

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA POLI(N-VINYLCAPROLACTAMA) FUNCIONALIZADA QUANTO À TEMPERATURA INFERIOR DE SOLUBILIZAÇÃO (LCST)

Baboni S. F. M. G., Santos A.M., Barboza J. C. S.

FAENQUIL - Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Departamento de Engenharia Química – DEQUI, Rod. Itajubá-Lorena, s/n, Lorena-SP, simonebaboni@dequi.fauenquil.br

Resumo - Homopolímeros de (N-vinilcaprolactama) foram sintetizados via radical livre. Um agente de transferência de cadeia, o ácido 3-mercaptopropiônico foi utilizado com a finalidade de funcionalizar as extremidades das cadeias poliméricas. A influência de parâmetros como teor de sólidos, concentração de iniciador e tipo de solvente foi estudada no presente trabalho. Os polímeros foram caracterizados por Ressonância Magnética Nuclear de Próton, RMN ¹H, através das análises do pico referente ao monômero. A Temperatura Crítica Inferior de Solubilização (LCST) dos polímeros foi determinada através de análises de UV/visível.

Palavras-chave: polímeros termo-sensíveis, poli(N-vinilcaprolactama), temperatura crítica inferior de solubilização.

Área do Conhecimento: I - Ciências Exatas e da Terra

Introdução

A resposta a estímulos é um processo básico de sistemas vivos. Baseado nisto, materiais que respondem a estímulos externos como temperatura, pH, luz, campo elétrico, resistência química ou iônica, considerados polímeros “inteligentes”, têm sido amplamente estudados em liberação de fármacos[1]. Dentre estes fatores, o mais importante no estudo desses sistemas poliméricos é a temperatura[2], pois o seu efeito sobre os biopolímeros está diretamente relacionado com o funcionamento de sistemas vivos[3]. Estas respostas são manifestadas com mudanças dramáticas na forma, características de superfície, solubilidade, etc. Compreender a relação estrutura-propriedade é essencial para o desenvolvimento de novos materiais que atendam a estas especificações[1].

Polímeros termo-sensíveis são macromoléculas que dissolvem-se em água fria, porém precipitam-se por aquecimento da solução aquosa a temperaturas acima da LCST (Temperatura Crítica Inferior de Solubilização)[4]. O controle cinético e termodinâmico da transição de cadeias abertas (coils) para aglomerados de cadeias pode ser obtido através de mudanças na composição e topologia do polímero[1].

Poli(N-vinilcaprolactama) é um exemplo de polímero termo-sensível. Possui a LCST próxima à temperatura do corpo (~32 - 37°C)[5]. Devido a este comportamento encontra inúmeras aplicações biomédicas[4], como o transporte e liberação controlada de drogas e a microencapsulação de enzimas ou células [6]. Além disso, é esperado

que PNVCL seja mais biocompatível que outros polímeros do gênero[4].

Nossa meta, neste trabalho, é a síntese e caracterização de homopolímeros PNVCL, via radical livre convencional, utilizando AIBN como iniciador e ácido 3-mercaptopropiônico como agente de transferência de cadeia, cuja finalidade é funcionalizar a extremidade da cadeia polimérica.

Materiais e Métodos

Materiais: N-vinilcaprolactama (Aldrich), foi purificada por destilação a vácuo; 2,2'-azo-bis-isobutironitrila - AIBN (BASF), foi purificado por recristalização; ácido 3-mercaptopropiônico (CTA_{convencional}) (99%) (Aldrich) e trioxano (99%) (Aldrich) foram utilizados sem prévia purificação. O solvente utilizado foi 1,4-dioxano (Vetec),

Polimerizações: As polimerizações foram realizadas em um reator encamisado, de capacidade igual a 50mL. As reações foram conduzidas sob atmosfera de argônio e com agitação magnética a uma temperatura previamente definida 70°C. As formulações utilizadas estão listadas na tabela 1. Os polímeros foram purificados através de precipitação em água destilada a 45°C e, posterior sedimentação. Este procedimento foi repetido duas vezes.

Tabela1: Formulações das homopolimerizações da NVCL via radical livre convencional

Reação	Formulações [g]				Solvente [ml]
	NVCL	Trioxano	CTA	AIBN	
R1	3,6021	0,3886	0,1079	0,0425	10 (1,4-dioxano)
R2	3,6073	0,3909	0,1115	0,0466	10 (1,4-dioxano)

R3	3,6073	0,3888	0,0997	0,0482	10 (1,4-dioxano)
R4	7,1778	0,7701	0,2225	0,0846	15 (1,4-dioxano)
R5	2,0547	0,2199	0,0663	0,0281	15 (1,4-dioxano)
R6	2,9061	0,3154	0,0893	0,0531	10 (1,4-dioxano)
R7	2,8833	0,3109	0,0897	0,0697	10 (1,4-dioxano)

Acompanhamento da polimerização: as conversões foram determinadas empregando a técnica RMN ¹H, utilizando-se como solvente clorofórmio deuterado (CDCl₃).

Depois de purificados, a LCST das soluções poliméricas foram caracterizadas por espectrofotometria de Ultra-Violeta/visível. As análises foram realizadas em várias temperaturas (de 28 a 42°C), num comprimento de onda constante de 570 nm.

