

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE BLENDS
POLI (OXIETILENO) / CARBOPOL

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À
UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SANTA CATARINA PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE.

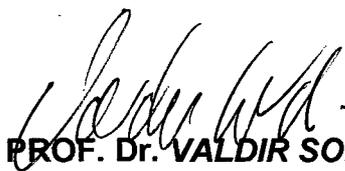
Luiz Alberto Kanis

FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA – BRASIL
JUNHO DE 1998

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE BLENDAS
POLI(OXIETILENO)/CARBOPOL**

Luiz Alberto Kanis

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL
PELO ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA**



PROF. Dr. VALDIR SOLDI

ORIENTADOR



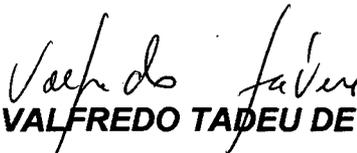
PROF. Dr. VALDIR SOLDI

COORDENADOR

BANCA EXAMINADORA



PROF. Dr. JOSÉ ROBERTO BERTOLINO



PROF. Dr. VALFREDO TADEU DE FÁVERE



PROF. Dr. ALMIR SPINELLI

Agradecimentos:

Ao professor Valdir, não só pela orientação, mas pela nossa grande amizade durante a realização deste trabalho.

A todo pessoal do laboratório 202, em especial a Fabíola que muito ajudou no desenvolvimento da dissertação.

Ao Alfredo, pela colaboração e amizade.

A todos professores e colegas do Departamento de Química, que colaboraram para o êxito do trabalho, em especial ao professor Bertolino.

Ao CNPq e a UFSC pela bolsa de estudos concedidos.

Aos meus grandes amigos, Jaime, Vera, Adolfo, Itamar, Jair, Silvana, Dayani, Cinara, Keko, pela ajuda, convívio, festas e principalmente paciência para comigo.

A toda minha família;

Em especial, aos meus pais, Adolar e Ivone, meus irmãos, André e Fabrício, a quem dedico este trabalho, que além do amor a mim doado, sempre deram o maior apoio para que eu alcançasse meus objetivos.

Sumário

1. Introdução.....	1
1.1 Polímero.....	1
1.2 Classificação de polímeros.....	3
1.3 Cristalinidade.....	6
1.4 Blendas poliméricas.....	9
1.5 Miscibilidade.....	11
1.5.1 Espectroscopia de infravermelho.....	14
1.5.2 Análise térmica.....	14
1.5.3 Viscosidade.....	15
1.6 Objetivos.....	16
1.6.1 Objetivos Gerais.....	16
1.6.2 Objetivos Específicos.....	16
2. Parte Experimental.....	17
2.1 Materiais.....	17
2.2 Métodos.....	18
2.2.1 Preparação das blendas.....	18
2.2.2 Análise Térmica.....	18
2.2.3 Espectroscopia de Infrvermelho.....	19
2.2.4 Microscopia Ótica.....	20
2.2.5 Propriedades mecânicas.....	21
3. Resultados e Discussão.....	22

3.1 Análises de DSC.....	22
3.2 Análises de FTIR.....	27
3.3 Cristalização PEO/Carbopol.....	36
3.3.1 Microscopia Ótica.....	36
3.3.2 Espectroscopia de Infravermelho.....	42
3.3.3 Entalpias de Fusão do componente semi-cristalino e raio-x.....	44
4. Aplicações e perspectivas.....	49
4.1 Novos materiais.....	49
4.2 Controle de liberação de drogas.....	51
4.3 Suporte enzimático.....	53
5. Conclusões.....	56
6. Referências Bibliográficas.....	57

Índice de Figuras

Figura 1 - Classificação de homopolímeros.....	4
Figura 2 - Classificação dos copolímeros em relação a sequência de distribuição de suas unidades monoméricas.....	5
Figura 3 - Forma estrutural de polímeros.....	7
Figura 4 - Tipos de arranjos espaciais dos radicais méricos na Macromolécula de um polímero.....	8
Figura 5 - Esquema ilustrativo da obtenção de blendas poliméricas miscíveis e imiscíveis.....	10
Figura 6 - Ilustração do modelo de Flory para dois tipos de moléculas.....	12
Figura 7 - Termograma de DSC de um polímero semi-cristalino.....	19
Figura 8 - Representação de um corpo de prova para um ensaio de tração....	21
Figura 9 - Termogramas de DSC do segundo aquecimento para o PEO e Carbopol.....	23
Figura 10 - Termogramas de DSC da segunda corrida, a uma velocidade de 10⁰C/min para blendas PEO/Carbopol.....	24
Figura 11- Temperatura de transição como função da percentagem em peso de PEO para blendas PEO/Carbopol.....	25
Figura 12 - Espectros de Infravermelho com transformada de Fourier para Carbopol e Poli(oxietileno)	28

