

HÍBRIDOS DE POLISSILSESQUIOXANO E CICLODEXTRINA

Camilla Abbehausen, Inez V. P. Yoshida*

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas-SP
camilla.abb@gmail.com; valeria@iqm.unicamp.br

Híbrido de β -ciclodextrina (β -CD) e siloxano foi preparado de γ -isocianatopropiltrióxissilano (IPTS) e β -CD. O alcóxissilano, posteriormente hidrolisado, deu origem a um polissilsesquioxano (PSS) vítreo modificado por β -CD. O mesmo alcóxissilano foi submetido à condensação com poli(dimetilsiloxano) contendo $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-OH}$ em finais de cadeia, dando origem a uma rede polimérica contendo nos pontos de reticulação a β -CD. Os materiais foram caracterizados por espectro infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear de ^{13}C (RMN ^{13}C) e de ^{29}Si (RMN ^{29}Si) e análise por difração de raios X (DRX). O comportamento térmico foi analisado por termogravimetria (TGA). A capacidade formadora de complexos de inclusão da ciclodextrina inserida no polímero foi avaliada pela inclusão de fenoltaleína, monitorada por espectrofotometria na região UV-vis e o intumescimento por água no material foi avaliada por ensaios de intumescimento. A morfologia dos filmes dos materiais foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (SEM).

Palavras-chave: *polissilsesquioxano, β -ciclodextrina, híbridos, complexos de inclusão*

Synthesis of hybrid polymers of β -CD and siloxanes

Hybrid polymers derived from siloxane and β -cyclodextrin (β -CD) were obtained from γ -isocyanatepropyltriethoxysilane (IPTS) and β -CD. The resulting alkoxy silane was hydrolyzed generating glassy β -CD-modified polysilsesquioxane. The alkoxy silane was also submitted to condensation with poly(dimethylsiloxane) with $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-OH}$ end groups, giving rise to a polymeric network with β -CD at crosslinking nodes. These materials were characterized by infrared spectrum, ^{13}C and ^{29}Si nuclear magnetic resonance and X ray diffraction. The thermal behavior was analyzed by thermogravimetry. The capability of β -CD grafted in the siloxane polymers to form inclusion complexes was evaluated by the formation of β -CD-phenolphthalein complex, by UV-vis spectrum. The ability of water diffusion into β -CD-PSS film was evaluated by swollen measurement. β -CD-modified siloxanes were able to form films and their morphologies were evaluated by scanning electron microscopy.

Keywords: *polysilsesquioxane, β -cyclodextrin, hybrid polymers, inclusion complexes*

Introdução

Ciclodextrinas (CD) são maltodextrinas naturais e cíclicas produzidas do amido pela ação da enzima 4- α -glucanotransferase. Ciclodextrinas com um grau de polimerização de seis a algumas centenas são conhecidas, sendo as mais importantes a α -, β - e γ -CD compostas de seis, sete e oito unidades de α -D-(1-4) hidroxiglucanopiranosídeos, respectivamente. As estruturas destas CD são constituídas como um cone oco truncado onde os álcoois primários dos C-6 formam uma coroa na borda menor, enquanto os álcoois secundários coroam a borda maior nas posições C-2 e C-3. Esta estrutura resulta em uma superfície externa polar e hidrofílica e uma superfície interna razoavelmente apolar, capaz de formar complexos de inclusão com moléculas hidrofóbicas.¹

A modificação de polímeros naturais ou sintéticos pela introdução de CD tem sido estudada com o objetivo de combinar as propriedades formadoras de complexos de inclusão das CD e as

características particulares a cada polímero.^{2,3,4,5,6} Uma classe de polímeros reticulados bastante estudada atualmente constitui-se de resinas obtidas de organotrialkoxissilanos pelo processo sol-gel. Essas resinas são denominadas de polissilsesquioxano, ou resina de siloxano do tipo T, e se caracteriza por redes tridimensionais de siloxanos contendo um substituinte orgânico como parte integrante das unidades formadoras da rede. A natureza dos substituintes orgânicos e o arranjo das unidades condensadas são alguns dos fatores que determinam as propriedades químicas e físicas destes materiais.^{7, 8, 9, 10}

Neste estudo, híbridos de siloxano/ β -CD foram obtidos de β -CD e siloxano, pela reação da β -CD com γ -isocianatopropiltrióxissilano (IPTS), formando uma ligação uretana entre o silano e a β -CD. O alcóxissilano, posteriormente hidrolisado, na presença e na ausência de PDMS-OH. A capacidade formadora de complexos de inclusão foi avaliada pela inclusão de fenolftaleína, monitorada por espectrofotometria na região UV vis.

