $T_g$ , em aproximadamente 75 °C, foi observada. Entretanto, devido ao baixo teor de PDLA não é possível afirmar que este material apresenta separação de fases. O  $PS_{30-s}-(PDLA_{90})_2$  com 53 % de PDLA e 47 % PS, segundo análise de TGA, também apresentou apenas uma  $T_g$  a 63 °C, indicando que não ocorreu a separação de fases<sup>116,167</sup>. No entanto, tendo em vista os resultados das análises realizadas apenas o  $PS_{112-s}-(PDLA_{227})_2$  foi escolhido para ser estudado quanto ao comportamento em solução e propriedades reológicas.

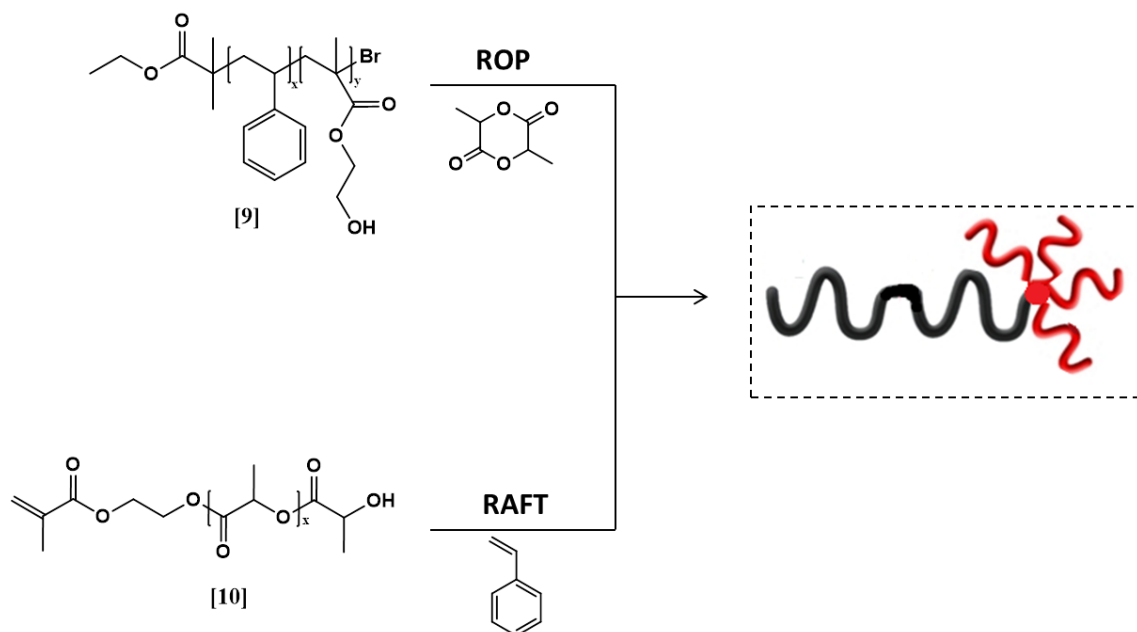


**Figura 35.** Curva do segundo aquecimento dos termogramas de DSC dos copolímeros estrela ( $20\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $N_2$ )

## 5.2 Síntese do Copolímero Palma $PS-p$ -PDLA

O copolímero com arquitetura palma apresenta um braço constituído de PS e vários braços menores de PDLA em um dos terminais de cadeia. Para a sua obtenção foram testadas duas rotas de síntese distintas: a primeira, empregando como macroiniciador  $PS-co-OHEMA$ , um copolímero em bloco que contém o polímero de estireno e oligômero de HEMA e, a partir deste realizada a ROP do DLLA; a segunda, sintetizando o macromonômero  $HEMA(PDLA)_x$ , contendo algumas unidades de PDLA

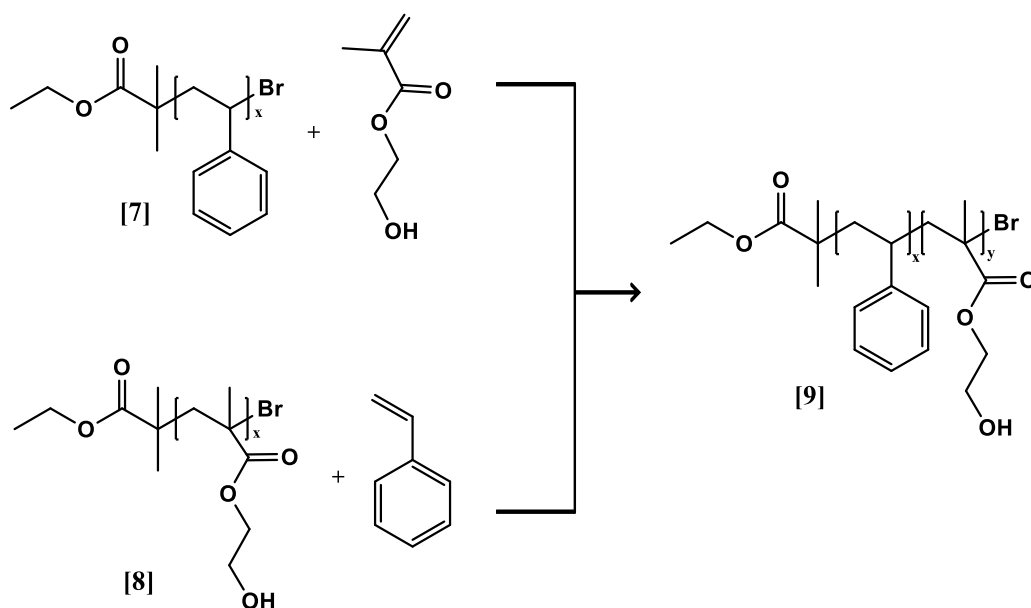
e o grupo polimerizável metacrilato do HEMA e copolimerizando com estireno via RAFT (Esquema 8).



**Esquema 8.** Rotas sintéticas para obtenção do copolímero palma PS-*p*-PDLA.

### 5.2.1 Macroiniciador PS-*b*-OHEMA

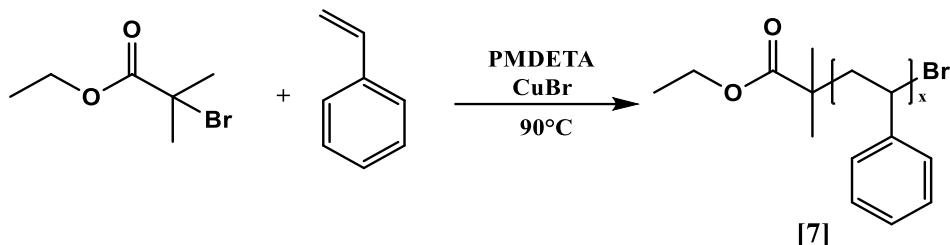
O copolímero PS-*b*-OHEMA [9] foi sintetizado de duas formas diferentes: uma utilizando o PS-Br [7] como macroiniciador e a outra utilizando o OHEMA-Br [8] como macroiniciador, ambas via polimerização radicalar controlada (Esquema 9).



**Esquema 9.** Síntese do copolímero PS-*b*-OHEMA.



O polímero PS-Br [7] foi obtido utilizando a técnica de polimerização radicalar ATRP com EBiB como iniciador. Foram realizadas duas reações onde apenas a razão monômero/iniciador foi alterada (Esquema 10). A obtenção dos produtos foi confirmada por RMN  $^1\text{H}$  e massa molar e dispersidade por SEC. Os dados são apresentados na Tabela 12.

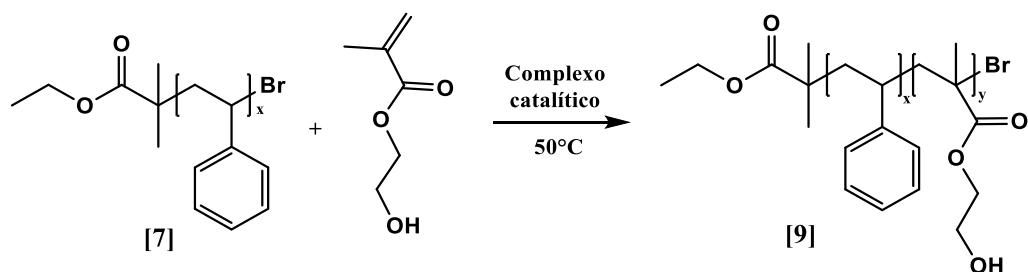


**Esquema 10.** Síntese polímero PS-Br.

**Tabela 12.** Massa molar média determinada por SEC ( $M_n$ \_SEC), dispersidade ( $\mathcal{D}$ ), massa molar média teórica ( $M_n$ \_teórica), conversão e rendimento de PS-Br.

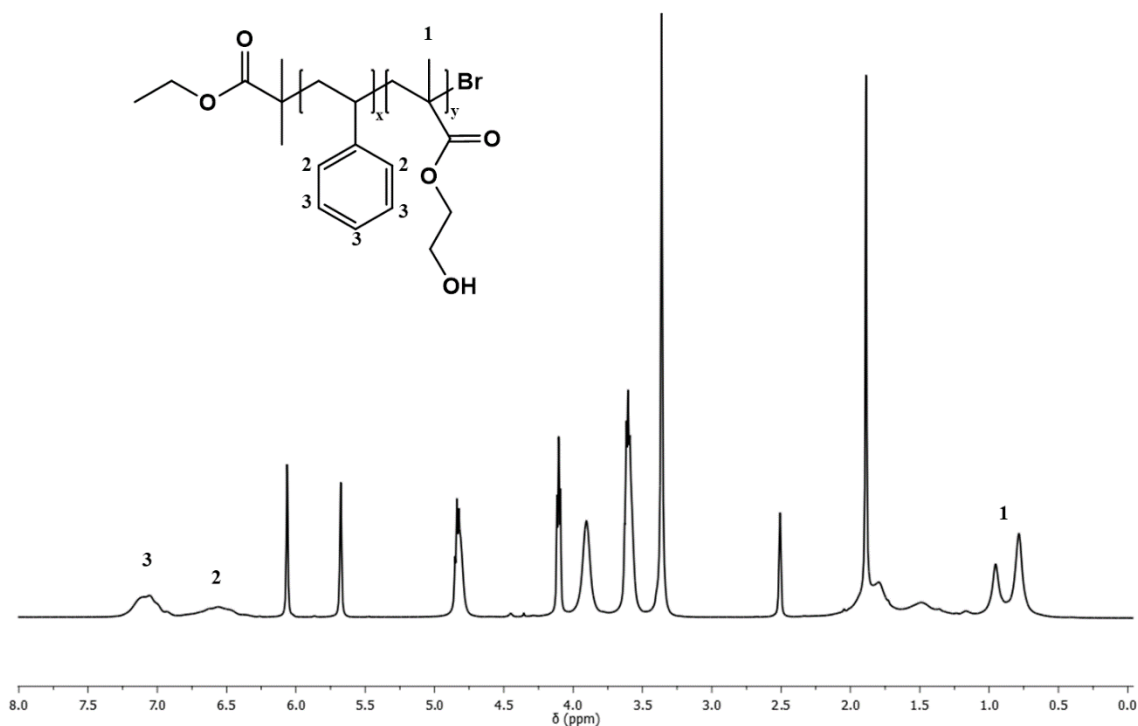
POLÍMERO	$M_n$ _SEC (g.mol $^{-1}$ )	$\mathcal{D}$ ( $M_n/M_w$ )	$M_n$ _teórica (g.mol $^{-1}$ )	Conversão (%)	Rendimento (%)
PS <sub>29</sub> -Br	3040	1,08	4895	89	80
PS <sub>326</sub> -Br	34000	1,13	37675	96	73

Os polímeros PS-Br sintetizados apresentaram uma distribuição de massa molar estreita, massa molar determinada por SEC semelhante a massa molar teórica e bons rendimentos gravimétricos. Portanto, foram empregados como macroiniciador para obtenção do PS-*co*-OHEMA via ATRP (Esquema 11).



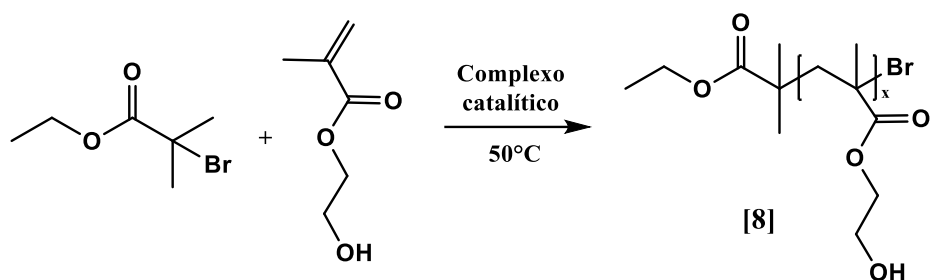
**Esquema 11.** Síntese do copolímero PS-*co*-PHEMA utilizado o PS-Br como macroiniciador.

Os copolímeros sintetizados foram caracterizados por RMN  $^1\text{H}$ , onde foi observado os sinais característicos dos polímeros PS e PHEMA, como mostrado na Figura 36, neste espectro também são observados os sinais do monômero HEMA ( $\delta$  5,5 (s, 1H); 6,0 (s, 1H)). A reação iniciada pelo PS<sub>29</sub>-Br apresentou 94% de conversão e o produto foi denominado PS<sub>29</sub>-*b*-OHEMA<sub>71</sub>, de acordo com a quantidade de unidades monoméricas incorporadas. Este copolímero não foi analisado por SEC, pois devido a grande quantidade de HEMA incorporada, não apresentou solubilidade em THF nem em água, eluentes utilizados nesta técnica. A reação iniciada com PS<sub>326</sub>-Br não foi efetiva na preparação do copolímero.



**Figura 36.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o copolímero PS<sub>29</sub>-*b*-OHEMA<sub>71</sub> utilizando PS-Br<sub>29</sub> como macroiniciador (400 MHz, DMSO- $d_6$ ).

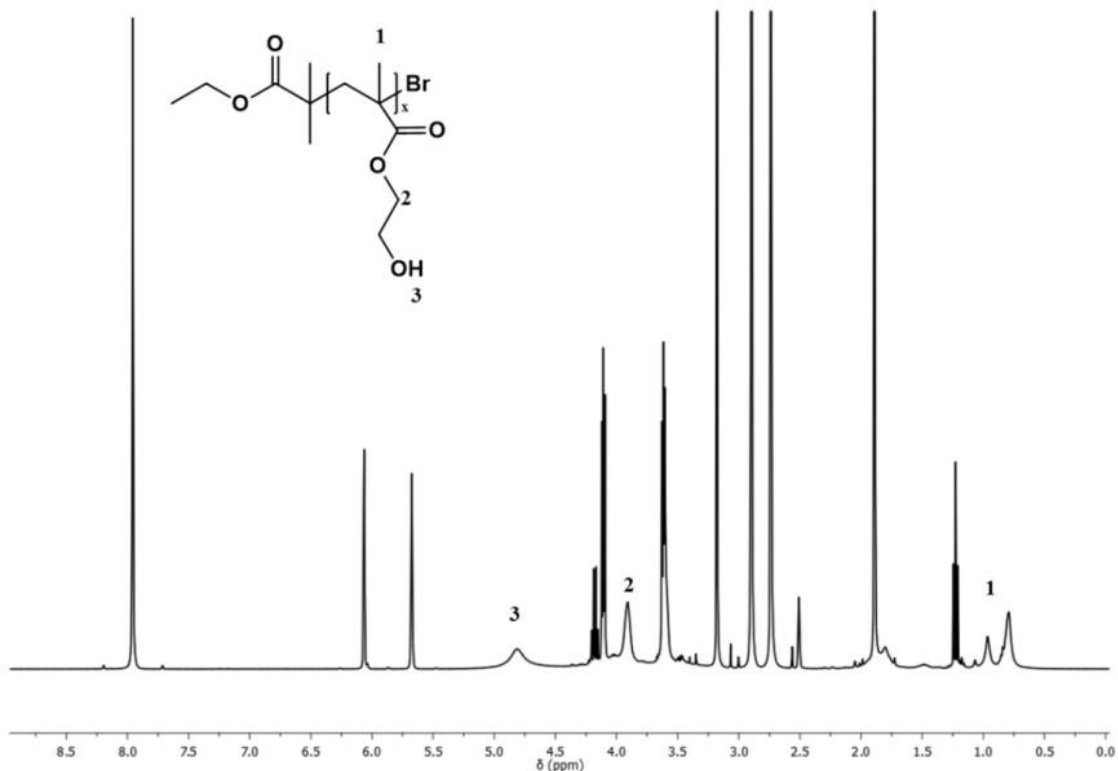
A síntese do macroiniciador OHEMA-Br foi realizada via ARGET-ATRP (Esquema 12). O produto foi caracterizado apenas por RMN  $^1\text{H}$ , devido a não solubilidade em THF ou água.



**Esquema 12.** Síntese polímero OHEMA-Br.

A formação do polímero também foi investigada via ATRP, no entanto não ocorreu a polimerização. Acredita-se que a alta proporção do complexo catalítico/monômero empregada para obtenção do oligômero interferiu no equilíbrio da reação ATRP, favorecendo a desativação e deslocando o equilíbrio da reação para a espécie dormente, não favorecendo a propagação da cadeia<sup>55,168</sup>.

Além da alta concentração de cobre no meio reacional, outro problema apresentado por esta reação foi a dificuldade para precipitação, pois o produto é um oligômero que apresenta baixa massa molar. Portanto, foi realizada uma reação “*one-pot*”, ou seja, o produto obtido da polimerização não foi precipitado para ser utilizado como macroiniciador. Para esta reação foi também diminuída a concentração do complexo catalítico<sup>161</sup> em relação à concentração do monômero. Na Figura 37 é apresentado o espectro de RMN <sup>1</sup>H da mistura reacional após 12 h onde foi possível comprovar a formação do produto com 42,1% de conversão. Este oligômero foi nomeado de OHEMA<sub>4</sub>-Br de acordo com a quantidade de unidades de HEMA incorporadas. Visto que ocorreu a polimerização, o estireno foi adicionado na mistura reacional para a síntese do copolímero. O produto desta reação não pode ser caracterizado quanto a sua estrutura, pois não solubilizou em nenhum solvente testado. Acredita-se que o HEMA presente no meio reacional continuou polimerizando e com o aumento da temperatura, quando adicionado o estireno, esse processo foi acelerado levando a interações inter e intra moleculares fortes entre as hidroxilas presentes na molécula do HEMA. Assim ocorre uma reticulação física, dificultando a solubilidade. Tendo em vista este comportamento, o PS-*co*-OHEMA obtido a partir do OHEMA<sub>4</sub>-Br não pode ser utilizado como macroiniciador da polimerização de DLLA via ROP.

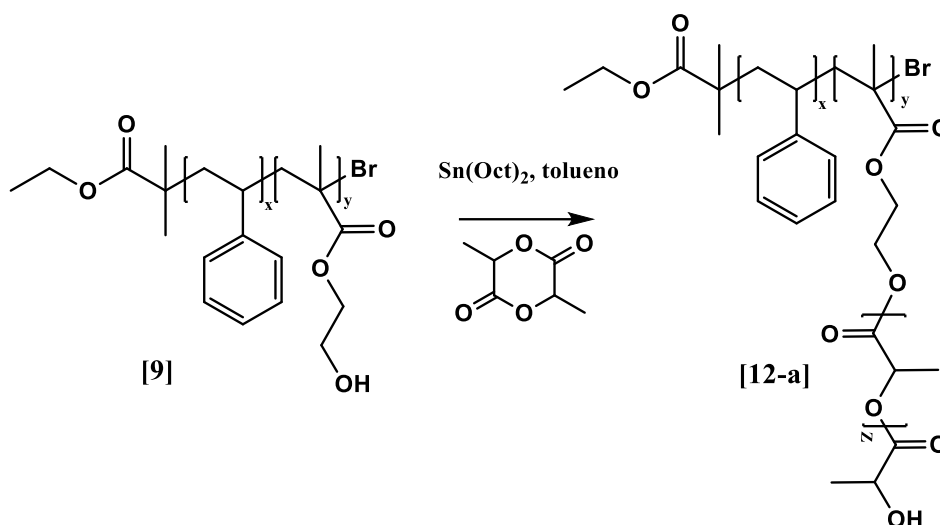


**Figura 37.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do meio reacional para o oligômero OHEMA<sub>4</sub>-Br (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD).

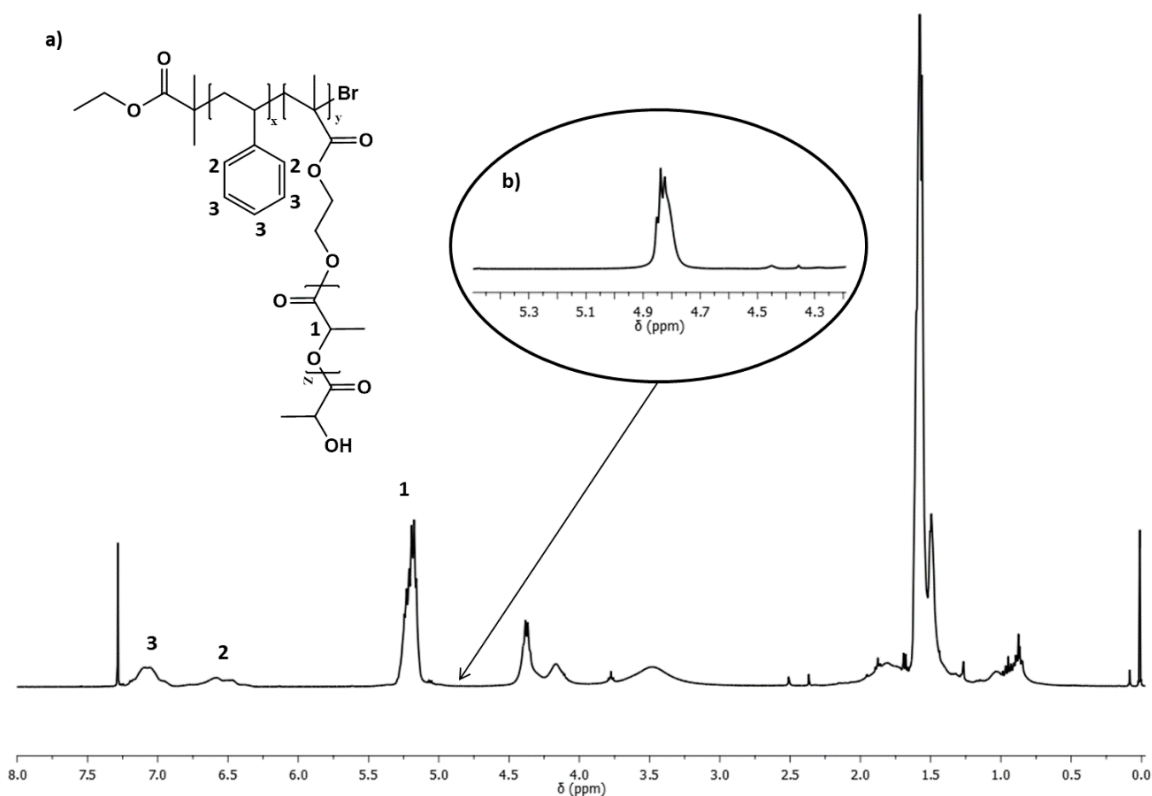
A síntese do copolímero palma PS-*p*-PDLA<sub>x</sub> foi realizada via ROP do DLLA utilizando o PS<sub>29</sub>-*co*-OHEMA<sub>71</sub> como macroiniciador, conforme mostrado no Esquema 13. Cada unidade monomérica do bloco HEMA apresenta um grupo OH como substituinte capaz de iniciar uma reação do tipo ROP. Logo, o número de unidades de HEMA presente na estrutura do copolímero será igual à quantidade de braços de PDLA. O produto foi analisado por RMN  $^1\text{H}$  e confirmou a formação do copolímero com uma composição molar de 17 % de PS e 83 % de PDLA e foi nomeado de PS<sub>29</sub>-*p*-(PDLA<sub>2</sub>)<sub>71</sub>, de acordo com a quantidade de unidades monoméricas incorporadas. Quando comparados os espectros de RMN  $^1\text{H}$  do macroiniciador PS<sub>29</sub>-*b*-OHEMA<sub>71</sub> com o produto PS<sub>29</sub>-*p*-(PDLA<sub>2</sub>)<sub>71</sub> (Figura 38) desapareceu o sinal referente ao hidrogênio da hidroxila do HEMA (Figura 38b) e apareceu o sinal referente ao hidrogênio da unidade repetitiva do PDLA (Figura 38a), indicando que o HEMA iniciou a polimerização por abertura de anel do lactídeo.

Entretanto, mesmo com todas as evidências da formação do copolímero palma, este não está de acordo com a arquitetura do produto almejado, pois deveria conter uma longa cadeia de PS com poucas cadeias de PDLA em uma das extremidades, como

mostrado anteriormente no Esquema 8. Portanto, uma nova estratégia para a síntese do copolímero com arquitetura palma foi realizada.



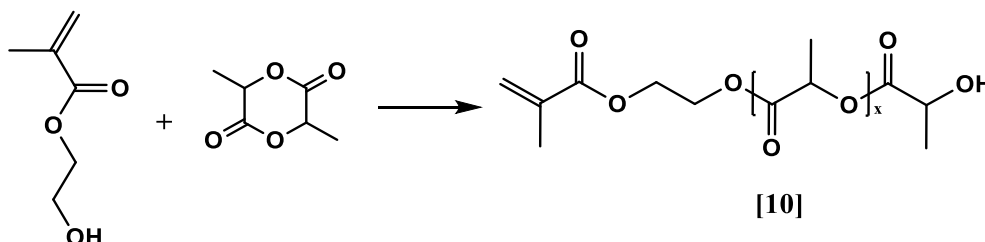
**Esquema 13.** Síntese do copolímero palma PS-*p*-PDLA via ROP utilizando o PS-*co*-PHEMA como macroiniciador.



**Figura 38.** a) Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o copolímero palma PS<sub>29</sub>-*p*-(PDLA<sub>2</sub>)<sub>71</sub> utilizando PS<sub>29</sub>-*b*-OHEMA<sub>71</sub> como macroiniciador (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) b) parte do espectro de RMN  $^1\text{H}$  do copolímero em bloco PS<sub>29</sub>-*b*-OHEMA<sub>71</sub> (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD).

### 5.2.2 Macromonômero HEMA(PDLA<sub>x</sub>)

O macromonômero HEMA(PDLA<sub>x</sub>) foi sintetizado com o objetivo de obter um copolímero palma PS-*p*-PDLA, visto que as tentativas anteriores não renderam bons resultados. Para isto o HEMA foi utilizado como iniciador para a ROP do lactídeo (Esquema 14).



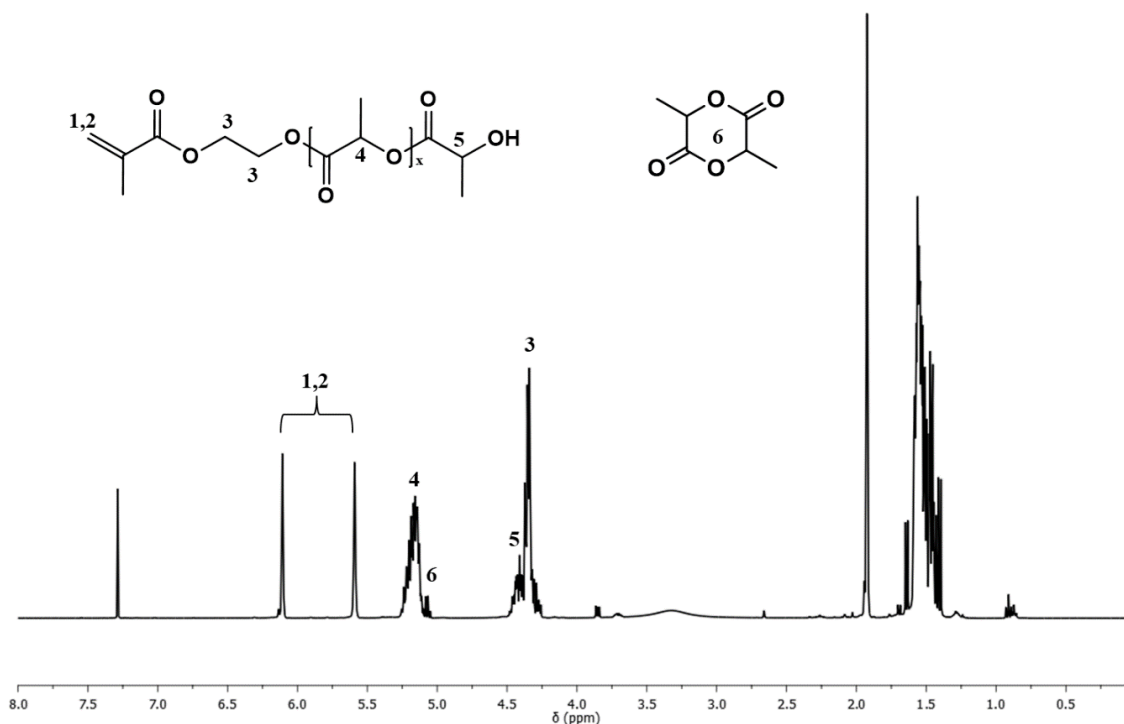
**Esquema 14.** Síntese do macromonômero HEMA(PDLA<sub>x</sub>).

