

CARACTERIZAÇÃO DE POLIÓIS INDUSTRIAIS POR MALDI-TOF

J. A. DA SILVA¹, L. NAGY² e L. G. AGUIAR¹

¹ Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química

² University of Debrecen, Departamento de Química

E-mail para contato: julianaalves035@gmail.com

RESUMO – Este trabalho teve como objetivo caracterizar polióis industriais que são utilizados como matéria-prima na síntese de outros polímeros, como por exemplo o poliuretano. Para este fim foi utilizada a espectrometria de massa MALDI-TOF MS, uma técnica pouco explorada no Brasil na área de polímeros. A partir dos espectrogramas obtidos, foi possível ter conhecimento dos grupos laterais, composição química, índice de polidispersidade, distribuição de massas moleculares, entre outros fatores decisivos para uma caracterização precisa e eficiente.

1. INTRODUÇÃO

A área de Engenharia e Ciências dos Materiais, os polímeros em especial, têm constituído uma importante classe de materiais. Isso ocorre devido ao fato de que suas propriedades podem ser adaptadas a aplicações práticas específicas. Dessa forma, através da caracterização de polímeros por métodos analíticos precisos, pode-se ter o conhecimento da estrutura e composição química do polímero estudado, e conseqüentemente, o conhecimento de suas propriedades.

Lu *et al.* (2005) mostrou que dentre as técnicas de caracterização de polímeros, têm-se a Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), também conhecida como Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC) que é a frequentemente utilizada na caracterização, pois mede a massa molecular média e distribuição molecular do polímero. Porém, não é um método absoluto e pode apresentar imprecisões quando não há a presença de padrões para um determinado polímero. Assim, todos os métodos analíticos apresentam suas próprias limitações e o método de caracterização deve ser escolhido de acordo com as propriedades físico-químicas do polímero de interesse.

Entretanto, os trabalhos de Rader *et al.* (1998) mostrou que a técnica MALDI-TOF MS (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization-Time Of Flight Mass Spectrometry) tem sido uma poderosa ferramenta na caracterização de compostos, pois determina a massa molecular absoluta independente da estrutura, com baixo consumo do analito e em curto tempo de análise. Esse método consiste na aplicação de uma carga na molécula ou átomo de interesse, e em seguida é medida a trajetória desses íons sob efeito da carga, no vácuo, a diferentes combinações de campo magnético e elétrico.

Através dessa técnica, é possível definir a massa molecular numérica média (M_n) e a massa molecular ponderal média (M_w) que são parâmetros de grande importância na caracterização de polímero. Segundo Mihail *et al.* (2005), M_n e M_w são funções do número de macromoléculas (N_i) e da massa molecular de cada cadeia (M_i) e podem ser calculados através das Equações (1) e (2) respectivamente.

$$M_n = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i} \quad (1)$$

$$M_w = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i} \quad (2)$$

Outra característica importante do polímero é Índice de Polidispersidade (PDI) que é dado pela relação entre M_w e M_n , conforme mostrado na Equação (3).

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} \quad (3)$$

Com o resultado obtido dessa relação, pode-se concluir se o polímero estudado apresenta cadeias com o mesmo comprimento (monodisperso) $PDI=1$, ou se possui cadeias com comprimentos diferentes, polidisperso ($PDI > 1$).

Através dos trabalhos de Aminlashgari *et al.* (2012) observou-se que a análise quantitativa em MALDI-TOF MS é considerada um método absoluto somente para uma distribuição de massas moleculares com baixa PDI. Valores menores que $PDI = 1,1$ apresentam maior exatidão através dessa técnica. Porém para $PDI > 1,1$ têm-se um aumento de desvios e os dados não são muito confiáveis, ou seja, essa é uma limitação do MALDI-TOF MS.

Essa nova técnica vem sendo explorada principalmente em moléculas com elevada massa molar como biomoléculas e inclusive a classe de polímeros sintéticos. Porém, até o momento, há poucos registros na literatura sobre essa técnica na área de polímeros no Brasil.

