

## Síntese de Ésteres Poliméricos a partir da Modificação Química do Poli(álcool vinílico).

Vitor Vlnieska (IC)\*, Agne R. Carvalho (PG), George H. Sakae (IC), Angelo R. S. Oliveira (PQ), Maria Aparecida F. César-Oliveira (PQ).

UFPR – Departamento de Química - Laboratório de Polímeros Sintéticos, Caixa Postal 19082, CEP: 81531-970 Centro Politécnico - Jardim das Américas - Curitiba/PR - Fone: (41)3361-3397. e-mail\*: vitor@quimica.ufpr.br

Palavras Chave: éster polimérico, PVAI, ácido mirístico, esterificação, modificação química.

### Introdução

Ésteres poliméricos são utilizados em diversos setores da indústria, entre eles na produção de adesivos/abrasivos, papéis, tintas e tecidos, assim como na indústria do petróleo e de biocombustíveis. Os ésteres poliméricos são compostos que possuem grupamentos éster pendentes à cadeia principal do polímero sendo os principais membros desta categoria os polímeros e copolímeros da classe dos acrilatos e metacrilatos, assim como os derivados de copolímeros de anidrido maleico e os obtidos a partir do poli(álcool vinílico) (PVAI). Estes últimos são obtidos por modificação química da cadeia do polímero e, devido ao impedimento estérico, a metodologia de obtenção precisa ser adaptada dependendo do tipo de ácido carboxílico utilizado. Este trabalho visa a síntese de ésteres poliméricos derivados do PVAI e ácidos carboxílicos de cadeia longa, comparando a eficiência de algumas metodologias disponíveis na literatura para a síntese de ésteres de baixa massa molar.

### Resultados e Discussão

A produção do éster polimérico a partir do PVAI e do ácido tetradecanóico (ácido mirístico) foi realizada por meio de dois procedimentos distintos: a) esterificação do PVAI usando o sistema piridina/cloreto de *p*-toluenossulfonila (TsCl); b) esterificação do PVAI usando-se cloreto de ácido em piridina, sendo que o cloreto de ácido foi obtido inicialmente a partir do ácido carboxílico e cloreto de tionila. Os produtos foram caracterizados por FTIR, RMN de <sup>1</sup>H e determinação do índice de hidroxilas (I<sub>OH</sub>). As condições para as reações R1 e RA foram: relação molar entre PVAI e ácido mirístico de 1:1 reagindo durante 24 horas à temperatura ambiente. Para a reação R2 utilizou-se excesso de ácido mirístico e em R3 o tempo de reação foi de 48 horas. Os valores de índice de hidroxila de alguns produtos, apresentados na Tabela 1, demonstram um bom grau de esterificação dos grupos OH do PVAI pelo ácido mirístico. Nota-se que o sistema reacional TsCl/Py, proporcionou um maior grau de substituição dos grupamentos OH do PVAI, cerca de 16% a mais de eficiência em relação ao método do cloreto de ácido, sendo que a condição que proporcionou o melhor grau de esterificação foi a da reação R1. Também foi possível observar que não

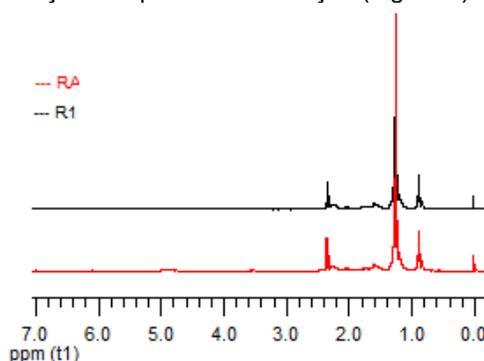
33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

houve variação expressiva do grau de esterificação com a variação do tempo de reação e do excesso de ácido.

**Tabela 1.** Índice de hidroxilas e grau de esterificação dos ésteres poliméricos.

Reação	I <sub>OH</sub> (mg KOH/g)	% OH <sub>esterificado</sub>
(R1) TsCl/Py	194	80
(R2) TsCl/Py	297	69
(R3) TsCl/Py	287	70
(RA) RCO <sub>2</sub> Cl/Py	348	64
PVAI	955	-

Comprovou-se através dos espectros de RMN de <sup>1</sup>H a formação dos produtos de reação (Figura 1).



**Figura 1.** RMN de <sup>1</sup>H dos produtos R1 e RA.

Na Figura 1 (que apresenta apenas os espectros dos produtos R1 e RA, obtidos nas mesmas condições experimentais) nota-se os sinais de hidrogênio na região de sistemas alifáticos ( $\delta$  0 a 3,5 ppm), que correspondem à cadeia hidrocarbônica saturada do éster graxo polimérico.

### Conclusões

A síntese utilizando o sistema TsCl/Py promoveu um maior grau de substituição dos grupos hidroxila do PVAI. As variações de tempo e proporção molar estudadas não interferiram significativamente na eficiência da reação.

### Agradecimentos

FINEP-ARMAZBIODI Convênio N° 01.06.1021.00, CAPES, CNPq, FINEP, DQUI/UFPR.

Brewster, J.H. e Ciontti Jr., C.J., *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6214.  
Vogel, A.I. *Química Orgânica*, Vol. 2. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico, **1971**, pág.826.  
Colomines, G., Robin, J.J., Tersac, G. *Polymer* **2005**, *46*, 3230.