

COPOLÍMEROS BASEADOS EM METACRILATO DE SACAROSE E METACRILATO DE METILA OBTIDOS POR ATRP

Ana P. R. Camilo^{1*}, Janaína M. Perez², Lucas N. Meirelles², Cesar L. Petzhold², Maria I. Felisberti¹

1*-Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Instituto de Química, Campinas - SP- (aprcamilo@gmail.com)

2 - Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre - RS

Resumo– Copolímeros anfífilicos constituídos de 1'-O-metacrilato de sacarose (SMA) e metacrilato de metila (MMA) foram sintetizados via polimerização ATRP e caracterizados por ressonância magnética nuclear (RMN ¹H e RMN ¹³C), cromatografia de permeação em gel (GPC) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). A rota sintética adotada permitiu o controle da massa molar e sua distribuição para ambos os blocos. Os copolímeros apresentam duas fases amorfas, sendo que a transição vítrea do bloco de poli(metacrilato de sacarose) ocorre concomitantemente à desidratação.

Palavras-chave: Metacrilato de metila, metacrilato de sacarose, copolímero, polimerização, ATRP.

Introdução

A sacarose é um dissacarídeo formado por uma molécula de glicose condensada a uma molécula de frutose por meio de uma ligação éter. Sabe-se que os oito grupos hidroxilas presentes na molécula de sacarose lhe proporcionam uma elevada reatividade, tornando-a um precursor em potencial para a síntese de diversos compostos. A forma economicamente mais viável de obtenção da sacarose é a partir da cana-de-açúcar, que é considerada como biomassa do ponto de vista energético, uma fonte renovável e de imensa abundância [1].

Monômeros derivados de sacarose possuem caráter fortemente hidrofílico e podem ser combinados com diferentes monômeros, resultando em polímeros com vasta gama de propriedades e aplicações. Por exemplo, se combinados com monômeros hidrofóbicos podem resultar em copolímeros anfífilicos, cujas propriedades em solução dependerão do balanço hidrofílico/hidrofóbico.

O monômero 1'-O-metacrilato de sacarose (SMA) pode ser polimerizado com diferentes monômeros vinílicos e acrílicos. Copolímeros de poli(metacrilato de sacarose-co-metacrilato de metila) [P(SMA-co-MMA)] e poli(metacrilato de sacarose-co-N-isopropilacrilamida) [P(SMA-co-NIPAAm)] obtidos por polimerização radicalar foram estudados por nosso grupo de pesquisa. A solubilidade destes copolímeros varia com a composição, sendo que as soluções aquosas dos copolímeros P(SMA-co-NIPAAm) apresentam comportamento LCST (*Lower critical solution temperature*). Estes copolímeros anfífilicos são aleatórios e apresentaram uma ampla distribuição de massa molar devido ao método de polimerização utilizado, polimerização radicalar convencional [2]. Esta rota de polimerização não permite o controle da arquitetura molecular, nem da massa molar.

A polimerização radicalar por transferência de átomo, ou ATRP, é um método alternativo à polimerização radicalar convencional. Começou a ser destacado na literatura a partir de 1995, com trabalhos de Matyjaszewski [3]. A vantagem da ATRP quando comparada com a polimerização radicalar convencional é o fato da polimerização se desenvolver sem reações de terminação, resultando em polímeros com distribuição de massa molar estreita e possibilitando a síntese de copolímeros em bloco [4, 5]. Neste sentido, o objetivo deste trabalho é síntese de copolímeros anfífilicos baseados em metacrilato de sacarose e metacrilato de metila por polimerização ATRP.

Parte Experimental

Materiais - Metacrilato de metila, CuBr, DMF-d7, CDCl₃, CuBr₂, 1,1,4,7,10,10-Hexametiltriétilenotetramina (HMTETA) e 2,2,2-tribromoetanol (TriBrEt) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Tetrahydrofurano (THF) e hexano foram adquiridos da Synth. A alumina (óxido de alumínio) – 90 ativo básico (0,063-0,200 mm) foi fornecida pela Merck. Metacrilato de sacarose foi sintetizado conforme descrito por Oliveira e Felisberti [2].