- Figura 13** - Espectros de infravermelho com transformada de Fourier para blendas PEO/Carbopol na região de 4000 cm^{-1} a 900 cm^{-1} ..30
- Figura 14** - Espectros de infravermelho com transformada de Fourier para blendas PEO/Carbopol na região de 3700 cm^{-1} a 2750 cm^{-1} ..31
- Figura 15** - Ligações de hidrogênio intermolecular do Carbopol (A), ligação de hidrogênio PEO/Carbopol (B) e ligação de hidrogênio intramolecular do Carbopol (C).....32
- Figura 16**- Deconvolução dos espectros de infravermelho para blendas PEO/Carbopol em composições de 15,4 % e 86,7% de unid/mol PEO respectivamente.....33
- Figura 17** - Deslocamento da banda relativa a hidroxila livre no Carbopol com o aumento de PEO na mistura.....34
- Figura 18** - Espectros de infravermelho com transformada de Fourier para blendas PEO/Carbopol na região de 1900 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} ..35
- Figura 19** - Microscopia ótica de um esferulito isolado de PEO $M_w=300.000$..36
- Figura 20** - Microscopia ótica para blendas PEO/Carbopol nas composições em un/mol de PEO: 100% (A), 93,6% (B), 86,7% (C) e 79,2% (D).....38
- Figura 21** - Micrografias óticas do processo de cristalização para blenda PEO/Carbopol 93,6 % em diferentes tempos: (A) = 0s, (B)=2s, (C)=5s.....39
- Figura 22** - Micrografias óticas do processo de cristalização da blenda PEO/Carbopol com 86,7% de unid/mol de PEO em diferentes tempos. (A)=0s, (B)=180s, (C), 420s e (D)=600s...40

Figura 23 - Variação do diâmetro de esferulitos de blendas com 93,6 e 86,7% de unid/mol de PEO em diferentes tempos, durante o processo de cristalização.....	41
Figura 24 - Espectros de infravermelho na região entre 1450 3 1250 cm^{-1} para blendas de PEO/Carbopol.....	42
Figura 25 - Espectros de infravermelho na região entre 870 e 1000 cm^{-1} para blendas de PEO/Carbopol.....	43
Figura 26 - Grau de cristalinidade X_c versus porcentagem em unidades mol de PEO nas blendas.....	45
Figura 27 - Difratogramas de raio-x de Blenda PEO/Carbopol.....	46
Figura 28 – Representação esquemática da interação entre: (A) PEO/Carbopol (B) PEO/PAA.....	48
Figura 29 - Variação da viscosidade específica de mistura PEO/Carbopol em solução em relação a % de un/mol de PEO.....	49
Figura 30 - Absorção de água para blendas PEO/Carbopol	52
Figura 31 - Efeito da quantidade de PEO, na blenda PEO/Carbopol na reação de esterificação do ácido láurico com n-pentanol, a 35 °C, em um tempo de 120 horas.....	54

Resumo

A obtenção e análise micro e macroscópica de novos materiais poliméricos, resultantes da mistura física de dois ou mais polímeros tem merecido muita atenção nos últimos anos. As blendas foram preparadas sob agitação mecânica, variando-se as percentagens em massa dos componentes. Neste trabalho estudou-se a miscibilidade e as propriedades de blendas de Poli(oxietileno)[PEO] (semicristalino) e Carbopol (amorfo), através de análises espectroscópicas, térmicas, microscópicas e mecânicas.

Os resultados de DSC demonstra que a blenda é miscível em toda faixa de composição, e que a miscibilidade é regida principalmente por ligações de hidrogênio entre os dois componentes, conforme dados de FTIR. As análises de microscopia ótica, raio-x e térmica mostram que o Carbopol apresenta uma forte influência sobre o grau de cristalinidade e sobre a velocidade de formação dos esferulitos de PEO na blenda, levando a alterações na morfologia destes com apenas 13,3% un/mol de Carbopol. As blendas apresentando composição inferior a 60% de un/mol de [PEO], apresentam-se completamente amorfas.

