

Perspectivas Atuais para a Obtenção Controlada de Polímeros e sua Caracterização

Fábio H. Florenzano

Faculdade de Ciências da Saúde, UNIVÁS

Resumo: O advento de técnicas de Polimerização Radicalar Controlada (CRP) permitiu a produção de (co)polímeros com baixo índice de polidispersidade assim como (co)polímeros com as mais diversas morfologias, usando-se para isso monômeros comuns para polimerização radicalar. Três tipos de CRP estão sendo extensamente aplicados para obtenção de polímeros sob medida: a Polimerização Radicalar por Transferência Atômica (ATRP), a Polimerização Mediada por Nitróxido (NMP) e a Transferência Reversível de Cadeia por Adição-Fragmentação (RAFT). Todas essas variantes são baseadas na diminuição das taxas de terminação da polimerização. A caracterização dos polímeros formados também é essencial para assegurar que se tenha realmente obtido os copolímeros que foi planejado. Uma visão geral atualizada de CRP e da caracterização de polímeros, e sua importância para a obtenção de (co)polímeros sob medida, é apresentada neste trabalho.

Palavras-chave: ATRP, espalhamento de luz, NMP, polimerização radicalar controlada, polímeros, RAFT.

Controlled Polymerization and Polymer Characterization: Perspectives

Abstract: The advent of Controlled Radical Polymerization (CRP) techniques has allowed the production of (co)polymers with narrow molar mass distributions and with all kinds of copolymer morphologies, even though using common monomers via the radical mechanism. In particular, three variants of CRP have been widely and successfully applied to obtain tailor-made polymers: Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), Nitroxide Mediated Polymerization (NMP) and Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT). All of them are based on decreasing the polymerization termination rates. Polymer characterization is also essential to ensure that the (co)polymer designed has been obtained as desired. An up-to-date overview of CRP and polymer characterization and their roles in the production of tailor-made (co)polymers are presented here.

Keywords: ATRP, controlled radical polymerization, light scattering, NMP, polymers, RAFT.

Introdução

Uma era marcada pela Nanotecnologia demandará a criação de materiais relativamente baratos, mas com capacidade de prover funcionalidades diversas e reprodutíveis. Dentre os candidatos em potencial, os polímeros despontam como os mais promissores para aplicações em áreas que vão desde a fabricação de nandodispositivos inteligentes até os biomateriais, passando por todo o campo que se convencionou chamar de Novos Materiais (algumas aplicações específicas e interessantes podem ser encontradas nas referências^[1-7]).

Todo esse interesse por polímeros encontra eco no atual estado-da-arte de sua química, dada a conjunção de novas técnicas de síntese radicalar controlada recém-desenvolvidas com técnicas de caracterização já existentes, o que permite a obtenção dos mais diferentes tipos de polímeros e copolímeros^[8].

De fato, uma grande porta de oportunidades se abriu neste campo com o desenvolvimento das chamadas técnicas de Polimerização Radicalar Controlada (CRP, do Inglês

Controlled Radical Polymerization), que possibilitam a produção de materiais poliméricos sob medida, com as mais diferentes estruturas e para diversas aplicações potenciais, sendo talvez, em breve, a fonte principal de matérias-primas para a era da Nanotecnologia.

É importante ressaltar, porém, que devido às propriedades intrínsecas dos materiais poliméricos, de nada valem as mais poderosas técnicas de síntese de polímeros sem a devida capacidade para a sua caracterização completa.

Diferentemente de outras substâncias, a caracterização de polímeros depende fundamentalmente da determinação de seus parâmetros estruturais e morfológicos, quais sejam: a massa molar média, a polidispersidade, o grau de ramificação, a proporcionalidade entre os comonômeros (para o caso de copolímeros) e outros. Isso porque polímeros produzidos a partir dos mesmos monômeros podem apresentar características estruturais totalmente diferentes e, mais importante que isso, propriedades também distintas^[9]. Sendo assim, é preciso determinar precisamente os parâmetros estruturais dos produtos obtidos por qualquer técnica de

síntese, para que se possa, por exemplo, correlacionar tais parâmetros com suas propriedades micro ou macroscópicas.

