

SÍNTESE DE COPOLÍMERO DE POLI(ESTIRENO-CO-METACRILATO DE 2-HIDROXIETILA) POR POLIMERIZAÇÃO RADICALAR CONTROLADA VIA RAFT: ESTUDO DA SÍNTESE E SOLUBILIDADE

Valdomiro Vagner de Souza¹, Fábio Herbst Florenzano²

¹Centro Universitário de Itajubá - FEPI

² Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL

valdomirovagner@gmail.com

RESUMO

Neste trabalho, demonstra-se a síntese, purificação e estudo da solubilidade de um copolímero dibloco, via polimerização radicalar controlada, na modalidade RAFT, usando o ditiobenzoato de cumila como agente de transferência de cadeia

Palavras chave: HEMA, RAFT, novos materiais

1. Introdução

A ciência de polímeros teve grande impulso com o advento das técnicas de polimerização radicalar controlada (PRC). Estas técnicas são de grande valia para a síntese de diversos polímeros, pois proporciona, de maneira geral, o controle das reações de polimerização. [1] A técnica RAFT (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer) é considerada a mais robusta e consiste na reação de polimerização radicalar usando agentes de transferência de cadeia, que de maneira geral, fazem com que as cadeias poliméricas cresçam de forma controlada. Também é possível sintetizar copolímeros com as mais diversas estruturas e com peso molecular bastante próximo ao objetivado inicialmente. Várias são as utilidades dos copolímeros anfífilos obtidos por RAFT, tais como estabilização de emulsões, remoção de toxicantes e/ou poluentes e incorporação de fármacos para sua liberação em tecidos alvos. [1,2] O presente trabalho, tem como objetivos principais a síntese de um agente de transferência de cadeia (CTA) e a obtenção, via RAFT, do copolímero anfílico poli(estireno-co-metacrilato de 2-hidroxieta), bem como a caracterização dos mesmos por, RMN de ¹H e GPC acoplada a espalhamento de luz (GPC/LS) consecutivamente. Também objetivou-se a realização de testes de solubilidade, visando correlações entre as características físico-químicas e tamanho das cadeias poliméricas com a solubilidade do material em meio aquoso.

2. Síntese do agente controlador de polimerização

Para a síntese de materiais via Polimerização Radicalar Controlada (PRC) na modalidade RAFT se faz necessário o uso de agentes de transferência de cadeia (CTA). O principal CTA para a técnica RAFT é o ditiobenzoato de cumila (DTBC), cuja síntese foi realizada de forma adaptada, em duas etapas. [3]

Numa reação típica, 55 mL de dissulfeto de carbono seco (0,9123 moles) foram adicionados vagarosamente a 20 mL de uma solução 2 mols.L⁻¹ em THF de cloreto de difenilmagnésio (0,036 moles). Após a adição a reação prosseguiu por 45 min sob refluxo. Após a

reação o excesso de CS₂ foi removido por evaporação e adicionou-se HCl numa concentração de 1 mol.L⁻¹. O ácido diobenzoico foi extraído com éter, tendo sua pureza sido comprovada por cromatografia em camada delgada (CCD). O rendimento global foi de 88,9 % (4,98 g de ADTB, 0,032 moles).

O DTBC foi sintetizado mediante reação envolvendo 1,7 mL de alfa-metil-estireno (0,013 moles) e 2,314g de ADTB (0,015 moles), na ausência de oxigênio, a 70mL de clorofórmio. A mistura foi aquecida a 55 °C por cinco horas. O produto foi purificado por cromatografia em coluna de sílica. O rendimento foi de 38,0%, após a purificação completa (1,0827g de DTBC, 0,0040 moles)

3. Síntese do copolímero

Para a síntese do copolímero, inicialmente sintetizou-se um macroCTA de poliestireno. Em seguida, procedeu-se nova polimerização com um monômero hidrofílico, o metacrilato de 2-hidroxieta (HEMA). A razão monômero/controlador utilizada foi de 460, o que resultaria em um bloco de HEMA com peso molecular de 60000 g/mol, em 100 % de conversão. A descrição detalhada do procedimento realizado foi o seguinte: 8,072 g do poliestirenomacroCTA foi dissolvido em 100mL de THF, adicionando-se 16mL de metacrilato de 2-hidroxieta (HEMA, 0,132 mols) e 0,0253 g de peróxido de benzoila (1,04 x 10⁻⁴ mols). Após a mistura ter sido purgada com nitrogênio, foi aquecida, sob refluxo, por 345 minutos.

A purificação do poli(estireno-co-metacrilato de 2-hidroxieta) foi realizada por precipitações repetidas em metanol, observando-se a formação de um precipitado alaranjado. Posteriormente, o produto polimérico obtido foi analisado por SEC/LS e submetido a testes de solubilidade em vários solventes, visando correlação entre estrutura/propriedade.

