

Otimização da polimerização da 2-etil-2-oxazolina visando a síntese de poliuretanas segmentadas

Leonardo Bueno Bronzeri *, Cony Gauche, Maria Isabel Felisberti

Resumo

As polioxazolinhas têm recebido maior atenção recentemente devido a sua biocompatibilidade e termoresponsividade. Neste trabalho, a rota para polimerização da poli(2-etil-2-oxazolina) via CROP foi otimizada, visando obter um polímero linear com baixa polidispersidade, caracterizado por $^1\text{H NMR}$, GPC, e posteriormente, TGA e DSC. Em conclusão, a polimerização *in bulk* garante um polímero com baixa polidispersidade ($\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,17$), massa molar de 2700 g/mol e sem ramificações, com uma temperatura de transição vítrea de 51°C.

Palavras-chave:

Poli(2-etil-2-oxazolina), CROP, polímero.

Introdução

A poli(2-etil-2-oxazolina) (PEtOx) vem ganhando grande destaque devido a sua solubilidade em água, termoresponsividade e biocompatibilidade, esta última devido à semelhança de sua estrutura com a de peptídios.^[1] A polimerização da 2-etil-2-oxazolina ocorre via abertura de anel catiônica (CROP), cujo mecanismo de polimerização é "vivo" e permite o controle da massa molar e da dispersidade, além de propiciar a funcionalização com diferentes grupos terminais.^{[1][2]} Contudo, a polimerização deve ser conduzida em condições controladas, uma vez que pode resultar em reações secundárias, como ramificações da cadeia principal.^[3]

PEtOx funcionalizada com hidroxilas terminais e com massa molar de 3000 g/mol foi sintetizada via CROP em solução de acetonitrila (AC) ou *in bulk* a diferentes temperaturas e empregando-se 1,4-dibromo-2-buteno como iniciador, na razão molar monômero/iniciador = 30:1. A reação foi terminada pela adição de solução metanólica de KOH. Posteriormente, o polímero foi precipitado em éter dietílico frio, seco a vácuo e caracterizado por $^1\text{H NMR}$ (solução em D_2O) e GPC (CHCl_3 como eluente), TGA e DSC.

Resultados e Discussão

As condições de polimerização foram variadas visando a obtenção de polímeros com massa molar definida e com baixa dispersidade e livre de ramificações. Para isto, variou-se a temperatura e o tempo de reação, além do uso ou não de solvente. A PEtOx livre de ramificações apresenta-se como um pó de coloração branca, enquanto as espécies ramificadas apresentam coloração que varia do amarelado ao marrom, dependendo do grau de ramificação. Os resultados experimentais para diferentes condições de polimerização, massas molares médias numéricas (M_n) obtidas por GPC e dispersidade molar (\bar{M}_w/\bar{M}_n) estão sumarizados na Tabela 1.

Tabela 1. Condições de síntese de PEtOx, massa molar média (M_n , em g/mol) e a dispersidade (\bar{M}_w/\bar{M}_n).

Amostra	Concentração	T (°C)	Tempo	M_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n
4	<i>in bulk</i>	80°C	1 h	2.649	1,17
7	<i>in bulk</i>	90°C	1 h	2.722	1,70
14	60% em AC	90°C	24 h	2.494	1,62
16	53% em AC	135°C	15 h	2.226	1,85

Os cromatogramas de GPC (Figura 1) mostram a distribuição bimodal de massas molares para os polímeros 7, 14 e 16, enquanto para o polímero 4 (esta numeração se refere às condições da Tabela 1) apresenta distribuição monomodal, característica de um polímero não ramificado. A temperatura de transição vítrea determinada por DSC, mostrou-se dependente da extensão da ramificação, sendo de 51°C para o polímero não ramificado e menor para polímeros ramificados. As análises termogravimétricas revelaram a degradação térmica em um único evento para o polímero linear e em dois eventos para o polímero ramificado.

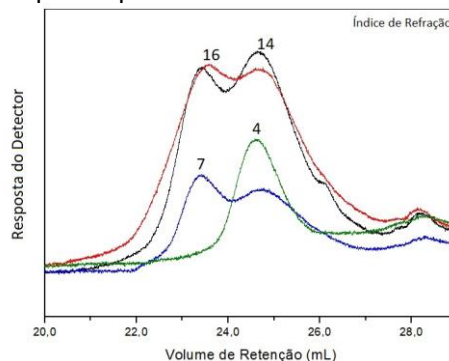


Figura 1. Cromatogramas de GPC para PEtOx sintetizadas nas condições indicadas pelos algarismos na Tabela 1.

Conclusões

A polimerização da 2-etil-2-oxazolina foi otimizada visando a obtenção de um polímero linear e com baixa dispersidade. A condição que resulta em um polímero com estas características é: polimerização *in bulk* e a 80°C. A PEtOx com hidroxilas terminais será empregada na síntese de poliuretanas segmentadas.

Agradecimentos

FAPESP (Processos 2017/21231-1, 2017/032024, 2015/25406-5).

¹ Hartlieb, M., Kempe, K. e Schubert, U.S. J. Mat. Chem. B. **2015**, 3, 526.

² Verbraeken, B., Monnery, B.D., Lava, K. e Hoogenboom, R. Eur. Polym. J. **2017**, 88, 451.

³ Hoogenboom, R. Chem. Phys. **2007**, 208, 18.