Tendo em vista esta nova e desafiadora situação, este artigo terá por objetivo discutir e descrever sucintamente os avanços que colocam a Química de Polímeros no seu estágio mais profícuo e frente a um amplo leque de possibilidades estimulantes. Será destacado também o papel das técnicas de caracterização de polímeros no contexto, com intuito de colocar os leitores a par do panorama atual desta área tão importante do ponto de vista científico, tecnológico e econômico.

Uma Revolução na Síntese de Polímeros: a Polimerização Radicalar Controlada

O principal método para a produção de materiais poliméricos em grande escala ainda é a polimerização radicalar livre (FRP, do Inglês Free Radical Polymerization), uma polimerização por condensação^[10]. Ela se baseia na propriedade de substâncias que apresentam insaturações ativas de reagirem em cadeia por via radicalar, formando macromoléculas: os polímeros. Esta técnica é bastante eficiente e conveniente para a produção em larga escala de homopolímeros das mais diversas massas molares, quando a alta polidispersidade* não é um fator de preocupação. Como a maior demanda do mercado hoje em dia é por este tipo de material, o baixo custo das matéria-primas para FRP é altamente compensador.

A FRP apresenta, porém, limitações no que diz respeito ao produto polimérico formado: a polidispersidade é sempre alta e a produção de copolímeros é muito limitada.

Quanto à alta polidispersidade, ela é uma das características dessa técnica. Isto porque na FRP as cadeias são iniciadas, propagam e terminam na escala de segundos (Figura 1), enquanto a polimerização completa se dá na escala de minutos ou horas. Sendo assim, uma cadeia formada no início da polimerização refletirá as condições momentâneas, enquanto outra formada numa etapa posterior refletirá uma condição completamente diferente, produzindo-se sempre uma mistura heterogênea de cadeias no que diz respeito às massas molares (portanto, altamente polidispersa)^[8]. Um esquema da FRP pode ser visto na Figura 1.

Outra limitação da FRP é a dificuldade em se produzir copolímeros bem definidos. Se há mais de um monômero no meio reacional, sua incorporação numa cadeia crescente dependerá de sua concentração instantânea e da sua reatividade relativa. Sendo assim, a FRP realizada com mais de um monômero gera uma complexa mistura de copolímeros aleatórios, havendo nessa mistura cadeias com alta proporção de

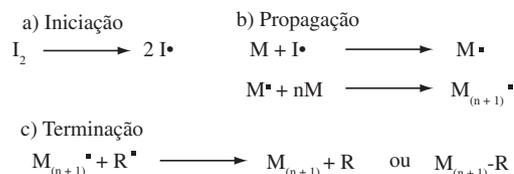


Figura 1. Reações envolvidas na Polimerização Radicalar Livre (FRP). I = iniciador; M = monômero; R• = qualquer espécie radicalar.

um dos monômeros (quando as condições são mais favoráveis à incorporação de tal monômero) e outras com alta proporção de outro monômero, quando a concentração do primeiro está baixa devido a seu consumo^[11].

Usando-se apenas a FRP também não se pode realizar a síntese de copolímeros com morfologias precisas como, por exemplo, um copolímero do tipo em bloco. Isso só é conseguido por funcionalização posterior de um polímero pré-formado. O motivo é que as cadeias terminadas não incorporam mais monômeros pelo mecanismo radicalar, não sendo possível a adição de um outro monômero (outro bloco) às cadeias terminadas.

Porém, o final do século passado assistiu a uma grande revolução na síntese de polímeros com o advento de diversas modalidades de Polimerização Radicalar Controlada (CRP, abreviação do Inglês: Controlled Radical Polymerization)**. Essas vêm suprir as deficiências apresentadas pela FRP, pois são capazes de gerar produtos poliméricos com baixa polidispersidade e com as mais diferentes morfologias.