Foram realizadas três reações com diferentes razões monômero/iniciador e condições reacionais. Os produtos obtidos foram analisados por RMN <sup>1</sup>H (Figura 39) e SEC. Os espectros de RMN <sup>1</sup>H confirmam a obtenção dos macromonômeros e a massa molar foi determinada através das integrais dos sinais referentes aos hidrogênios metilênicos (H<sub>1</sub> e H<sub>2</sub>) da ligação dupla do HEMA e aos hidrogênios metínicos da cadeia principal (H<sub>4</sub>) e do grupo terminal (H<sub>5</sub>) do PDLA. Para determinação da conversão foram utilizadas as integrais dos sinais referentes aos hidrogênios da cadeia principal (H<sub>4</sub>) e grupo terminal (H<sub>5</sub>) do PDLA e a integral da área sinal dos hidrogênios metínicos do lactídeo (H<sub>6</sub>), conforme explicitado por Rooney e colaboradores<sup>54</sup>. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 13.

**Tabela 13.** Massa molar média determinada por SEC (Mn<sub>SEC</sub>), dispersidade (Đ), massa molar média calculada por RMN <sup>1</sup>H (Mn<sub>RMN</sub>), massa molar teórica (Mn<sub>teórica</sub>) e conversão de HEMA(PDLA)<sub>x</sub>.

Macromonômero	Mn <sub>SEC</sub> (g.mol <sup>-1</sup> )	Đ (Mn/Mw)	Mn <sub>RMN</sub> (g.mol <sup>-1</sup> )	Mn <sub>teórica</sub> <sup>i</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	Conversão (%)
HEMA(PDLA <sub>33</sub> )	3000	1,15	2602	4230	82
HEMA(PDLA <sub>5</sub> ) (1)	700	1,31	583	482	98
HEMA(PDLA <sub>5</sub> ) (2)	480	1,49	555	482	98

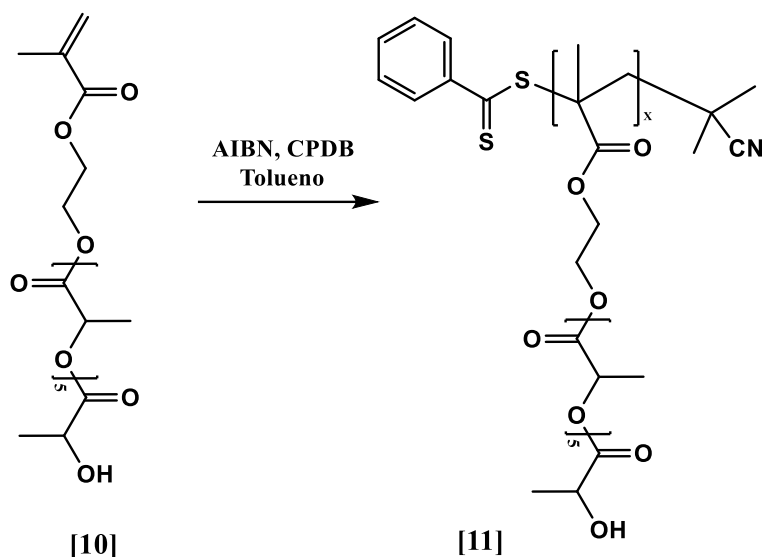
<sup>i</sup> Calculada a partir da fórmula: Mn<sub>teórica</sub> = MM ([M<sub>0</sub>]/[I<sub>0</sub>]) X conversão + MM HEMA



**Figura 39.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o macromonômero HEMA(PDLA<sub>x</sub>) (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

Na Tabela 13 observa-se que os polímeros com menor incorporação de lactídeo apresentaram distribuição de massa molar mais alargada quando comparado com o HEMA(PDLA<sub>33</sub>). No entanto, este macromonômero, apesar da menor dispersidade, não foi utilizado para a síntese do copolímero palma, pois contém um número elevado de unidades repetitivas do lactídeo.

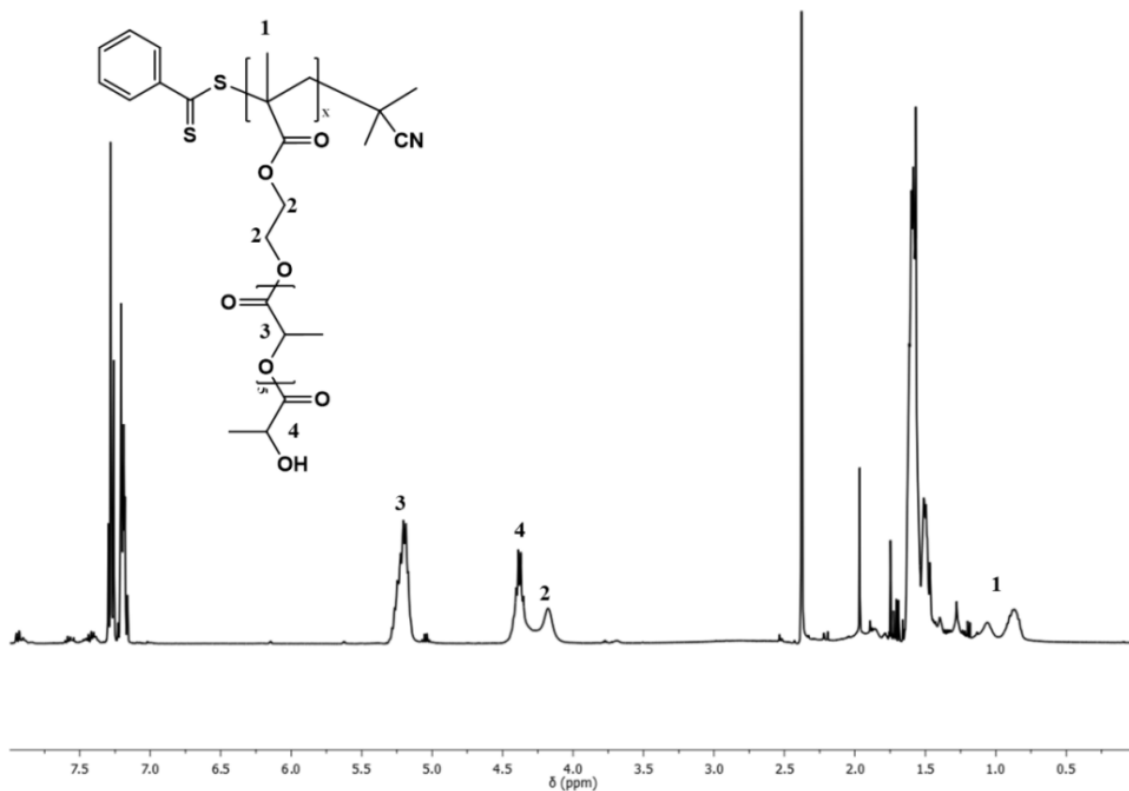
Os macromonômeros contendo 5 unidades de PDLA foram inicialmente submetidos a uma homopolimerização empregando as técnicas de polimerização radicalar controlada: ATRP e RAFT. Na polimerização ATRP do HEMA(PDLA<sub>5</sub>)(1) não foi observada a formação de polímero; entretanto, quando a técnica RAFT foi aplicada ao macromonômero HEMA(PDLA<sub>5</sub>)(2) houve a formação do polímero PHEMA(PDLA<sub>5</sub>)<sub>x</sub> [11], conforme mostrado no Esquema 15.



**Esquema 15.** Síntese do copolímero PHEMA(PDLA<sub>5</sub>)<sub>x</sub>.

Na Tabela 14 são mostrados os dados obtidos nas análises de RMN <sup>1</sup>H e SEC dos homopolímeros obtidos e nomeados de acordo com a quantidade de unidades monoméricas incorporadas. O espectro de RMN <sup>1</sup>H confirmou a obtenção do produto pelas integrais dos sinais característicos dos hidrogênios da molécula (Figura 40). No entanto, a análise de SEC revelou que a amostra PHEMA(PDLA<sub>5</sub>)<sub>8</sub> apresenta uma curva bimodal, indicando a ocorrência de reações de terminação por combinação ou até mesmo uma iniciação térmica, devido a temperatura reacional utilizada ser de 90 °C. Para a amostra PHEMA(PDLA<sub>5</sub>)<sub>13</sub>, preparada em temperatura menor (60 °C), o cromatograma apresentou um deslocamento para menor volume de eluição (maior massa molar) para o homopolímero em relação ao macromonômero (HEMA(PDLA<sub>5</sub>)(2)) (Figura 41). Além disso o produto apresentou distribuição de massa molar estreita (1,11) e 99 % de conversão.

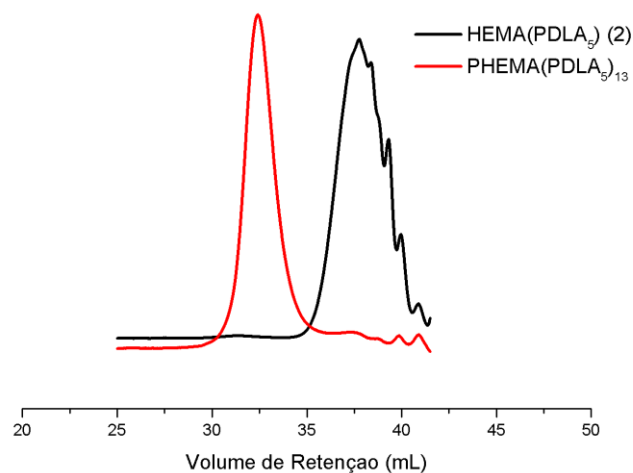




**Figura 40.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o polímero PHEMA(PDLA $_5$ ) $_{13}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

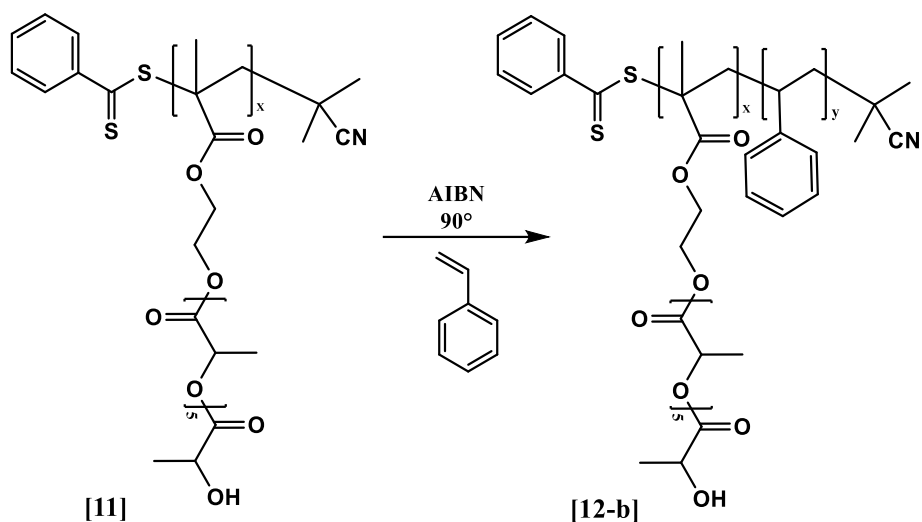
**Tabela 14.** Massa molar média determinada por SEC ( $M_{n\_SEC}$ ), dispersidade ( $\mathcal{D}$ ), conversão e temperatura reacional do polímero PHEMA(PDLA $_5$ ) $_x$ .

Polímero	$M_{n\_SEC}$		$\mathcal{D}$		Conversão (%)	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )
	(g.mol $^{-1}$ )	(g.mol $^{-1}$ )	(Mn/Mw)	(Mn/Mw)		
PHEMA(PLA $_5$ ) $_8$	124300	5700	2,42	1,12	84	90
PHEMA(PLA $_5$ ) $_{13}$	6400		1,13		99	60

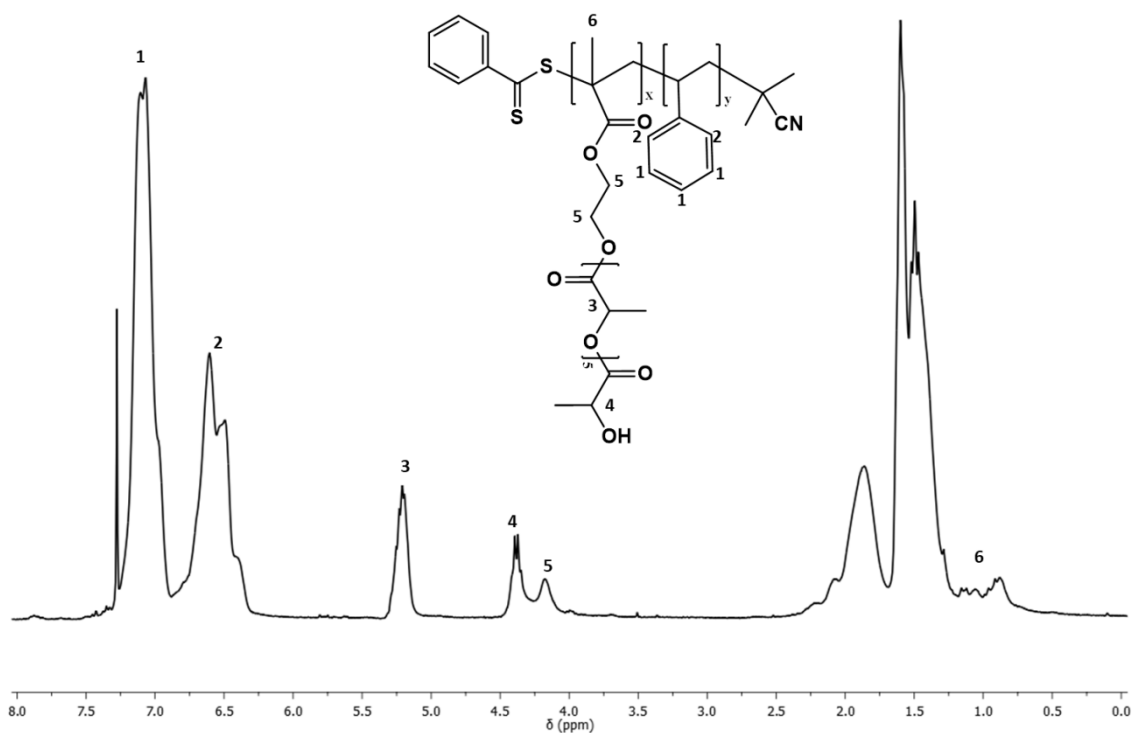


**Figura 41.** Sobreposição das curvas de SEC (volume de eluição (mL) X resposta normalizada do detector de índice de refração) do macromonômero HEMA(PDLA<sub>5</sub>) com seu respectivo homopolímero PHEMA(PDLA<sub>5</sub>)<sub>13</sub>.

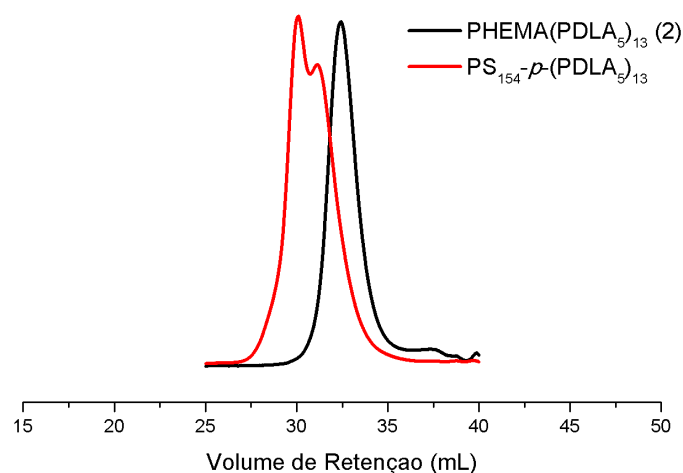
O homopolímero PHEMA(PDLA<sub>5</sub>)<sub>13</sub> foi utilizado como macroagente de transferência de cadeia RAFT para a copolimerização com o estireno e formação do copolímero com arquitetura palma (Esquema 16). O copolímero palma foi caracterizado por RMN <sup>1</sup>H e SEC. No espectro de RMN <sup>1</sup>H (Figura 42) observa-se os sinais característicos dos hidrogênios de PS e de PDLA e foi determinada a composição molar do copolímero: 70 % PS e 30 % de PDLA. A curva de SEC mostrou uma dispersidade de 1,30 e massa molar numérica média de 12300 g.mol<sup>-1</sup>. A Figura 43 apresenta sobreposição das curvas de SEC do macroagente RAFT e do copolímero obtido, indicando a formação do copolímero pelo deslocamento da curva para menores volumes de eluição, isto é, aumento da massa molar. O cromatograma do copolímero palma, apesar da estreita dispersidade, apresenta uma bimodalidade indicando uma possível reação de terminação por combinação.



**Esquema 16.** Síntese do copolímero palma PS-*p*-PDLA via RAFT utilizando o PHEMA(PDLA<sub>5</sub>)<sub>x</sub> como macroagente de transferência de cadeia.



**Figura 42.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H para o copolímero palma PS<sub>154</sub>-*p*-(PDLA<sub>5</sub>)<sub>13</sub> (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

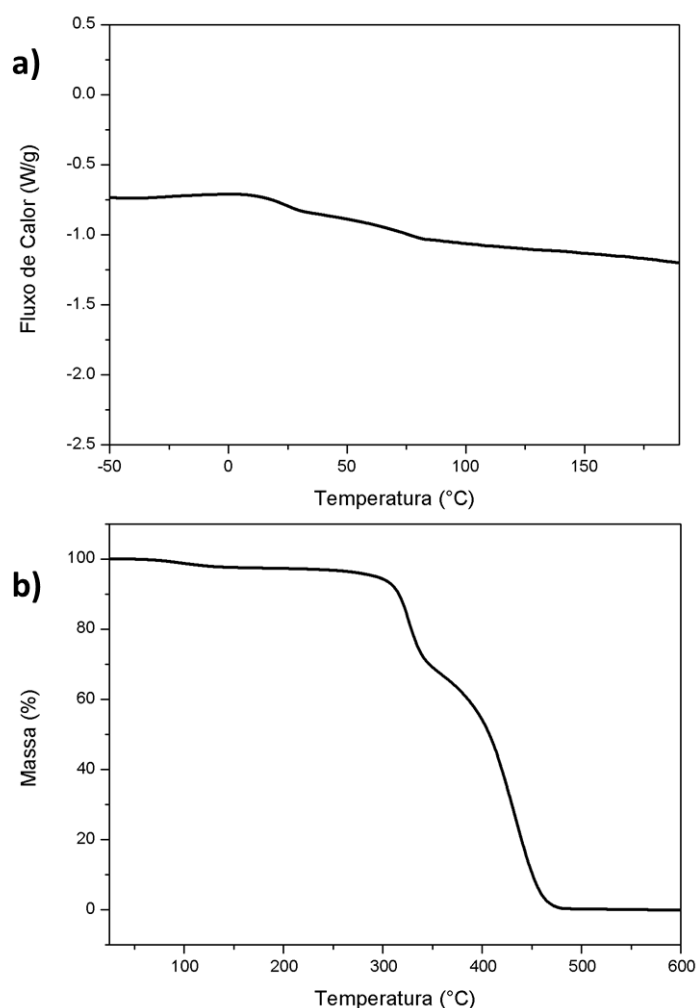


**Figura 43.** Sobreposição dos cromatogramas de SEC do copolímero palma  $\text{PS}_{154}\text{-}p\text{-(PDLA}_5\text{)}_{13}$  e do macroagente de transferência de cadeia  $\text{PHEMA(PDLA}_5\text{)}_{13}$ .

Tendo em vista o resultado positivo obtido nesta estratégia sintética, esta foi utilizada para síntese de maior quantidade do copolímero palma para posterior análise reológica. Neste caso também foi necessário obter maior quantidade do precursor. O macromonômero obtido foi denominado  $\text{PHEMA(PLA}_5\text{)}_{10}$  de acordo com as unidades monoméricas incorporadas e apresentou massa molar de  $5200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  com dispersidade de 1,11, obtidas por SEC. Quando copolimerizado com estireno resultou no  $\text{PS}_{81}\text{-}p\text{-(PDLA}_5\text{)}_{10}$  com 85 % de conversão, massa molar de  $8800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  e dispersidade de 1,34. A análise de RMN  $^1\text{H}$  comprovou a obtenção do produto pela presença dos sinais característicos dos polímeros PS e PDLA, mostrou que o copolímero apresentou uma composição molar de 62 % de PS e 38 % de PDLA e massa molar de  $12000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , calculada a partir desta análise. Os espectros de RMN $^1\text{H}$  e as curvas de SEC desse copolímero encontram-se no Anexo I, assim como o  $\text{PS}_{154}\text{-}p\text{-(PDLA}_5\text{)}_{13}$  o cromatograma deste copolímero também apresentou bimodalidade.

Foram realizadas análises de DSC e TGA para o copolímero ( $\text{PS}_{81}\text{-}p\text{-(PDLA}_5\text{)}_{10}$ ) (Figura 44). A análise de TGA apresentou processos de perda de massa referentes aos polímeros constituintes do produto com temperaturas de degradação máxima de  $326 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $432 \text{ }^\circ\text{C}$  característicos de PDLA e PS, respectivamente (Figura 44b). A partir desta análise determinou-se uma composição mássica de 33 % de PDLA e 67 % de PS, concordando com os valores obtidos por RMN  $^1\text{H}$ , 30 % de PDLA e 70 % de PS. A análise de DSC apresentou duas  $T_g$ 's, a primeira em  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  referente ao PDLA e a segunda em  $76 \text{ }^\circ\text{C}$  referente ao PS, a presença de duas  $T_g$ 's indica a separação de fases no copolímero. No entanto o valor observado é inferior ao valor característico de PS puro

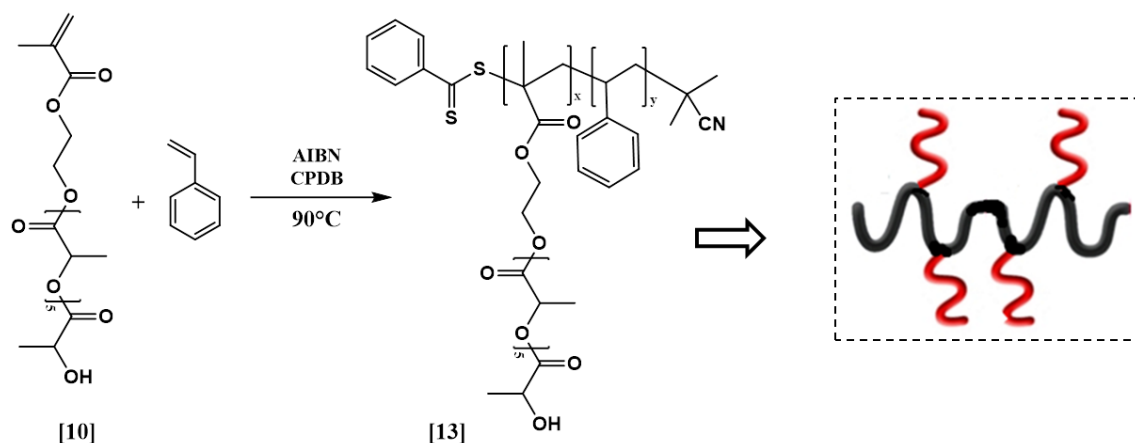
( $T_g = 100\text{ °C}$ )<sup>143</sup>, indicando parcial miscibilidade das fases provocada provavelmente pela arquitetura diferenciada do material.



**Figura 44.** a) Curva do segundo aquecimento do termograma de DSC e b) Termograma de TGA do copolímero palma  $PS_{81-p}-(PDLA_5)_{10}$ .

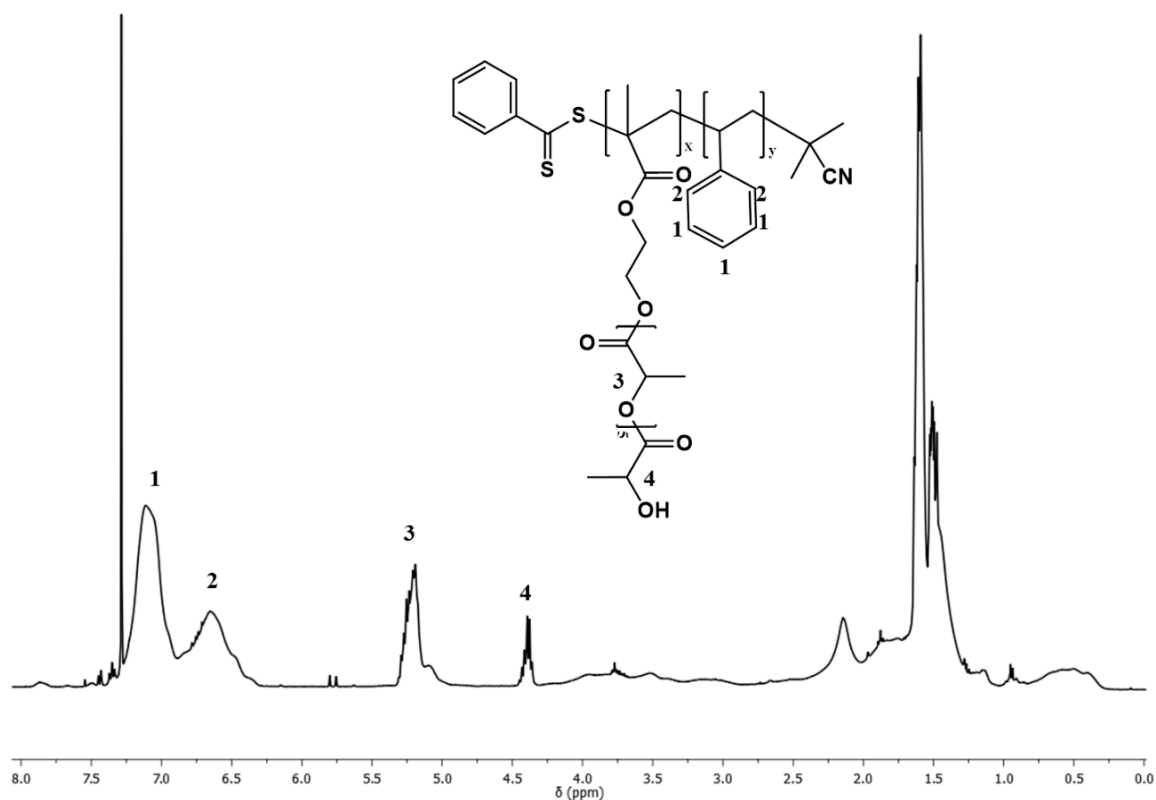
### 5.3 Síntese do Copolímero Escova PS-*e*-PDLA

O copolímero escova PS-*e*-PDLA é constituído de uma cadeia principal de poliestireno com cadeias laterais de PDLA distribuídas aleatoriamente. Para a obtenção desse material foram copolimerizados via RAFT o macromonômero HEMA(PDLA<sub>5</sub>)<sub>13</sub> e o monômero estireno, conforme mostrado no Esquema 17 junto com a representação esquemática da estrutura.



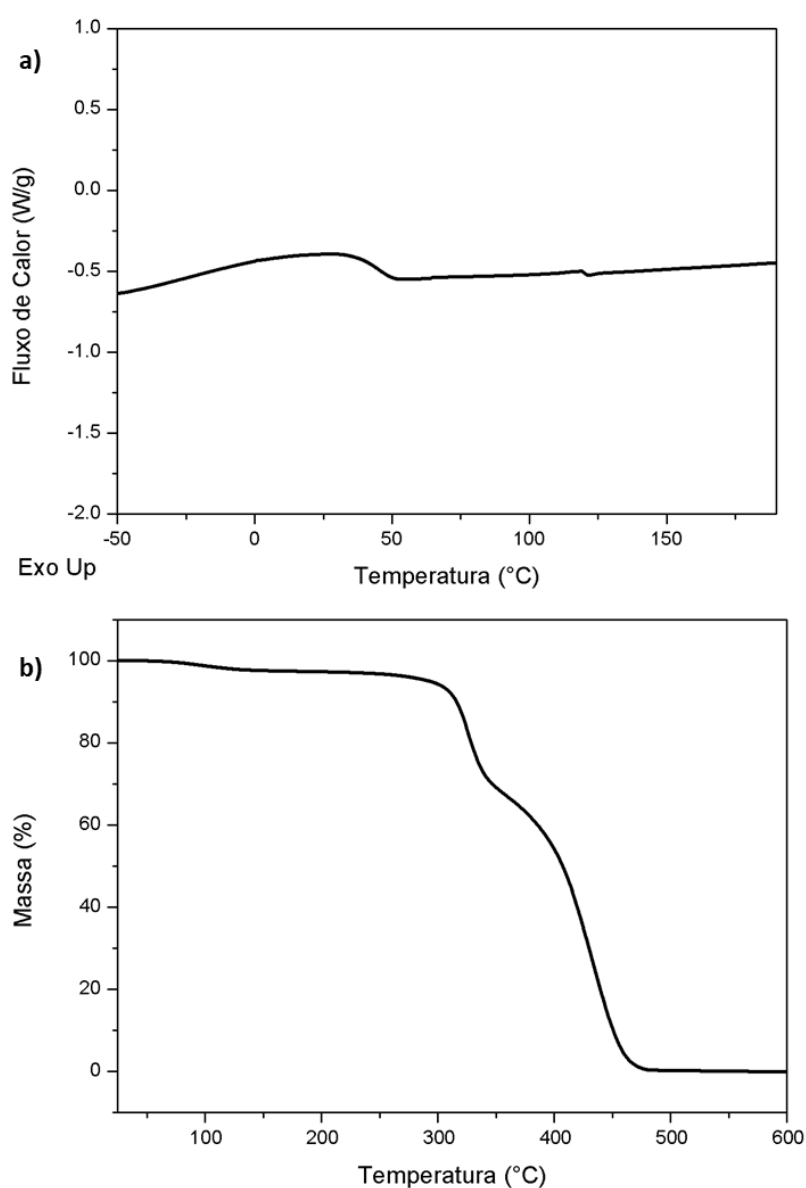
**Esquema 17.** Síntese do copolímero escova PS-*e*-PDLA e representação esquemática da estrutura.

