

COPOLÍMEROS ANFIFÍLICOS BASEADOS EM METACRILATO DE SACAROSE: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

Umamura R. T., Felisberti M. I.

E-mail: g092928@iqm.unicamp.br, misabel@iqm.unicamp.br

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas - SP, Brazil

Financiamento: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP

Palavras-chave: Copolímeros Anfífilicos - Sacarose

INTRODUÇÃO

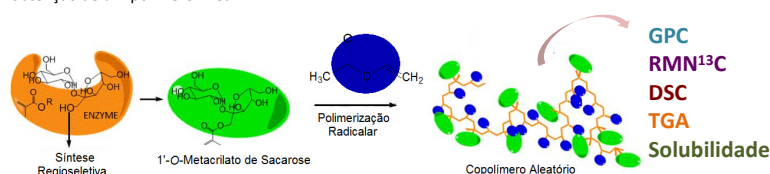
A utilização de matérias primas de origem em fontes renováveis para a produção de polímeros é foco de muitos pesquisadores que buscam desenvolver uma “química verde na área de materiais”. Polímeros derivados de sacarose são exemplos de polímeros obtidos a partir de uma matéria prima renovável, abundante e de baixo custo.

Como a sacarose contém vários sítios ativos é necessário realizar uma derivatização regioselectiva a fim de se obter o monômero 1-O-Metacrilato de Sacarose (SMA). Uma estratégia para realizar esta derivatização é a utilização de catálise enzimática. A obtenção do produto monossustituído é importante para a obtenção de um polímero linear.

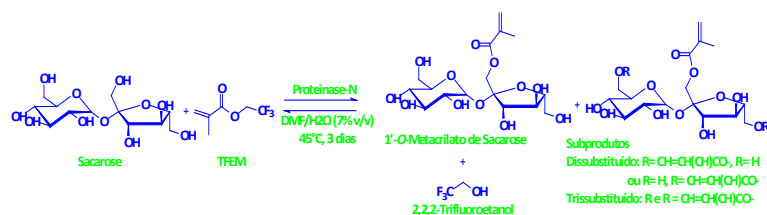
A copolimerização visa a obtenção de materiais com características físicas e químicas de cada homopolímero.

Combinando monômeros hidrofílicos, como SMA, e hidrofóbicos, como o acetato de vinila (VAc) na mesma cadeia polimérica, obtêm-se polímeros anfífilicos lineares. Pelo fato de serem lineares, estes polímeros apresentam vantagens com relação aos reticulados, como solubilidade e processabilidade.

O caráter anfílico destes materiais permite a aplicação deles em muitas áreas como carreadores de fármacos, agentes compatibilizantes de blends poliméricas e na engenharia de tecidos.



METODOLOGIA



Esquema 1. Síntese do SMA.

Esquema 2. Síntese dos Copolímeros P(SMA-co-VAc).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 1: Fração mássica de SMA (F_{sma}), fração molar de SMA (f_{sma}), rendimento (R) e razão molar.

Material	F_{sma}	f_{sma}	R / %	(SMA-X)
PSMA	1	1	85	-
P(SMA-co-VAc)5	0,5	0,17	66	1-5
P(SMA-co-VAc)10	0,35	0,1	41	1-10
PVAc	0	0	91	-

Tabela 2: Massa molar numérica (Mn), massa molar ponderal média (Mw) e polidispersidade (Mw/Mz)

Material	Mn / g mol ⁻¹	Mw / g mol ⁻¹	Mw/Mn
PSMA	-	-	-
P(SMA-co-VAc)5	116 000	234 000	2,01
P(SMA-co-VAc)10	123 000	191 000	1,55

A composição molar de cada monômero no material foi determinada utilizando RMN¹³C, a partir da integração dos picos referentes a cada monômero.

Figura 1: Espectro de RMN¹³C do P(SMA-co-VAc)10.