Todas as variações de CRP consistem, em suma, na realização de uma polimerização radicalar com baixas taxas de terminação, fazendo com que o crescimento das cadeias - ainda que via radicalar - seja uniforme, aproximando a polimerização radicalar daquela por condensação. Com isso, praticamente todas as cadeias crescem ao mesmo tempo, diminuindo a polidispersidade, pois a probabilidade de uma cadeia aumentar é igual para todas. Assim a massa molar média do polímero cresce com o grau de conversão, exatamente como ocorre na polimerização por condensação^[8].

Esse tipo de abordagem sintética permite também que a composição das cadeias varie (de maneira controlada) durante a polimerização. Por exemplo, se durante uma CRP for adicionado um comonômero, ele passará a ser adicionado a todas as cadeias e não somente àquelas formadas a partir daquele momento, como é o caso da Polimerização Radicalar Livre. Isto é importante pois permite a obtenção controlada de copolímeros a partir de comonômeros adequados à polimerização radicalar (acrílicos, vinílicos, estirênicos, etc.).

Os polímeros formados por CRP mantêm, via de regra, uma funcionalidade terminal que os torna passíveis de serem purificados e, posteriormente, numa nova polimerização, ligarem-se a novos monômeros (iguais aos primeiros ou não), aumentando sua massa molar. É por isso que as técnicas de

* A polidispersidade é uma característica de qualquer material polimérico, que é sempre uma mistura. Se essa mistura for de cadeias com massas molares próximas, a polidispersidade será baixa, se a dispersão de massas molares for grande, a polidispersidade será alta. Geralmente se usa o índice de polidispersidade para medir essa característica. Esse índice é a razão entre a média da massa molar usando como base a massa das cadeias (Mw) e a média das massas molares usando como base o número de cadeias (Mn). Na polimerização radicalar livre esse índice costuma variar entre 1,5 e 2.

** Todas as técnicas que busquem o controle da massa molar média e a diminuição da polidispersidade dos produtos poliméricos formados serão tratadas aqui como variantes de Polimerização Radicalar Controlada (CRP).

então é liberada como um macro-radical^[20]. Isto pode ser melhor visualizado na Figura 4. É necessária também uma fonte de radicais durante toda a polimerização, usando-se então os iniciadores típicos de polimerização radicalar (azonitrilas, (hidro)peróxidos orgânicos, entre outros), não sendo necessários iniciadores especiais como no caso da ATRP (haleto orgânicos) e NMP (derivados de nitróxidos).

A chave do sucesso da RAFT é o agente de transferência de cadeia. Diversos grupos de substâncias podem ser usados para isso, destacando-se os xantatos, os tioésteres e, em especial, os ditioésteres. Neste último caso, os radicais gerados durante a polimerização (iniciação) podem reagir com o controlador ligando-se ao enxofre da tiocarbonila (Figura 4), formando assim um intermediário radicalar, estabilizado pelo grupo (que pode variar) ligado ao carbono tiocarbonílico (conhecido como grupo Z). Uma das possibilidades de clivagem desse intermediário é a liberação do grupo ligado ao segundo enxofre (conhecido como grupo R). Se R for um bom grupo de partida (melhor que o radical que se ligou ao primeiro enxofre), haverá sempre a tendência deste ser liberado na forma radicalar e o ditioéster permanecer ligado ao grupo com que reagiu inicialmente. Portanto, o estudo dos grupos Z e R é fundamental para a garantia do controle da polimerização com cada monômero específico. A má escolha do controlador pode transformá-lo num mero retardante da reação^[20].

A RAFT pode ser considerada a mais robusta das técnicas de CRP. Ela foi realizada com sucesso com praticamente todos os monômeros susceptíveis à polimerização radicalar e nos mais diversos solventes, inclusive água^[21].