A obtenção do copolímero foi confirmada por RMN  $^1\text{H}$  conforme mostrado na Figura 45, com uma composição molar de 20 % do macromonômero e 80 % do PS, ou seja, 51,8 % de PDLA e 48,2 % de PS. O copolímero apresentou  $M_n$  de  $9600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  e uma distribuição de massas molares de 1,12 e foi nomeado de  $\text{PS}_{43}\text{-}e\text{-(PDLA}_5\text{)}_{14}$  de acordo com a quantidade de unidades monoméricas incorporadas.



**Figura 45.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o copolímero  $\text{PS}_{43}\text{-}e\text{-(PDLA}_5\text{)}_{14}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

As propriedades térmicas do copolímero foram investigadas por TGA e DSC. O termograma de TGA apresentou três processos de perda de massa, sendo o primeiro, na faixa de 45 – 100 °C referente à volatilização do solvente ainda presente na amostra, seguido da decomposição do PDLA e do PS. A composição mássica determinada foi de 38,7 % de PDLA e 56,6 % de PS, valores que corroboram com os calculados por RMN  $^1\text{H}$ , de 42,6 % de PDLA e 57,4 % de PS. As temperaturas de degradação máxima foram 316 °C para o PDLA e 424 °C para o PS. Na análise de DSC foi observada apenas uma Tg em 45,5 °C indicando que este material não apresenta separação de fases. Este resultado era esperado, uma vez que a distribuição aleatória do macromonômero de PLA na cadeia polimérica<sup>116,168</sup>.



**Figura 46.** a) Curva do segundo aquecimento do termograma de DSC e b) Termograma de TGA do copolímero escova  $\text{PS}_{43-e}-(\text{PDLA}_5)_{14}$ .

## 5.4 Espalhamento de Luz Dinâmico

Para avaliar o comportamento dos copolímeros estrela (PS<sub>112-*s*</sub>-(PDLA<sub>227</sub>)<sub>2</sub>) (Mn(SEC) = 15300 g.mol<sup>-1</sup>), palma (PS<sub>81-*p*</sub>-(PDLA<sub>5</sub>)<sub>10</sub>) (Mn(SEC) = 8800 g.mol<sup>-1</sup>) e escova (PS<sub>43-*e*</sub>-(PDLA<sub>5</sub>)<sub>14</sub>) (Mn(SEC) = 9600 g.mol<sup>-1</sup>) em solução foi realizada uma análise de espalhamento de luz dinâmico no ângulo de 90° em três diferentes solventes, clorofórmio, acetona e THF. Os valores de raio hidrodinâmico e polidispersidade estão apresentados na Tabela 15. O método de preparação de amostras é um parâmetro determinante que controla o mecanismo (cinético e termodinâmico) de formação das nanoestruturas poliméricas auto-organizadas. Isto implica que estas pesquisas frequentemente requerem estudos preliminares para otimização dos procedimentos de obtenção de tais amostras. Uma vez que se trata de um processo bottom-up, diversos fatores experimentais (concentração, temperatura, aditivos, etc.) podem afetar o empacotamento dos blocos elementares, e por consequência as propriedades estruturais dos objetos. A escolha do método adequado depende principalmente da solubilidade do copolímero no meio onde as estruturas devem ser obtidas.

Observou-se que a partir da metodologia da dissolução direta em clorofórmio e acetona os três copolímeros se auto-organizaram. Nestes solventes o copolímero palma foi o que apresentou maior raio hidrodinâmico, praticamente o dobro do valor obtido para os outros dois copolímeros analisados. Considerando que o copolímero palma apresentou por SEC a menor massa molar, este valor de raio hidrodinâmico é indicação de agregação (auto-organização). Por outro lado, o copolímero estrela, de maior massa molar, apresentou o menor valor de raio hidrodinâmico em ambos os solventes, esse comportamento sugere que no copolímero palma, por possuir maior quantidade de braços de PLA, ocorre um impedimento estérico que influencia nas forças de agregação intermolecular, reduzindo a tensão superficial na interface núcleo-solvente<sup>169</sup>.

Segundo os parâmetros de solubilidade de Hansen ( $\delta$ ), formado pelo somatório das forças de dispersão, forças de ligações de hidrogênio e das interações dipolo-dipolo presentes na molécula, todos os solventes utilizados são bons para PS e PDLA, pois para que haja solubilização a diferença em módulo entre o parâmetro de solubilidade do polímero e do solvente deve ser o menor possível (Tabela 16)<sup>170,171,172</sup>. No entanto, em THF os copolímeros escova e palma não formaram função de correlação temporal, este comportamento pode estar relacionado com a arquitetura diferenciada destas moléculas e a massa molar, visto que os copolímeros escova e palma apresentam maior quantidade de



PS e menor massa molar, enquanto o copolímero estrela, que formou agregados neste solvente, apresenta maior quantidade de PDLA e maior massa molar.

A morfologia das partículas não pode ser determinada, pois para isso necessitaria a realização de experimentos de espalhamento de luz em outros ângulos e também em conjunto com outras técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS). No entanto, a análise realizada forneceu informações importantes para estudos posteriores, como a concentração adequada de  $0,05 \text{ g.mL}^{-1}$  onde há formação da função de correlação temporal, concentrações menores não favoreceu a autoassociação das moléculas e concentrações maiores poderia favorecer a constituição de aglomerados. Outra forma de auto-organização seria a escolha do método da dissolução indireta (método de diálise ou evaporação do solvente), este método é o mais comumente empregado em estudos de copolímeros em bloco.

**Tabela 15.** Diâmetro médio e polidispersidade dos copolímeros estrela, palma e escova em diferentes solventes orgânicos.

Copolímero	Clorofórmio		THF		Acetona	
	Diâmetro (nm)	Poly	Diâmetro (nm)	Poly	Diâmetro (nm)	Poly
ESTRELA	313,1	0,161	579,4	0,295	388,8	0,219
PALMA	718,1	0,858	*	*	7575,7	0,412
ESCOVA	396,8	0,202	*	*	455,6	0,910

\* Não formou curva de correlação.

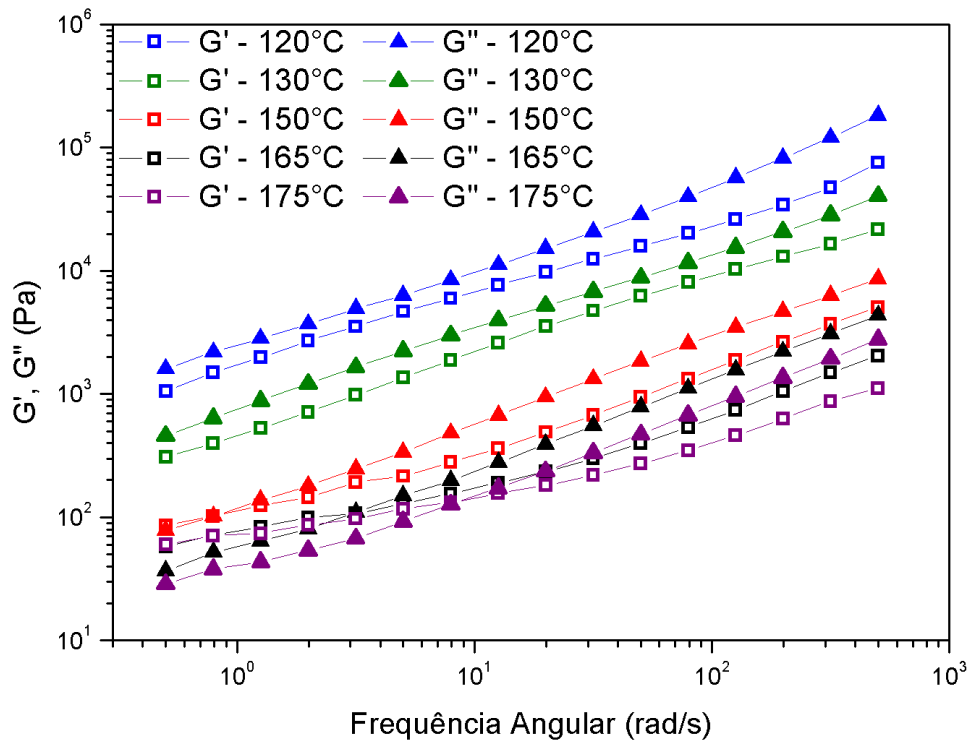
**Tabela 16.** Parâmetros de solubilidade de Hansen.

Solvente ou Polímero	$\delta \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$
Acetona	9,77
Clorofórmio	9,21
Tetrahidrofurano (THF)	9,52
Poliestireno (PS)	9,30
Poli(ácido lático) (PLA)	10,36

## 5.5. Reologia dos Copolímeros com Arquiteturas Estrela, Palma e Escova

O comportamento reológico dos copolímeros estrela PS<sub>112-s</sub>-(PDLA<sub>227</sub>)<sub>2</sub>, palma PS<sub>81-p</sub>-(PDLA<sub>5</sub>)<sub>10</sub> e escova PS<sub>43-e</sub>-(PDLA<sub>5</sub>)<sub>14</sub> foi estudado a fim de determinar as propriedades dos copolímeros com diferentes arquiteturas no regime viscoelástico linear.

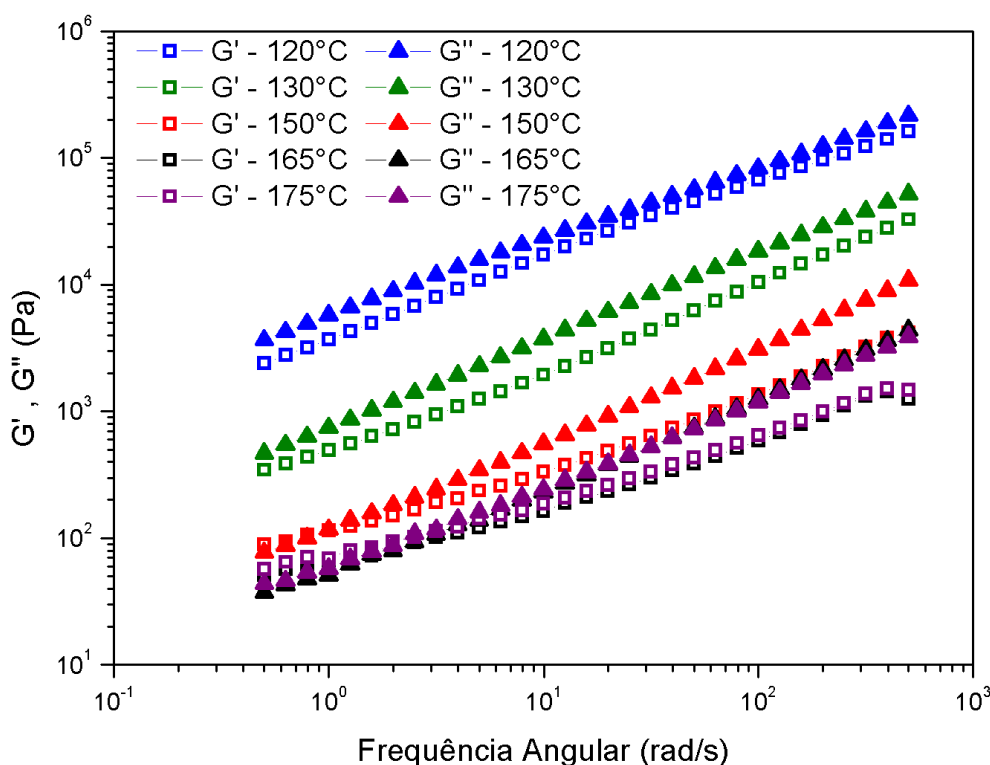
A Figura 47 mostra os módulos viscoelástico de armazenamento ( $G'$ ) e de perda, ( $G''$ ) para o copolímero estrela em diferentes temperaturas. Observa-se que nas temperaturas mais baixas (120 °C e 130 °C) o copolímero apresenta um comportamento viscoso durante toda varredura de frequência, no entanto quando a temperatura é elevada para 150 °C um ponto de cruzamento (*crossover*) é observado a baixas frequências (0,8 rad.s<sup>-1</sup>). Isto é, abaixo dessa frequência o copolímero apresenta um comportamento elástico, e conforme a temperatura aumenta esse ponto de cruzamento é deslocado para frequências mais altas, ocorrendo em 3 rad.s<sup>-1</sup> a 165 °C e 8 rad.s<sup>-1</sup> a 175 °C.



**Figura 47.** Módulo viscoelástico vs frequência angular em diferentes temperaturas para o copolímero estrela PS<sub>112-s</sub>-(PDLA<sub>227</sub>)<sub>2</sub>.

Para o copolímero palma, as curvas de módulo de armazenamento e de perda em diferentes temperaturas, estão mostradas na Figura 48. Nas temperaturas de 120 °C e 130 °C observa-se um comportamento onde há prevalência do módulo de perda no intervalo de frequência analisada, em 150 °C começa a ser observado um ponto de cruzamento em

1 rad/s, mostrando uma mudança no comportamento de elástico para viscoso. Nas temperaturas analisadas de 165 °C e de 175 °C o ponto de cruzamento é deslocado para frequências mais altas, 1,6 e 2,5 rad.s<sup>-1</sup> respectivamente, comportamento semelhante ao copolímero estrela, no entanto, para o copolímero palma, o qual possui menor massa molar, há praticamente uma sobreposição das curvas de 165 e 175 °C, indicando que a temperatura auxilia o movimento das cadeias, entretanto, a partir de 165 °C a influência da temperatura é minimizada para este copolímero. Esse comportamento pode ser explicado pela arquitetura da macromolécula que, apesar de possuir uma cadeia longa de PS, apresenta em sua extremidade ramificações de cadeias de PDLA de baixa massa molar mais suscetível a altas temperaturas. Nas curvas das temperaturas de 165 e 175 °C é observado uma diminuição do valor de *crossover* ( $\omega_c$ ) quando comparado com o copolímero estrela, devido a diferença de massa molar<sup>173</sup>, valores obtidos por SEC de 15300 g.mol<sup>-1</sup> para o copolímero estrela e 8800 g.mol<sup>-1</sup> para o copolímero palma.

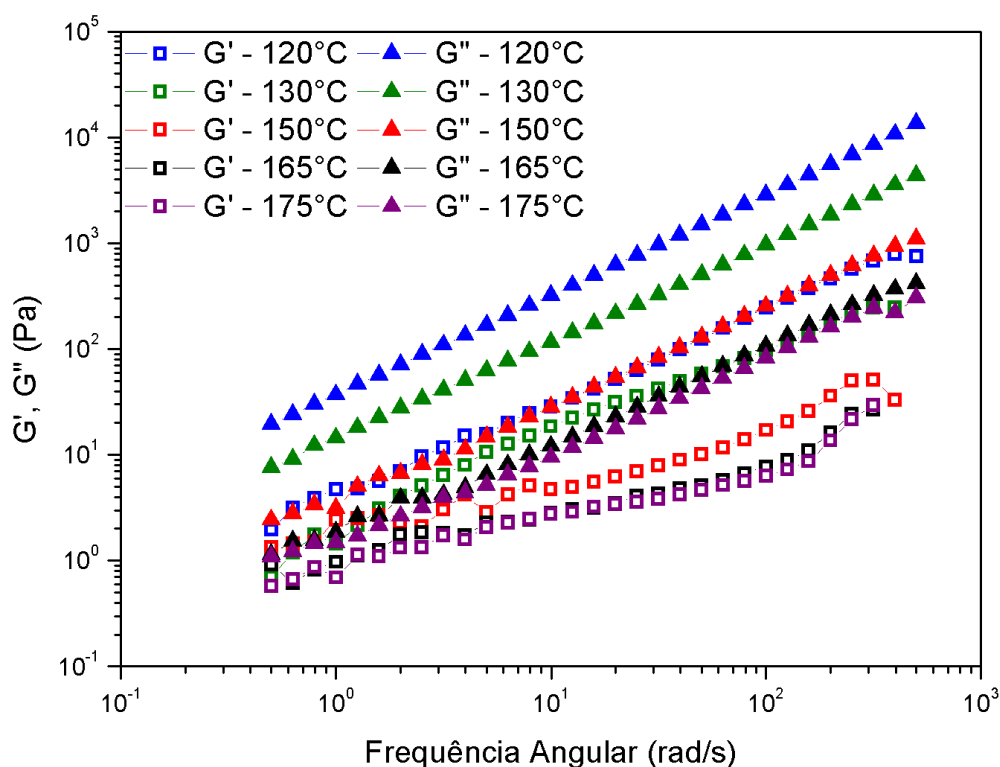


**Figura 48.** Módulo viscoelástico vs frequência angular em diferentes temperaturas para o copolímero palma PS<sub>81-p</sub>-(PDLA<sub>5</sub>)<sub>10</sub>.

Os módulos de viscoelasticidade do copolímero com arquitetura escova foi investigado em diferentes temperaturas (Figura 49). Assim como os copolímeros estrela e palma, este copolímero apresentou valores de módulos de perda superiores aos de

armazenamento em toda a faixa de frequência investigada, entretanto, diferentes dos outros copolímeros analisados, este copolímero não apresentou ponto de cruzamento em nenhuma das temperaturas investigadas. Este comportamento é provavelmente devido à estrutura do copolímero escova que apresenta uma cadeia principal de PS, mas as cadeias laterais, disponíveis para o entrelaçamento, são de PDLA de baixa massa molar, portanto há redução da capacidade do polímero de formar uma rede elástica<sup>174</sup>. Além disso, nessa arquitetura não foi observada separação de fases (uma única  $T_g$  no DSC).

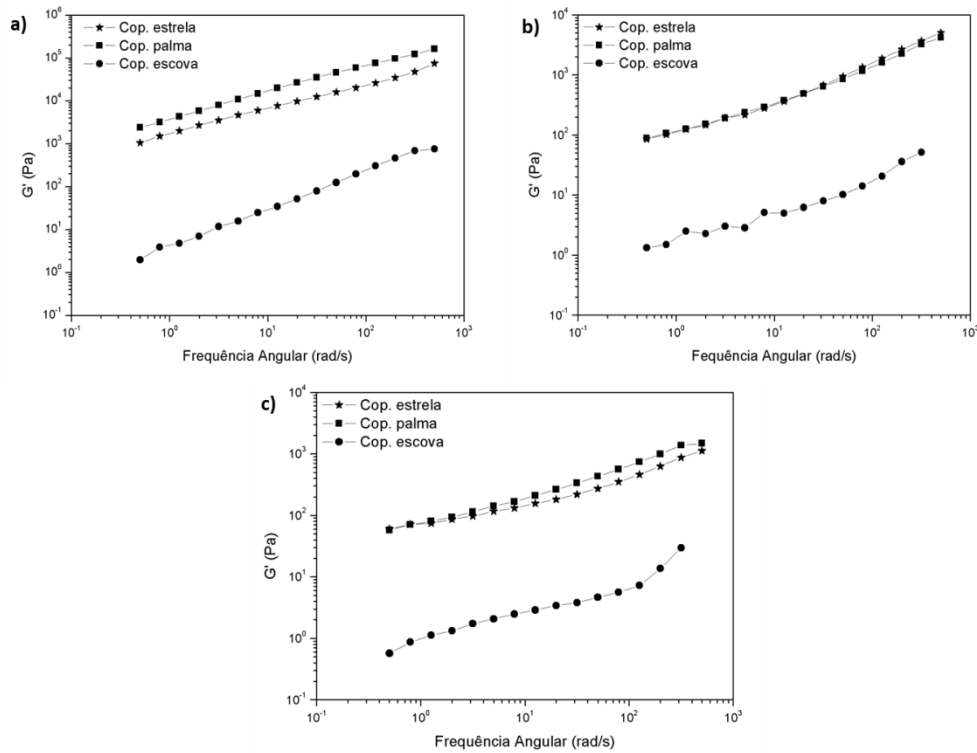
Como esperado os módulos de armazenamento e de perda diminuem conforme aumenta a temperatura, embora este efeito seja menos pronunciado a partir de 165 °C.



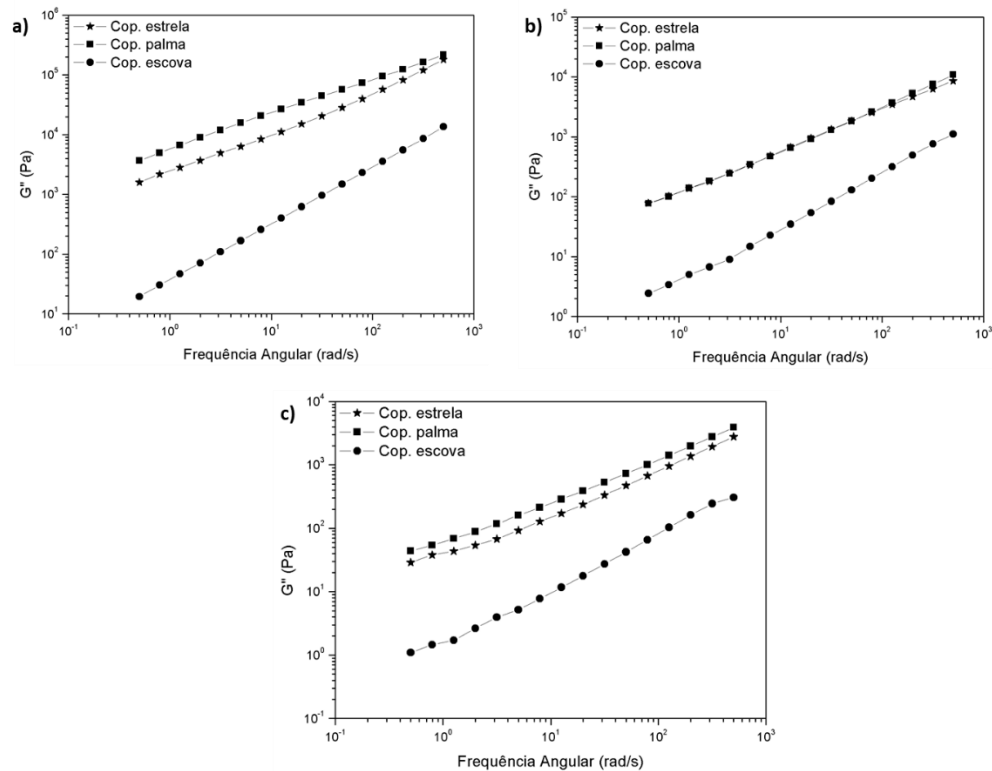
**Figura 49.** Módulo viscoelástico vs. frequência angular em diferentes temperaturas para o copolímero escova PS<sub>43-e</sub>-(PDLA<sub>5</sub>)<sub>14</sub>.

Quando comparados o módulo de armazenamento e de perda dos copolímeros estrela, palma e escova (Figuras 50 e 51) observa-se que para todas as temperaturas analisadas os copolímeros estrela e palma apresentam maior módulo de armazenamento do que o copolímero escova, também é visto que a 120 e 130 °C a arquitetura palma mostrou valores maiores do que a arquitetura estrela, porém conforme aumenta à temperatura as curvas destes copolímeros se sobrepõem, indicando maior influência da temperatura sobre o copolímero palma, favorecendo a diminuição dos entrelaçamentos entre as cadeias dos polímeros constituintes dessa arquitetura. O módulo de perda segue

a mesma tendência do módulo de armazenamento, onde  $G''$  do copolímero palma é maior do que o estrela que é maior do que o escova a baixas temperaturas (120 e 130 °C). Com o aumento da temperatura (150-175 °C) o módulo de perda do copolímero palma se iguala ao estrela e ambos se mantêm maior do que o escova, embora a 175 °C o copolímero palma apresente novamente um pequeno aumento em relação ao estrela.

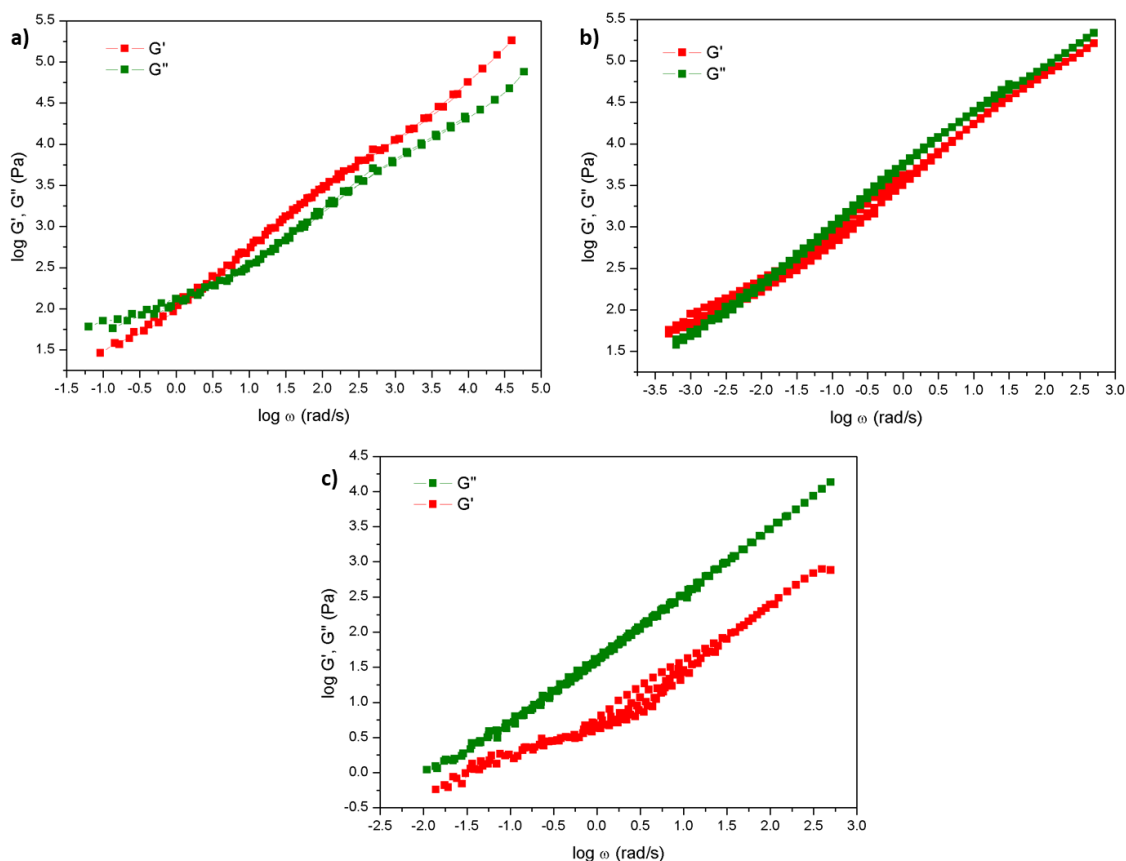


**Figura 50.** Módulo de armazenamento vs frequência angular em a) 120 °C, b) 150 °C e c) 175 °C para os copolímeros estrela, palma e escova.



**Figura 51.** Módulo de perda vs frequência angular em a) 120 °C, b) 150 °C e c) 175 °C para os copolímeros estrela, palma e escova.

Para melhor observação da dependência do módulo viscoelástico em função da taxa de cisalhamento dos copolímeros foram utilizados métodos analíticos conhecidos como princípios de superposição tempo-temperatura para construir curvas que mostram claramente essa dependência, chamadas curva-mestra, sem necessidade de realizar ensaios de longa duração<sup>175</sup> (Figura 52). Observa-se nos gráficos que o copolímero estrela apresentou um  $\omega_c$  em baixas frequências (2 rad.s<sup>-1</sup>) e manteve o comportamento elástico em ampla faixa de frequência, ao contrário do copolímero palma, que embora tenha apresentado um crossover a baixas frequências manteve um regime viscoso. Para o copolímero escova foi observado um comportamento predominantemente viscoso. Essa diferença de comportamento é explicada pela baixa massa molar dos copolímeros escova (9600 g.mol<sup>-1</sup>) e palma (8800 g.mol<sup>-1</sup>) quando comparado com a massa molar do copolímero estrela (15300 g.mol<sup>-1</sup>) e também pelos copolímeros escova e palma apresentarem cadeias de PDLA pequenas.



**Figura 52.** Curva mestra do módulo viscoelástico vs. Frequência angular para a) copolímero estrela, b) copolímero palma e c) copolímero escova.