Dessa forma, o objetivo desse trabalho é utilizar essa técnica pouco difundida ainda no Brasil na caracterização de polímeros e formalizar um método de análise por MALDI-TOF MS para polióis com as mesmas características daqueles estudados neste trabalho. No caso, serão estudados polióis com diferentes massas molares por MALDI-TOF MS.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparo das amostras

Foram escolhidos 6 polióis comerciais diferentes com massa molecular média numérica teórica entre 800 a 5000 Da, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Dados da ficha técnica de cada polioli estudado fornecido pelo próprio fabricante

Nome comercial	ROKOPOL RF551	PETOL 120-2	ROKOPOL D2002	PETOL 56-2	PETOL 56-3	ROKOPOL M1170
Mn teórica (Da)	800	1000	2000	2000	3000	5000
Nome químico fornecido pelo fabricante	Polialquileno sorbitol	Polipropileno glicol (PPG)	Polipropileno glicol (PPG)	Polipropileno glicol (PPG)	Polipropileno glicol (PPG)	Polialquileno
Fabricante	PCC Rokita S.A.	Oltchim S.A.	PCC Rokita S.A.	Oltchim S.A.	Oltchim S.A.	PCC Rokita S.A.

Primeiramente, os polióis, NaTFA e DHB foram diluídos em metanol (pureza $\geq 99.8\%$). Para isso, os polióis foram pesados separadamente em balança de laboratório com precisão de 0,01g, assim como o NaTFA e DHB, a fim de se obter soluções com concentração de 10mg/ml de cada polioli em metanol, 20mg/ml de NaTFA em metanol e 5mg/ml de DHB em metanol.

Em seguida, a partir dessas soluções, foi preparada uma mistura com 10 μ l de polioli em metanol, 50 μ l de DHB em metanol e 5 μ l de NaTFA em metanol, essas misturas foram preparadas separadamente para cada polioli estudado, ou seja, no final foram obtidas 6 misturas diferentes. Depois transferiu-se com a pipeta volumétrica 0,5 μ l dessa mistura à placa de amostra do MALDI-TOF MS, deixou-se secar a mistura de cada amostra na placa de MALDI-TOF MS até se obter uma mistura homogênea sólida na placa.

2.2. Análise em MALDI-TOF MS

As análises foram feitas no MALDI-TOF MS modo reflector previamente calibrado com polietileno glicol (1540 Da), localizado no país Hungria, cidade Debrecen, Universidade de Debrecen, Departamento de química. Em seguida foi utilizado o software Bruker a fim de se obter os espectrogramas. Depois da análise concluída no MALDI-TOF MS, calcularam-se através do software Bruker o Mn, Mw e PDI de cada polioli com alta precisão, além disso determinou-se a unidade que se repete no polímero, o grau de polimerização, os grupos de ponta, ou seja, a composição do polioli.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme descrito na metodologia, pôde-se calcular os valores de Mn, Mw e PDI para cada polioli. Tais dados podem ser encontrados na Tabela 2.

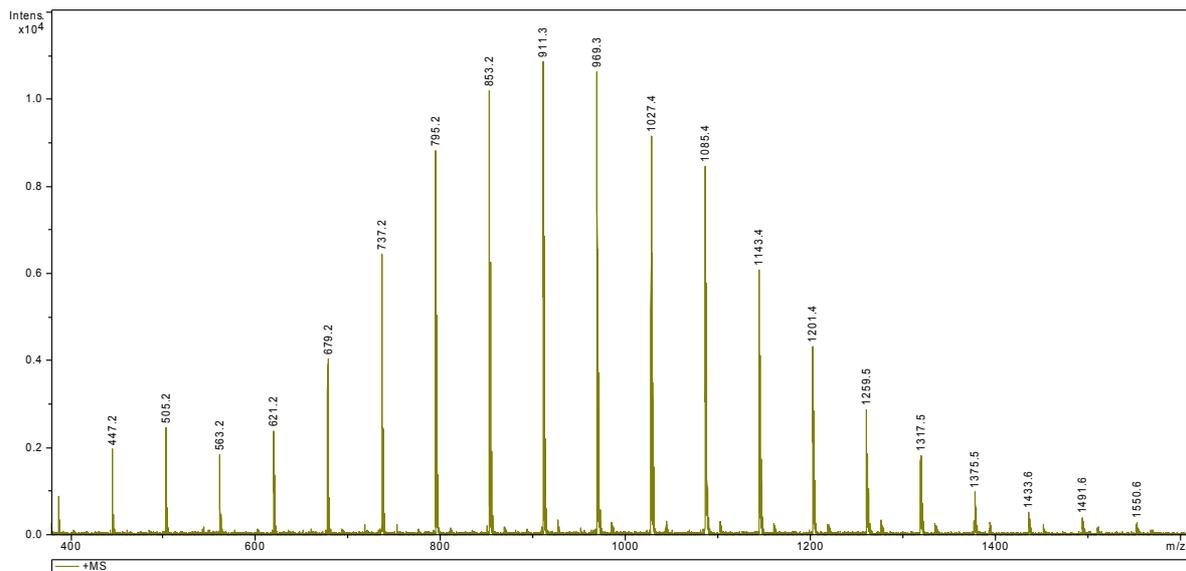
Tabela 2 - Mn teórica, Mn, Mw e PDI experimentais