Entre suas desvantagens estão sua sensibilidade ao oxigênio e o fato de que o polímero formado apresenta o grupo controlador como uma funcionalidade terminal, conferindo muitas vezes coloração ao produto. Isto pode ser facilmente resolvido com a oxidação ou hidrólise deste grupo terminal, lembrando que isso pode passar a ser uma vantagem quando o que se quer é crescer outro bloco a partir desse polímero^[8].

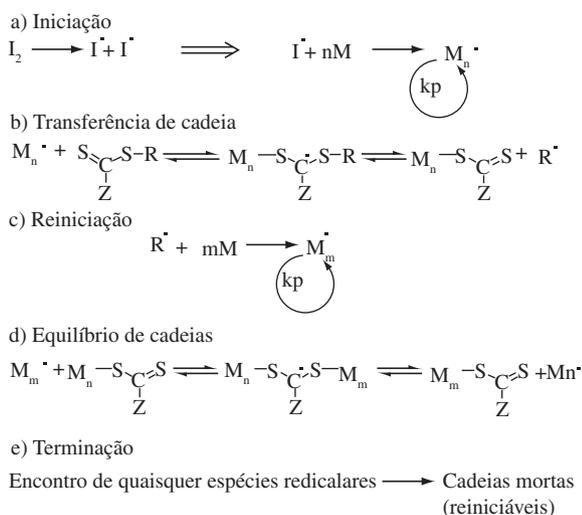


Figura 4. Principais equilíbrios e reações envolvidos na RAFT. I = iniciador; M = monômero, R e Z = grupos de fundamental importância para o controle (vide texto). Algumas espécies foram suprimidas por brevidade.

Inúmeros exemplos de polímeros e copolímeros obtidos via RAFT são apresentados em Moad et al.^[20].

Em suma, as técnicas de CRP são ferramentas poderosas que trouxeram uma enorme flexibilidade à obtenção de polímeros sob medida e que colocam à disposição dos pesquisadores (co)polímeros com características previamente determinadas, com implicações diretas na forma de obtenção e estudo de materiais poliméricos para as mais diversas aplicações.

A Importância da Caracterização

O domínio de técnicas de CRP, entretanto, não é o suficiente para garantir a obtenção de produtos poliméricos com características estruturais previamente definidas. Para isso são também necessárias técnicas precisas de caracterização.

Os polímeros diferem das moléculas orgânicas pequenas por que suas propriedades não dependem apenas dos monômeros que formam suas cadeias, mas também de sua massa molar, grau de ramificação, proporcionalidade e distribuição dos comonômeros, etc. Some-se a isso o fato de produtos poliméricos serem sempre misturas e chega-se a uma nova variável que é a polidispersidade. Sendo assim, a caracterização de polímeros baseia-se quase que exclusivamente na medida das características acima citadas, pois, no caso geral, os monômeros são bem conhecidos e o tipo de ligação que realizam para formar os polímeros é constante.

Existem várias técnicas para a caracterização de polímeros, mas merecem especial destaque aquelas baseadas em Espalhamento de Luz visível, por serem de não-invasivas (e não-destrutivas), de baixo custo e permitirem a determinação dos parâmetros estruturais de maneira absoluta (sem a necessidade de padrão de massa molar, por exemplo).

As técnicas baseadas no Espalhamento de Luz são divididas nas modalidades Quase-Elástica (ou Dinâmica) e Estática. Ambas são úteis na caracterização de polímeros, mas a variante estática é mais importante para essa aplicação, como será mostrado adiante. Uma excelente discussão sobre Espalhamento de Luz pode ser encontrada em Chu^[22]. A seguir encontra-se uma descrição sucinta do Espalhamento de Luz e sua aplicabilidade na caracterização de polímeros.

Espalhamento de luz quase-elástico (ou dinâmico)

O Espalhamento de Luz Quase-Elástico (ou Dinâmico) usa a variação no padrão temporal da luz espalhada por partículas em solução para medir o coeficiente de difusão (D) médio destas. Na diluição infinita, D se correlaciona com o raio hidrodinâmico (r) das partículas^[23,24] pela chamada Equação de Stokes-Einstein:

$$D = \frac{k_b T}{6\pi\eta r} \quad (1)$$

onde: k_b é contante de Boltzmann; T é a temperatura; e η é a viscosidade do meio.