Experimental

Preparação de híbridos polissilsesquioxano e β -CD (PSS- β -CD e) polissilsesquioxano-PDMS e β -CD(PDMS- β -CD)

β -CD (5g, 4,4 mmol), seca a vácuo, foi dissolvida em DMF (30 mL) a 50°C, sob atmosfera de Ar, até a completa dissolução. Em seguida, IPTS (6,5 mL, 26,4 mmol) foi adicionado na proporção molar β -CD:IPTS de 1:6. O alcóxido obtido corresponde à estrutura 3 da Figura 1. A solução foi mantida sob atmosfera de Ar a 50°C, sob agitação por 72h. Em seguida, água foi adicionada (0,46g, 26,4 mmol), juntamente com o catalisador de Sn (1% em massa), então o frasco foi mantido aberto sob agitação até a formação de um gel, o qual após secagem deu origem ao PSS- β -CD. Na obtenção do PDMS- β -CD adicionou-se PDMS-OH (2g, aproximadamente 1 mmol) numa proporção molar de β -CD:IPTS:PDMS-OH de 4:24:1, juntamente com o catalisador de Sn. Os polímeros funcionalizados obtidos foram secos à pressão reduzida, a 60°C por 72h. PSS- β -CD foi submetido à extração em solução de 70% de isopropanol em água, à temperatura de 30°C. A mistura foi mantida em agitação por 48 horas, o sólido foi decantado, o solvente removido, e o processo repetido por 3 vezes. Ao final foi novamente seco para a remoção do solvente.

Preparação de filmes dos materiais PSS- β -CD e PDMS- β -CD

Filmes de PSS- β -CD e PDMS- β -CD foram preparados em placas de Petri de Teflon, a partir das correspondentes soluções destes materiais, conforme procedimentos descritos acima. Estas soluções foram mantidas em ambiente úmido até a formação de gel, seguida da secagem em estufa a vácuo por 72h a 60°C. Os filmes de PDMS- β -CD foram preparados com duas diferentes proporções molares de β -CD:IPTS:PDMS-OH (4:24:1 e 4:24:0,5)

Técnicas de caracterização

Os espectros IV foram adquiridos em equipamento Bomem MB-Series Modelo B100, utilizando o método usual de pastilhas de KBr, de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) ^{13}C e ^{29}Si foram adquiridos com desacoplamento do hidrogênio e rotação do ângulo mágico (MAS) de 10KHz. Os espectros de RMN ^{13}C foram obtidos em equipamento Varian Inova 400 MHz com frequência de 100 MHz utilizando-se a técnica de polarização cruzada (CP-MAS). Os espectros de RMN ^{29}Si foram obtidos em equipamento Bruker Advance II operando a 79,5 MHz por técnica de desacoplamento de alta potência (HPDEC-MAS). A morfologia dos filmes foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (SEM), num microscópio JEOL, JSM-6360LV, operando a 20kV. As amostras foram fraturadas e recobertas com um filme fino de liga Pd/Au, em um metalizador modular de alto vácuo, Baltec MED020. Análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em equipamento TA Instruments Modelo 2950, a uma taxa de aquecimento de 20°C/min, de 25°C a 1000°C, sob fluxo de argônio.

Experimentos utilizados para avaliar capacidade de encapsulamento

A capacidade e a disponibilidade das β -CD presentes no polímero PSS- β -CD formarem complexos de inclusão foram avaliadas por medidas da intensidade da absorção de soluções alcalinas de fenolftaleína (FF), em presença de diferentes quantidades do polímero PSS- β -CD. Uma solução 30 μM de FF foi preparada a pH 10,5, estabilizada pela adição de Na_2CO_3 . As soluções foram mantidas na ausência de luz. Foram utilizadas 10mL de soluções de FF contendo de 7 a 170mg de polímero. Estas misturas permaneceram em agitação a 400rpm por 48h, seguida da decantação do polímero por 48h e da remoção do sobrenadante. Verificou-se o pH da solução, a temperatura, e os espectros foram em seguida obtidos na região de 300 a 700 nm em equipamento Agilent Modelo HP 8453 com detector de arranjo de diodos. Efetuou-se uma leitura cuidadosa no valor da absorbância em 555 nm, que corresponde ao máximo da absorbância da FF.

Resultados e Discussão

Ciclodextrinas apresentam hidroxilas com reatividades conhecidas frente a anidridos, epóxidos e isocianatos. Neste trabalho optou-se modificar a β -CD com silano contendo isocianato, o IPTS. As reações de obtenção dos polímeros encontram-se ilustrada na Figura 1.