Nome comercial	PETOL 120-2	ROKOPOL RF551	ROKOPOL D2002	PETOL 56-2	PETOL 56-3	ROKOPOL M1170
Mn teórica (Da)	1000	800	2000	2000	3000	5000
Mn experimental (Da)	905	804	1982	1885	2977	4439
Mw experimental (Da)	952	812	1998	1919	3008	4511
PDI experimental	1,05	1,01	1,01	1,02	1,01	1,01

O PDI calculado está entre 1,01-1,05 ($PDI < 1,1$), indicando que a distribuição de massa molecular (MWD) de todos os polióis estudados é estreita e que, conseqüentemente, a exatidão da análise por MALDI-TOF MS é alta para tais polióis.

A Figura 1 apresenta o espectro do poliól Petol 120-2. A diferença entre um pico e outro é 58 Da e conforme visto na Tabela 1, o Petol 120-2 é um PPG de alta pureza.

Figura 1 - O espectro MS do poliól Petol 120-2



Cada pico no espectrograma representa um diferente grau de polimerização sendo observado um aumento de 58 Da de um pico para o outro, o que corresponde à adição de um monômero de PPG à cadeia. A massa molar total do polímero é a massa da unidade que se repete multiplicada por n, somada a massa molar do grupo de ponta. Isso equivale ao valor de m/z do pico no espectro subtraído da massa molar do cátion Na^+ (23 Da), conforme mostrado na Equação 4.

$$(M_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}})_n + M_{\text{grupo de ponta}} = m/z - M_{\text{Na}^+} \quad (4)$$

$$58 \times n + M_{\text{grupo de ponta}} = (911,3 - 23)$$

Quando $n=15$

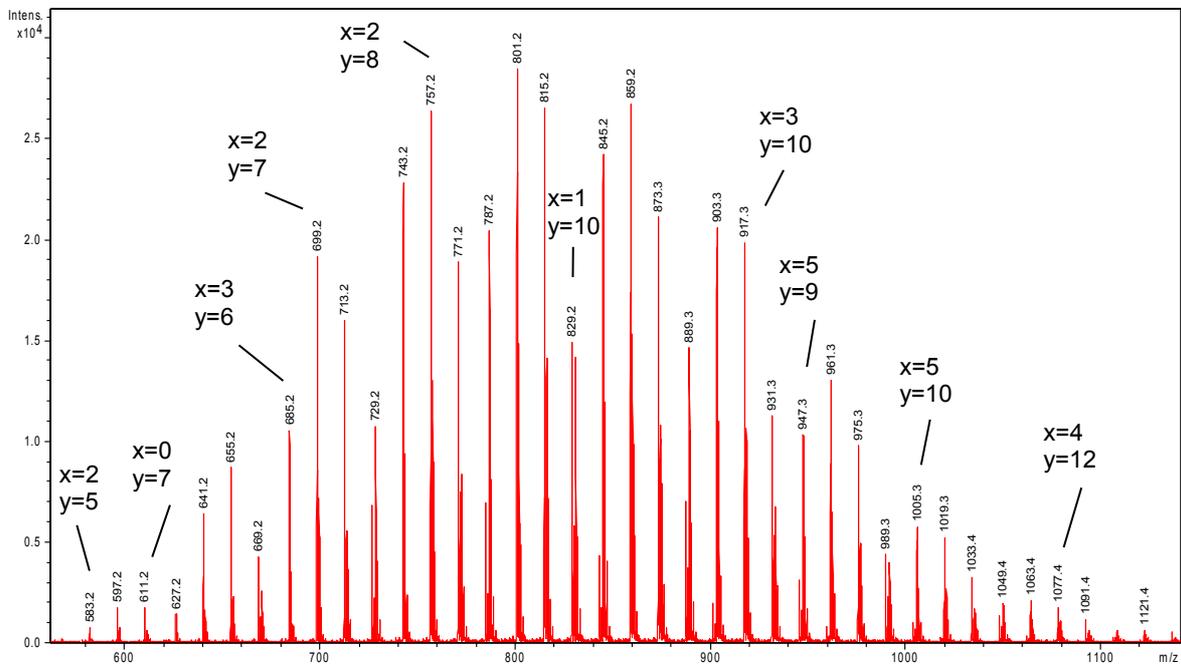
$$M_{\text{grupo de ponta}} = 18 \text{ Da (massa molar da H}_2\text{O)}$$