Síntese do macro iniciador PMMA - Em um balão de fundo redondo foram adicionados CuBr₂, o catalisador CuBr, o monômero metacrilato de metila (previamente purificado) e o ligante HMTETA. A mistura reacional foi purgada com argônio sob agitação antes da adição do iniciador TriBrEt. A polimerização foi conduzida sob atmosfera de argônio a 40°C por 1h e 40 minutos, seguida de eluição da solução através de uma coluna de alumina tendo como fase eluente o THF e precipitação do polímero em hexano. O polímero isolado foi seco a vácuo a 50°C.

Síntese do copolímero P(MMA-b-SMA) - Em um balão de fundo redondo foram adicionados CuBr, CuBr₂, metacrilato de sacarose, HMTETA e 2 mL de DMF sob fluxo de argônio e agitação. Após, a adição do macro iniciador PMMA, previamente solubilizado em 1mL de DMF, e a reação foi conduzida sob atmosfera de argônio por 6h ou 21h. Posteriormente, a solução foi eluída através de uma coluna de alumina tendo como fase eluente o DMF. O produto sólido (o copolímero) foi recuperado após precipitação em éter etílico seguida de secagem a vácuo à 50°C.

Caracterização dos polímeros - A análise de ressonância magnética nuclear (RMN ^1H e RMN ^{13}C) foi realizada em um espectrômetro Avance 500 MHz, tendo como solvente o CDCl_3 ou o DMF-d7.

A massa molar e sua distribuição foram determinadas por cromatografia de exclusão em gel (GPC), utilizando o equipamento Viscotek GPCmax VE 2001, com detectores Viscotek VE 3580 RI Detector e Viscotek UV Dectector 2500, pré-coluna Viscotek TGuard 10 X 4,6 mm, três colunas Viscotek T6000M 300 X 7,8 mm e partículas de 10 μm , unidas em série e aquecidas a 60°C. Solução de LiBr (Dinâmica) 10 mmol L^{-1} em DMF filtrada e degasada foi utilizada como fase eluente e para preparar as amostras a 8,0 mg mL^{-1} . Após filtração em filtros PVDF 45 μm (Watchman), as amostras foram injetadas por sistema automatizado em volumes de 100 μL , com eluição a taxa de 1,0 mL min^{-1} . A curva de calibração foi gerada pelo software do equipamento, OMNISEC, a partir dos valores de M_p de padrões de poliestireno (PS, Viscotek) injetados, com massas molares compreendidas na faixa de 1.050 a 3.800.000 g mol^{-1} .

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi realizada no equipamento DSC 2910 TA Instruments, com taxa de aquecimento e resfriamento de 20°C min^{-1} , de acordo com o programa de análise: 1) aquecimento de temperatura ambiente até 200°C; 2) isoterma por 1 min; 3) resfriamento até -50°C; 4) isoterma por 5 min; 5) aquecimento de -50°C até 200°C. Os experimentos foram realizados em atmosfera de argônio a 50 mL min^{-1} . A curva de DSC apresentada neste texto foi normalizada com respeito à massa de amostra.

Resultados e Discussão

Foram empregados na polimerização ATRP os seguintes reagentes: o iniciador TriBrEt, o ligante HMTETA e o catalisador CuBr. As polimerizações foram realizadas em atmosfera inerte empregando uma relação iniciador:catalisador: ligante de 1:1:1 e a razão molar CuBr:CuBr₂ foi de 1:0,05.

Os cromatogramas de GPC para os polímeros sintetizados são apresentados na Fig. 1. As massas molares e a polidispersidade estão sumarizados na Tabela 1. Pode-se observar que a rota utilizada para a síntese controlada do macro iniciador PMMA foi bem sucedida, resultando em um polímero com baixa polidispersidade ($M_w/M_n = 1,2$).

