

Influência da estrutura de PMMA-*b*-PDMAEMA na temperatura crítica de solução (LCST) desses copolímeros em meio aquoso

João Carlos Perbone de Souza¹ (IC), Fábio Herbst Florenzano¹ (PQ)*

1- Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG – Departamento de Ciências Exatas

* fhfloren@unifal-mg.edu.br

Palavras Chave: LCST, polímeros termorrespondentes, RAFT, smart polymers.

Introdução

Polímeros que respondem de alguma maneira à temperatura são bem conhecidos e até já se transformaram em produtos¹. Alguns materiais, por exemplo, formam soluções aquosas em baixas temperaturas, mas são insolúveis em altas². A temperatura que marca essa transição no comportamento em solução é chamada de Temperatura Crítica (Inferior) de Solução, ou, do Inglês, “Lower Critical Solution Temperature”, LCST. Essa propriedade é muito útil para se criar sistemas respondentes à temperatura. Porém, apesar de ser um fenômeno conhecido, não existem ainda relações confiáveis que sejam capazes de prever a LCST, o que é necessário para que se sintetize polímeros “sob-medida” para sistemas que respondam uma temperatura determinada (saindo de fase, por exemplo).

Neste trabalho a variante de polimerização radicalar controlada conhecida por RAFT foi usada para produzir diversos copolímeros do tipo polimetacrilato de metila-*b*loco-polimetacrilato de dimetil aminoetila (PMMA-*b*-PDMAEMA), um copolímero dibloco anfifílico que responde a pH e a temperatura. De posse desses materiais se estudou a influência da estrutura (massa molar média, proporção entre os blocos, etc.) nos valores da LCST de cada um desses materiais, na busca de relações matemática entre estrutura e propriedades.

Resultados e Discussão

Foram determinadas as LCST's em solução aquosa (tampão fosfato 50 mmol.L⁻¹, pH=7,8) para diferentes copolímeros de PMMA-*b*-PDMAEMA produzidos via RAFT. Os valores de LCST medidos e as características estruturais para cada copolímero são apresentados na tabela I.

Tabela I: Temperatura crítica (inferior) de solução, LCST, obtida por espectrofotometria, para copolímeros do tipo PMMA-*b*-PDMAEMA com diferentes parâmetros estruturais

#	Massa Molar (kg.mol ⁻¹)	Razão PDMAEMA/PMMA	LCST (°C)
1	21,5	1,74	47,5
2	48,5	11,3	51,4
3	51,3	12,6	49,9
4	71,0	13,0	51,1
5	38,5*	10*	50,1

* massa molar média estimada pelo rendimento

A figura 1 mostra três experimentos típicos de determinação de LCST. A drástica mudança na interação do copolímero com a água a partir de determinada temperatura leva à turvação, diminuindo a transmitância da solução. É possível perceber que, mesmo sendo constituídos pelos mesmos (co)monômeros, as diferenças estruturais levam a valores de LCST também diferentes.

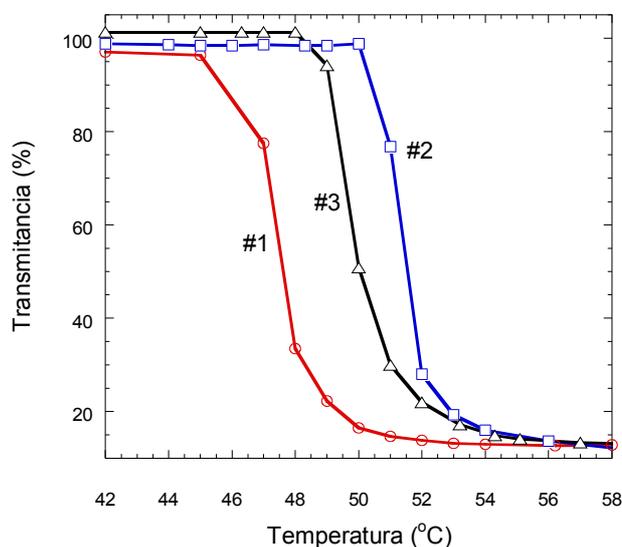


Figura 1. Transmitância (450nm) de soluções aquosas dos copolímeros de PMMA-*b*-PDMAEMA #1 (em vermelho), #2 (em azul) e #3 (em preto) da tabela I. A concentração dos copolímeros é sempre de $5 \times 10^{-5} \text{g.mol}^{-1}$.

Conclusões

Por meio da técnica RAFT foi possível sintetizar copolímeros do tipo dibloco (PMMA-*b*-PDMAEMA) que apresentam valores diferentes de LCST e diferem apenas quanto à massa molar média e à proporção entre os blocos. Com base nesses e em novos dados pode ser possível criar relações matemáticas entre a estrutura do copolímero e sua LCST, um passo importante para a criação de sistemas termorrespondentes sob-medida.

Agradecimentos

À FAPEMIG, ao CNPq e à FAPESP pelo apoio financeiro.

¹ Housni, A e Narain, R. *European Polymer Journal* **2007**, 43, 4344.

² Chee, C. K. et al. *Soft Matter*. **2009**, 5, 3701.