4. Cromatografia por Permeação em Gel acoplada a Espalhamento de Luz (GPC/LS)

A principal característica diferenciadora de um polímero obtido por PRC é sua baixa polidispersão. Por isso, análises de GPC/LS tornam-se imprescindíveis para que a dispersão da massa molar do produto seja determinada de maneira a confirmar a eficiência da PRC. A técnica de Cromatografia de Permeação em Gel acoplada a detectores de espalhamento de luz e índice de refração, conhecida como GPC multidetecção (sigla em inglês para *Gel Permeation Chromatography*) multidetecção é a técnica de escolha usual para a análise e caracterização de macromoléculas, especialmente polímeros. Resumidamente, se baseia no fato da luz espalhada e/ou refratada ser diretamente proporcional ao tamanho das cadeias poliméricas.

No início do século Rayleigh, Debye, Zimm [4] e outros chegaram à equação fundamental do espalhamento de luz que pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{Kc}{I} = \frac{1}{M_w} \cdot \frac{16\pi^2 \overline{R_g^2}}{3\lambda^2} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + 2A_2c + 3A_3c^2 \dots$$

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);
- $\overline{R_g^2}$ é o raio de giração médio das partículas;
- A_2, A_3 são coeficientes da expansão virial;
- $K = \frac{4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2}{N_A \lambda^4}$

sendo:

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

Uma solução espalha luz, obedecendo a equação fundamental, por que ocorrem pequenas flutuações na concentração de partículas no seu interior.

Se isto não ocorresse, haveria interferência destrutiva total da luz espalhada, como ocorre em um pedaço de vidro atravessado pela luz.

Em qualquer concentração de soluto, o espalhamento depende dos coeficientes viriais que quantificam a influência inter-partícula.

Porém, quando a concentração do soluto espalhador é tal que:

$$2A_2cM_w < 1$$

as contribuições dos coeficientes viriais de ordem superior a 2 podem ser desprezadas e a equação assume a sua forma mais comum:

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

Esta equação é aplicável para regimes de massa molar e concentrações usualmente empregadas na análise de polímeros em solução. Ela permite a determinação da massa molar média das partículas assim como a magnitude da interação inter-partícula (dois corpos), seja pela exclusão de volume como pelo potencial atrativo ou repulsivo. Além disso, pode-se determinar também o raio de giração médio das partículas se essas apresentarem raio de giração maior que $\lambda/2\Theta$ (em geral). Na prática, os parâmetros acima mencionados são obtidos medindo-se a luz espalhada por diversas concentrações do soluto a diferentes ângulos. Constrói-se então um gráfico conhecido por gráfico (plot) de Zimm. [3]

As análises por GPC multi-detecção foram feitas utilizando-se tetrahidrofurano como solvente e coluna GSM-700 7E (Shodex). Os detectores usados foram os de espalhamento de luz (LS) e/ou índice de refração (IR). Os experimentos foram realizados no laboratório de foto física, do Instituto de Química da USP – SP.

Os resultados de GPC foram analisados utilizando-se o software *newlight* de autoria do Prof. Wayne F. Reed da Universidade de Tulane – EUA.

5. Ressonância Magnética Nuclear de 1H

Para as análises de espectroscopia de RMN utilizou-se um equipamento VARIAN INOVA DPX300 (Bruker). A amostra de DTBC foi dissolvida em clorofórmio deuterado na concentração de 1 mg/mL e analisada em seguida. Foram feitas simulações de espectroscopia de RMN de 1H utilizando-se o programa ChemSketch Window, da ACD labs, para comparação com os resultados dos experimento.

6. Resultados e discussão

O espectro de RMN de 1H do DTBC apresentou picos característicos na região dos aromáticos (7 a 8 ppm) e um pico em 2 ppm, característico das metilas presentes na molécula, demonstrando o sucesso na síntese do DTBC. (Figura 1). O espectro simulado pelo programa ChemSketch apresentou-se bastante semelhante ao espectro experimental, apoiando portanto, o sucesso da

síntese do DTBC. Salvo melhor juízo, trata-se da primeira síntese desse agente controlador no país.