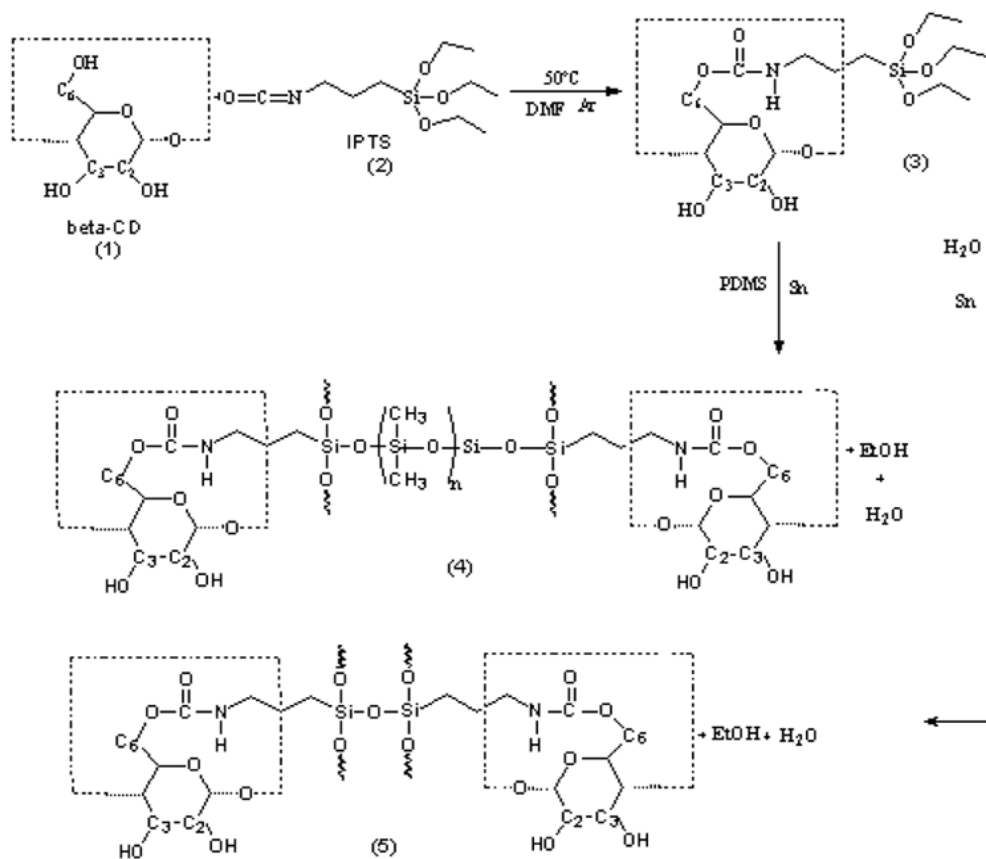
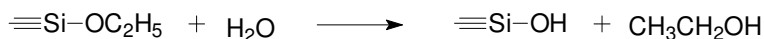


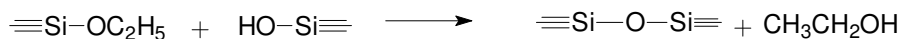
Figura 1– Reação esperada da β-CD com IPTS, condensação na presença de PDMS-OH (PDMS-β-CD) e na ausência de PDMS (PSS-β-CD).

Na Figura 1, a β-CD (1) reage com o IPTS (2), dando origem ao trialcoxissilano funcionalizado com β-CD (3). Neste sistema, até a formação de 3 (Figura 1), obteve-se uma solução límpida. Este intermediário foi submetido à reação de hidrólise, a qual é seguida de condensação, característica típica de alcoxissilanos, conforme esquematizado a seguir:

Hidrólise:



Condensação:



ou



As reações de condensação foram catalisadas por complexo de Sn. O produto PSS-β-CD foi obtido da hidrólise e condensação do intermediário 3 gerando 5. O produto PDMS-β-CD (4) foi obtido adicionando PDMS-OH a 3, obtendo-se então uma rede polimérica cujos nós são constituídos pela unidades funcionais T do organossilano contendo β-CD.

A Figura 3a ilustra os espectros IV dos reagentes de partida e a Figura 3b apresenta os espectros dos produtos PSS-β-CD e PDMS-β-CD.