As Figuras 53a, 53b e 53c apresentam as curvas de viscosidade complexa em cinco diferentes temperaturas para os copolímeros estrela, palma e escova, respectivamente. Independente da arquitetura todos os copolímeros analisados apresentam uma diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura, pois ocorre um acréscimo na movimentação das cadeias e diminuição na viscosidade do material. No entanto, a taxa de cisalhamento também influencia na viscosidade dos polímeros, em baixas taxas, as cadeias se mantem enoveladas e conforme a cisalhamento aumenta estas cadeias começam a se desenrolar. Os copolímeros estrela e palma apresentam um comportamento pseudoplástico conforme esperado, onde o aumento da taxa de cisalhamento promove orientação das moléculas, reduzindo a resistência ao fluxo e diminuindo a viscosidade. De acordo com a teoria da reptação, que considera que a cadeia polimérica está confinada em um tubo e se movimenta escorregando em direção as pontas do tubo, a diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de deformação é devido ao alinhamento preferencial das cadeias com relação à direção do fluxo<sup>176</sup>. Para o copolímero escova é observado um comportamento newtoniano durante a maior parte de faixa de

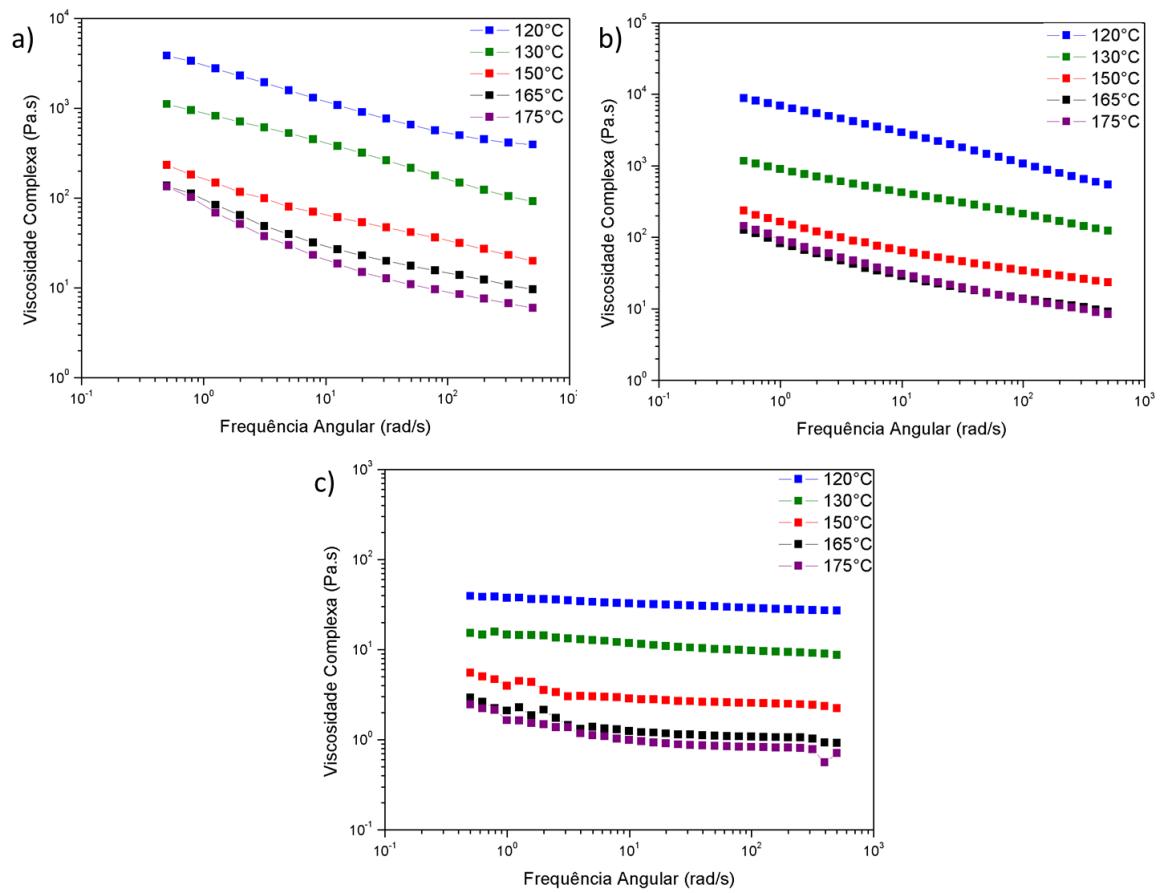
frequência, principalmente nas temperaturas de 120 °C e 130 °C. No copolímero palma a influência da temperatura é minimizada a partir de 165 °C, tendo em vista a sobreposição das curvas de 165 °C e 175 °C.

Quando comparadas as curvas de viscosidade entre os copolímeros estrela, palma e escova a 120, 150 e 175 °C (Figura 54) observa-se que os copolímeros com arquiteturas estrela e palma apresentam maior viscosidade do que a arquitetura escova o que concorda com a teoria molecular de que o emaranhamento das cadeias poliméricas aumenta com o comprimento das cadeias, levando a viscosidades mais altas,<sup>177</sup> tendo em vista a presença de braços de PS com maior quantidade de unidades monoméricas, 112 e 81 unidades dos copolímeros estrela e palma respectivamente, enquanto o copolímero escova possui 43 unidades de PS, além disso, a presença das cadeias laterais aumenta o grau de ramificação, característica que contribui para a redução da viscosidade pela diminuição do volume livre molecular.

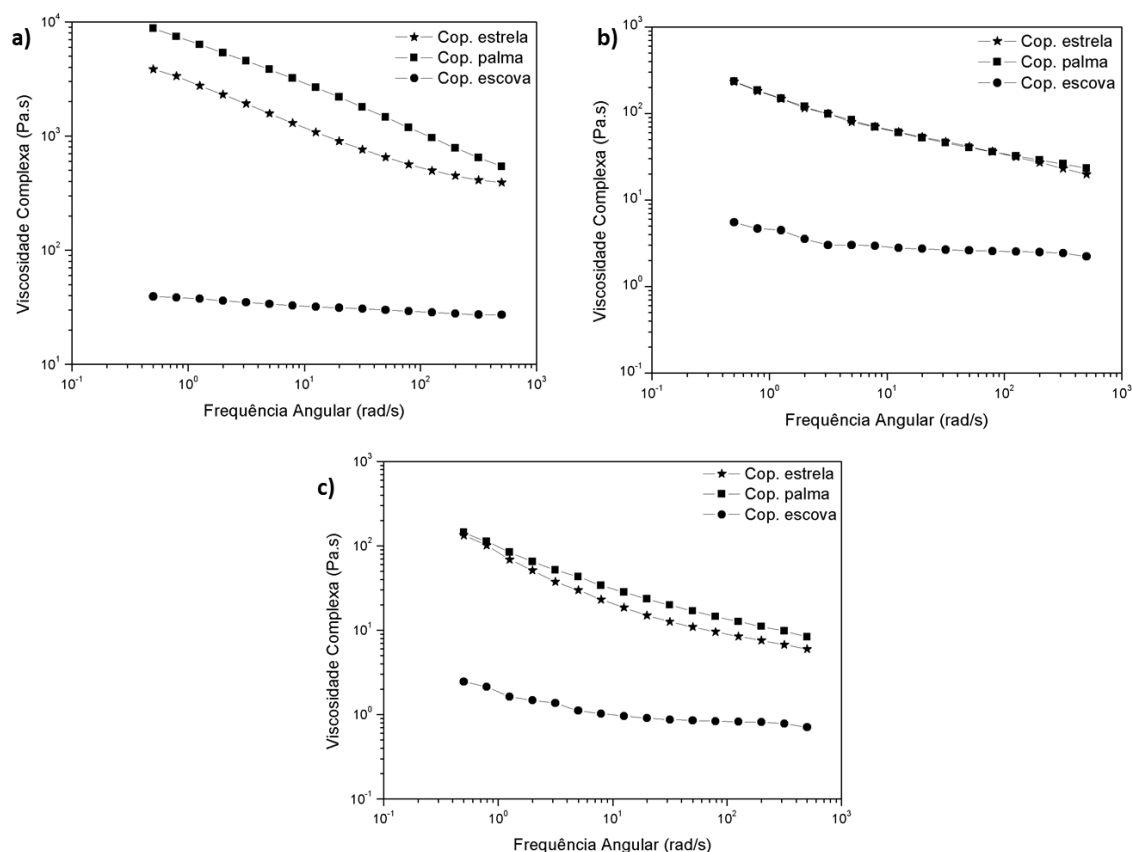
Observa-se que o copolímero palma apresentou maior viscosidade do que o copolímero estrela, comportamento mais pronunciado na temperatura de 120 °C, embora esse efeito seja despercebido a 175 °C, ocorrendo uma sobreposição das curvas.

As amostras dos copolímeros estrela e palma tem uma maior diminuição na viscosidade a baixas taxas de cisalhamento, dados que corroboram com maior distribuição de massa molar, aproximadamente 1,40 para os dois copolímeros, quando comparado ao copolímero escova, dispersidade de 1,12, esse comportamento pode ser atribuído ao menor grau de emaranhamento proporcionado pelas cadeias menores, que atuam como lubrificantes diminuindo a força intermolecular entre as moléculas maiores que ocorre quando a dispersidade é larga.





**Figura 53.** Variação da viscosidade complexa com a frequência para a) copolímico estrela, b) copolímico palma e c) copolímico escova em diferentes temperaturas.



**Figura 54.** Sobreposição das curvas da variação da viscosidade complexa dos copolímeros estrela, palma e escova nas temperaturas de a) 120 °C, b) 150 °C e c) 175 °C.

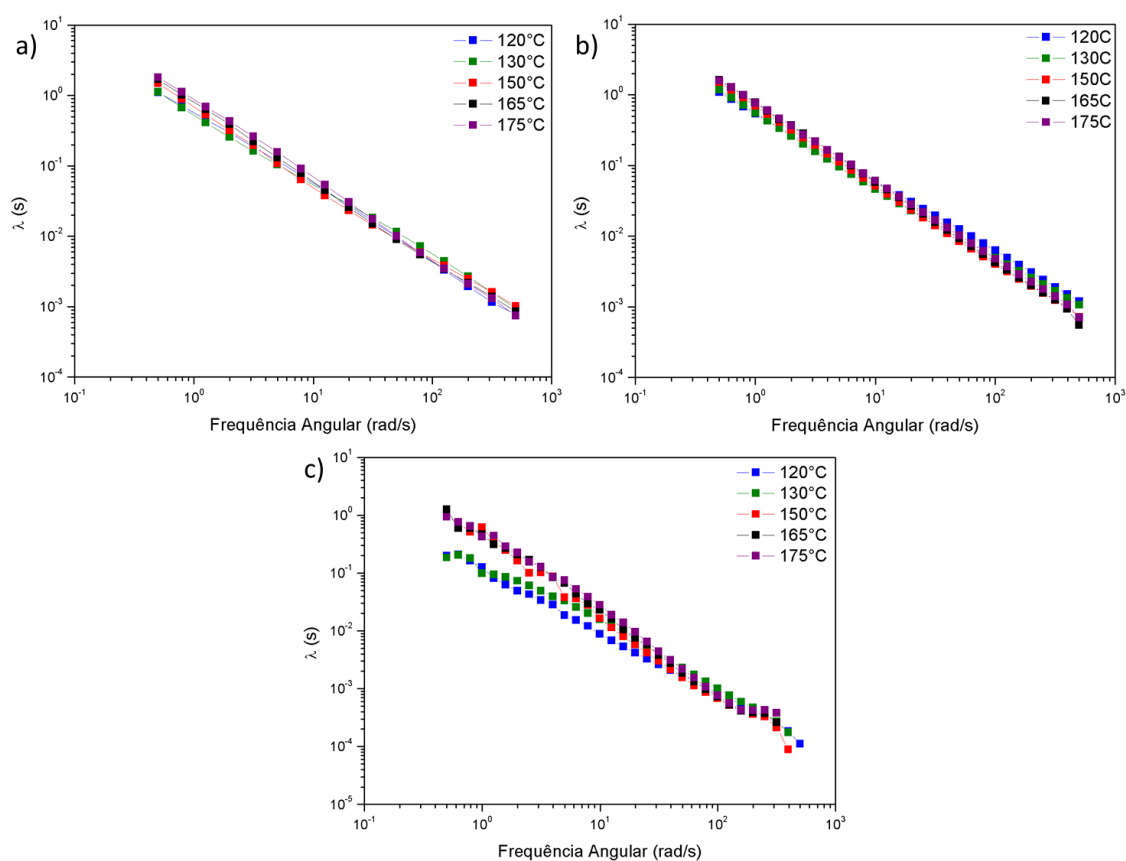
A arquitetura dos polímeros pode influenciar no comportamento de relaxação da macromolécula. A Figura 55 apresenta gráficos que relacionam o tempo de relaxação ( $\lambda$ ) com a frequência, ou seja, a taxa de deformação a qual o material está sendo submetido. Para isto foi realizado o cálculo de tempo de relaxação, expresso pela equação 8<sup>178</sup>, onde  $J'$  é compliança,  $\eta^*$  é viscosidade complexa,  $G'$  é módulo de armazenamento e  $\omega$  é frequência angular.

$$J' = \frac{G'}{(|\eta^*|\omega)^2} = \frac{\lambda}{|\eta^*|} \quad \text{Equação 8}$$

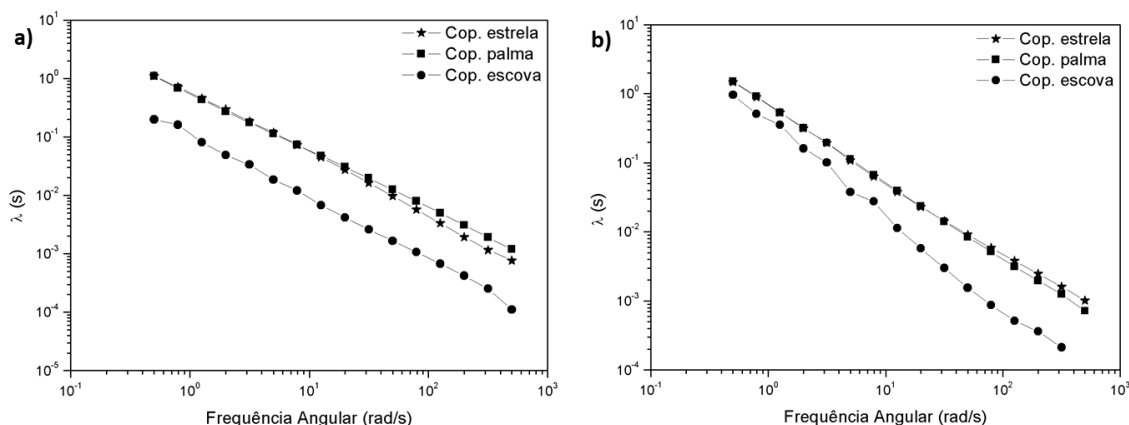
Observa-se nos gráficos dos copolímeros estrela, palma e escova (Figura 55a-c) que o tempo de relaxação diminui com o aumento da frequência e da temperatura, comportamento esperado devido ao aumento da mobilidade de cadeia. No gráfico do copolímero escova em baixas frequências há um significativo aumento do  $\lambda$  quando a temperatura é aumentada (150, 165 e 175 °C), já para os copolímeros estrela e palma o aumento de temperatura fornece uma pequena mudança na mobilidade da molécula, portanto o tempo de relaxação do copolímero com arquitetura escova é mais sensível à

temperatura em baixas frequências quando comparado às outras arquiteturas, o que pode ser explicado pelo maior volume hidrodinâmico proporcionado pelas ramificações.

Quando comparadas as curvas dos três copolímeros (Figura 56), observa-se que os copolímeros palma e estrela apresentaram, em todas as temperaturas analisadas perfil de relaxação muito semelhante. A 120 °C é visto que o copolímero escova apresenta menor tempo de relaxação durante toda faixa de frequência aplicada, os copolímeros palma e estrela mantêm uma relação linear em relação ao copolímero escova, porém a partir de 150 °C, à baixas frequências, o tempo de relaxação das cadeias do copolímero escova se assemelha aos outros copolímeros, indicando influência da temperatura tornando a mobilidade de cadeias mais semelhantes entre os copolímeros.



**Figura 55.** Variação do tempo de relaxação com a frequência para a) copolímero estrela; b) copolímero palma e c) copolímero escova em diferentes temperaturas.



**Figura 56.** Sobreposição das curvas de variação do tempo de relaxação com a frequência dos copolímeros estrela, palma e escova nas temperaturas de a) 120 °C e b) 150 °C.

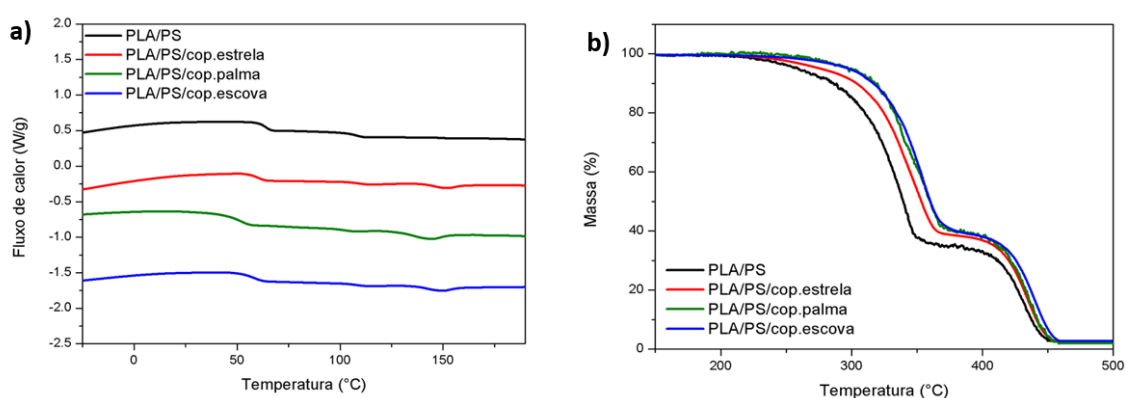
## 5.6 Blendas PLA/PS

Os copolímeros estrela, palma e escova foram utilizados como compatibilizantes em blenda de PLA/PS (60:40) na proporção de 5 % em peso e analisados quanto ao seu comportamento térmico e reológico.

As propriedades térmicas das misturas sem compatibilizante e com adição de compatibilizantes de diferentes arquiteturas foram avaliadas por DSC e TGA. Na análise de DSC, Figura 57a, observam-se para todas as composições duas transições  $T_g$  referentes aos homopolímeros constituintes da mistura, indicando separação de fases, mesmo com a adição do compatibilizante. Os valores de  $T_g$  referente ao PLA das blendas compatibilizadas diminuíram em relação à mistura sem compatibilizante, o mesmo comportamento foi observado nas blendas PLLA/HIPS compatibilizadas com copolímero em bloco PS-PLA<sup>142</sup> (Tabela 17). Na mistura com adição do copolímero palma, o mesmo também foi verificado para a  $T_g$  do poliestireno. No entanto, a  $T_g$  do PS, para as misturas compatibilizadas com os copolímeros escova e estrela (menor teor de estireno) praticamente não se modificaram. Esses resultados sugerem que a adição de compatibilizante provoca uma parcial miscibilidade entre as fases, porém ainda existe a separação de fases na mistura PLA/PS<sup>143</sup>. Infelizmente não foi possível realizar microscopia de transmissão eletrônica nessas amostras para verificar se ocorreu uma diminuição dos domínios de cada fase na presença do agente de compatibilização.

As análises de TGA (Figura 57b) mostraram curvas com um perfil contendo duas temperaturas de degradação referente aos componentes da mistura. A temperatura mais

baixa é referente ao homopolímero PLA e a mais alta, próxima a 430 °C, ao PS<sup>179</sup>. A sobreposição dos termogramas das blendas compatibilizadas com os copolímeros estrela, palma e escova e da composição sem compatibilizante indicaram que a adição dos copolímeros resultou em um aumento da estabilidade térmica para o PLA e PS, principalmente quando utilizados os copolímeros palma e escova. Assim como observado na análise de TGA, as blendas PLLA/HIPS compatibilizadas com o copolímero em bloco mostraram comportamento semelhante, pois também apresentaram um aumento na temperatura de degradação máxima de 330 °C para a mistura sem adição do copolímero para 346 °C para a blenda compatibilizada<sup>142</sup> (Tabela 17).



**Figura 57.** a) Curva do segundo aquecimento dos termogramas de DSC e b) termogramas de TGA das blendas sem compatibilizante, com 5 % do copolímero estrela, com 5 % do copolímero palma e com 5 % do copolímero escova (20 °C.min<sup>-1</sup>, N<sub>2</sub>) e Tabela com os valores de  $T_g$  de cada fase.

**Tabela 17.** Valores de  $T_g$  e de temperatura de degradação máxima de cada fase das blendas de PLA/PS.

Amostras	DSC		TGA	
	$T_g$ (°C)	$T_g$ (°C)	TDM (°C)	TDM (°C)
PLA/PS	64,6	108,8	339,8	432,7
PLA/PS/Cop.estrela	60,8	109,2	350,1	434,3
PLA/PS/Cop.palma	52,4	103,5	357,4	438,7
PLA/PS/Cop.escova	58,9	108,7	354,6	439,8

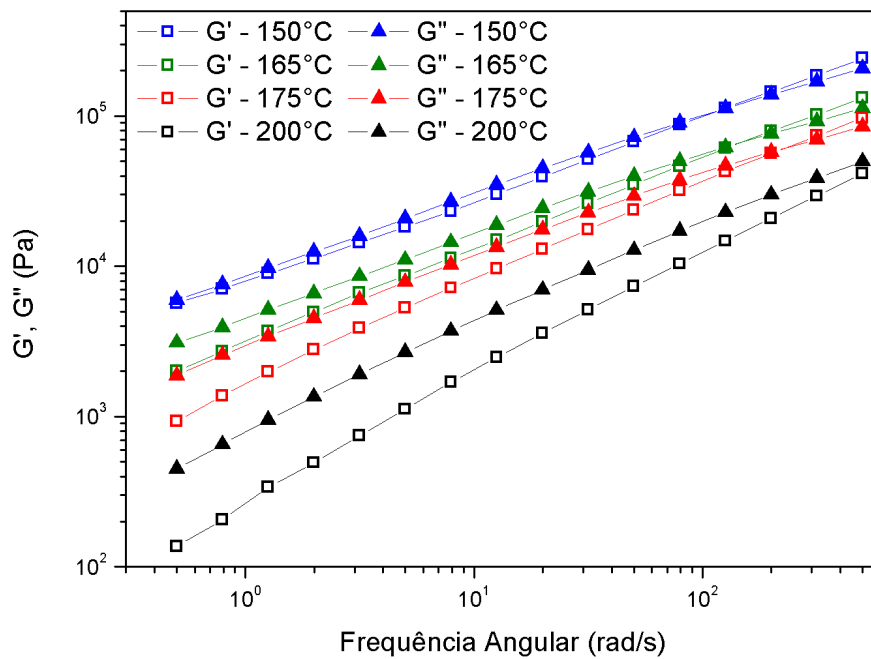
TDM: Temperatura de Degradação Máxima

O comportamento reológico das blendas foi investigado a fim de verificar as modificações que o copolímero ocasiona na mistura quando submetida a uma tensão de cisalhamento. As curvas do comportamento viscoelástico com a frequência angular foram

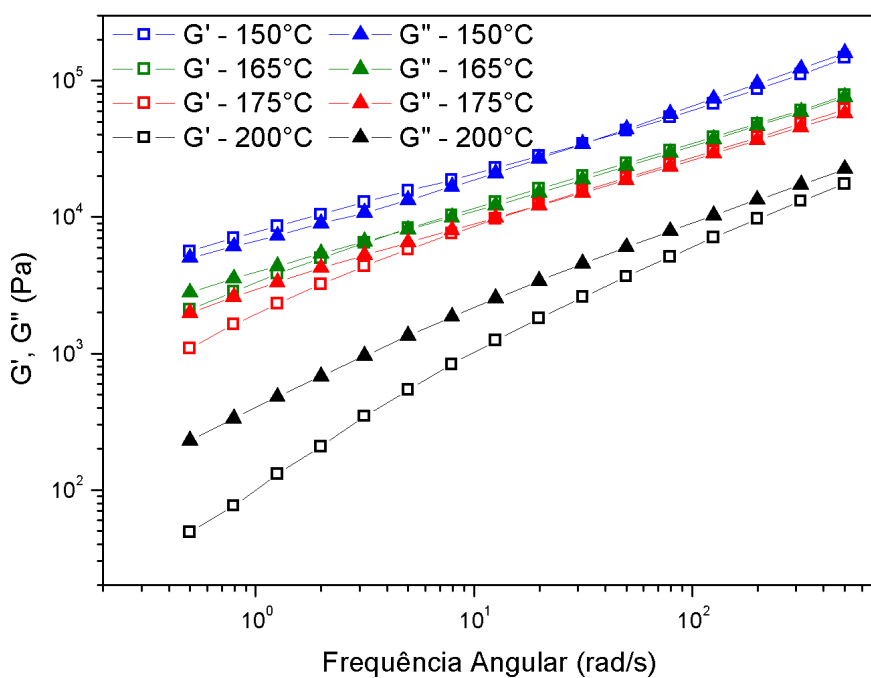
medidas dentro do regime de viscoelasticidade linear das blendas com e sem compatibilizante, mostradas nas figuras 58 a 61, bem como as curvas dos homopolímeros PLA e PS (Figura 62), nas temperaturas de 150, 165, 175 e 200 °C, exceto para o homopolímero PLA o qual não foi possível a análise em 200 °C devido à baixa estabilidade térmica do polímero.

As curvas de módulo viscoelástico vs. frequência angular das misturas compatibilizadas a temperatura de 150 °C mostraram um comportamento elástico a baixas frequências, assim como observado na análise reológica dos copolímeros adicionados como compatibilizantes (Figuras 47-49), diferentemente da composição sem copolímero (Figura 58). Nas temperaturas de 165 e 175 °C todas as misturas apresentaram  $G'' > G'$  a baixas frequências e em geral, blendas compatibilizadas apresentaram ponto de cruzamento ( $G' = G''$ ) em menores frequências em relação à mistura sem adição de copolímero, indicando que a compatibilização está sendo efetiva, pois o deslocamento do *crossover* para baixas frequências ocorre em caso de aumento de massa molar devido ao maior entrelaçamento das cadeias. No entanto, apesar do  $\omega_c$  ocorrer em frequências mais baixas nas blendas compatibilizadas, observa-se que a 175 °C a mistura contendo 5 % do copolímero escova apresentou um ponto de cruzamento em aproximadamente 200  $\text{rad.s}^{-1}$  assemelhando-se com a blenda pura. Esse comportamento indica que este compatibilizante perde efetividade nesta temperatura. Na temperatura de 200 °C todas as misturas mantiveram um comportamento viscoso durante a faixa de frequência analisada (0,5 a 500  $\text{rad.s}^{-1}$ ).

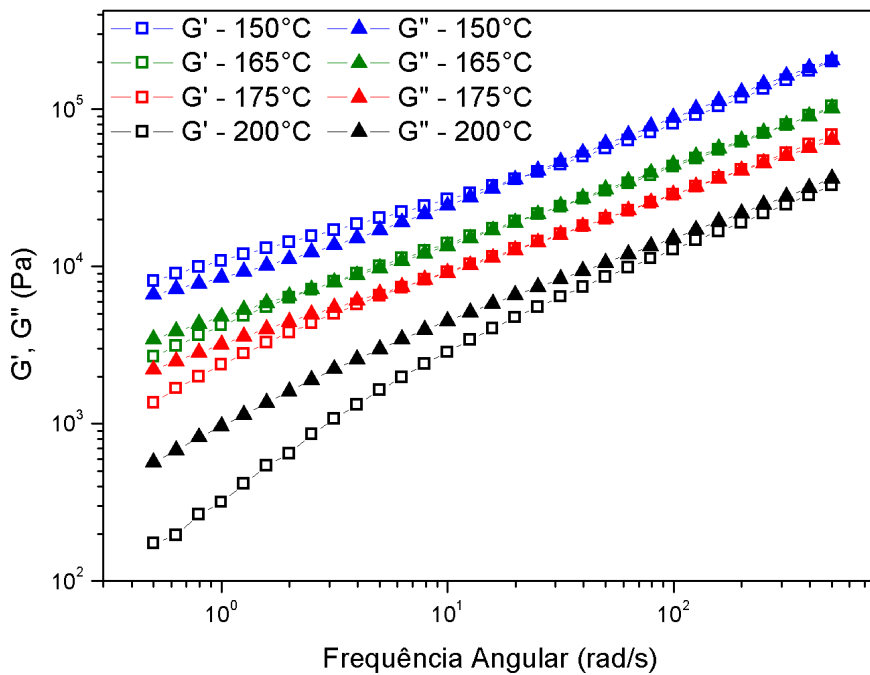
As curvas dos homopolímeros puros (Figura 62) apresentaram um comportamento viscoso predominante para o PLA ao contrário do PS, viscoso apenas a baixas taxas de cisalhamento. O homopolímero PS e a mistura sem adição de copolímero apresentaram um deslocamento do ponto de *crossover* para maiores frequências com o aumento da temperatura, pois conforme os polímeros são aquecidos ocorre uma diminuição do emaranhamento das cadeias. No entanto este comportamento não é observado nas blendas compatibilizadas. Apesar das misturas e do PLA apresentarem comportamento predominantemente viscoso a 200 °C, na curva do PS puro ocorreu um ponto de cruzamento em 30  $\text{rad.s}^{-1}$ , devido a sua maior massa molar.



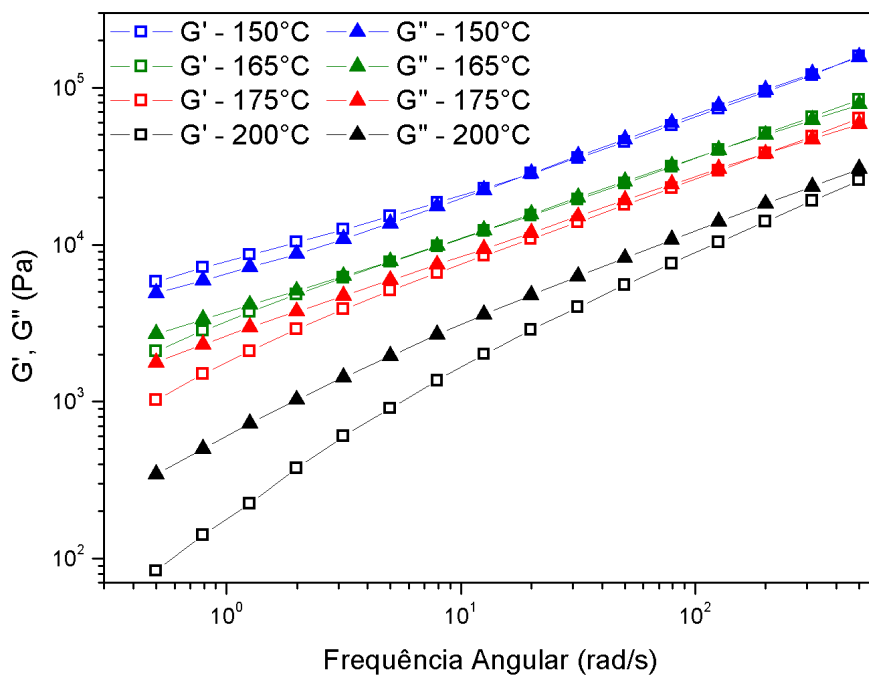
**Figura 58.** Módulo viscoelástico vs frequência angular em diferentes temperaturas para a blenda sem compatibilizante.