Para quaisquer valor de $n > 6$, a $M_{\text{grupo de ponta}}$ será o mesmo, para o Petol 120-2. Nesse caso o grupo de ponta é a água, e a fórmula química desse poliól é $[(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n\text{H}_2\text{O} + \text{Na}]^+$. Os picos anteriores a 400 Da ($n < 6$) não foram considerados uma vez que a série de polímeros está clara somente a partir de 400 Da.

A Figura 2 apresenta o espectro MS do Rokopol RF551, um polialquileno sorbitol que é um copolímero com a funcionalidade igual à de um óxido de propileno (PPG) e óxido de etileno (PEG) com o grupo sorbitol ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$), conforme visto na Tabela 1. Nesse caso, com a ajuda de um programa chamado Isotope Pattern proveniente do software Bruker pôde-se identificar cada pico, porém somente alguns exemplos da composição química foram listados

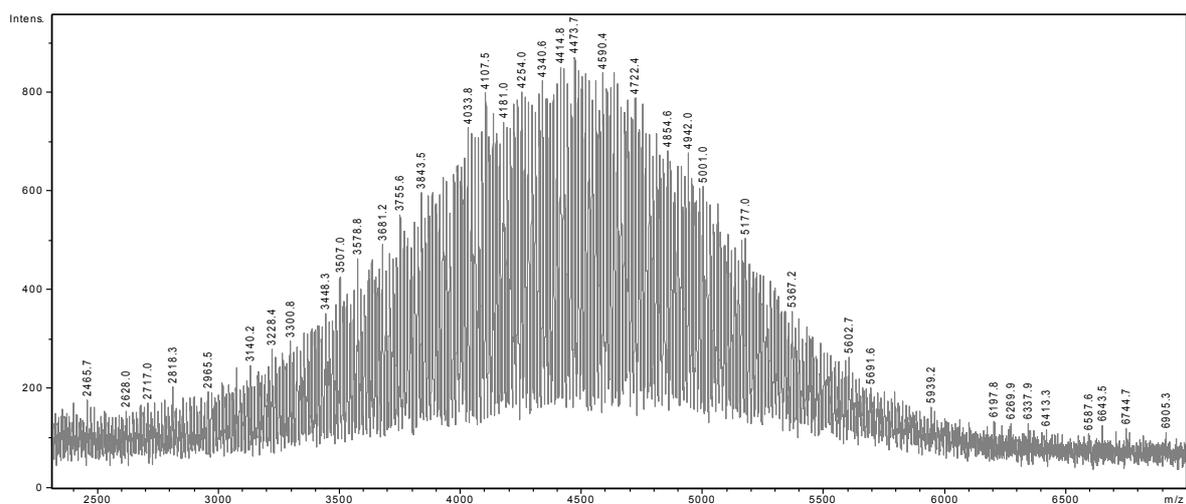
na Figura 2. Assim, a fórmula química para Rokopol RF551 é $[(C_2H_4O)_x(C_3H_6O)_yC_6H_{14}O_6 + Na]^+$ sendo o grupo de ponta o sorbital, $C_6H_{14}O_6$.