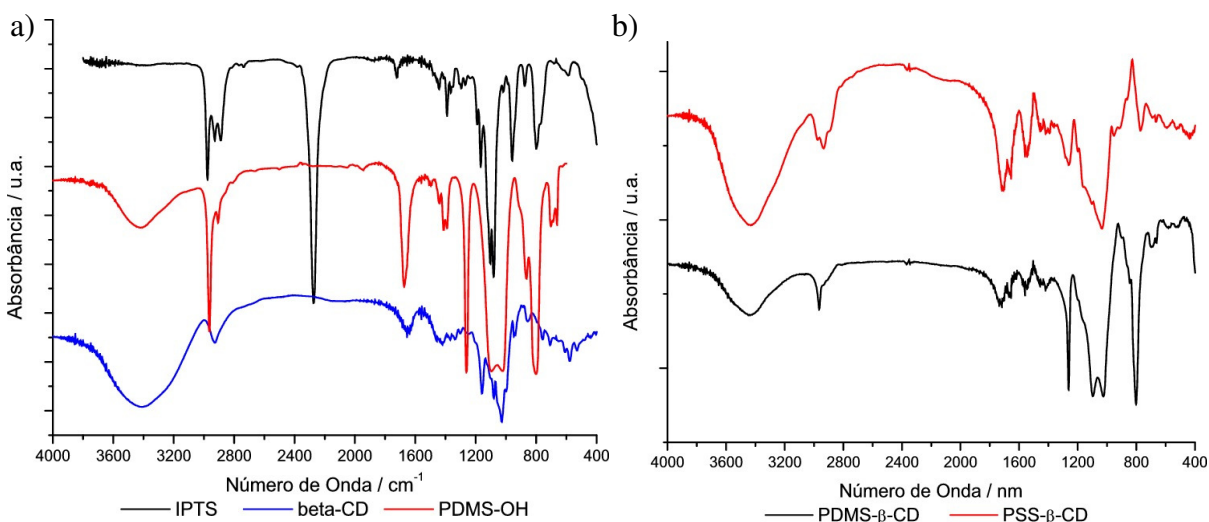


Figura 2 – Espectros IV dos produtos e reagentes de partida: a) reagentes de partida; b) PSS- β -CD e PDMS- β -CD

As principais absorções dos reagentes de partida encontram-se na Figura 2a e podemos destacar v C-H (CH, CH₂), na região de 2960 - 2850 cm⁻¹ correspondem aos, v C-O-C em 1180 cm⁻¹, v O-H em 3450 cm⁻¹ atribuído ao esqueleto da β -CD, do silano de partida, IPTS, são observadas v C-H (-CH₂- e -CH₃-) entre 2960 e 2850 cm⁻¹, v N=C=O em 2300 cm⁻¹ e v Si-O em 1080 cm⁻¹. Para o PDMS-OH observa-se, v C-H (CH₃) entre 2960 - 2850 cm⁻¹, δ C-H (Si(CH₃)₂) em 1260 cm⁻¹ e v Si-O-Si em 1100 a 1000 cm⁻¹ larga e dupla, e δ C-H e v Si-C (Si(CH₃)₂) em 800 cm⁻¹. A Figura 2b ilustra os espectros dos produtos PSS- β -CD e PDMS- β -CD, os quais não apresentaram a absorção intensa do isocianato do reagente IPTS, indicando seu consumo. O v N-H, esperado em 3370 cm⁻¹ nos produtos, apresentou-se como um ombro discreto na absorção larga e intensa correspondente ao v O-H, devido a sua fraca intensidade. Este ombro é mais facilmente visualizado no produto PDMS- β -CD. O grupo R-NH-CO-OR', presente nos produtos, apresentam as absorção associada ao grupo amida, sendo amida I (principal contribuição de C=O) na região de 1736 a 1700 cm⁻¹, amida II (principal contribuição de NH₂) entre 1570 e 1515 cm⁻¹ e a amida III em 1305 e 1200 cm⁻¹. A absorção esperada para o v C-O-C do anel glicosídico da β -CD apresenta-se muito próxima ao v Si-O-Si, e foi evidenciada pelo alargamento da absorção de 1200 a 1000 cm⁻¹. No polímero PDMS- β -CD o espectro foi dominado pelas absorções intensas do PDMS, além de apresentar as absorções características da β -CD modificada pelo IPTS.

Os espectros de RMN ¹³C podem ser observados na Figura 3. Os sinais correspondentes aos carbonos C1 a C6 do anel glicosídico foram atribuídos na Tabela 1. O sinal em 157 ppm observado nos produtos PSS- β -CD e PDMS- β -CD está associado à ligação carbamato (C=O) C7, e os sinais dos carbonos do grupo propila com deslocamentos em 23, 18 e 43 ppm, correspondem a C10, C9 e C8, respectivamente, evidenciando a formação do produto desejado. No produto PDMS- β -CD

observou-se sinal em 1 ppm relativo às metilas da cadeia do PDMS. Os espectros RMN ^{29}Si dos encontram-se na Figura 4.