**Figura 59.** Módulo viscoelástico vs frequência angular em diferentes temperaturas para a blenda utilizando como compatibilizante o copolímero estrela.

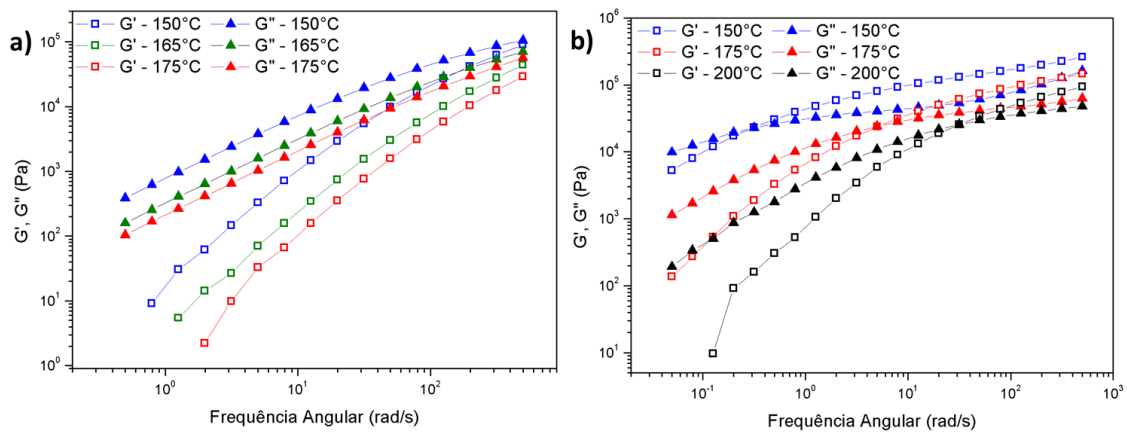


**Figura 60.** Módulo viscoelástico vs frequência angular em diferentes temperaturas para a blenda utilizando como compatibilizante o copolímero palma.



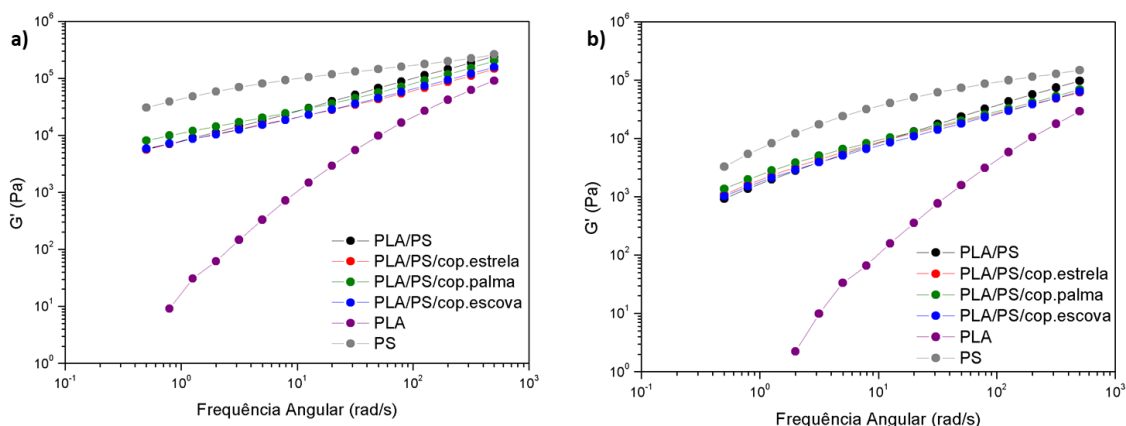
**Figura 61.** Módulo viscoelástico vs frequência angular em diferentes temperaturas para a blenda utilizando como compatibilizante o copolímero escova.



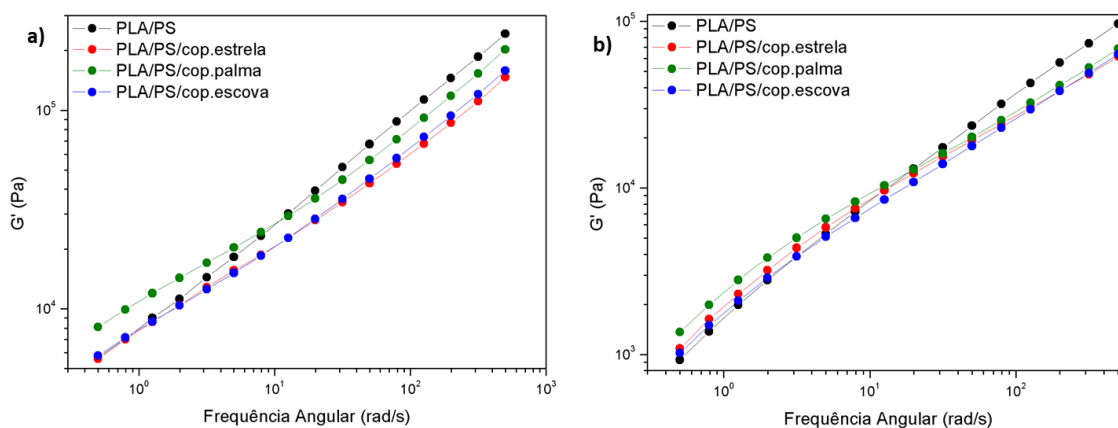


**Figura 62.** Módulo viscoelástico vs frequência angular em diferentes temperaturas para os homopolímeros a) PLA e b) PS.

A Figura 63 mostra o módulo de armazenamento das misturas em relação aos homopolímeros precursores a 150 e 175 °C. A partir da sobreposição das curvas é possível observar que em ambas as temperaturas as blendas compatibilizadas ou não, possuem  $G'$  intermediário ao PS e PLA, indicando a efetividade da mistura, bem como melhora na característica elástica do PLA. Em baixas frequências as curvas das misturas se aproximam mais ao PS, mesmo a mistura contendo maior quantidade de PLA (60 %), conforme a taxa de cisalhamento aumenta essa diferença é desconsiderada, pois o módulo de armazenamento do PLA tem um aumento muito mais pronunciado do que os outros sistemas. O efeito dos diferentes sistemas de compatibilização no módulo de armazenamento é melhor observado na Figura 64, onde há praticamente uma sobreposição das curvas das misturas compatibilizadas com os copolímeros estrela e escova nas duas temperaturas (150 a 175 °C), a baixas frequências a blenda sem compatibilizante também se sobrepõe a estas misturas e a blenda contendo copolímero palma apresenta maior módulo de armazenamento. Entretanto, seu módulo de armazenamento possui maior sensibilidade ao cisalhamento e a 175 °C chega a se igualar aos outros sistemas compatibilizados. Estes resultados indicam que as moléculas com desenhos que contêm maior quantidade de braços de PLA com poucas unidades monoméricas na extremidade da cadeia, aumentam o emaranhamento das cadeias poliméricas imiscíveis, dados também observados pelo valor de  $\omega_c$  descritos anteriormente.

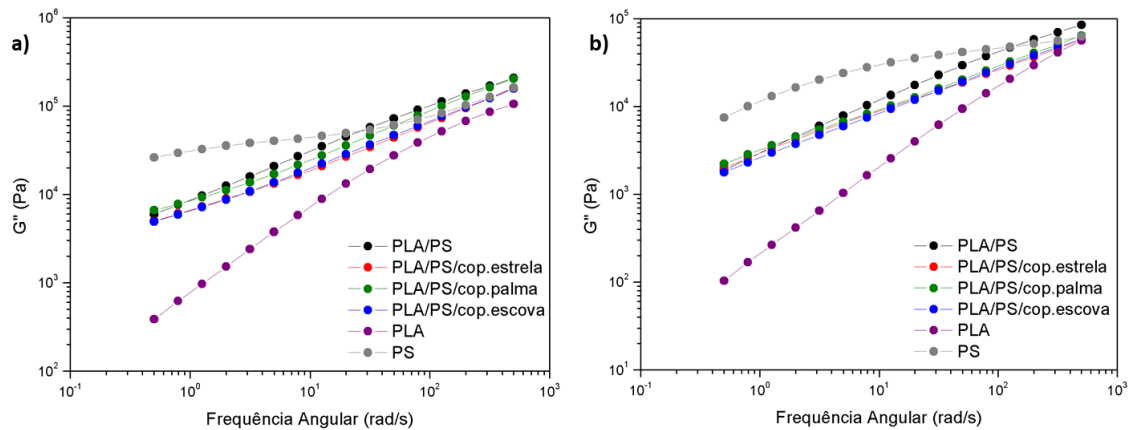


**Figura 63.** Variação do módulo de armazenamento com a frequência angular para os homopolímeros PLA e PS, as blendas sem compatibilizante, com 5 % do copolímero estrela, com 5 % do copolímero palma e com 5 % do copolímero escova a a) 150 °C e b) 175 °C.

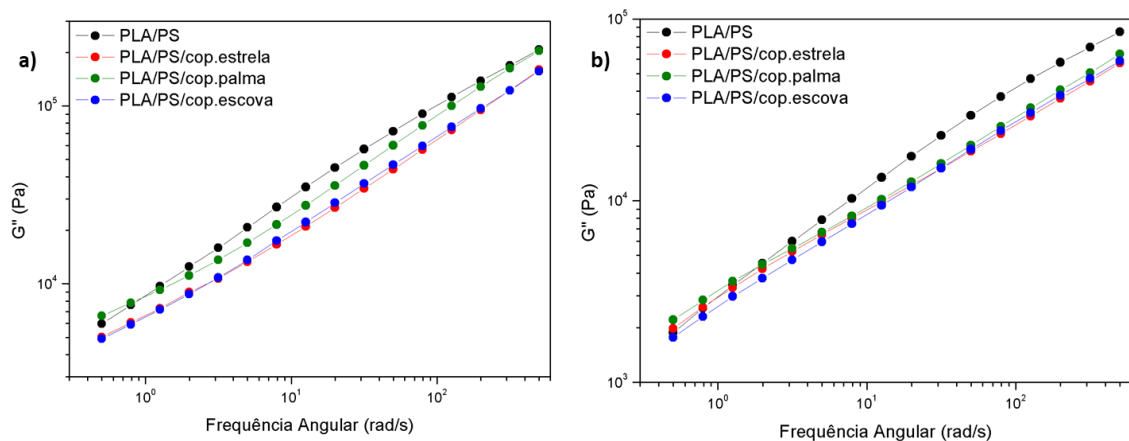


**Figura 64.** Variação do módulo de armazenamento com a frequência angular para as blendas sem compatibilizante, com 5 % do copolímero estrela, com 5 % do copolímero palma e com 5 % do copolímero escova a a) 150 °C e b) 175 °C.

O módulo de perda das misturas em relação aos homopolímeros PLA e PS (Figura 65) possui um valor intermediário a baixas frequências nas temperaturas estudadas (150 e 175 °C). O PS apresenta diminuição no  $G''$  conforme aumenta a taxa de cisalhamento<sup>154</sup>, característica não observada nas blendas, que ficam com módulo de perda maior do que o PS e do PLA. Quando observadas apenas as curvas das blendas (Figura 66) observa-se que, assim como o módulo de armazenamento, as curvas das misturas compatibilizadas com os copolímeros estrela e escova praticamente se sobrepõem e a 150 °C esse perfil também é observado para a blenda com o copolímero palma e o sistema sem compatibilizante. No entanto, com o aumento da temperatura (175 °C), o módulo de perda de todas as misturas compatibilizadas se assemelham.

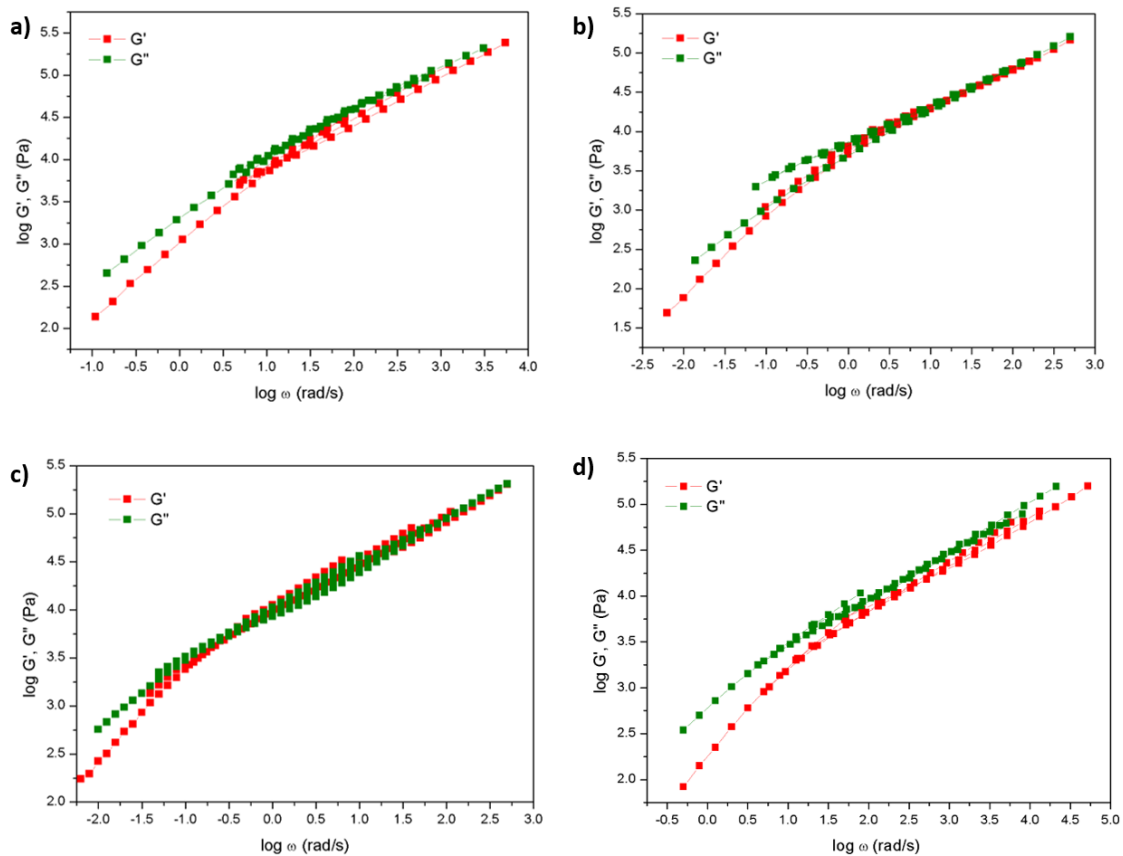


**Figura 65.** Variação do módulo de perda com a frequência angular para os homopolímeros PLA e PS e para as blendas sem compatibilizante, com 5 % do copolímero estrela, com 5 % do copolímero palma e com 5 % do copolímero escova a a) 150 °C e b) 175 °C.



**Figura 66.** Variação do módulo de perda com a frequência angular para as blendas sem compatibilizante, com 5 % do copolímero estrela, com 5 % do copolímero palma e com 5 % do copolímero escova a a) 150 °C e b) 175 °C.

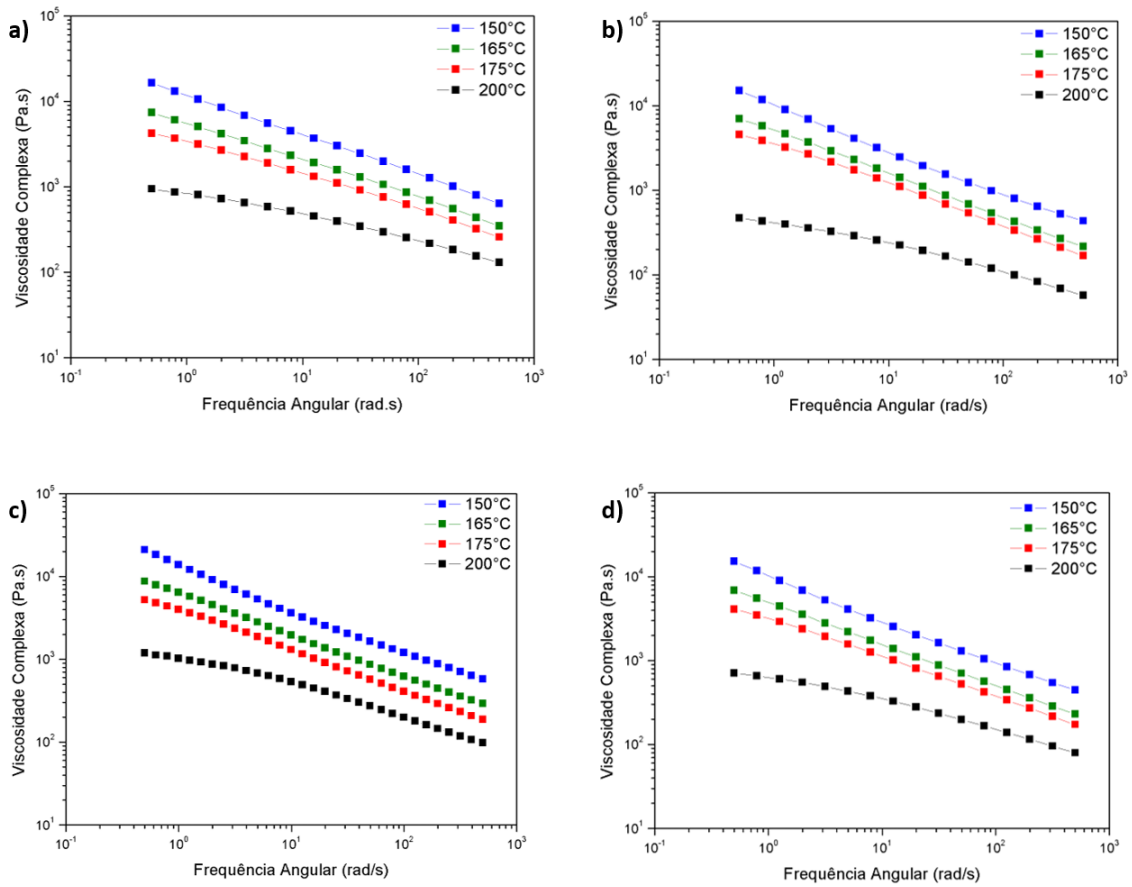
Para compreender o comportamento viscoelástico das blendas compatibilizadas e sem adição de copolímero em uma faixa mais ampla de frequência, foram construídas as curvas-mestra utilizando o princípio de superposição tempo-temperatura, assim como foi realizado para os copolímeros estrela, palma e escova. Essas curvas estão mostradas na Figura 67, onde é observado um comportamento semelhante entre as blendas compatibilizadas com os copolímeros estrela e palma, pois possuem um ponto de cruzamento a baixas frequências, aproximadamente  $0,5 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ , passando para um regime elástico enquanto que a blenda com 5 % do copolímero escova e a blenda sem copolímero ficam permanentemente em regime viscoso.



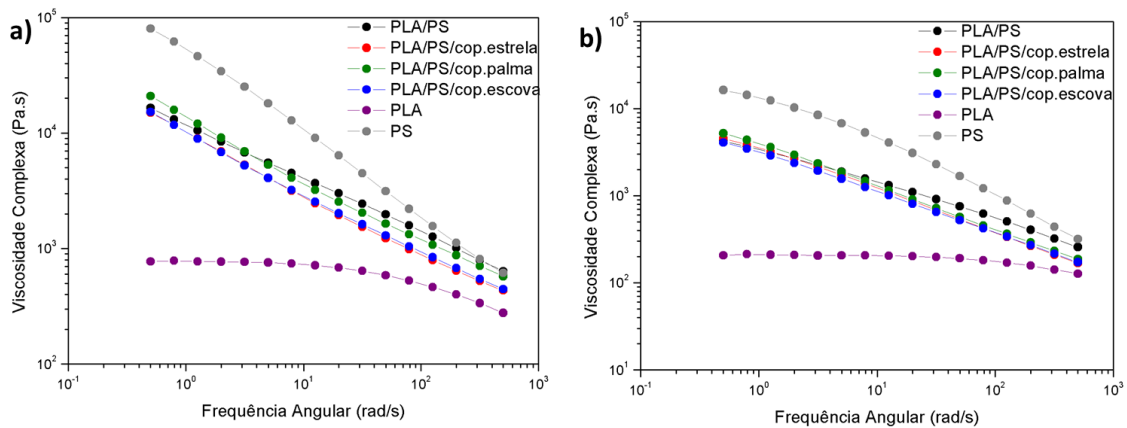
**Figura 67.** Curva mestra do módulo viscoelástico vs. frequência angular para a) blenda sem compatibilizante, b) blenda com 5 % de copolímero estrela, c) blenda com 5 % do copolímero palma e d) blenda com 5 % do copolímero escova.

A viscosidade complexa das misturas também foi avaliada<sup>154</sup>. Na Figura 68 observa-se que a viscosidade das blendas diminui com o aumento da frequência, comportamento característico de materiais pseudoplásticos, bem como com aumento da temperatura. Com relação aos homopolímeros (Figura 69), a viscosidade das blendas tem valor intermediário ao PLA e ao PS puros em todas as temperaturas analisadas, principalmente a baixas frequências. A viscosidade do PS é mais sensível ao cisalhamento do que os outros materiais ocorrendo maior diminuição com o aumento da frequência. Quando observadas apenas as curvas de viscosidade complexa das blendas (Figura 70) é possível perceber que em todas as temperaturas analisadas a blenda compatibilizada com copolímero palma e a blenda sem compatibilizante apresentaram viscosidade maior do que as misturas contendo os copolímeros estrela e escova. Acredita-se que estes compatibilizantes também podem estar atuando como plastificante e assim diminuindo a viscosidade dos materiais. A blenda com o copolímero palma possui maior viscosidade em baixas frequências. As curvas das blendas com o copolímero estrela e com o copolímero escova se sobrepõem nas temperaturas de 150, 165 e 175 °C e apenas a 200 °C

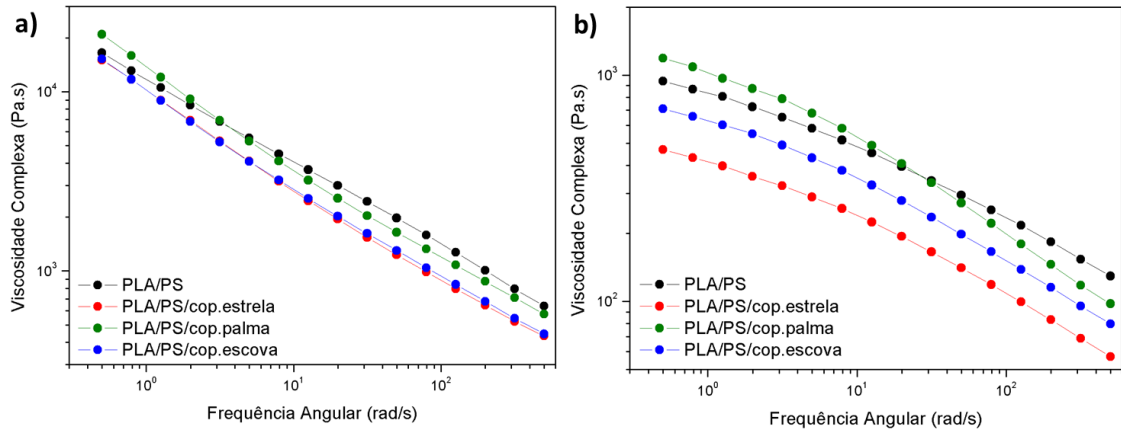
irão se diferenciar, mostrando que a viscosidade da blenda compatibilizada com o copolímero estrela sofre maior influência a altas temperaturas.



**Figura 68.** Variação da viscosidade complexa com a frequência angular para a) blendas sem compatibilizante; b) blendas com 5 % do copolímero estrela; c) blendas com 5 % do copolímero palma e d) blendas com 5 % do copolímero escova em diferentes temperaturas.



**Figura 69.** Variação da viscosidade complexa com a frequência angular para os homopolímeros PLA e PS as blendas sem compatibilizante, com 5 % do copolímero estrela, com 5 % do copolímero palma e com 5 % do copolímero escova a a) 150 °C e b) 175 °C.



**Figura 70.** Variação da viscosidade complexa com a frequência angular para as blendas sem compatibilizante, com 5 % do copolímero estrela, com 5 % do copolímero palma e com 5 % do copolímero escova a a) 150 °C e b) 200 °C.

## 6 Conclusões

Neste trabalho foi realizada a síntese de copolímeros, através da combinação de diferentes técnicas e estratégias de polimerização controlada, com as seguintes arquiteturas: estrela, palma e escova, constituídos de PS e PLA, denominados, respectivamente PS<sub>112-*s*-(PDLA<sub>227</sub>)<sub>2</sub></sub>, PS<sub>81-*p*-(PDLA<sub>5</sub>)<sub>10</sub></sub> e PS<sub>43-*e*-(PDLA<sub>5</sub>)<sub>14</sub></sub>.

O copolímero estrela (PS<sub>112-*s*-(PDLA<sub>227</sub>)<sub>2</sub></sub>) foi obtido pelo método “*core first*”, empregando um iniciador multifuncional contendo dois grupos hidroxila OH e uma terminação bromo. A partir das funcionalidades contidas neste iniciador foram crescidos os braços do copolímero estrela, a terminação halogenada para a polimerização ARGET-ATRP do estireno e as terminações hidroxiladas para a ROP do LA.

Para a síntese do copolímero palma (PS<sub>81-*p*-(PDLA<sub>5</sub>)<sub>10</sub></sub>) diversas estratégias foram empregadas, no entanto devido às dificuldades experimentais encontradas para a execução de algumas reações apenas uma metodologia foi efetiva. Para este fim um macromonômero de PDLA, obtido pela ROP do LA usando metacrilato de 2-hidroxietila como iniciador, foi homopolimerizado via RAFT e, posteriormente empregado como macroagente de transferência de cadeia RAFT para a polimerização do estireno.

Finalmente, o copolímero escova, PS<sub>43-*e*-(PDLA<sub>5</sub>)<sub>14</sub></sub>, foi obtido através da copolimerização RAFT simultânea do macromonômero de PDLA e do estireno a fim de obter um copolímero com distribuição aleatória dos comonômeros ao longo da cadeia.

A análise de DSC dos copolímeros palma e estrela apresentaram duas Tg's, enquanto o copolímero escova apenas uma, indicando que este material não apresenta separação de fases. O termograma de TGA mostrou duas perdas de massas para as arquiteturas referentes aos homopolímeros de origem. As curvas reológicas mostraram comportamento elástico para os copolímeros estrela e palma em baixas frequências a partir de 150°C, enquanto o copolímero escova apresentou comportamento viscoso e menor viscosidade em todas as temperaturas analisadas.

Os copolímeros se auto-organizaram em clorofórmio e acetona, apresentando estruturas com diâmetros superiores a 350 nm em concentrações de 0,05g.L<sup>-1</sup>.

Os copolímeros com diferentes arquiteturas foram investigados como agentes compatibilizantes, na proporção de 5% em peso, para blendas de PLA/PS (60:40 composição mássica). Através da análise de DSC observou-se as Tgs referente a cada um dos homopolímeros, indicando a existência de separação de fases, porém com uma parcial

miscibilidade. A análise de TGA apresentou um aumento da estabilidade térmica das misturas compatibilizadas.

As misturas compatibilizadas com os copolímeros estrela e escova apresentaram módulo de armazenamento, módulo de perda e viscosidade inferiores à mistura compatibilizada com copolímero palma e a sem compatibilizante. Porém, todas as misturas apresentaram valores de módulo de armazenamento e de perda intermediários aos valores dos polímeros PLA e PS. Na avaliação reológica, as blendas compatibilizadas mostraram um deslocamento do ponto de crossover ( $\omega_c$ ) para menores frequências indicando aumento no entrelaçamento das cadeias na região interfacial. No entanto, a 175°C a blenda compatibilizada com o copolímero palma apresentou valor de  $\omega_c$  semelhante à blenda sem compatibilizante demonstrando sensibilidade a temperaturas mais altas.

Porntanto, conclui-se que o copolímero palma PS<sub>81-p</sub>-(PDLA<sub>5</sub>)<sub>10</sub>, na composição mássica 30 % PLA e 70 % PS, além de ter sido obtido com massa molar controlada e baixa dispersidade, dentre os copolímeros utilizados como compatibilizantes da mistura PS/PLA foi o que apresentou resultados mais promissores.



## 7 Referências Bibliográficas

---

- <sup>1</sup> Luckachan, G. E.; Pilla. C. K. S. Biodegradable Polymers- A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives. *J. Polym. Environ.* **2011**, *19*, 637.
- <sup>2</sup> Jamshidian, M.; Tehrany, E. A.; Imran, M.; Jacquot, M.; Desobry, S. Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. *Compre. Rev. Food Sci. F.* **2010**, *9*, 552.
- <sup>3</sup> Dechy-Cabaret, O.; Martin-Vaca, B.; Bourissou, D. Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactide and Glycolide. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6147.
- <sup>4</sup> Razza, F.; Innocenti, F. D. Bioplastics from renewable resources: the benefits of biodegradability. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* **2012**, *7*, 301.
- <sup>5</sup> Icart, L. P.; Fernandes, E.; Agüero, L.; Cuesta, M. Z.; Silva, D. Z.; Rodríguez-Fernández, D. E.; Souza Jr. F. G.; Lima, L. M. T. R.; Dias, M. L. End Functionalization by Ring Opening Polymerization: Influence of Reaction Conditions on the Synthesis of End Functionalized Poly(lactic Acid). *J. Braz. Chem. Soc.* **2018**, *29*, *1*, 99.
- <sup>6</sup> Masud, S. H.; Lawrence, T. D.; Manjusri, M. A study on Biocomposites from Recycled Newspaper Fiber and Poly(lactic acid). *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 5593.
- <sup>7</sup> Yeo, J. C. C.; Muiruri, J. K.; Tan, B. H.; Thitsartarn, W.; Kong, J.; Zhang, X.; Li, Z.; He, C. Biodegradable PHB-Rubber Copolymer Toughened PLA Green Composites with Ultrahigh Extensibility. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *6*, 15517.
- <sup>8</sup> Jacobsen, S.; Fritz, H. G. Plasticizing Polylactide - The effect of Different Plasticizers on the Mechanical Properties. *Polym. Eng. Sci.* **1999**, *39*, 1303.
- <sup>9</sup> Kumar, M.; Mohanty, S.; Nayak, S. K.; Parvaiz, M. R. Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and nanocomposites. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 8406.
- <sup>10</sup> Dorff, G.; Hahn, M.; Laschewsky, A.; Lieske, A. Optimization of the property profile of poly-L-lactide by synthesis of PLLA-polystyrene-block copolymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *127*, 120.
- <sup>11</sup> Hamad, K.; Kaseem, M.; Deri, F. Rheological and mechanical properties of poly(lactic acid)/polystyrene polymer blend. *Polym. Bull.* **2010**, *65*, 509.
- <sup>12</sup> Kim, Y. F.; Choi, C. N.; Kim, Y. D.; Lee, K. Y.; Lee, M. S. Compatibilization of Immiscible Poly(*l*-lactide) and Low Density Polyethylene Blends. *Fiber Polym.* **2004**, *5*, 270.