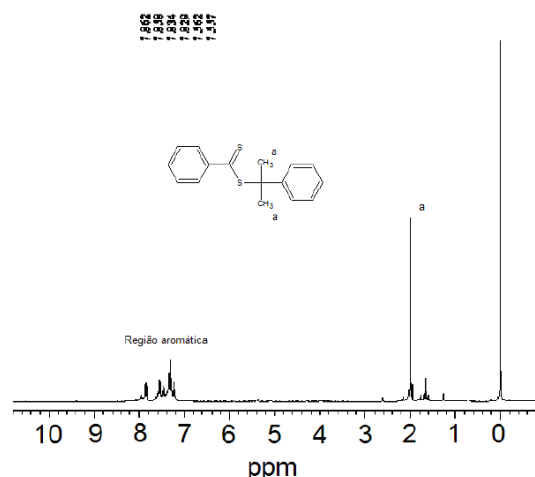


Figura 1: Espectro de RMN de ^1H do produto da síntese do DTBC

A síntese via RAFT do macroCTA de poliestireno foi bem sucedida. As análises de SEC/LS sugerem o sucesso na obtenção do copolímero, pois como observado na figura 2, o pico de volume de eluição do copolímero, em relação ao poliestirenomacroCTA, foi deslocado para um menor volume de eluição sugerindo um aumento da massa molar média. Analisando-se a mesma figura pode-se observar a eficiência da técnica RAFT quanto à síntese de materiais de baixa polidispersão. Pode chegar a essa conclusão observando-se a simetria do pico de deslocamento. Materiais com alta polidispersão tendem a apresentar picos de deslocamento assimétricos.

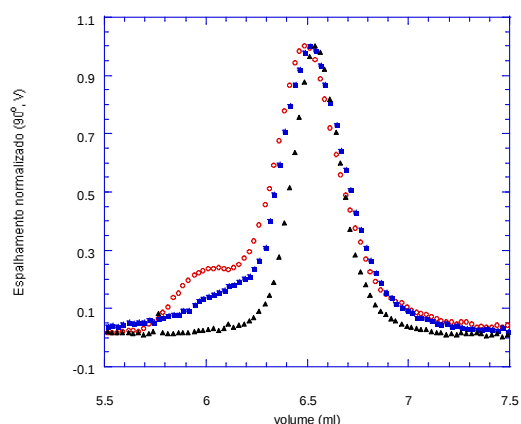


Figura 2. Perfil cromatográfico de poliestirenomacroCTA (■), poli(ES-co-HEMA) (■) obtidos por PRC via RAFT e de um padrão de PS de $M_w = 30,5\text{kg/mol}$ e $PDI < 1,05$ (▲)

Observou-se, mediante comparações dos parâmetros de síntese e análise sistemática de outras publicações, que variações na relação bloco hidrofílico/hidrofóbico do copolímero podem influenciar na solubilidade do mesmo em diversos solventes, inclusive, aquosos. [3,4] A estrutura do copolímero está representada na figura 3

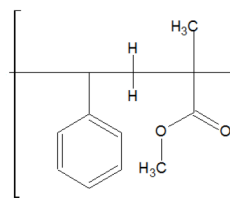


Figura 3: Esquema da estrutura do poli(estireno-co-metacrilato de 2-hidroxietila)

Os testes de solubilidade do Poli(estireno)-co-(metacrilato de 2-hidroxietila) demonstraram que o mesmo apresenta-se insolúvel em água. Entretanto, o poli(estireno-co-metacrilato de 2-hidroxietila) apresentou-se solúvel em clorofórmio. Acredita-se, *a priori*, que o tamanho das cadeias pode também influenciar na solubilidade do material, contudo, estudos mais específicos se fazem necessários.

7. Conclusões

As sínteses do DTBC e do copolímero de poli(estireno-co-metacrilato de 2-hidroxietila) foram bem sucedidas. Variações nos tamanhos dos blocos e na proporção bloco hidrofílico/ hidrofóbico do copolímero provavelmente possibilitariam adequar à solubilidade do mesmo em diversos solventes. O produto obtido será submetido a outros testes, de modo a se conhecer mais profundamente as relações entre a estrutura do copolímero e sua solubilidade em meio aquoso.

8. Agradecimentos

O Prof. Valdomiro Vagner gostaria de agradecer ao Centro Universitário de Itajubá - Universitas/FEPI. Ambos os autores agradecem a FAPEMIG (projeto CEX 1432/05), Aos professores Dr. Mário José Politi e Dra. Iolanda Midea Cuccovia, do Instituto de Química da USP-SP e Ao prof. Wayne Reed, da Universidade de Tulane, em Nova Orleans, EUA.

9. Referências

- [1] Gaucher, G. et al. *J. Control. Rel.* 2005,109,169.
- [2] Matyjaszewski, K. & Davis. T. P. Handbook of Radical Polymerizations, 1st edition, John Wiley & Sons, New York, 2002.
- [3] Mertoglu, M. P. Tese de Doutorado. *Universität Potsdam Arbeitsgruppe*. 2004.
- [4] Zimm, B.H.; Stein, R.S.; Doty, P. Classical theory of light scattering from solutions – a review. *Polymer Bulletin*, v. 1, n. 4-5, p. 90-119, 1945.