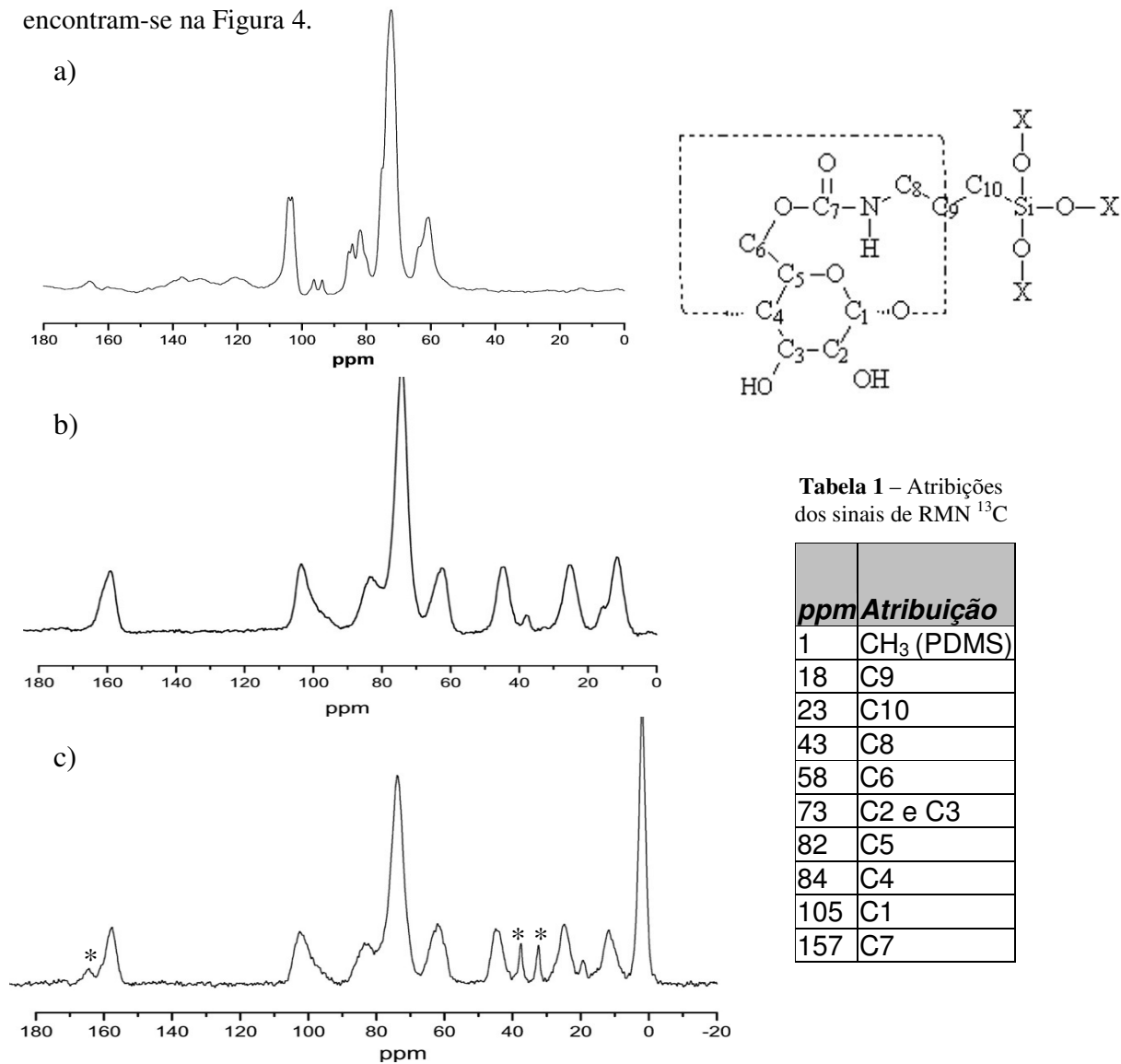


Figura 3– Espectro RMN ^{13}C de: a) β -CD-PDMS; b) β -CD-Siloxano e c) β -CD * sinais de DMF residuais

