

Influência da Força Iônica e da Natureza dos Ânions na LCST de PMMA-*b*-PDMAEMA.

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

1-Instituto de Ciências Exatas – ICEX

Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG

*jcperbone@hotmail.com

Palavras Chave: LCST, copolímeros, Série de Hofmeister, RAFT.

Introdução

Copolímeros em bloco são materiais extremamente versáteis e úteis em aplicações que vão desde seu uso como vetores de material genético até como elastômeros. Uma característica buscada em materiais desse tipo é a capacidade de responder a estímulos, gerando um efeito desejado¹.

Alguns copolímeros apresentam a chamada temperatura inferior crítica de solução (LCST, do Inglês), formando fases homogêneas abaixo dessa temperatura e duas fases quando acima. Essa propriedade já é usada em produtos no mercado, como, por exemplo, em gotas oftálmicas. A possibilidade de modular a LCST é interessante para se obter sistemas que respondam de maneira precisa à temperatura. Entre os copolímeros que apresentam essa propriedade estão aqueles baseados em PDMAEMA, que, além de apresentar LCST ainda é protonável. Neste trabalho a influência da força iônica e da natureza de diversos íons sobre a LCST do polímero PMMA-*b*-PDMAEMA, obtido via RAFT, foi estudada, mostrando-se a possibilidade de controle fino dessa transição de fase usando-se a concentração de diferentes íons em solução aquosa.

Resultados e Discussão

A LCST foi determinada pelo mínimo da primeira derivada do gráfico de transmitância e temperatura. Na figura 1 a influência da concentração dos tampões fosfato e Tris-perclorato é mostrada. Nos dois pH's o copolímero apresenta-se com carga positiva devido ao pKa do grupo amina da PDMAEMA (~8). A análise da figura mostra um efeito específico de cada tampão, sugerindo que a LCST depende da natureza do íon em solução e não apenas de sua concentração. Espera-se também que o aumento da força iônica diminua a LCST, o que não ocorre com o tampão fosfato, provavelmente devido a um efeito no pKa dos grupos amina, já relatado na literatura. Pela tabela 1 pode-se perceber que, sob as mesmas condições (pH e concentração) íons de natureza diferente mudam a LCST também de forma própria em uma ordem que segue aproximadamente a série de Hofmeister. Isso é explicado pela constante de

ligação desses ânions a interfaces carregadas positivamente.

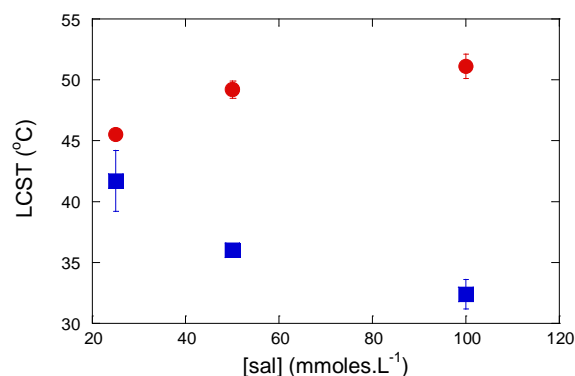


Figura 1. Variação da LCST de PMMA-*b*-PDMAEMA com a concentração total de tampão. (■) Tris-HClO₄ pH=8,5; (●) fosfato pH=7,9

Tabela 1. LCST de PMMA-*b*-PDMAEMA em solução aquosa na presença de diferentes ânions (concentração do sal = 0,025 moles.L⁻¹)

sal	LCST (°C)	
	pH=8,5*	pH=7,9**
NaCl	51,5 ± 1,3	-
NaSCN	44,2 ± 1,8	-
NaClO ₄	34,3 ± 0,6	40
Na ₂ SO ₄	-	51

*tampão Tris-HCl 0,025 moles.L⁻¹, valores expressos como a média ± desvio-padrão de 3 experimentos

**tampão fosfato 0,025 moles.L⁻¹

Conclusões

A LCST do copolímero PMMA-*b*-PDMAEMA é influenciada pela concentração de íons em solução aquosa. Os íons sulfato, cloreto, tiocianato e perclorato afetam a LCST nesta ordem, seguindo aproximadamente a série de Hofmeister. Esse resultado é entendido como expressão da constante de ligação dos íons à superfície carregada dos agregados do copolímero em água.

Agradecimentos

À FAPEMIG, ao CNPq e à FAPESP pelo auxílio financeiro e pela bolsa do aluno JCPS (FAPEMIG)

¹ Liu, R.; Fraylich, M.; Saunders, B. R.; *Colloid Polym. Sci.* **2009**, 287, 627.