

Nanopartículas obtidas a partir de copolímeros em tribloco versáteis sintetizados por ATRP

Dienefer Piexak (IC)*, Robson L. Dazzi (IC), Cristiano Giacomelli (PQ), Vanessa Schmidt (PQ)*

Departamento de Química (DQ), Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), 97105-910, Santa Maria, RS.

* E-mail: dieneferpiexak@gmail.com, vaneschmidt@gmail.com

Palavras Chave: nanopartículas, auto-organização, síntese macromolecular, ATRP.

Introdução

A capacidade de auto-organização de copolímeros em bloco anfífilos quando dissolvidos em um solvente seletivo é atualmente bem documentada.¹ O próximo desafio importante nesta área em rápida expansão é a produção de sistemas multifuncionais com a estabilidade e comportamento moduláveis através da incorporação dos avanços recentes na síntese macromolecular.²

O copolímero tribloco, ABC linear, à base de poli(óxido de etileno)-*b*-poli(metacrilato de 2,3-diidroxipropila)-*b*-poli(metacrilato de 2-(diisopropilamino)etila) (PEO-*b*-PG2MA-*b*-PDPA) é constituído por um bloco quimicamente inerte (PEO) e dois blocos funcionalizados, sendo um altamente hidrofílico e passível de formação de ligações cruzadas via reação de adição de Michael com divinilsulfona (PG2MA), e outro contendo grupos amino terciários ionizáveis e sensíveis ao pH, capazes ainda de interagir com grupos ácidos carboxílicos (PDPA). O comportamento de tal sistema em THF e em H₂O, bem como a versatilidade que o mesmo oferece na manipulação e transformação das respectivas nanopartículas auto-organizadas foi investigado em detalhes utilizando-se principalmente técnicas de espalhamento de luz estático (SLS) e dinâmico (DLS), e ressonância magnética nuclear (RMN).

Resultados e Discussão

O planejamento da síntese por ATRP do copolímero PEO₁₁₃-*b*-PG2MA₃₀-*b*-PDPA₅₀ considerou a necessidade de se produzir um bloco intermediário de PG2MA com baixo grau de polimerização (DP = 30), a fim de assegurar sua dissolução direta em meio orgânico – apesar de ser hidrofílico -, já que o THF é um solvente seletivo para PEO e PDPA, e um precipitante para o PG2MA. Assim, mediante dissolução em THF, a auto-organização do copolímero produz nano-objetos uniformes ($D_H = 28$ nm) cuja estrutura compreende um núcleo solvofóbico de PG2MA estabilizado por uma corona solvofílica formada pelos segmentos PEO e PDPA. Portanto, as micelas obtidas em THF possuem núcleo e corona funcionalizados com grupos hidroxila e amina, respectivamente.

A versatilidade do copolímero tribloco é comprovada pela possibilidade de re-organização das cadeias mediante alterações do meio. A variação da intensidade de espalhamento de luz em 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

função da composição do meio (Fig. 1) revela um processo de dissociação das micelas em unímeros induzido pela adição de água ao meio orgânico.

Este processo é seguido de uma remicelização que origina nanopartículas poliméricas com estrutura em camadas. O segmento PDPA desprotonado e, conseqüentemente, insolúvel em meio aquoso compõe o núcleo da micela, o qual é, por sua vez, estabilizado por uma interface hidrofílica que compreende duas camadas: uma camada interna formada pelo bloco intermediário de PG2MA e uma camada externa composta pelo segmento de PEO.

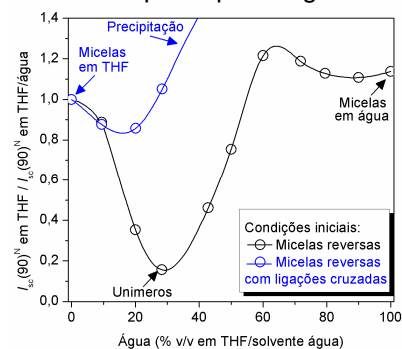


Figura 1. Variação na relação entre as intensidades de luz difusa em THF ($I_{sc}(90)^N-THF$) e em THF/água ($I_{sc}(90)^N-THF/água$) em função da composição do solvente.

Conclusões

O polímero PEO-*b*-PG2MA-*b*-PDPA demonstrou ampla versatilidade de manipulação, uma vez que nanopartículas funcionalizadas derivadas do mesmo podem reorganizar-se mediante mudanças nas propriedades do meio dispersante.

A aplicação de conceitos recentes da engenharia macromolecular possibilita a construção de nano-objetos estimuláveis com forma e tamanho controláveis. Tais sistemas apresentam alta capacidade de encapsulação, solubilização e liberação controlada de espécies hidrofóbicas e/ou hidrofílicas.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro proveniente do CNPq, da CAPES e da UFSM.

1. Giacomelli, C.; Schmidt, V.; Aissou, K.; Borsali, R. *Langmuir* **2010**, *26* (20), 15734.

2. Ober, C. K.; Cheng, S. Z. D.; Hammond, P. T.; Muthukumar, M.; Reichmanis, E.; Wooley, K. L.; Lodge, T. P. *Macromolecules* **2009**, *42* (2), 465.