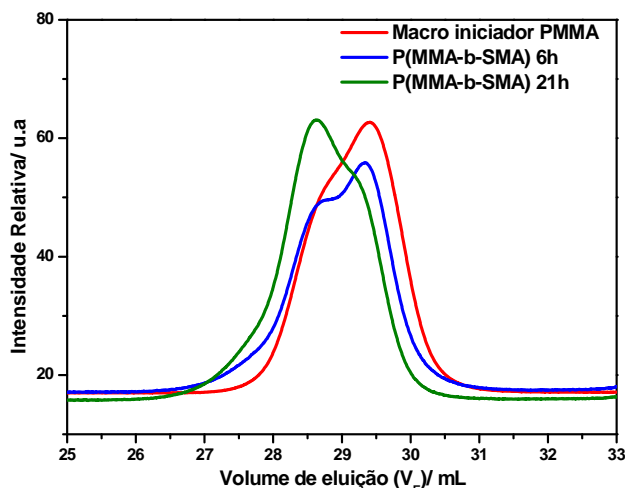


Figura 1: Cromatogramas de GPC para os polímeros.

Tabela 1: Massa molar média numérica (M_n), massa molar média ponderada (M_w) e polidispersidade (M_w/M_n) determinados por GPC.

Material	M_n / Da	M_w / Da	M_w/M_n
Macro iniciador PMMA	16.000	20.000	1,2
P(MMA-b-SMA) 6h	19.000	24.000	1,2
P(MMA-b-SMA) 21h	23.000	28.000	1,2

A partir do espectro de RMN ^1H do macro iniciador PMMA foi possível obter a conversão de 73% para a polimerização. Neste caso, a conversão do macro iniciador PMMA foi calculada utilizando o espectro de RMN ^1H de uma alíquota do meio reacional de acordo com a seguinte equação: Conversão (X_p) = $[\text{H}_p/\text{H}_p+\text{H}_m] \times 100$, onde H_p é a área do sinal em 3,7 ppm (hidrogênios metílicos do PMMA) e H_m é a área do sinal em 6,2 ppm (hidrogênios vinílicos do MMA não reagido). A massa molar média numérica teórica para o macro iniciador (calculado de acordo com a

equação: $M_n = ([MMA]/[Iniciador] \times MM_{MMA})$ é de 20.000 Da, enquanto que a M_n experimental, determinado por GPC e RMN é de 16.000 Da e 14.600 Da, respectivamente.

O caráter ‘vivo’ dos grupos terminais das cadeias do macro iniciador de PMMA permite sua utilização como precursor de novas polymerizações. Desta forma, é possível a obtenção de copolímeros diblocos com estruturas definidas a partir do macro iniciador PMMA e do metacrilato de sacarose. A massa molar média numérica teórica pretendida para o copolímero foi $M_n^{Teórica} = 27.000$ Da. De acordo com os cromatogramas GPC dos copolímeros P(MMA-b-SMA), Fig. 1, o macro iniciador PMMA atuou como iniciador da polymerização do SMA, porém, a polymerização do SMA aparenta ser mais lenta que a polymerização do MMA. O método utilizado para a obtenção dos copolímeros a partir do macro iniciador PMMA foi bem sucedido, pois, a polidispersidade se manteve igual a 1,2.

A análise por RMN ^{13}C permite confirmar a formação do copolímero, tal como indicado na Fig. 2: os sinais de C2' para SMA em 103 ppm e -O-CH3 para o MMA em 52 ppm [2]. A ausência dos sinais de 1CH (-C=) e 1CH₂ (=CH₂) para o SMA em 136,48 e 125,42 ppm, respectivamente, evidencia a conversão de 100% do monômero metacrilato de sacarose, já que o espectro refere-se a uma alíquota do meio reacional.