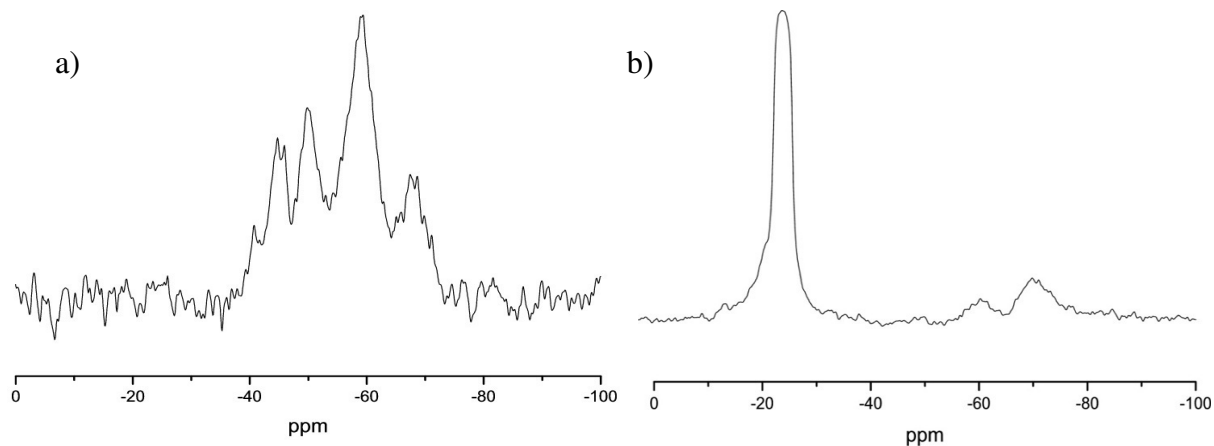


Figura 4 – Espectro RMN ^{29}Si de: a) PDMS- β -CD e b) PSS- β -CD

A eficiência de condensação dos sítios de Si nos materiais pode ser avaliada pelos sinais de RMN ^{29}Si . Foram observados sinais do sítio T^3 na região de -62 a -70 ppm, T^2 -53 a -60 ppm, o sítio T^1 entre -48 a -52 ppm. Sinais na região de -47 a -40 ppm indicam a presença de grupos alcóxidos no sítio T^0 , associado ao $\text{Si}(\text{OH})_3$. Este último sítio apenas é detectado quando o Si encontra-se ligado a grupos muito volumosos, que é o caso da β -CD. Nesta condição, a condensação não ocorre por impedimento estérico. Sinais na região de -20 ppm são típicos de Si da cadeia de PDMS, ou seja, da unidade D de Si. A observação de 4 sinais para sítios T, em PSS- β -CD é um indicativo de que o material obtido apresenta heterogeneidades estruturais.

Os filmes formados por PSS- β -CD e PDMS- β -CD apresentaram características vítreas e quebradiças. PSS- β -CD apresentou-se homogêneo e transparente, enquanto que PDMS- β -CD apresentou-se translúcido, sugerindo a ocorrência de segregação de fases. Filmes do híbrido PDMS- β -CD foram preparados com duas diferentes proporções molares de β -CD:IPTS:PDMS-OH (4:24:1 e 4:24:0,5). A diferença aparente nas características mecânicas dos filmes não foi significativa, nestas composições. Análises da superfície de cada filme, efetuadas por SEM são apresentadas na Figura 5.

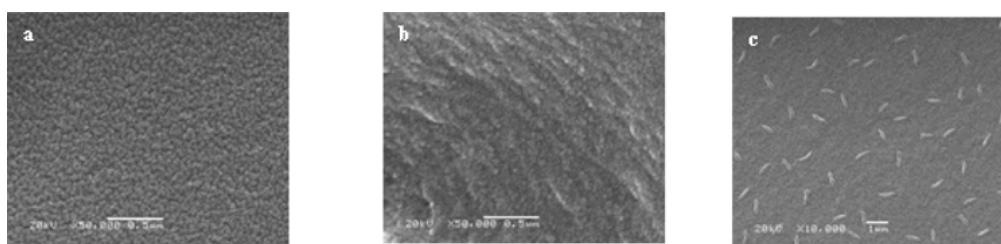


Figura 5 – Imagens obtidas por SEM: a) PSS- β -CD; b) PDMS- β -CD (β -CD:IPTS:PDMS-OH 4:24:1) e c) PDMS- β -CD (β -CD:IPTS:PDMS-OH 4:24:2)

Filmes de PSS- β -CD foram caracterizados pela morfologia globular, com baixa rugosidade, ausência de poros ou separação de fases, o qual é o perfil característico de resinas de silicona. Nos filmes PDMS- β -CD observou-se aumento da rugosidade com o aumento da quantidade de PDMS incorporada ao material. Em concentrações maiores de PDMS (micrografia c) observou-se segregação das fases mais ricas em PDMS dispersas na matriz vítrea.