- 
- <sup>13</sup> Matyjaszewski, K.; Spanswick, J. Controlled/living radical polymerization. *Mater. Today* **2005**, 8, 26.
- <sup>14</sup> Boyer, C.; Bulmus, V.; Davis, T. P.; Ladmiral, V.; Liu, J.; Perrier, S. Bioapplications of RAFT Polymerization. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5402.
- <sup>15</sup> Zaborniak, I.; Chmielarz, P.; Matyjaszewski, K. Modification of wood-based materials by atom transfer radical. *Eur. Polym. J.* **2019**, 120, 109253.
- <sup>16</sup> Wang, J.; Matyjaszewski, K. Controlled/"Living" Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process. *Macromolecules* **1995**, 28, 7901.
- <sup>17</sup> Aitchison, T. J. Ginic-Markovic, M.; Stephen, C.; Valiyaveetil, S. Polystyrene-*block*-poly(methyl methacrylate): Initiation Issues with Block Copolymer Formation Using ARGET ATRP. *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, 213, 79..
- <sup>18</sup> Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Living Radical Polymerization by the RAFT Process - A First Update. *Aust. J. Chem.* **2006**, 59, 669.
- <sup>19</sup> Matyjaszewski, K. Controlling Polymer Structures by Atom Transfer Radical Polymerization and Other Controlled/Living Radical Polymerizations. *Macromol. Symp.* **2003**, 195, 25.
- <sup>20</sup> Cameron, D. J. A.; Shaver, M. P. Aliphatic polyester polymer stars: synthesis, properties and applications in biomedicine and nanotechnology. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 1761.
- <sup>21</sup> Khanna, K.; Varshney, S.; Ashok, K. Miktoarm star polymers: advanced in synthesis, self-assembly, and applications. *Polym. Chem.* **2010**, 1, 1171.
- <sup>22</sup> Uyar, Z.; Genli, N.; Cay, B.; Arslan, U.; Durgun, M.; Degirmenci, M. Synthesis and characterization of an A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-type miktoarm star copolymer based on poly( $\epsilon$ -caprolactone) and poly(cyclohexene oxide). *Polymer Bulletin* **2019**, 76, 553.
- <sup>23</sup> Kharchenko, S. B.; Kannan, R. M.; Cernohous, J. J.; Venkataramani, S. Role of Architecture on the Conformation, Rheology, and Orientation Behavior of Linear, Star, and Hyperbranched Polymer Melts. 1. Synthesis and Molecular Characterization. *Macromolecules* **2003**, 36, 399.
- <sup>24</sup> McLeish, T. CB. Polymer architecture influence on rheology. *Curr. Opin. Solid. St. M.* **1997**, 2, 678.
- <sup>25</sup> Cor, K.; Martin, V. D.; Christophe, P.; Robert, J. Strategies for compatibilization of polymer blends. *Prog. Polym. Sci.* **1998**, 23, 707.
- <sup>26</sup> Garlotta, D. A literature Review of Poly(lactic Acid). *J. Polym. Environ.* **2001**, 9, 63.

- 
- <sup>27</sup> Lim, L. -T.; Auras, R.; Rubino, M. Processing Technologies for poly(lactic acid). *Prog. Polym. Sci.* **2008**, 33, 820.
- <sup>28</sup> J. Ren, Biodegradable Poly(Lactic Acid): Synthesis, Modification, Processing and Applications, Springer Science & Business Media, **2011**.
- <sup>29</sup> Auras, R.; Harte, B.; Selke, S. Na Overview of Polylactides as Packaging Materials. *Macromol. Biosci.* **2004**, 4, 835.
- <sup>30</sup> Pivasa-Art, S.; Tong-ngok, T.; Junngam, S.; Wongpajan, R.; Pivsa-Art, W. Synthesis of Poly(D-lactic acid) Using a 2-Steps Direct Polycondensation Process. *Energy Procedia* **2013**, 34, 604.
- <sup>31</sup> Inkinem, S.; Hakkarainen, M.; Albertsson, A. C.; Seoderg, A. From Lactic Acid to Poly(lactic acid) (PLA): Characterization and Analysis of PA and Its Precursors. *Biomac.* **2011**, 12, 523.
- <sup>32</sup> Jacobsen, S.; Degée, P.; Fritz, H. G.; Dubois, P.; Jérôme, R. Polylactide (PLA) - A New Way of Production. *Polym Eng Sci.* **1999**, 39, 1311.
- <sup>33</sup> Avinc, O.; Khoddami, A. Overview of Poly(lactic acid) (PLA) Fibre. *Chem.* **2009**, 41, 391.
- <sup>34</sup> Wu, D.; Lv, Y.; Guo, R.; Li, J.; Habadati, A.; Lu, B.; Wang, H.; Wei, Z. Kinetics of Sn(Oct)<sub>2</sub>-Catalyzed Ring Opening Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone. *Macromol. Res.* **2017**, 25, 1070.
- <sup>35</sup> Ryner, M.; Stridsberg, K.; Albertsson, A. Mechanism of Ring-Opening Polymerization of 1,5-Dioxepan-2-one and  $\epsilon$ -Lactide with Stannous 2-Ethylhexanoate. A Theoretical Study. *Macromolecules* **2001**, 34, 3877.
- <sup>36</sup> Brocas, A.; Mantzaridis, C.; Tunc, D.; Carlotti, S. Polyether Synthesis: From activated or metal-free anionic ring-opening polymerization of epoxides to functionalization. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, 38, 845.
- <sup>37</sup> Kricheldorf, H. R.; Sumbél, M. Polylactones - 18. Polymerization of L,L-lactide with Sn(II) and Sn(IV) halogenides. *Eur. Polym. J.* **1989**, 25, 585.
- <sup>38</sup> Sattayanon, C.; Kungwan, N.; Punyodom, W.; Meepoowpan, P.; Jungstittiwong, S. Theoretical investigation on the mechanism and kinetics of the ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone initiated by tin(II) alkoxides. *J. Mol. Model.* **2013**, 19, 5377.
- <sup>39</sup> Leenslag, J. W.; Pennings, A. J. Synthesis of high-molecular-weight poly(L-lactide) initiated with tin 2-ethylhexanoate. *Macromol. Chem. Phys.* **1987**, 188, 1809.

- 
- <sup>40</sup> Gross, R. A.; Kalra, B. Biodegradable Polymers for the Environment. *Science* **2002**, 297, 803.
- <sup>41</sup> Kricheldorf, H. R.; Berl, M.; Scharnagl, N. Poly(lactones). 9. Polymerization mechanism of metal alkoxide initiated polymerizations of lactide and various lactones. *Macromolecules* **1988**, 21, 286.
- <sup>42</sup> Lemmouchi, Y.; Perry, M. C.; Amass, A. J.; Chakraborty, K.; Schacht, E. A Novel and Versatile Potassium-Based Catalyst for the Ring Opening Polymerization of Cyclic Esters. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, 46, 5348.
- <sup>43</sup> Dong, C. M.; Qiu, K. Y.; Gu, Z. W.; Feng, X. D. Synthesis of Star-Shaped Poly(D,L-lactic Acid-*alt*-Glycolic Acid)-*b*-Poly(L-lactic acid) with the Poly(D,L-Lactic Acid-*alt*-Glycolic Acid) Macroinitiator and Stannous Octoate Catalyst. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, 42, 6891.
- <sup>44</sup> Kamber, N. E.; Jeong, W.; Waymouth, R. M.; Pratt, R. C.; Lohmeijer, B. G. G.; Hedrick, J. L. Organocatalytic Ring-Opening Polymerization. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 5813.
- <sup>45</sup> Gold, L. Statistics of polymer molecular size distribution for a invariant number of propagating chains. *J. Chem. Phys.* **2004**, 28, 91.
- <sup>46</sup> Paulus, R. M.; Becer, C. R.; Hoogenboom, R.; Schubert, U. S. Acetyl Halide Initiator Screening for the Cationic Ring-Opening Polymerization of 2-Ethyl-2-Oxazoline. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, 209, 794.
- <sup>47</sup> Williams, C. K. Synthesis of functionalized biodegradable polyesters. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1573.
- <sup>48</sup> Anderson, K. S.; Hillmyer, M. A. The influence of block copolymer microstructure on the toughness of compatibilized polylactide/polyethylene blends. *Polymer* **2004**, 45, 8809.
- <sup>49</sup> Taubner, V.; Shishoo, R. Influence of Processing Parameters on the Degradation of Poly(L-lactide) During Extrusion. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 79, 2128.
- <sup>50</sup> Gandini, A. Polymers from Renewable Resources: A Challenge for the Future of Macromolecular Materials. *Macromolecules* **2008**, 41, 9491.
- <sup>51</sup> Vilela, C.; Sousa, A. F.; Fonseca, A. C.; Serra, A. C.; Coelho, J. F. J.; Freire, C. S. R.; Silvestre, A. J. D. The quest for sustainable polymers - insights into the future. *Polym. Chem.* **2014**, 5, 3119.
- <sup>52</sup> Hamad, K.; Kaseem, M.; Ko, Y. G.; Deri, F. Biodegradable Polymer Blends and Composites: An Overview. *Polym. Sci.* **2014**, 56, 812.

- 
- <sup>53</sup> Rooney, T. R.; Monyatsi, O.; Hutchinson, R. A. Polyester Macromonomer Syntheses and Radical Copolymerization Kinetics with Styrene. *Macromolecules* **2017**, *50*, 784.
- <sup>54</sup> Matyjaszewski, K.; Tsarevsky, N. V. Nanostructured functional materials prepared by atom transfer radical polymerization. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 276.
- <sup>55</sup> Matyjaszewski, K.; Xia, J. Atom Transfer Radical Polymerization. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921.
- <sup>56</sup> Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. Atom transfer radical addition and polymerization reactions catalyzed by ppm amounts of copper complexes. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1087.
- <sup>57</sup> Zhang, C.; Lessard, B.; Maric, M. Synthesis and Characterization of Benzyl Methacrylate/Styrene Random Copolymers Prepared by NMP. *Macromol. React. Eng.* **2010**, *4*, 415.
- <sup>58</sup> York, A. W.; Kirkland, S. E.; McCormick, C. L. Advances in the synthesis of amphiphilic block copolymers via RAFT polymerization: Stimuli-responsive drug and gene delivery. *Adv. Drug. Deliv. Rev.* **2008**, *60*, 1018.
- <sup>59</sup> Karanem, S.; Goossens, H.; Klumperman, B.; Lemstra, P. "Controlled" Synthesis and Characterization of Model Methyl Methacrylate/*tert*-Butyl Methacrylate Triblock Copolymers via ATRP. *Macromolecules* **2003**, *36*, 3051.
- <sup>60</sup> Siegwart, D. J.; Oh, J. K.; Matyjaszewski, K. ATRP in the design of functional materials for biomedical applications. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 18.
- <sup>61</sup> Patten, T. E.; Xia, J.; Abernathy, T.; Matyjaszewski, K. Polymers with Very Low Polydispersities from Atom Transfer Radical Polymerization. *Science* **1996**, *272*, 866.
- <sup>62</sup> Patten, T. E.; Matyjaszewski, K. Atom Transfer Radical Polymerization and the Synthesis of Polymeric Materials. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 901.
- <sup>63</sup> Matyjaszewski, K. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015.
- <sup>64</sup> Di Lena, F.; Matyjaszewski, K. Transition metal catalysts for controlled radical polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 959.
- <sup>65</sup> Dong, C.; Qiu, K.; Gu, Z.; Feng, X. Synthesis of Star-Shaped Poly( $\epsilon$ -caprolactone)-*b*-poly(DL-lactic acid-*alt*-glycolic acid) with Multifunctional Initiator and Stannous Octoate Catalyst. *Macromolecules* **2001**, *34*, 4691.
- <sup>66</sup> Xia, J.; Matyjaszewski, K. Controlled/"Living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization Using Multidentate Amine Ligands. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7697.

- 
- <sup>67</sup> Matyjaszewski, K.; Jakubowski, W.; Min, K.; Tang, W.; Huang, J.; Braunecker, W. A.; Tsarevsky, N. V. Diminishing catalyst concentration in atom transfer radical polymerization with reducing agents. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, 103, 15309.
- <sup>68</sup> Munirasu, S.; Deshpande, A.; Baskaran, D. Hydrated Clay for Catalyst Removal in Copper Mediated Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromol. Rapid. Commun.* **2008**, 29, 1538.
- <sup>69</sup> Wojciech, J.; Matyjaszewski, K. Activators Regenerated by Electron Transfer for Atom-Transfer Radical Polymerization of (Meth)acrylates and Related Block Copolymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4482.
- <sup>70</sup> Yan, C.; Xu, L.; Liu, Q.; Zhang, W.; Jia, R.; Liu, C.; Wang, S.; Wang, L.; Li, G. Surface-Induced ARGET ATRP for Silicon Nanoparticles with Fluorescent Polymer Brushes. *Polymers* **2019**, 11, 1228.
- <sup>71</sup> Kryszewski, P.; Wang, Y.; Matyjaszewski, K.; Harrison, S. Radical Generation and Termination in SARA ATRP of Methyl Acrylate: Effect of Solvent, Ligand, and Chain Length. *Macromolecules* **2016**, 49, 2977.
- <sup>72</sup> Fantin, M.; Park, S.; Wang, Y.; Matyjaszewski, K. Electrochemical Atom Transfer Radical Polymerization in Miniemulsion with a Dual Catalytic System. *Macromolecules* **2016**, 49, 8838.
- <sup>73</sup> Kwak, Y.; Matyjaszewski, K. ARGET ATRP of methyl methacrylate in the presence of nitrogen-based ligands as reducing agents. *Polym. Int.* **2009**, 58, 242.
- <sup>74</sup> Jakubowski, W.; Min, K.; Matyjaszewski, K. Activators Regenerated by Electron Transfer for Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene. *Macromolecules* **2006**, 39, 39.
- <sup>75</sup> Min, K.; Gao, H.; Matyjaszewski, K. Use of Ascorbic Acid as Reducing Agent for Synthesis of Well-Defined Polymers by ARGET ATRP. *Macromolecules* **2007**, 40, 1789.
- <sup>76</sup> Simakova, A.; Averick, S. E.; Konkolewicz, D.; Matyjaszewski, K. Aqueous ARGET ATRP. *Macromolecules* **2012**, 45, 6371.
- <sup>77</sup> Matyjaszewski, K.; Dong, H.; Jakubowski, W.; Pietrasik, J.; Kusumo, A. Grafting from Surfaces for “Everyone”: ARGET ATRP in the Presence of Air. *Langmuir* **2007**, 23, 4528.
- <sup>78</sup> Burdýnska, J.; Cho, H. Y.; Mueller, L.; Matyjaszewski, K. Synthesis of Star Polymers Using ARGET ATRP. *Macromolecules* **2010**, 43, 9227.
- <sup>79</sup> Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Living Radical Polymerization by the RAFT Process - A Third Update. *Aust. J. Chem.* **2012**, 65, 985.

- 
- <sup>80</sup> Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. RAFT Polymerization and Some of its Applications. *Chem. Asian. J.* **2013**, 8, 1634.
- <sup>81</sup> Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jaffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Living Free-Radical Polymerization by Reversible Additions-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process. *Macromolecules* **1998**, 31, 5559.
- <sup>82</sup> Keddie, D. J.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. RAFT Agent Design and Synthesis. *Macromolecules* **2012**, 45, 5321.
- <sup>83</sup> Chong, Y. K.; Krstina, J.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Thiocarbonylthio Compounds [S+C(Ph)S-R] in Free Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization). Role of the Free-Radical Leaving Group (R). *Macromolecules* **2003**, 36, 2256.
- <sup>84</sup> Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Toward Living Radical Polymerization. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1133.
- <sup>85</sup> Moad, G.; Chong, Y. K.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Advances in RAFT polymerization: the synthesis of polymers with defined end-groups. *Polymer* **2005**, 46, 8458.
- <sup>86</sup> Klumperman, B. Mechanistic considerations on styrene-maleic anhydride copolymerization reactions. *Polym. Chem.* **2010**, 1, 558.
- <sup>87</sup> Gregory, A.; Stenzel, M. H. Complex polymer architectures via RAFT polymerization: From fundamental process to extending the scope using click chemistry and nature's building blocks. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, 37, 38.
- <sup>88</sup> Matyjaszewski, K. Advanced Materials by Atom Transfer Radical Polymerization. *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1706441.
- <sup>89</sup> Petreska, G. S.; Arbe, A.; Auschra, C.; Paulis, M. Mechanical and Morphological Properties of Waterborne ABA Hard-Soft-Hard Block Copolymers Synthesized by Means of RAFT Miniemulsion Polymerization. *Polymers* **2019**, 11, 1259.
- <sup>90</sup> Beers, K. L.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K.; Sheiko, S. S.; Möller, M. The Synthesis of Densely Grafted Copolymers by Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **1998**, 31, 9413.
- <sup>91</sup> Lord, S. J.; Sheiko, S. S.; LaRue, I.; Lee, H.; Matyjaszewski, K. Tadpole Conformation of Gradient Polymer Brushes. *Macromolecules* **2004**, 37, 4235.

- 
- <sup>92</sup> Inoue, Y.; Matsugi, T.; Kashiwa, N.; Matyjaszewski, K. Graft Copolymers from Linear Polyethylene via Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **2004**, *37*, 3651.
- <sup>93</sup> Shinoda, H.; Miller, P. J.; Matyjaszewski, K. Improving the Structural Control of Graft Copolymers by Combining ATRP with the Macromonomer Method. *Macromolecules* **2001**, *34*, 3186.
- <sup>94</sup> Gao, H.; Matyjaszewski, K. Synthesis of Molecular Brushes by “Grafting onto” Method: Combination of ATRP and Click Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6633.
- <sup>95</sup> Rzaev, J. Synthesis of Polystyrene - Polylactide Bottlebrush Block Copolymers and Their Self-Assembly into Large Domain Nanostructures. *Macromolecules* **2009**, *42*, 2135.
- <sup>96</sup> Bernaerts, K. V.; Fustin, C.-A.; Bomal-D’Haese, C.; Gohy, J.-F.; Martins, J. C.; Du Prez, F. E. Advanced Polymer Architectures with Stimuli-Responsive Properties Starting from Initiators. *Macromolecules* **2008**, *41*, 2593.
- <sup>97</sup> Petton, L.; Mès, E. P. C.; Van Der Wal, H.; Claessens, S.; Van Damme, F.; Verbrugghe, S.; Du Prez, F. High molar mass segmented macromolecular architectures by nitroxide mediated polymerization. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 4697.
- <sup>98</sup> Müller, A. H. E.; Matyjaszewski, K. Controlled and Living Polymerizations - Methods and Materials, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2009**, ch. 7, 416
- <sup>99</sup> Alaimo, D.; Beigbeder, A.; Dubois, P.; Broze, G.; Jérôme, C.; Grignard, B. Block, Random and palm-tree amphiphilic fluorinated copolymers: controlled synthesis, surface activity and use as dispersion polymerization stabilizers. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 5273.
- <sup>100</sup> Alaimo, D.; Merino, D. H.; Grignard, B.; Bras, W.; Jérôme, C.; Debuigne, A.; Gommès, C. J. Small-Angle X-ray Scattering Insights into the Architecture-Dependent Emulsifying Properties of Amphiphilic Copolymers in Supercritical Carbon Dioxide. *J. Phys. Chem. B.* **2015**, *119*, 1706.
- <sup>101</sup> Schaeffgen, J. R.; Flory, P. J. Synthesis of Multichain Polymers and Investigation of their Viscosities. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 2709.
- <sup>102</sup> Cameron, D. J. A.; Shaver, M. P. Aliphatic polyester polymer stars: synthesis, properties and applications in biomedicine and nanotechnology. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1761.



- 
- <sup>103</sup> Boschmann, D.; Edam, R.; Schoenmakers, P. J.; Vana, P. Characterization of Z-RAFT Star Polymerization of Butyl acrylate by Size-Exclusion Chromatography. *Macromol. Symp.* **2009**, 275, 184.
- <sup>104</sup> Inoue, K. Functional dendrimers, hyperbranched and star polymers. *Porg. Polym. Sci.* **2000**, 25, 453.
- <sup>105</sup> Cosimbescu, L.; Robinson, J. W.; Zhou, Y.; Qu, J. Dual functional star polymer for lubricants. *RSC Adv.* **2016**, 6, 86259.
- <sup>106</sup> Wang, F.; Bronich, T. K.; Kabanov, A. V.; Rauh, R. D.; Roovers, J. Synthesis and Evaluation of a Star Amphiphilic Block Copolymer from Poly( $\epsilon$ -caprolactone) and Poly(ethylene glycol) as a Potential Drug Delivery Carrier. *Bioconjugate Chem.* **2005**, 16, 397.
- <sup>107</sup> Gao, H.; Matyjaszewski, K. Synthesis of functional polymers with controlled architecture by CRP of monomers in the presence of cross-linkers: From stars to gels. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, 34, 317.
- <sup>108</sup> Gao, H.; Matyjaszewski, K. Structural Control in ATRP Synthesis of Star Polymers Using the Arm-First Method. *Macromolecules* **2006**, 39, 3154.
- <sup>109</sup> Gao, H.; Ohno, S.; Matyjaszewski, K. Low Polydispersity Star Polymers via Cross-Linking Macromonomers by ATRP. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15111.
- <sup>110</sup> Gao, H.; Matyjaszewski, K. Synthesis of Star Polymers by a Combination of ATRP and the "Click" Coupling Method. *Macromolecules* **2006**, 39, 4960.
- <sup>111</sup> Beziau, A.; Singh, A.; Menezes, R. N. L.; Ding, H.; Simakova, A.; Kuksenok, O.; Balazs, A. C.; Kowalewski, T.; Matyjaszewski, K. Miktoarm star as interfacial connectors for stackable amphiphilic gels. *Polymer* **2016**, 101, 406.
- <sup>112</sup> Uyar, Z.; Genli, N.; Cay, B.; Arslan, U.; Durgun, M.; Degirmenci, M. Synthesis and characterization of na A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-type miktoarm star copolymer based on poly( $\epsilon$ -caprolactone) and poly(cyclohexene oxide). *Polym. Bull.* **2019**, 76, 553.
- <sup>113</sup> Ha, J-G.; Song, J.; Lee, J-K.; Cho, B-K.; Zin, W-C. Thickness-dependent morphological behavior of dendritic (PS)<sub>2</sub>-*b*-PLA copolymer thin films on a SiO<sub>2</sub> substrate. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 3418.
- <sup>114</sup> Song, J.; Cho, B-K. Functionality- and Size-Dependent Target-Differentiation of Nanoporous Carboxylate Polystyrenes in Polar Protic Solvents. *ACS Macro Lett.* **2012**, 1, 1375.
- <sup>115</sup> Kim, K. H.; Park, J.; Choe, Y.; Huh, J.; Bang, J. The effect of chain architecture on the phase behavior of A<sub>4</sub>B<sub>4</sub> miktoarm block copolymers. *Polym. Chem.* **2019**, 10, 3079.

- 
- <sup>116</sup> Shi, W.; Tateishi, Y.; Li, W.; Hawker, C. J.; Fredrickson, G. H.; Kramer, E. J. Producing Small Domain Features Using Maktoarm Block Copolymers with Large Interaction Parameters. *ACS Macro Lett.* **2015**, 4, 1287.
- <sup>117</sup> Ozlem, S.; Iskin, B.; Yilmaz, G.; Kukut, M.; Hacaloglu, J.; Yagci, Y. Synthesis and pyrolysis of ABC type miktoarm star copolymers with polystyrene, poly(lactic acid) and poly(ethylene glycol) arms. *Eur. Polym. J.* **2012**, 48, 1755.
- <sup>118</sup> Burts, A. O.; Gao, A. X.; Johnson, J. A. Brush-first Synthesis of Core-Photodegradable Miktoarm Star Polymers via ROMP: Towards Photoresponsive Self-Assemblies. *Macromol. Rapid. Commun.* **2014**, 35, 168.
- <sup>119</sup> Ahn, N. Y.; Seo, M. Heteroarm core cross-linked star polymers via RAFT copolymerization of styrene and bismaleimide. *RSC Adv.* **2016**, 6, 47715.
- <sup>120</sup> Oh, J.; Myungeun, S. Photoinitiated Polymerization-Induced Microphase Separation for the Preparation of Nanoporous Polymer Films. *ACS Macro Lett.* **2015**, 4, 1244.
- <sup>121</sup> Zhang, C.; Zhou, Y.; Liu, Q.; Li, S.; Perrier, S.; Zhao, Y. Facile Syntehsis of Hyperbranched and Star-Shaped Polymers by RAFT Polymerization Based on a Polymerizable Trithiocarbonate. *Macromolecules* **2011**, 44, 2034.
- <sup>122</sup> Morsbach, J.; Natalello, A.; Elbert, J.; Winzen, S.; Kroeger, A.; Frey, H.; Gallei, M. Redox-Reponsive Block Copolymers: Poly(vinylferrocene)-*b*-poly(lactide) Diblock and Miktoarm Star Polymer and Their Behavior in Solution. *Organometallics* **2013**, 32, 6033.
- <sup>123</sup> Shibuya, Y.; Nguyen, H. V-T.; Johnson, J. A. Mikto-Brush-Arm Star Polymers via Cross-Linking of Dissimilar Bottlebrushes: Synthesis and Solution Morphologies. *ACS Macro Lett.* **2017**, 6, 963.
- <sup>124</sup> Ishida, S.; Nagasaki, R.; Chino, K.; Dong, T.; Inoue, Y. Toughening of Poly(L-lactide) by Melt Blending with Rubbers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, 113, 558.
- <sup>125</sup> Li, Y.; Shimizu, H. Improvement in toughness of poly(L-lactide) (PLLA) through reactive blending with acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS): Morphology and properties. *Eur. Polym. J.* **2009**, 45, 738.
- <sup>126</sup> Imre, B.; Pukánszky, B. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. *Eur. Polym. J.* **2013**, 49, 1215.
- <sup>127</sup> Arrieta, M. P.; Samper, M. D.; Aldas, M.; López, J. On the Use of PLA-PHB Blends for Sustainable Food Packaging Applications. *Materials* **2017**, 10, 1008.
- <sup>128</sup> Mainardes, R. M.; Khalil, N. M.; Gremião, M. P. D. Intranasal delivery of zidovunine by PLA and PLA-PEG blend nanoparticles. *Int. J. Pharm.* **2010**, 395, 266.