Assim, o Espalhamento de Luz Quase-Elástico dá informações sobre o raio hidrodinâmico e não diretamente sobre

a massa molar média de polímeros, tendo, portanto, aplicação limitada na caracterização de polímeros, que tem a massa molar média como parâmetro fundamental. Porém, a técnica pode ser bastante útil na determinação do grau de ramificação de polímeros formados a partir dos mesmos monômeros, pois, nesse caso, os mais ramificados apresentam menor raio hidrodinâmico em bons solventes (aqueles que interagem bem com a cadeia polimérica).

Espalhamento de luz estático

O Espalhamento de Luz Estático a Laser, no chamado regime de Debye, permite a medida da massa molar média, ponderada pela massa, de polímeros que vão desde poucas dezenas a alguns milhões de quilodaltons. Nesse regime (baixas concentrações) a equação que rege o espalhamento de luz é a seguinte^[25]:

$$\frac{Kc}{I} = \frac{1}{M_w} \cdot \frac{16\pi^2 R_g^2}{3\lambda^2} \text{sen}^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + 2A_2c \quad (2)$$

onde:

- c é a concentração do soluto (partículas espalhadoras);
- I é a razão entre intensidade de luz espalhada pelo soluto e a luz espalhada por um padrão (usualmente tolueno);
- M_w é a massa molar média das partículas (ponderada pela massa);
- R_g^2 é o raio de giração médio das partículas; e
- A_2 é o segundo coeficiente da expansão virial (vide texto);
- $K = \frac{4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2}{N_A \lambda^4}$

sendo:

- n o índice de refração do meio;
- dn/dc a variação específica do índice de refração com a concentração de soluto (partículas espalhadoras);
- N_A o número de Avogadro; e
- λ o comprimento de onda da luz incidente.

Analisando-se a Equação 2, é possível perceber que a massa molar média é obtida apenas pela comparação entre a intensidade da luz espalhada pela solução do polímero e a espalhada por um padrão de espalhamento, em geral um solvente como o tolueno, sendo então uma medida absoluta, pois não precisa de padrão de massa molar para efeito de comparação. Além da massa molar média, obtêm-se ainda o raio de giração e o segundo coeficiente virial, que está relacionado com a interação entre duas partículas em solução.

Esta técnica pode ser complementada pelo seu uso acoplado à cromatografia por exclusão de volume com detecção por incremento no índice de refração (cromatografia com multidetecção). Com essa configuração, a técnica cromatográfica passa a ser absoluta, sem necessitar qualquer de padrão de massa molar. Isto porque a coluna (ainda que com baixa resolução ou em condições pouco controladas) apenas separa a mistura

polimérica e o Espalhamento determina a massa molar de cada fração. De posse de uma tabela de concentração e massa molar (obtida pela técnica) é possível determinar a massa molar média ponderada por qualquer base, como por número ou massa, obtendo-se assim M_n (massa molar ponderada pelo número de partículas) e M_w (massa molar ponderada pela massa) ao mesmo tempo e, por conseguinte, o índice de polidispersidade (M_w/M_n)^[26]. Um resumo das principais características da cromatografia por exclusão de volume com multidetecção pode também ser encontrada disponível na internet^[27].

A cromatografia com multidetecção é particularmente útil quando não se conhece o grau de ramificação dos polímeros e no caso de copolímeros, onde a utilização de padrões é, na prática, impossível.