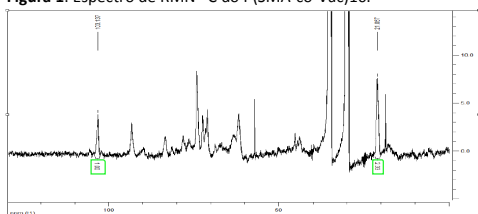


Tabela 3: Fração molar de cada monômero no meio reacional e no copolímero.

Material	Composição do meio reacional		Composição do Copolímero	
	f_{sma}	f_{VAc}	F_{sma}	f_{VAc}
P(SMA-VAc)5	0,17	0,83	0,45	0,55
P(SMA-VAc)10	0,10	0,90	0,30	0,70

Normalmente, a temperatura de transição vítrea (Tg) dos copolímeros apresenta um efeito aditivo conforme a Tg de seus homopolímeros.

Porém, nos materiais obtidos é observado um desvio positivo com relação a esta tendência. Isto sugere que existe forte interações intermoleculares entre os dois componentes do copolímero. Estas interações podem ser atribuídas a ligações de hidrogênio de hidroxilas do SMA com carbonilas do VAc.

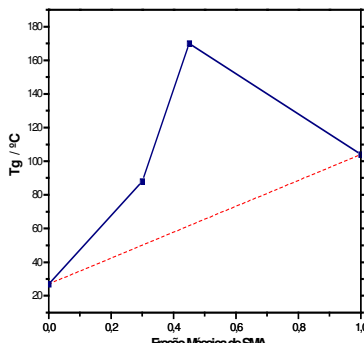


Figura 2: Temperatura de transição vítrea (Tg) em função da fração molar de SMA.

Tabela 3: Solubilidade dos materiais.

Material	Solvente		
	H ₂ O	Metanol	Clorofórmio
PSMA	Solúvel	Insolúvel	Insolúvel
P(SMA-co-VAc)5	Solúvel	Insolúvel	Insolúvel
P(SMA-co-VAc)10	Solúvel	Solúvel	Insolúvel
PVAc	Insolúvel	Solúvel	Solúvel

Tanto o homopolímero quanto os copolímeros de SMA são solúveis em água, evidenciando o caráter hidrofílico do SMA, que mesmo em baixa fração mássica, tornou os copolímeros solúveis em água. Apenas o P(SMA-co-VAc)10, mais rico em VAc, apresentou-se solúvel em metanol, assim como é o PVAc.

CONCLUSÃO

O monômero 1-O-Metacrilato de Sacarose (SMA) foi obtido regioselectivamente por catálise enzimática, com um rendimento de 70 %. Os copolímeros apresentaram alta massa molar, na ordem de 10⁵ g mol⁻¹. Com a análise de RMN¹³C foi possível comprovar a incorporação do SMA na cadeia polimérica e observar um acréscimo na fração de SMA no copolímero quanto comparado ao meio reacional.

Os estudos das propriedades físico-químicas mostraram que as propriedades dos copolímeros variam conforme sua composição. O desvio positivo observado na Tg evidencia fortes interações intermoleculares entre os dois componentes dos copolímeros. O estudo da estabilidade térmica mostra que o VAc não acelera o início da degradação dos copolímeros. A solubilidade dos copolímeros em água mostrou que a presença do SMA forneceu hidrofiliidade ao copolímero.

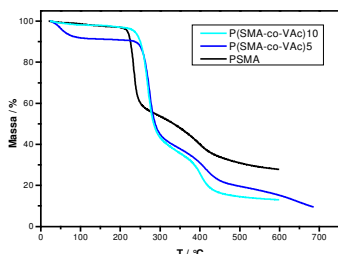


Figura 3: Curvas de TGA para os materiais.

A degradação dos dois copolímeros ocorre de forma similar. O copolímero P(SMA-co-VAc)5 apresenta uma primeira etapa de perda abaixo de 100 °C, atribuída a água residual. Aparentemente a presença do VAc no copolímero não acelera o início da degradação térmica do copolímero, que pode ser atribuído a liberação de moléculas de água geradas a partir da condensação de hidroxilas dos grupos laterais do SMA.