- 
- <sup>129</sup> Canetti, M.; Cacciamani, A.; Bertini, F. Miscible Blends of Polylactide and Poly(methyl methacrylate): Morphology, Structure and Thermal Behavior. *J. Polym. Sci Pol. Phys.* **2014**, *52*, 1168.
- <sup>130</sup> Hamad, K.; Kassem, M.; Deri, F.; Ko, Y. G. Mechanical properties and compatibility of polylactic acid/polystyrene polymer blend. *Mater. Lett.* **2016**, *164*, 409.
- <sup>131</sup> Mishra, S.; Tripathy, S. S.; Misra, M.; Mohanty, A. K.; Nayak, S. K. Novel Eco-Friendly Biocomposites: Biofiber Reinforced Biodegradable Polyester Amide Composites - Fabrication and Properties Evaluation. *J. Reinf. Plast. Compos.* **2002**, *21*, 55.
- <sup>132</sup> Biresaw, G.; Carriere, C. J. Compatibility and mechanical properties of blends of polystyrene with biodegradable polyesters. *Compos. Part A - Appl. S.* **2004**, *35*, 313.
- <sup>133</sup> Kaseem, M.; Ko, Y. G. Melt Flow Behavior and Processability of Polylactic Acid/Polystyrene (PLA/PS) Polymer Blends. *J. Polym. Environ.* **2017**, *25*, 994.
- <sup>134</sup> Imre, B.; Renner, K.; Pukánszky, B. Interactions, structure and properties in poly(lactic acid)/thermoplastic polymer blends. *Express Polym. Lett.* **2014**, *8*, 2.
- <sup>135</sup> Vanoene, H.; Modes of Dispersion of Viscoelastic Fluids in Flow. *J. Colloid Interface Sci.* **1972**, *40*, 448.
- <sup>136</sup> Shonaike, G. O.; Simon, G. P. Polymer blends and alloys. CRC Press Book; Marcel Dekker: New York, 1999.
- <sup>137</sup> Fayt, R.; Hadjiandreou, P.; Teyssie, P. Molecular Design of Multicomponent Polymer Systems. VII. Emulsifying Effect of Poly(ethylene-*b*-styrene) Copolymer in High-Density Polyethylene/Polystyrene Blends. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1985**, *23*, 337.
- <sup>138</sup> Brahimi, B.; Ait-Kadi, A.; Jérôme, R.; Fayt, R. Rheological properties of copolymer modified polyethylene/polystyrene blends. *J. Rheol.* **1991**, *35*, 1069.
- <sup>139</sup> Koning, C.; Duin, M. V.; Pagnouille, C.; Jerome, R. Strategies for compatibilization of polymer blends. *Prog. Polym. Sci.* **1998**, *23*, 707.
- <sup>140</sup> Zeng, J.; Li, K.; Du, A. Compatibilization strategies in poly(lactic acid)-based blends. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 32546.
- <sup>141</sup> Imre, B.; Pukánszky, B. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 1215.
- <sup>142</sup> Grassi, V. G. Bioblendas de PLLA e HIPS compatibilizadas por copolímero PS-*b*-PLA obtido via ATRP. 2013. Tese de Doutorado - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

- 
- <sup>143</sup> Oyama, T.; Kobayashi, S.; Okura, T.; Sato, S.; Tajima, K.; Isono, T.; Satoh, T. Biodegradable Compatibilizers for Poly(hydroxyalkanoate)/Poly( $\epsilon$ -caprolactone) Blends through Click Reactions with End-Functionalized Microbial Poly(hydroxyalkanoate)s. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 7969.
- <sup>144</sup> Agboola, O. S.; Sandiku, E. R.; Adegbola, A. T.; Biotidara, O. F. Rheological Properties of Polymers: Structure and Morphology of Molten Polymer Blends. *Mater. Sci. Appl.* **2011**, *2*, 30.
- <sup>145</sup> Zhang, N.; Zeng, C.; Wang, L. Preparation and Properties of Biodegradable Poly(lactic acid)/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blend with Epoxy-Functional Styrene Acrylic Copolymer as Reactive Agent. *J. Polym. Environ.* **2013**, *21*, 286.
- <sup>146</sup> Dorgan, J. R.; Williams, J. S.; Lewis, D. N. Melt rheology of poly(lactic acid): Entanglement and chain architecture effects. *J. Rheol.* **1999**, *43*, 1141.
- <sup>147</sup> Morell, M.; Voit, B.; Ramis, X.; Serra, A.; Lederer, A. Synthesis, Characterization, and Rheological Properties of Multiarm Star with Poly(glycidol) Core and Poly(methyl methacrylate) Arms by AGET ATRP. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2011**, *49*, 3138.
- <sup>148</sup> Dorgan, J. R.; Janzen, J.; Clayton, M. P.; Hait, S. B.; Knauss, D. M. Melt rheology of variable L-content poly(lactic acid). *J. Rheol.* **2005**, *49*, 607.
- <sup>149</sup> Liu, J.; Zhang, S.; Zhang, L.; Bai, Y. Preparation and rheological characterization of long chain branching polylactide. *Polymer* **2014**, *55*, 2472.
- <sup>150</sup> Nouri, S.; Dubois, C.; Lafleur, P. G. Synthesis and Characterization of Polylactides with Different Branched Architectures. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **2015**, *53*, 522.
- <sup>151</sup> Nouri, S.; Dubois, C.; Lafleur, P. G. Effect of chemical and physical branching on rheological behavior of polylactide. *J. Rheol.* **2015**, *59*, 1045.
- <sup>152</sup> Hamad, K.; Kaseem, M.; Deri, F. Effect of recycling on rheological and mechanical properties of poly(lactic acid)/polystyrene polymer blend. *J. Mater. Sci.* **2011**, *46*, 3013.
- <sup>153</sup> Mahmud, M. S.; Buys, Y. F.; Anuar, H.; Sopyan, I. Miscibility, Morphology and Mechanical Properties of Compatibilized Polylactic Acid/Thermoplastic Polyurethane Blends. *Mater. Today: Proc.* **2019**, *17*, 778.
- <sup>154</sup> Gong, X.; Gao, X.; Tang, C. Y.; Law, W.-C.; Chen, L.; Hu, T.; Wu, C.; Tsui, C. P.; Rao, N. Compatibilization of poly(lactic acid)/high impact polystyrene interface using copolymer poly(styrene-ran-methyl acrylate). *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135*, 45799.
- <sup>155</sup> Zhou, Y.; Wang, J.; Cai, S.-Y.; Wang, Z.-G.; Zhang, N.-W.; Ren, J. Effect of POE-g-GMA on mechanical, rheological and thermal properties of poly(lactic acid)/poly(propylene carbonate) blends. *Polym. Bull.* **2018**, *75*, 5437.

- 
- <sup>156</sup> Pan, Y.; Cai, P.; Farmahini-Farahani, M.; Li, Y.; Hou, X.; Xiao, H. Amino-functionalized alkaline clay with cationic star-shaped polymer as adsorbents for removal of Cr(VI) in aqueous solution. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, 385, 333.
- <sup>157</sup> Li, J.; Chen, H.; Um, G.; Sun, J.; Sun, Y.; Wang, C.; Ren, Q.; Ji, J. Synthesis of amphiphilic block copolymers via ARGET ATRP using an inexpensive ligand of PMDETA. *React. Funct. Polym.* **2013**, 73, 1517.
- <sup>158</sup> Wang, W-w.; Ren, W-y.; Jiang, L.; Dan, Y. Synthesis and Characterization of AB-type Copolymers Poly(L-lactide)-*block*-poly(methyl methacrylate) via a Convenient Route Combining ROP and ATRP from a Dual Initiator. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, 118, 2379.
- <sup>159</sup> Kundys, A.; Plichta, A.; Florjanczyk, Z.; Zychewicz, A.; Lisowska, P.; Parzuchowski, P.; Wawrzynska, E. Multi-arm star polymers of lactide obtained in melt the presence of hyperbranched oligoglycerols. *Polymer Int* **2016**, 65, 927.
- <sup>160</sup> Vanderlaan, M.; Hillmyer, M. A. "Uncontrolled" Preparation of Disperse Poly(lactide)-*block*-poly(styrene)-*block*-poly(lactide) for Nanopatterning Applications. *Macromolecules* **2016**, 49, 21, 8031.
- <sup>161</sup> Ding, H.; Park, S.; Zhong, M.; Pan, X.; Pietrasik, J.; Bettinger, J.; Matyjaszewski, K. Facile Arm-First Synthesis of Star Block Copolymers via ARGET ATRP with ppm Amounts of Catalyst. *Macromolecules* **2016**, 49, 6752.
- <sup>162</sup> Moon, J. M.; Kim, B. S.; Paik, H. J.; Lee, J. O.; Mouri, E.; Yoshinaga, K. Structural estimation of particle arrays at a water interface based on silica particles with well-defined and highly grafted poly(methyl methacrylate). *Polym. Eng. Sci.* **2010**, 50, 1067.
- <sup>163</sup> Oliveira, M. A. M.; Nele, M.; Pinto, J. C. Polimerização RAFT em miniemulsão. *Polimeros* **2013**, 23, 784.
- <sup>164</sup> Li, X.; Wang, W. J.; Li, B. G.; Zhu, S. Kinetics and Modeling of Solution ARGET ATRP of Styrene, Butyl Acrylate, and Methyl Methacrylate. *Macromol. React. Eng.* **2011**, 5, 467.
- <sup>165</sup> Ko, N. R.; Yao, K.; Tang, C.; Oh, J. K. Synthesis and thiol-responsive degradation of polylactide-based block copolymers having disulfide junctions using ATRP and ROP. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, 51, 3071.
- <sup>166</sup> Stridsberg, K. M. Controlled Ring-Opening Polymerization: Polymers with designed Macromolecular Architecture. Department of Polymer Technology Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2000.

- 
- <sup>167</sup> Li, Y.; Themistou, E.; Zou, J.; Das, P. B.; Tsianou, M.; Cheng, C. Facile Synthesis and Visualization of Janus Double-Brush Copolymers. *ACS Macro Lett.* **2012**, 1, 52-56.
- <sup>168</sup> Xia, J.; Zhang, X.; Matyjaszewski, K. The Effect of Ligands on Copper-Mediated Atom Transfer Radical Polymerization. *ACS Symp. Ser.* **2000**, 760, 207.
- <sup>169</sup> Garofalo, C.; Capuano, G.; Sottile, R.; Tallerico, R.; Adami, R.; Reverchon, E.; Carbone, E.; Izzo, L.; Pappalardo, D. Different Insight into Amphiphilic PEG-PLA Copolymers: Influence of Macromolecular Architecture on the Micelle Formation and Cellular Uptake. *Biomacromolecules* **2014**, 15, 403.
- <sup>170</sup> Brandrup, J., and E.H. Immergut, eds. 1975. *Polymer Handbook*, Second Edition. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- <sup>171</sup> Sato, S.; Gondo, D.; Wada, T.; Kanehashi, S.; Nagai, K. Effects of various liquid organoc solvents on solvente-induced crystallization of amorphous poly(lactic acid) film. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 129, 1607.
- <sup>172</sup> Domingues, R. C. C.; Pereira, C. C.; Borges, C. P. Morphological control and properties of poly(lactic acid) hollow fibers for biomedical applications. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, 134, 45494.
- <sup>173</sup> Fleissner, M. Characterization of Polymer Molecular Mass Distribution from Rheological Measurements. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1992**, 61, 324.
- <sup>174</sup> Chile, L-E.; Kaser, S. J.; Hatzikiriakos, S. G.; Mehrkhodavandi, P. Synthesis and Thermorheological Analysis of Biobased Lignin-graft-poly(lactide) Copolymers and Their Blends. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, 6, 1650.
- <sup>175</sup> Trinkle, S.; Fiedrich, C. Van Gorp-Palmen-plot: a way to characterize polydispersity of linear polymers. *Rheol. Acta.* **2001**, 40, 322.
- <sup>176</sup> Bretas, R. E. S. & D'Avila, M. A. *Reologia de polímeros fundidos*, 2ª Edição, São Carlos: Edufscar, **2005**.
- <sup>177</sup> Chae, D. W.; Nam, Y.; An, S. G.; Cho, C. G.; Lee, E. J.; Kim, B. C. Effects of molecular architecture on the rheological and physical properties of polycaprolactone. *Korea-aust. Rheol. J.* **2017**, 29, 2, 129.
- <sup>178</sup> Wissbrun, K. F.; Griffin, A. C. Rheology of a thermotropic polyester in the nematic and isotropic states. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **1982**, 20, 1835.
- <sup>179</sup> Mohamed, A.; Gosrdon, S. H.; Biresaw, G. Poly(lactic acid)/Polystyrene Bioblends Characterized by Thermogravimetric Analysis, Differential Scanning Calorimetry, and Photoacoustic Infrared Spectroscopy. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 106, 1689.

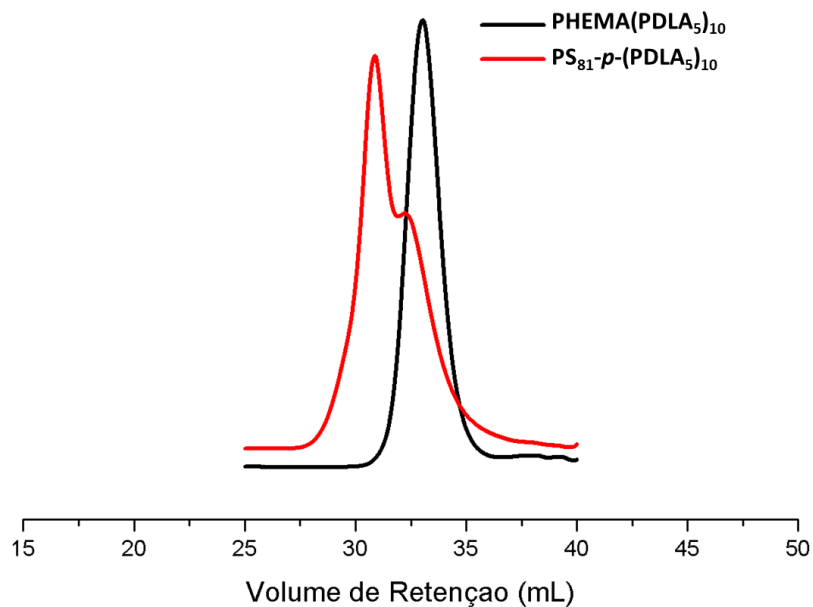
---

## **ANEXOS**

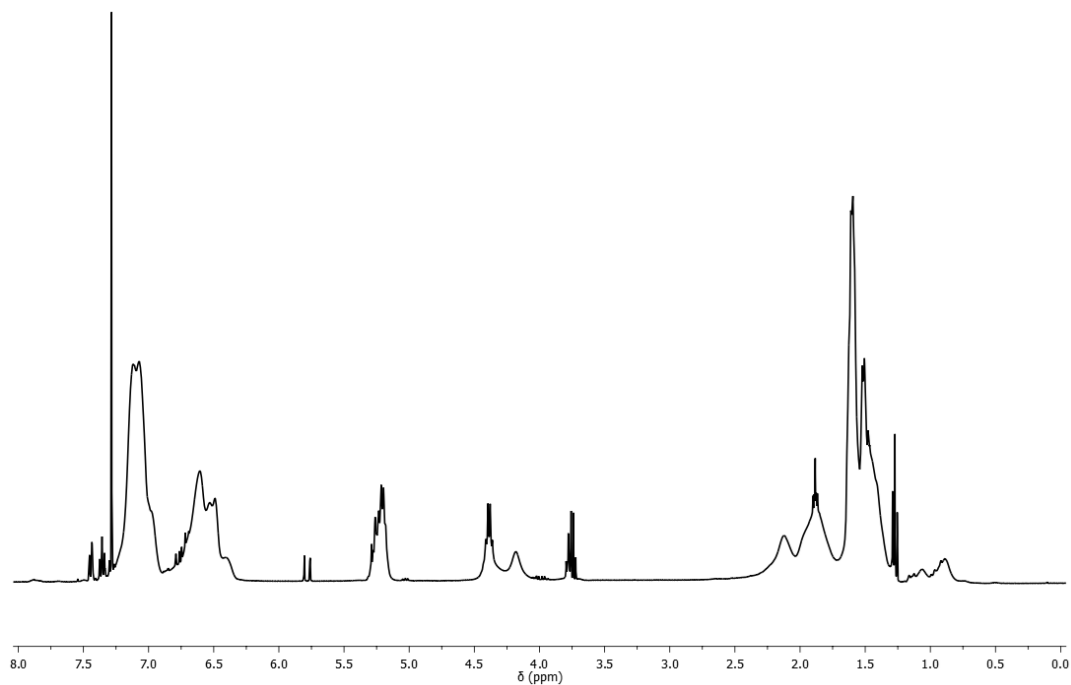
---

---

## ANEXO I - Análise estrutural copolímero palma $PS_{81-p}-(PDLA_5)_{10}$



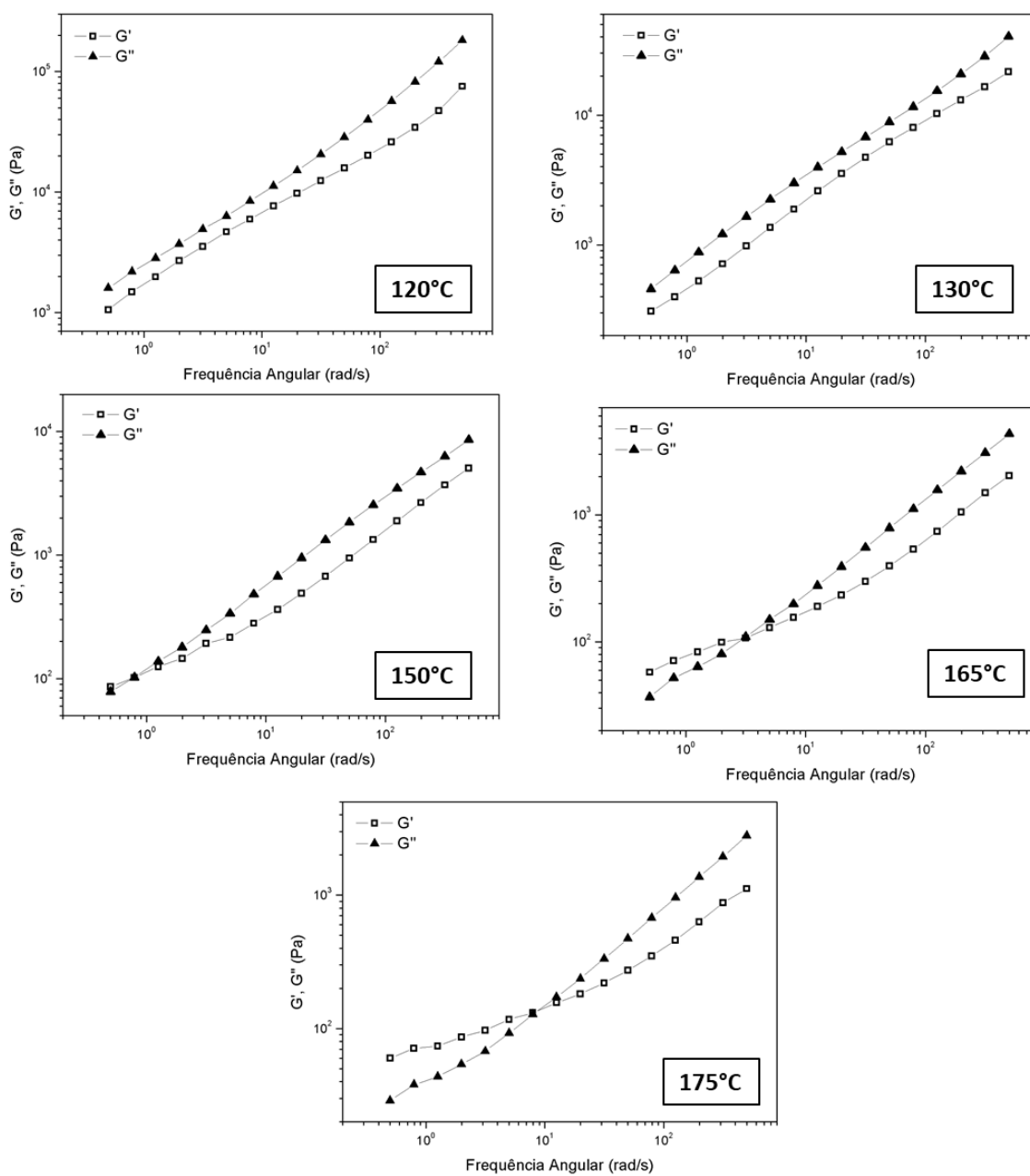
Sobreposição dos cromatogramas de SEC do copolímero palma  $PS_{81-p}-(PDLA_5)_{10}$  e do macroagente de transferência PHEMA(PDLA<sub>5</sub>)<sub>10</sub>.



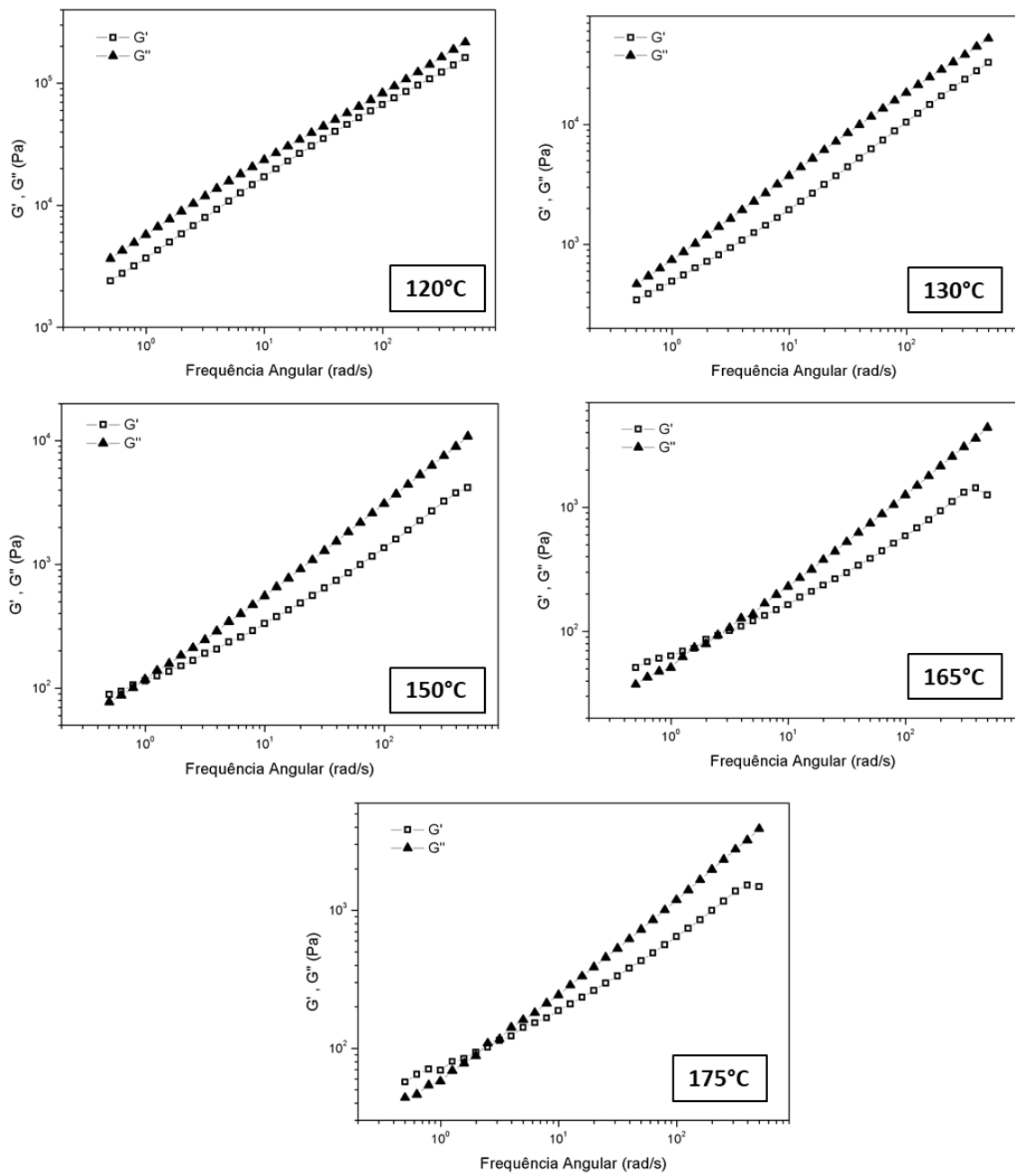
Espectro de RMN <sup>1</sup>H para o copolímero palma  $PS_{81-p}-(PDLA_5)_{10}$  (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>).



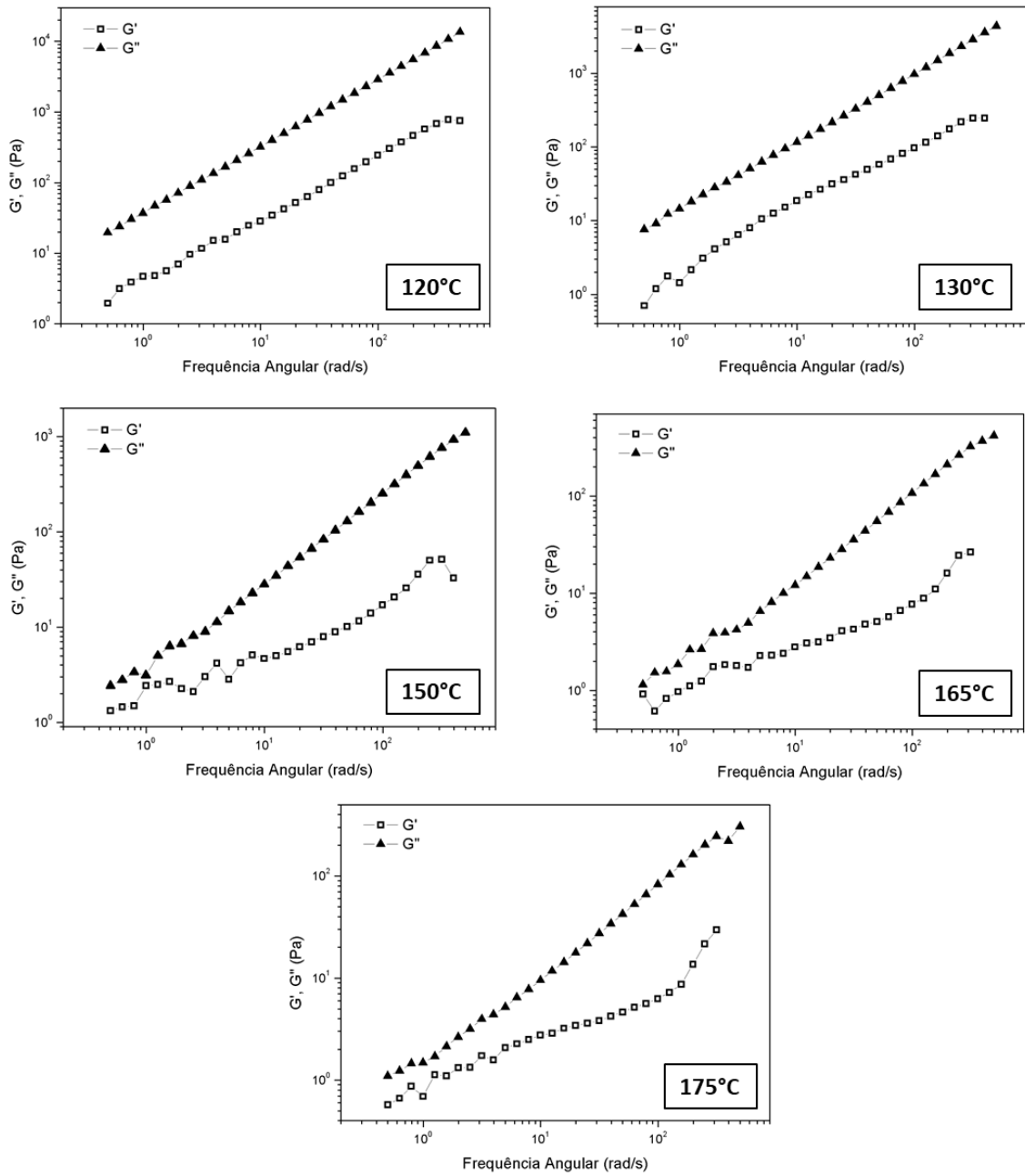
## ANEXO II - Análise reológica copolímeros estrela, palma e escova



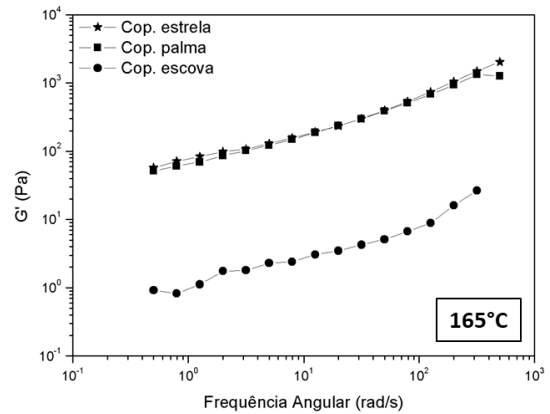
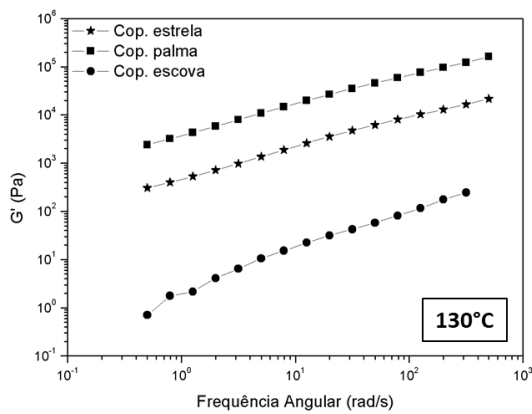
Módulo viscoelástico vs frequência angular para o copolímero estrela (PS<sub>112</sub>-*S*-(PDLA<sub>227</sub>)<sub>2</sub>) nas temperaturas de 120, 130, 150, 165 e 175°C.



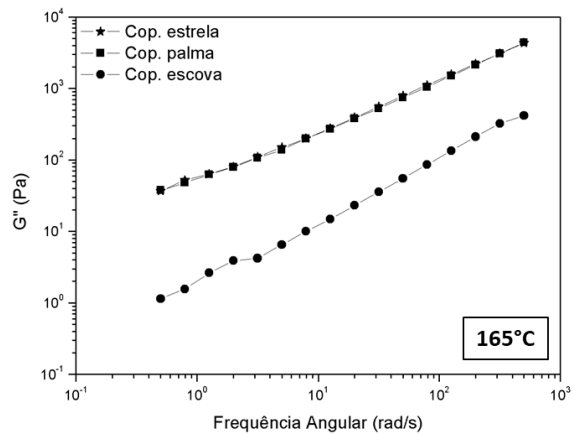
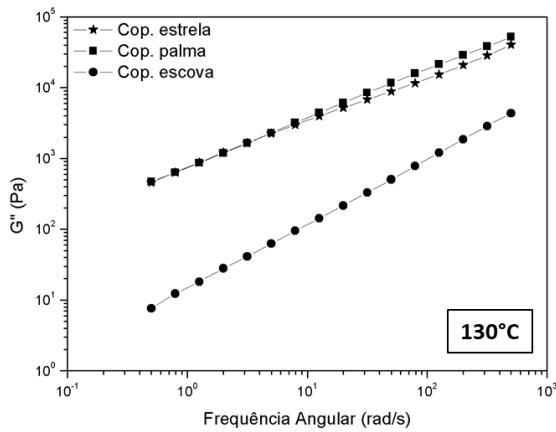
Módulo viscoelástico vs frequência angular para o copolímero palma ( $PS_{81-p}-(PDLA_5)_{10}$ ) nas temperaturas de 120, 130, 150, 165 e 175°C.