Outra técnica bastante interessante, baseada em Espalhamento de Luz, com aplicação na Química de Polímeros é a hoje chamada ACOMP (Automatic Continuous Online Monitoring of Polymerizations), descrita em 1998^[28]. Esta técnica permite determinar os parâmetros estruturais de polímeros durante a sua síntese, o que é especialmente útil para CRP, onde a massa molar média depende diretamente do grau de conversão. A ACOMP e sua aplicação bem-sucedida em reações de CRP merecem uma discussão mais aprofundada que foge do objetivo deste artigo. Alb et al.^[29] e Mignard et al.^[33] trazem alguns exemplos de aplicação da ACOMP a diferentes sistemas, incluindo CRP's.

As técnicas baseadas em Espalhamento de Luz são, portanto, de uso quase obrigatório quando técnicas de CRP são escolhidas. Sem elas é impossível determinar se as características pré-estabelecidas foram de fato obtidas e assim correlacionar o comportamento e as propriedades (reológicas e em solução) do polímero com suas características estruturais.

Considerações e Perspectivas

Por tudo o que foi abordado, pode-se perceber que a Química de Polímeros e, por conseguinte, a obtenção de novos materiais, passa por uma fase efervescente e cheia de possibilidades que são frutos da aplicação das técnicas de polimerização radicalar controlada (CRP). Com elas, hoje em dia, já é possível sintetizar sob medida praticamente qualquer (co)polímero imaginável a partir de monômeros típicos para polimerização radicalar.

Ao lado da capacidade sintética, há que se destacar a importância da capacidade analítica, pois, por mais previsível que seja a síntese, a caracterização dos produtos é fundamental para garantir que foi realmente obtido o produto desejado. Destacam-se entre as técnicas analíticas aquelas baseadas em Espalhamento de Luz, por serem não-invasivas e capazes de determinar as características mais importantes dos materiais poliméricos.

O Brasil ainda dá seus primeiros passos no domínio da CRP. Uma pesquisa usando o programa SciFinder® com os descritores mais relevantes sobre o tema e com endereços de autores brasileiros mostra pouco mais de uma dezena de

trabalhos realizados usando essas técnicas, sendo muitos deles teóricos. Destacam-se um artigo publicado em 2004 neste mesmo periódico, tratando da síntese de copolímeros em bloco de p-acetoxiestireno e isopreno^[34] e outro recente, onde Coelho e Gomes também abordaram o tema, porém com enfoque voltado para a produção de copolímeros dibloco com propriedades de cristais líquidos^[35]. Embora não se possa dizer que essas são todas as produções brasileiras em CRP, essa pesquisa bibliográfica demonstra a ainda incipiente posição brasileira na área.

O autor deste projeto participa do esforço para implementar a desenvolver a CRP no país, tendo montado laboratório exclusivo para a síntese de controladores e novos polímeros na Universidade do Vale do Sapucaí – UNIVÁS – Pouso Alegre. Vários esforços como este somados podem colocar o Brasil na vanguarda da produção de novos materiais e evitar sua exclusão da Era da Nanotecnologia e é objetivo deste artigo estimular outros pesquisadores a trilharem este caminho.

Agradecimentos

À Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais – FAPEMIG – Projeto CEX-1432/05. A Adriana Correia de Velosa pelas valiosas sugestões.