A estabilidade térmica dos materiais obtidos foi avaliada por TGA, conforme apresentado na Figura 6.

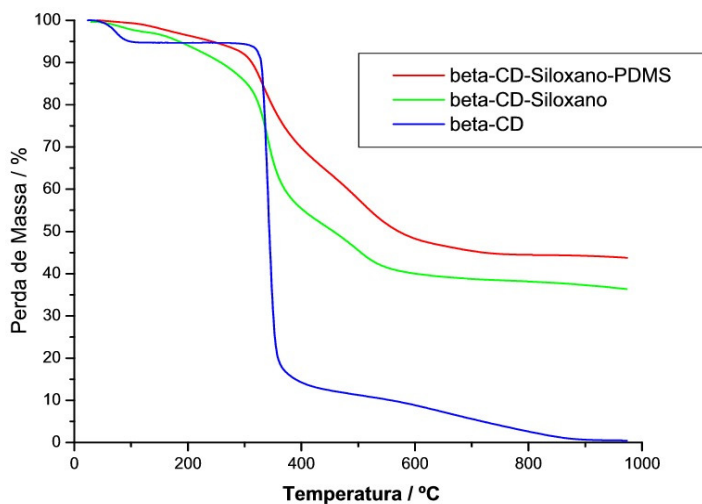


Figura 6 – Perda de massa em função da temperatura para β -CD, PSS- β -CD, PDMS- β -CD

A pequena perda de massa inicial da β -CD até 100°C corresponde à volatilização de águas de hidratação do material, sendo de 1,5% na amostra analisada, que representa aproximadamente 1 mol de H₂O / mol de β -CD. A degradação propriamente dita da β -CD ocorre em um processo rápido, centralizado em aproximadamente 340°C. Acima de 400°C ocorre a degradação final do resíduo, sendo nulo a 750°C. Para PSS- β -CD observa-se perda de voláteis em quantidade de aproximadamente 2% até 100°C, provavelmente associados a água, álcool e/ou DMF retidos no polímero. A degradação do polímero iniciou-se em aproximadamente 180°C, provavelmente com a desaminação, seguida da descarbamação, e a degradação da β -CD, além dos grupos propila provenientes do IPTS. Estes eventos ocorrem praticamente em um contínuo até aproximadamente 450°C, quando se inicia a mineralização do resíduo que foi de aproximadamente 35%, correspondendo a SiC_xO_y.¹¹ Em PDMS- β -CD o processo de degradação se inicia em 190°C, e deve envolver além das etapas de desaminação, descarbamatação, similar a PSS- β -CD, possíveis rearranjos inter e intracadeias de PDMS com evolução de oligômeros voláteis.¹² De ~300 a 400°C, além de ocorrer a degradação da β -CD, continua a degradação de segmentos orgânicos e do PDMS, gerando resíduos de ~45% de SiC_xO_y.

A capacidade de formação de complexos de inclusão da β -CD presente no polímero PSS- β -CD foi avaliada pelo descolorimento de soluções alcalinas de fenolftaleína, determinado por espectro UV-vis. PDMS- β -CD não foi avaliado devido a sua alta hidrofobicidade e dificuldade de ser molhado por soluções aquosas. Os espectros na Figura 7 comprovaram que há formação de complexos de inclusão nos produtos, sendo um forte indicativo de que as β -CD, presentes em PSS- β -CD, mantêm sua capacidade formadora de complexos de inclusão. Pela construção de uma curva de calibração utilizando β -CD livre a quantidade de β -CD disponível no polímero foi quantificada e os resultados são apresentados na Tabela 2.

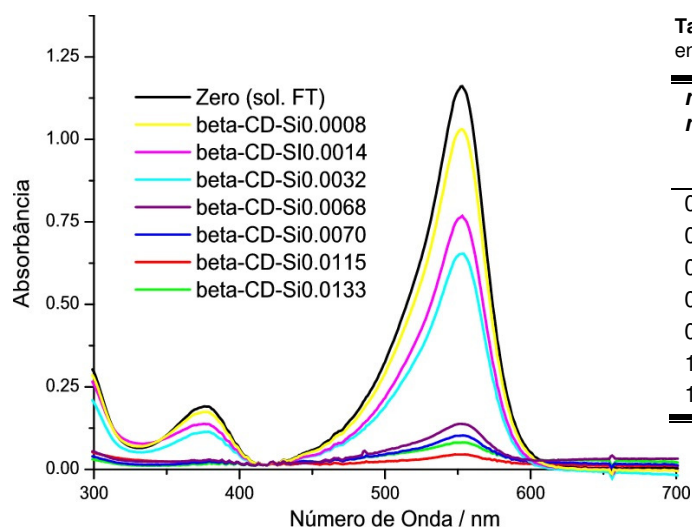


Figura 7 – Espectro de absorção UV-VIS de soluções de FF em solução alcalina na presença de diferentes massas de PSS-β-CD

