

Síntese de polióis a partir do Poli(p-dioxanona): um estudo comparativo entre métodos de redução de massa molar e funcionalização

Jonathan M. Bergamaschi^{1*} (PG), Eduardo J. Pilau¹ (PG), Fábio C. Gozzo¹ (PQ), Maria I. Felisberti¹ (PQ)

¹ Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP - Campinas - SP - *jonathan@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: Poli(p-dioxanona) PPD, Redução de Massa Molar, Boro Hidreto de Sódio NaBH₄, Transesterificação com Glicol, MALDI-TOF/MS.

Introdução

Poliésteres alifáticos são, em geral, biodegradáveis e biocompatíveis. As propriedades de cada polímero, como a taxa de degradação, as propriedades mecânicas e térmicas variam com a massa molar¹ e com a seqüência e estrutura dos meros que os constituem². Algumas estratégias como a copolimerização é efetivamente utilizada para melhorar ou atingir as propriedades desejadas³. O Poli(p-dioxanona) PPD ($\bar{M}_w=14.000 \text{ g.mol}^{-1}$), uma patente da Johnson & JohnsonTM comercializado pelo nome PDS®, é biodegradável, biocompatível e flexível. O controle de sua massa molar e funcionalização é fundamental para conferir tais características à copolímeros e poliuretanos como por exemplo, para utilização em suturas, “scaffolds” etc.

Neste trabalho utilizou-se duas estratégias para redução de massa molar do PPD e funcionalização com hidroxilas terminais visando a obtenção de polióis: **A)** Via Boro hidreto de sódio (NaBH₄); **B)** Via transesterificação com glicol. Os materiais foram caracterizados por viscosimetria, índice de hidroxila (IOH) e pela técnica Ionização/Dessorção de Matriz Assistida por Laser acoplado ao espectrômetro de massas (MALDI-TOF/MS).

Resultados e Discussão

Para a rota A, o PPD comercial foi solubilizado em CHCl₃. O NaBH₄ solubilizado em metanol (2% m/m) foi adicionado à solução. A síntese foi realizada sob refluxo por 20 min à temperatura ambiente. Para a rota B, o polímero também foi solubilizado no mesmo solvente e adicionou-se etileno glicol em excesso na proporção molar 1:5. A reação foi realizada sob refluxo por 10 h.

A Tabela 1 apresenta a massa molar viscosimétrica (\bar{M}_v) e o índice de hidroxila (IOH) dos polímeros obtidos pelos dois métodos de redução utilizado.

Tabela 1. Massa molar e IOH dos polímeros reduzidos

	$\bar{M}_v/\text{g.mol}^{-1}$	%IOH
Método A	550	3,0
Método B	900	7,0

Ambos os métodos foram eficientes na redução de massa molar, gerando polímeros com massa molar

da mesma ordem de grandeza. A redução de massa por NaBH₄ mostrou-se mais rápida. Entretanto, a funcionalidade obtida pelo método B superou em aproximadamente 130% em comparação ao método A. Após a análise dos espectros de MALDI-TOF/MS (Figura 1) dos materiais, observou-se para o produto obtido pelo método A, a existência de picos referentes à família de espécies com terminações secundárias pouco reativas para síntese de poliuretanos. Por exemplo, fragmentos com hidretos substituídos, Figura 2 (m/z destacados pelas setas na Figura 1).

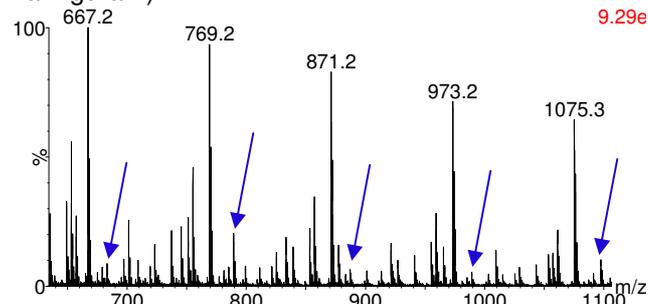


Figura 1. Espectro de massa MALDI-TOF para o PPD reduzido pelo método A (NaBH₄).

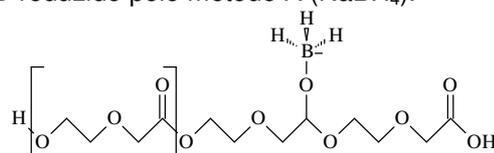


Figura 2. Estrutura do PPD com hidreto substituído.

Conclusões

Ambos os métodos se apresentaram eficientes quanto à redução da massa molar do PPD. Porém o método B proporcionou maior índice de hidroxila, visto que o método A gera produtos pouco reativos como hidretos substituídos.

Agradecimentos

Ao CNPq e à Johnson & JohnsonTM pela doação do PDS®.

¹ Yang, K-K.; Wang, X-L. e Huang, H-X., *Mat. Chem. Phys.* **2004**, 87, 218

² Degée, P.; Dubois P. e Jérôme R., *Macromol Chem Phys* **1997**, 198, 1985

³ Bhattarai N., Kim H.Y., Lee D.R. e Park S.J., *Polym Int* **2003**,52, 6.