Referências Bibliográficas

1. <http://www.csiro.au/science/ps12o.html>, acessado em 17 de abril de 2007.
2. Gaucher, G.; Dufresne, M. H.; Sant, V. P.; Kang, N.; Maysinger, D. & Leroux, J. C. - *Journal of Controlled Release*, **109**, p.169 (2005).
3. Jonathan, G. & Huddleston, A. - *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, p.2523 (1999).
4. Li, Y.; Tang, Y.; Narian, R.; Lewis, A. L. & Ames, S. P. - *Langmuir*, **21**, p.9946, (2005).
5. Schmaljohann, D. - *e-Polymers*, **21**, p.1 (2005).
6. Singhal, J. P. & Ray, A. R. - *Biomaterials*, **23**, p.1139 (2002).
7. Rodriguez-Hernández, J.; Chécot, F.; Gnaou, Y. & Lecommandoux, S. - *Prog. Polym. Sci.*, **30**, p. 691 (2005).
8. Matyjaszewski, K. & Davis, T. P. - “*Handbook of Radical Polymerizations*”, John Wiley & Sons, New York (2002).
9. Sperling, L. H. - “*Introduction to Physical Polymer Science*”, John Wiley & Sons, New York (2006).
10. Odian, G. - “*Principles of Polymerization*”, John Wiley & Sons, New York, (1991).
11. Hadjichristidis, N.; Pispas, S. & Floudas, G. A. - “*Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties and Applications*”, John Wiley and Sons, New York (2003).
12. Moad, G.; Mayadunne, R. T. A.; Rizzardo, E.; Skidmore, M. & Thang, S. H. - *Macromol. Symp.*, **192**, p. 1 (2003).
13. Lodge, T. P. - *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, p.265 (2003).
14. Schumalzh, H.; Knoll, A.; Muller, A. J. & Abetz, V. - *Macromolecules*, **35**, p. 10004 (2002).
15. Matyjaszewski, K. & Xia, J. - *Chem. Rev.*, **101**, p.2921 (2001).
16. Solomon, D. H. - *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **43**, p.5748 (2005).
17. Diaz, T.; Fischer, A.; Jonquieres, A.; Brembilla, A. & Lochon, P. - *Macromolecules*, **36**, p.2235 (2003).
18. Burguière, C.; Pascual, S.; Bui, C.; Vairon, J. P.; Charleux, B.; Davis, K. A.; Matyjaszewski, K. & Betremieux, I. - *Macromolecules*, **34**, p.4439 (2001).
19. Chiefari, J. Y. K. - *Macromolecules*, **31**, p.5559 (1998).
20. Moad, G.; Rizzardo, E. & Thang, S. H. - *Aust. J. Chem.*, **58**, p.379 (2005).
21. McCormick, C. L. & Lowe A. B. - *Acc. Chem. Res.*, **37**, p.312 (2004).
22. Johnson, C. S. & Gabriel, D. A. - “*Laser Light Scattering*”, Dover Publications, New York (1994).
23. Chu, B. - “*Laser Light Scattering-Basic Principles and Practice*”, AP, San Diego (1991).
24. Berne, B. J. & Pecora, R. - “*Dynamic Light Scattering*”, John Wiley and Sons, New York (1976).
25. Zimm, B. H.; Stein, R. S. & Doty, P. - *Polymer Bulletin*, **1**, p.90 (1945).
26. Reed, W. F. - *Macromolecular Chemistry and Physics*, **196**, p.1539 (1995).
27. <http://www.tulane.edu/%7Ewreed/research/GPC/GPC.pdf>, acessado em 18 de abril de 2007.
28. Florenzano, F. H.; Strelitzki, R. & Reed, W. F. - *Macromolecules*, **31**, p.7276 (1998).
29. Alb, A. M.; Farinato, R.; Calbick, J. & Reed, W. F. - *Langmuir*, **22**, p.831 (2006).
30. Mignard, E.; Lutz, J. F.; Leblanc, T.; Matyjaszewski, K.; Guerret, O. & Reed, W. F. - *Macromolecules*, **38**, p.9556 (2005).
31. Drenski, M. F.; Mignard, E. & Reed, W. F. - *Macromolecules*, **39**, p.8213 (2006).
32. Catalgil-Giz, H.; Giz, A.; Alb, A. M.; Oncul Koc, A. & Reed, W. F. - *Macromolecules*, **35**, p.6557 (2002).
33. Florenzano, F. H.; Enohnyaket, P.; Fleming, V. & Reed, W. F. - *European Polymer Journal*, **41**, p.535 (2005).
34. Moreira, J. C. & Wang, S. H. - *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **14**, p.171 (2004).
35. Coelho, M. R. G. & Gomes, A. S. *Química Nova*, **30**, p.636 (2007).

Enviado: 16/07/07
Reenviado: 15/01/08
Aceito: 29/01/08