Tabela 2. Dados da quantificação de β-CD disponíveis para encapsulamento no polímero PSS-β-CD após a purificação

$m_{(pol)}$ (mg)	A ($\lambda=555nm$)	C_{total} (beta-CD) mM	$C_{\beta-CD/pol}$ (mmol/mg)	$m_{(\beta-CD)}$ (mg)
0.00	1.161			
0.08	1.031	0.011	1.09E-05	1,37E-4
0.14	0.768	0.026	2.60E-05	1,86E-4
0.32	0.653	0.031	3.08E-05	9,60E-5
0.68	0.138	0.045	4.50E-05	6,60E-5
1.15	0.081	0.046	4.61E-05	4,00E-5
1.33	0.045	0.046	4.68E-05	3,50E-5

Observou-se um aumento da concentração de β-CD com o aumento da massa de PSS-β-CD, porém esse aumento não foi diretamente proporcional. Estimar a quantificação precisa de β-CD no polímero é difícil, pois não é possível determinar a massa molar do polímero reticulado.

Para verificar a capacidade de difusão da solução de FF no material, foi realizado um ensaio de intumescimento, utilizando filme do mesmo.

Observou-se que o intumescimento ocorre de forma rápida, sugerindo que nas 48h do experimento de formação de complexos de inclusão o material é permeado pelo solvente na sua capacidade máxima. Considerando-se os resultados obtidos na formação do complexo de inclusão entre β-CD e FF no polímero PSS-β-CD, observados pela diminuição da absorbância do espectro UV-vis de uma solução de FF com diferentes massas do polímero, e os resultados dos ensaios de intumescimento de filmes de PSS-β-CD, concluiu-se que neste polímero existem β-CD estericamente impedidas. Para estas β-CD, não deve ocorrer a formação do complexo de inclusão, justificando assim a não linearidade observada no decoloramento da solução de FF com o aumento da massa do polímero.

Conclusões

A obtenção do híbrido PSS-β-CD foi possível por uma reação de alcossilanos funcionalizados com grupos isocianatos e β-CD, formando uma resina de polissilsesquioxano pela hidrólise e condensação do alcossilano modificado. Foi possível conduzir esta hidrólise na ausência e presença de PDMS-OH, inserindo este último na rede de siloxano. A formação de um híbrido com β-CD ligada covalentemente à rede de siloxanos foi demonstrada por espectro IV e RMN ¹³C. Os materiais formam filmes rígidos e quebradiços, típicos de polissilsesquioxanos. β-CD ligadas ao polímero PSS-β-CD apresentaram capacidade de formação de complexo de inclusão com fenoltaleína.

Agradecimentos

FAPESP (2003/09926-1) pelo suporte financeiro. Dow Corning do Brasil pelo apoio.

Referências Bibliográficas

- 1 Szejtli J. *Chemical Reviews* 1998, 98, 1743
- 2 Auzely-Velty R, Rinaudo M. *Macromolecules* 2001,34, 3574
- 3 Jimenez V, Belmar J, Alderete JB. *J. Incl. Phen. Macrocyclic Chem.* 2003, 47, 71
- 4 Yi, J.M., Tang, K.W. *J. Chromatography A* 2000, 883, 137
- 5 Wang, X.; Zeng, H., Wei, Y., Lin, J.M. *Sensors and Actuators B*, 2006, 114, 565
- 6 Allabashia, R.; Arkas, M.; Hörmann, G.; Tsiourvas D.; *Water Research*, 2007, 41, 476
- 7 Baney, R.H.; Itoh, M.; Sakakibara, A.; Suzuki, T.; *Chem. Rev.* 1995, 95, 1409.
- 8 Loy, D.A.; Shea, K.F.; *Chem. Rev.* 1995, 95,1431
- 9 Heiang, H.H.; Orlor, B.; Wilkes, G.L.; *Macromolecules* 1987, 20, 1332
10. Pissetti, F. L .;. Magosso, H. A.; Yoshida, I. V.P.; Gushikem, Y.;. Myernyi, S.O.; Kholin, Y. V.; *J. Colloid and Int. Sci.* 2007; 314, 38
- 11 Smith, A. L., *Analysis of Silicones*, Wiley & Sons, New York, 1991
- 12 G.Camino, S.M.Lomakin, M.Lazzari, *Polymer* 2001, 42, 2395