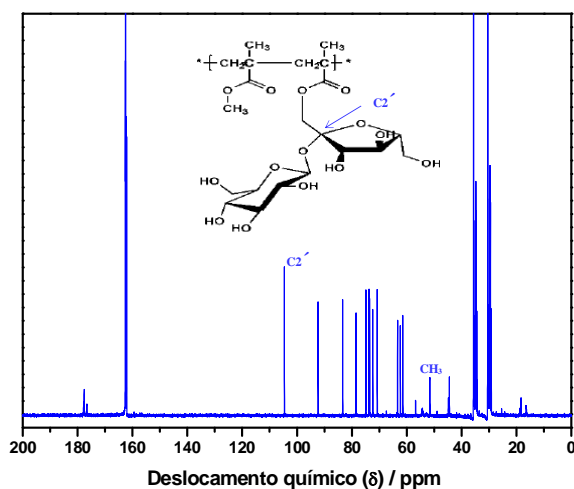


Figura 2: Espectro RMN ^{13}C para o copolímero P(MMA-b-SMA) 21h.

A curva de DSC (primeiro aquecimento) para o copolímero P(MMA-b-SMA) 21h é apresentada na Fig. 3. Pode-se observar a transição vítrea do bloco PMMA a 120°C, indicando que o copolímero é heterogêneo e constituído por 2 fases amorfas. Além disso, a ocorrência de um pico endotérmico, característico da desidratação e reticulação da fração SMA no copolímero, em torno de 175°C. A temperatura de transição vítrea do poli(metacrilato de sacarose) é de 152°C. Portanto, a transição vítrea da fase poli(metacrilato de sacarose) ocorre concomitante com a sua degradação.

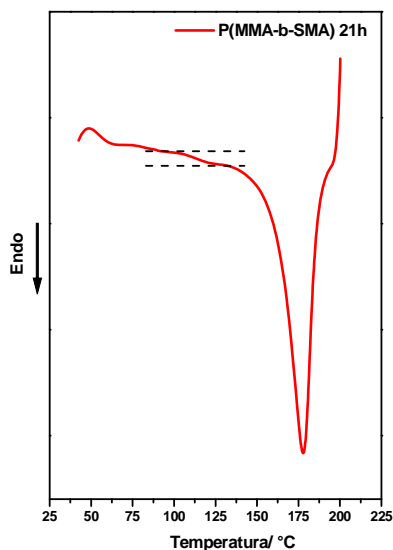


Figura 3: Curva de DSC para o copolímero P(MMA-b-SMA)21h (primeiro aquecimento).

Conclusão

A técnica de polimerização controlada ATRP foi utilizada para a polimerização do monômero metacrilato de metila. Foi empregado na polimerização ATRP do metacrilato de metila, TriBrEt como iniciador, HMTETA como ligante e CuBr como catalisador. O sistema utilizado demonstrou ser eficiente para a síntese do macro iniciador de PMMA via ATRP. Neste caso, pôde-se obter polímero com controle de massa molar e estreita polidispersão. A partir desse macro iniciador foi possível preparar o copolímero em bloco P(MMA-b-SMA) com diferentes tempos de síntese. Os resultados obtidos para a síntese dos copolímeros demonstraram a eficácia do método utilizado.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES e FAPESP (Proc. N°: 2010/17804-7) pelo suporte financeiro.

Referências

1. Y. Queneau, S. Jarosz, B. Lewandowski, J. Fitremann *Adv. Carbohydr. Chem. And Biochem.*, 2008, 61, 217.
2. H.F.N. Oliveira; M.I. Felisberti *Carbohydrate Polymers*, 2013, 94, 317.
3. K. Matyjaszewski, S. Gaynor, D. Greszta, D. Mardare, T. Shigemoto *J. Phys. Org. Chem*, 1995, 8, 306.
4. K. Matyjaszewski *Inorganic Chemistry*, 2001, 40, 2818.
5. V. Coessens, T. Pintauer, K. Matyjaszewski *Prog. Polym. Sci.*, 2001, 26, 337.