Resultados

Nas homopolimerizações da NVCL utilizou-se o ácido 3-mercaptopropiônico como agente de transferência, com o objetivo de funcionalizar a extremidade da cadeia polimérica e variou-se parâmetros como teor de sólidos (TS) e concentração de iniciador, a fim de avaliar como os mesmos influenciam na cinética das homopolimerizações. A tabela 2 apresenta os dados de conversões obtidos nas reações realizadas nesta etapa do estudo. Esses foram obtidos através das análises de RMN ¹H, por meio do consumo do monômero durante a reação.

Tabela 2: Dados de conversões obtidos das análises de RMN ¹H

Reação	TS [%]	Conversões[%]	
		120 min	300 min
R1	26,5	74,02	89,76
R2	26,5	93,50	97,56
R3	26,5	83,33	95,50
R4	35	93,80	99,46
R5	10	79,51	89,34
R6	20	91,61	97,45
R7	20	87,52	98,99

Determinou-se a LCST de duas amostras da poli(N-vinilcaprolactama) (PNVCL) através de análises de UV/visível. A LCST das soluções poliméricas (5 g/L) foi estabelecida como sendo o valor correspondente a um decréscimo superior a 50% da transmitância óptica inicial das soluções. A Figura 2 apresenta a variação da transmitância [%] a 570 nm versus a temperatura [°C], das reações R2 e R5. Através desta figura pode-se observar uma queda acentuada na curva de Transmitância

(%) x temperatura (°C), na temperatura equivalente a 35°C para ambas as amostras, indicando esta ser a temperatura de transição de fase da PNVCL.

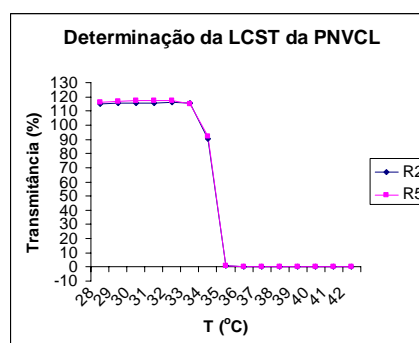


Figura 2: Determinação da LCST da PNVCL por meio de análises de UV/visível.

Discussão

As polimerizações R1 e R3 foram realizadas com NVCL sem prévia purificação e, como podemos observar, apresentaram rendimento menor, quando comparadas com a R2, realizada com as mesmas formulações.

Nas polimerizações R1, R2, R3, R4 e R5 foi utilizada uma porcentagem molar de AIBN de 1% com relação ao monômero, na R9 de 2% e nas demais de 1,5%. Na reação R7, apesar do rendimento bastante satisfatório, devido à alta concentração de iniciador, o meio reacional tornou-se bastante viscoso com o decorrer da reação, comprometendo-se, assim, a agitação. Portanto, os melhores resultados foram obtidos com a concentração de iniciador de 1,5% com relação ao monômero.

Ao estudar-se a influência do teor de sólidos no rendimento da reação, verificou-se que bons resultados foram obtidos utilizando 20% de TS, evitando-se o comprometimento da agitação, devido à alta concentração de monômero no meio reacional.

Os resultados observados nas análises de UV/visível para determinação da LCST da PNVCL estão de acordo com o esperado, pois de acordo com a literatura, este valor está compreendido entre 30-40°C[7].

Conclusão

Conclui-se, portanto, que o mecanismo via radical livre é um eficiente método para obtenção de homopolímeros de N-vinilcaprolactama e que parâmetros como concentração de iniciador e teor de sólidos são de fundamental importância para a otimização do processo.

Como era esperado, as análises de UV/visível, mostraram que os homopolímeros PNVCL

possuem temperatura de transição por volta de 35°C, ou seja, próximo da temperatura fisiológica, podendo, portanto, serem utilizados como agentes de transporte e liberação de princípios ativos.

Referências

[1] JEONG, B.; GUTOWSKA, A. **Biotechnology**, V. 20, p. 305-311, 2002.

[2] VERBRUGGHE, S.; BERNAERTS, K.; DU PREZ, F. E. **Macromol. Chem. Phys.**, V. 204, p. 1217-1225, 2003.

[3] MAKHAEVA, E. E.; TENHU, H.; KHOKHLOV, A. R. **Macromolecules**, V. 35, p. 1870-1876, 2003.

[4] VIHOLA, H.; LAUKKANEN, A.; HIRVONEN, J.; TENHU, H. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, V. 16, p. 69-74, 2002.

[5] PICH, A.; BOYKO, V.; LU, Y.; RICHTER, S.; ADLER, H.-J.; ARNDT, K.-F. **Colloid. Polym. Sci.**, V. 281, p. 916-920, 2003.

[6] LOOS, W.; VERBRUGGHE, S.; GOETHALS, E. J.; DU PREZ, F. E.; BAKEEVA, I. V.; ZUBOV, V. P. **Macromol. Chem. Phys.**, V. 204, p. 98-103, 2003.

[7] INOUE, T.; CHEN, G.; NAKAMAE, K.; HOFFMAN, A. S. **Polymer Gels and Networks**, V. 5, p. 561-575, 1997.