Figura 2 - O espectro MS do Rokopol RF551



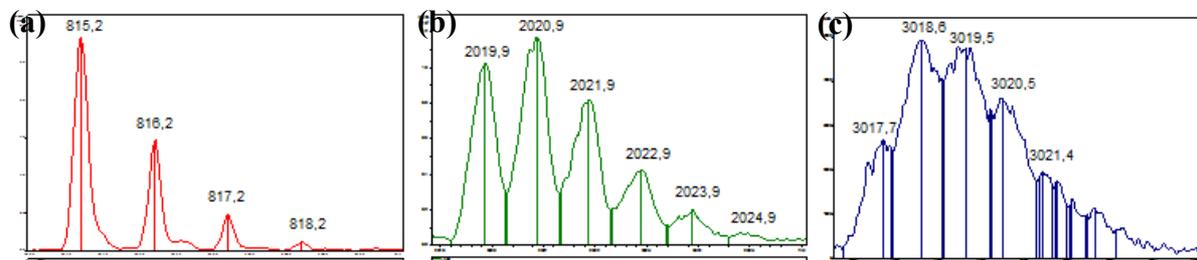
A Figura 3 apresenta o espectro MS do copolímero Rokopolo M1170. Nesse caso, o Mn teórico é muito elevado e o pico isotópico não pode ser separado no instrumento MALDI-TOF MS utilizado. Dessa forma não foi possível identificar a estrutura, e de modo geral, espectras de baixa resolução como essa são descartáveis.

Figura 3 - O espectro do polioli Rokopol M1170



A Figura 4 apresenta 3 resoluções diferentes oriundas de pico isotópico (um único pico ampliado) do Rokopol RF551 (a), do Rokopol 2002 (b) e do Petol 56-3 (c). A Mn dessas amostras são 800, 2000 e 3000 respectivamente.

Figura 4 - Os espectras MS do pico isotópico do (a) Rokopol RF551, (b) Rokopol 2002 and (c) Petol 56-3



A partir da Figura 4 foi possível avaliar que a o pico isotópico na Figura 4a está perfeitamente separado e o espaçamento entre um pico e outro é significativamente grande e que não há presença de sobreposição de picos. Em contrapartida o pico isotópico da Figura 4b tem uma Mn 2,5 vezes maior que Figura 4a e apresenta picos separados, porém não é uma separação perfeita. Por fim, a Figura 4c possui Mn 4 vezes maior que Figura 4a e apresenta uma baixa resolução e presença de sobreposição.

4. CONCLUSÃO

Baseando-se nos espectros obtidos pode-se concluir que todos os gráficos são típicos de espectro MS de polímeros por MALDI-TOF MS. Os valores de Mn, Mw e PDI experimentais foram calculados, e os valores Mn teórico e experimental se mostram bem próximos. Os valores de PDI estão na faixa 1,01-1,05 o que significa que tal metodologia é aplicável para esses polióis estudados.

Os espectros apresentam uma diminuição de resolução com o aumento da Mn. A sobreposição de picos é mais frequente com o aumento da Mn quando se utiliza MALDI-TOF MS. Essas análises confirmam que o estudo de oligo-polímeros por MALDI-TOF MS é uma técnica de análise precisa, ou seja, Mn, Mw e PDI podem ser medidos com precisão principalmente quando Mn está entre 800 a 2000Da. A partir de 3000Da o espectro tende a apresentar sobreposição e assim, perda de dados. Além disso, tal técnica é eficaz na caracterização de polímeros para síntese de outros polímeros.

5. REFERÊNCIAS

- AMINLASHGARI N., HAKKARAINEN M. *Emerging Mass Spectrometric Tools for Analysis of Polymers and Polymer Additives*. Ed.; Springer, Berlin, 2012, Vol. 248, 1-37.
- Lu X., Li Z. J., Chen G. Q. *Polymer nanoparticles* Ed. ELSEVIER ACADEMIC PRESS INC, San Diego, 2011, 299-323.
- MIHAIL I. *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes*. Ed. iSmithers Rapra, Reino Unido, 2005, 1-200.
- RADER H. J. S. W., SCHREPP W. *MALDI-TOF mass spectrometry in the analysis of synthetic polymers*. Ed.; Acta Polymerica Alemanha, 1998, 19-204.