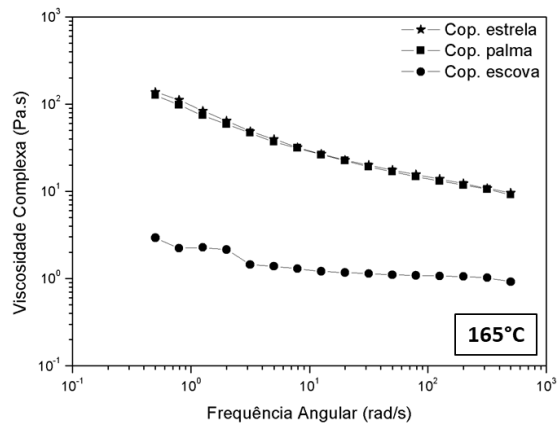
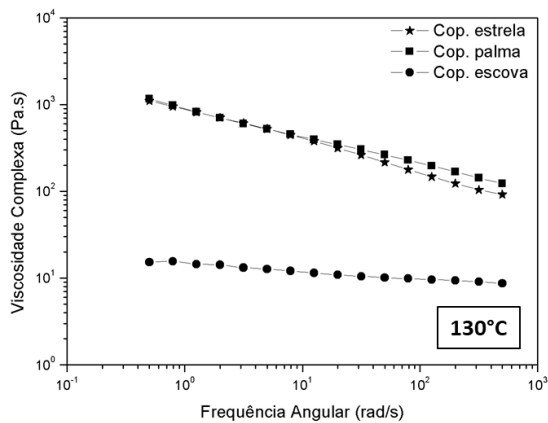
Módulo viscoelástico vs frequência angular para o copolímero escova (PS<sub>43</sub>-*e*-(PDLA<sub>5</sub>)<sub>13</sub>) nas temperaturas de 120, 130, 150, 165 e 175°C.



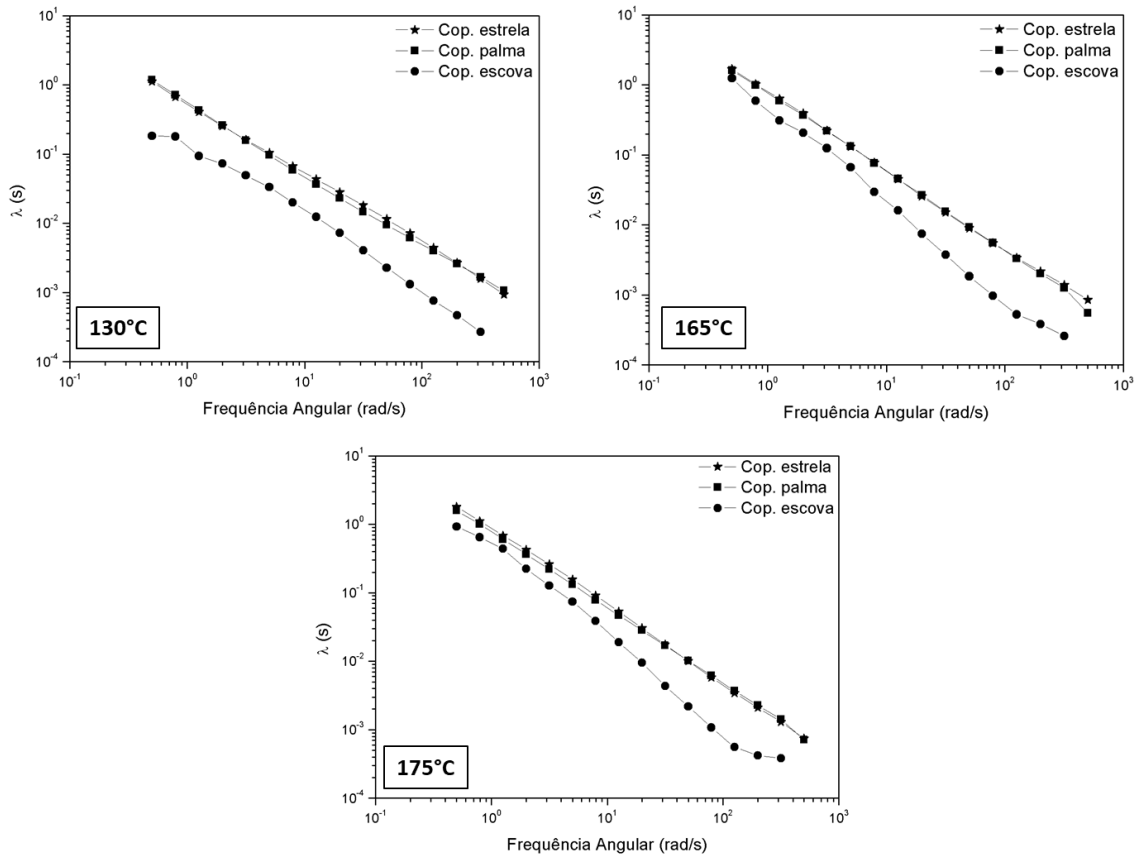
Módulo de armazenamento vs frequência angular para os copolímeros estrela, palma e escova nas temperaturas de 130 e 165°C.



Módulo de perda vs frequência angular para os copolímeros estrela, palma e escova na temperaturas de 130 e 165°C.

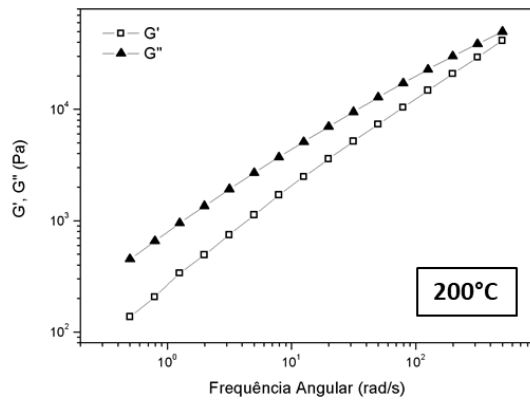
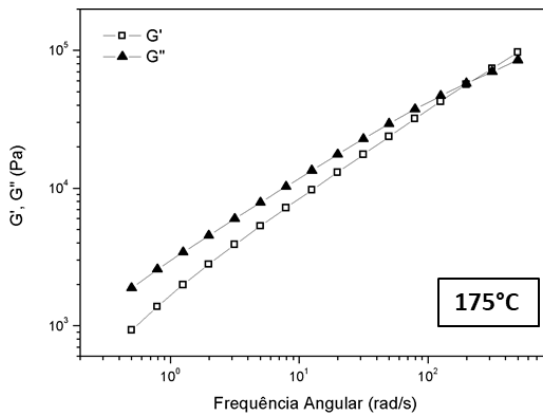
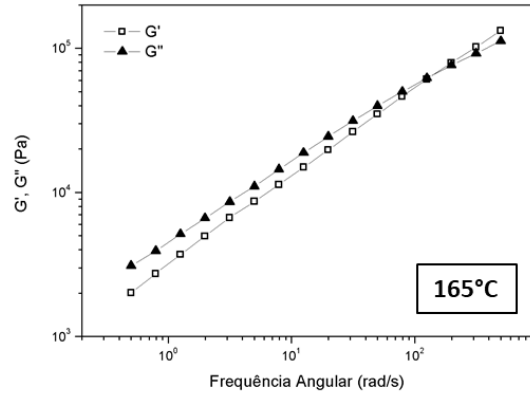
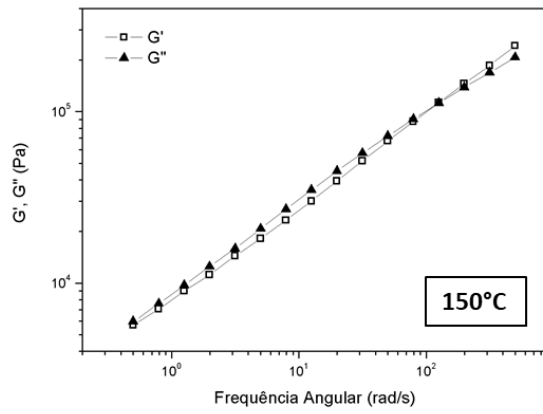


Varição da viscosidade complexa vs frequência angular para os copolímeros estrela, palma e escova nas temperaturas de 130 e 165°C.

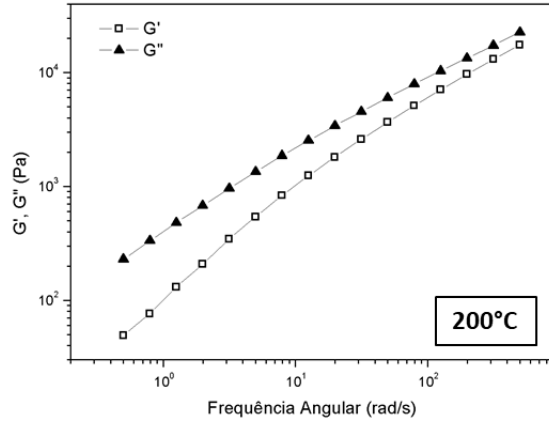
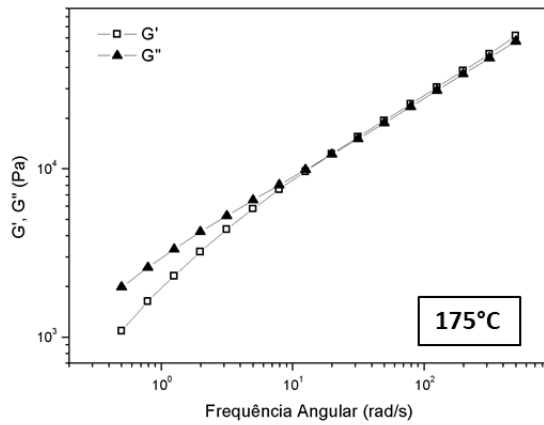
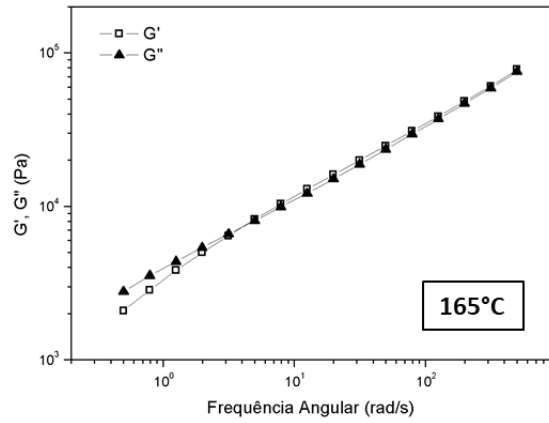
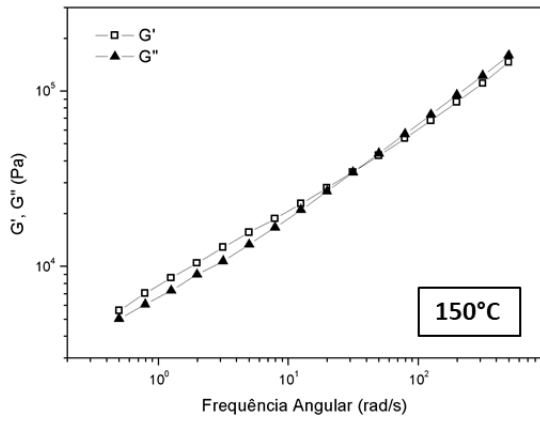


Varição do tempo de relaxação com a frequência dos copolímeros estrela, palma e escova nas temperaturas de 130, 165 e 175°C.

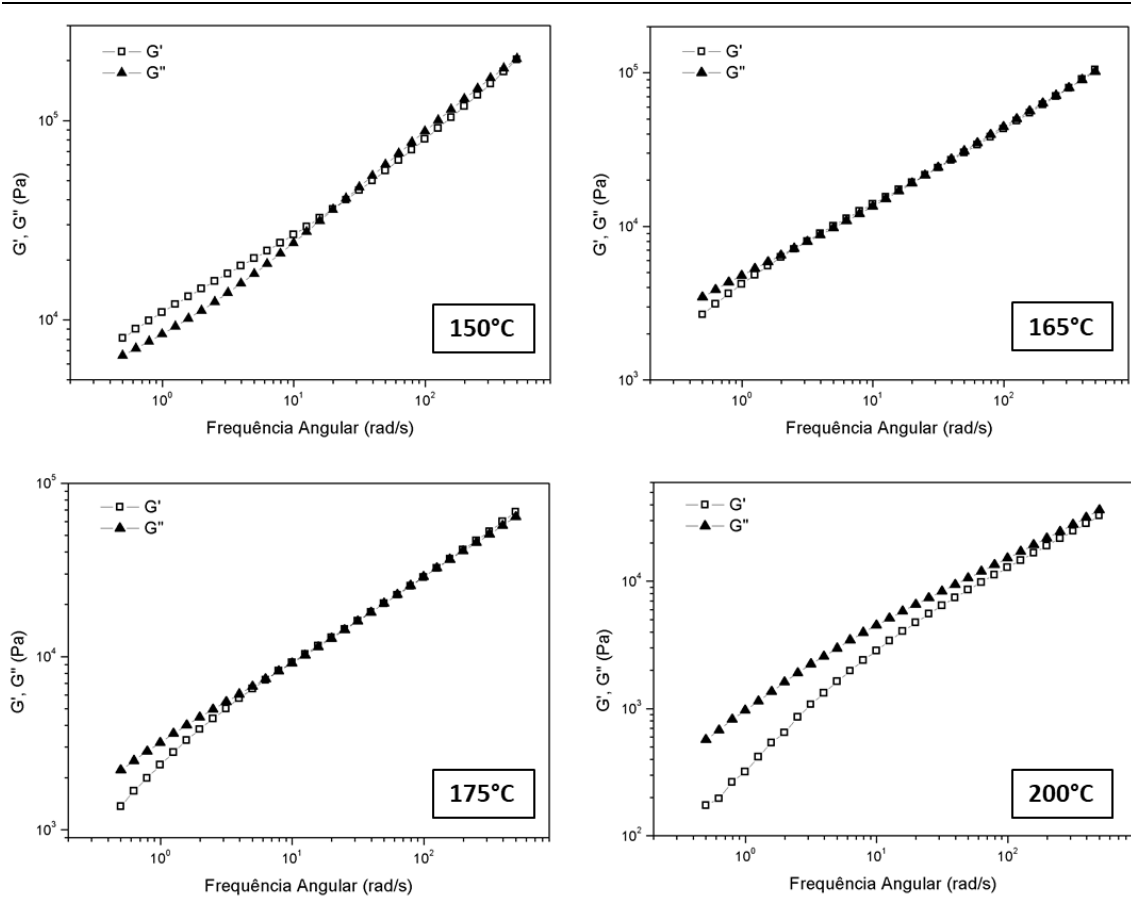
### ANEXO III - Análise reológica das blendas PLA/PS



Módulo viscoelástico vs frequência angular para a blenda PLA/PS nas temperaturas de 120, 130, 150, 165 e 175°C.

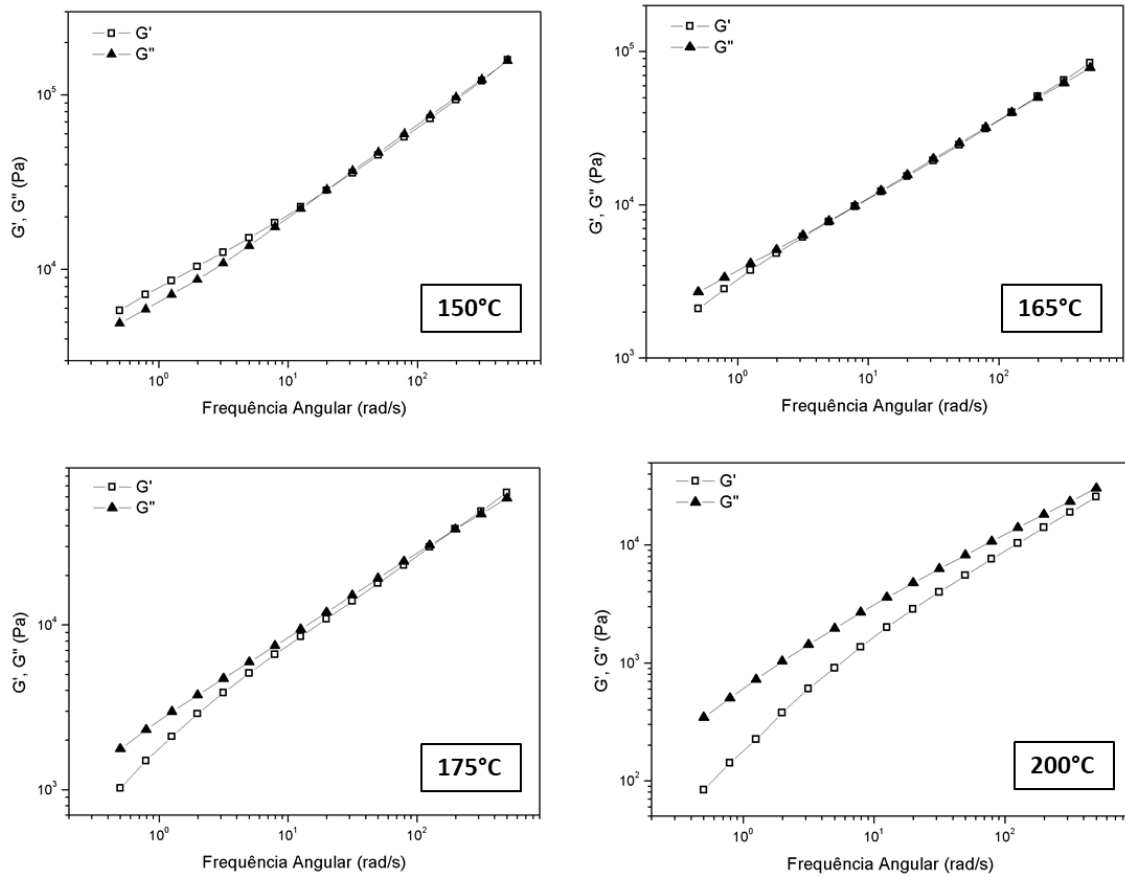


Módulo viscoelástico vs frequência angular para a blenda PLA/PS compatibilizada com copolímero estrela ( $\text{PS}_{112}\text{-}s\text{-(PDLA}_{227})_2$ ) nas temperaturas de 120, 130, 150, 165 e 175°C.

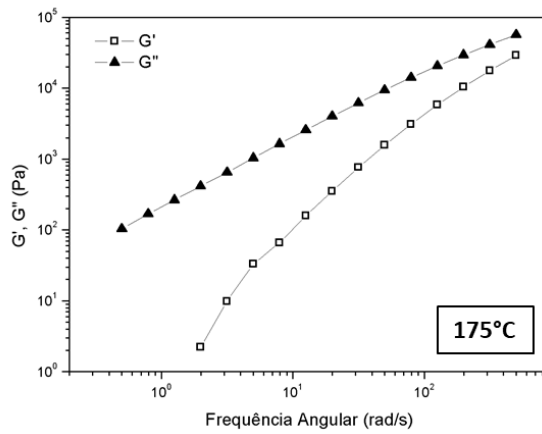
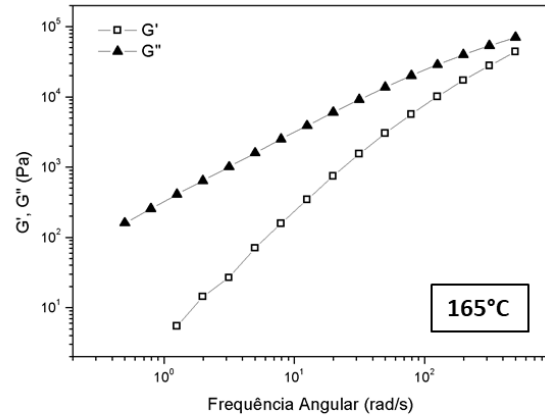
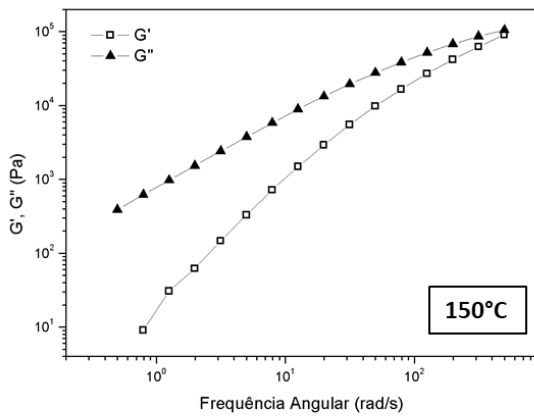


Módulo viscoelástico vs frequência angular para a blenda PLA/PS compatibilizada com copolímero palma ( $PS_{81-p}(PDLA_5)_{10}$ ) nas temperaturas de 120, 130, 150, 165 e 175°C.

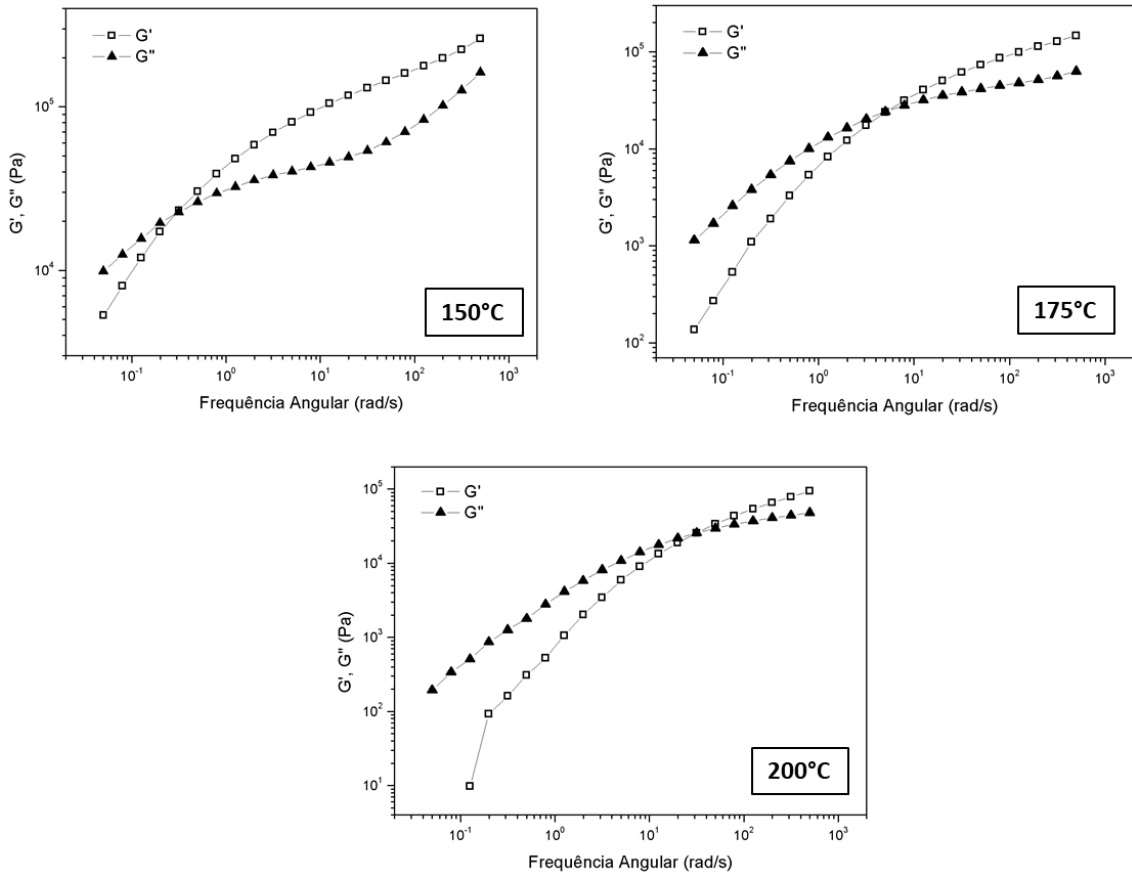




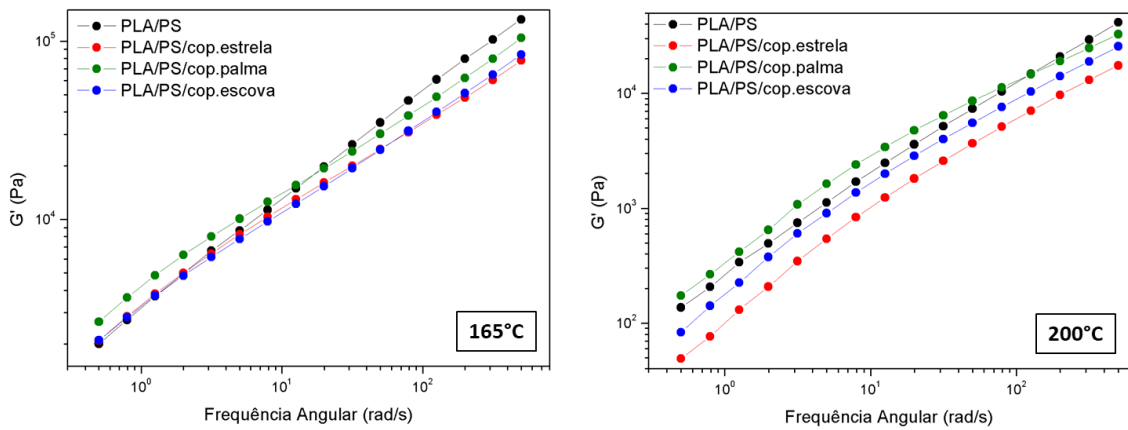
Módulo viscoelástico vs frequência angular para a blenda PLA/PS compatibilizada com copolímero escova ( $PS_{43-e}-(PDLA_5)_{13}$ ) nas temperaturas de 120, 130, 150, 165 e 175°C.



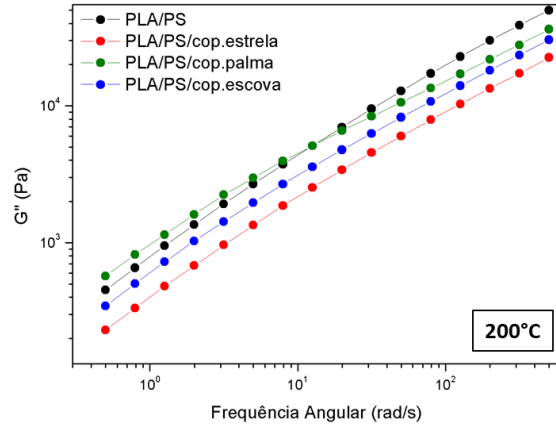
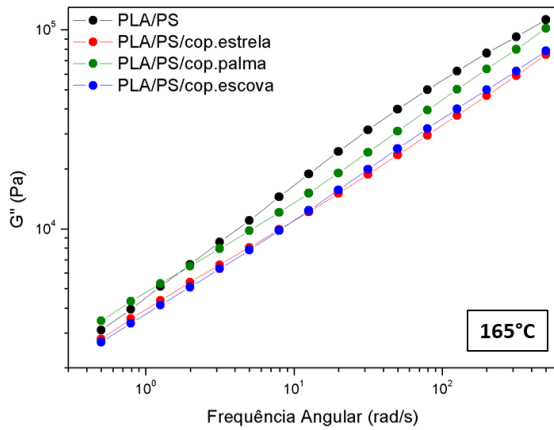
Módulo viscoelástico vs frequência angular para homopolímero PLA nas temperaturas de 150, 165 e 175°C.



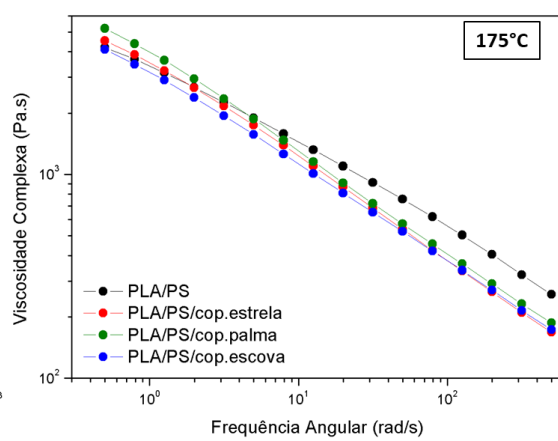
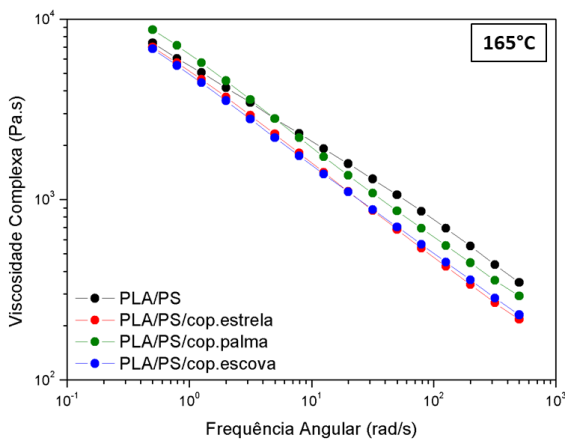
Módulo viscoelástico vs frequência angular para o homopolímero PS nas temperaturas de 150, 175 e 200°C.



Varição do módulo de armazenamento com a frequência angular das blendas sem compatibilizante, com 5% do copolímero estrela, com 5% do copolímero palma e com 5% do copolímero escova nas temperaturas de 165 e 175°C.



Varição do módulo de perda com a frequência angular das blendas sem compatibilizante, com 5% do copolímero estrela, com 5% do copolímero palma e com 5% do copolímero escova nas temperaturas de 165 e 175°C.



Varição da viscosidade complexa com a frequência angular das blendas sem compatibilizante, com 5% do copolímero estrela, com 5% do copolímero palma e com 5% do copolímero escova nas temperaturas de 165 e 175°C.