Dados de viscosidade e entalpia de fusão demonstram que a interação entre os componentes da blendas são equimolares, porém o Carbopol apresenta uma maior influência sobre o grau de cristalinidade do PEO, quando comparado com ácidos poli(acrílicos) comuns. Nos ensaios de tração foi observado que as blendas sofrem uma queda na tensão de ruptura com o aumento de Carbopol na mistura, ocorrendo no entanto, um aumento na capacidade elástica da mesma.

As blendas PEO/Carbopol podem ser potencialmente utilizadas como sistemas para controle de liberação de drogas e como suportes enzimáticos.

Abstract

The obtention and analysis of micro and macroscopic properties of new polymeric material formed by physical mixture of two or more polymers has received much attention in the last years. Blends were prepared under mechanical stirring, varying the percentages in mass of the components.

In this work it was studied the miscibility and properties of Poly(ethylene oxide)[PEO] (semi-crystalline) and Carbopol (amorphous) blends through spectroscopic, thermal, microscopic and mechanics analysis.

The DSC results demonstrated that the blends are miscible under all composition range, and that the miscibility was determined mainly by hydrogen bonding between the components, as observed by FTIR data. Optical microscopy, X-ray and thermal analysis showed that Carbopol strongly affected the crystallinity degree and the formation rate of PEO spherulites in the blend, changing the morphology of them with only 13,3% un/mol of Carbopol. Blends with lower composition than 60% of unit/mol of [PEO] are completely amorphous.

Viscosity data and enthalpy values showed that the interaction between the components in the blend are equimolar. Carbopol has a higher influence on the crystallinity degree of PEO, when compared with commons poly(acrylic) acids. In the traction studies, it was observed that blends suffers a fall in the rupture tension and an increase in elastic capacity as the percentage of Carbopol increases in the mixture.

PEO/Carbopol blends can be used potentially as systems for drugs release and supports for enzyme immobilization.

1. Introdução

1.1 Polímeros

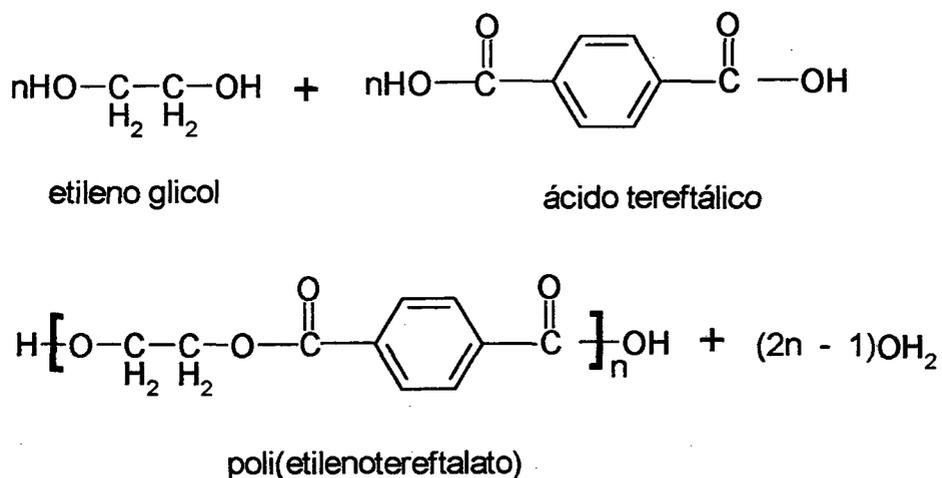
Polímeros são macromoléculas formadas pela repetição múltipla de uma ou mais espécies de átomos ou grupos de átomos (monômeros), unidos uns aos outros de maneira que mudanças na massa molar por acréscimo ou remoção de unidades destes, não alteram as propriedades gerais. O número de monômeros na cadeia determina o grau de polimerização, ou seja, de quantas unidades de repetição é constituída a macromolécula ^{1,2,3,4}.

O desenvolvimento tecnológico de polímeros tem apresentado uma grande expansão nos últimos anos e hoje fazem parte de nosso cotidiano, em eletrodomésticos, automóveis, embalagens, cosméticos, etc. Polímeros podem ser naturais como por exemplo amido e proteínas ou sintéticos como polioxietileno, nylon e poli (cloreto de vinila).

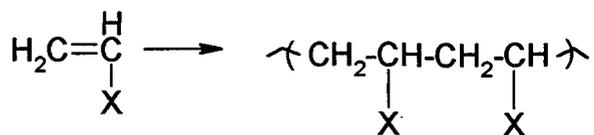
Os polímeros sintéticos em especial passaram a ser investigados após a Segunda Guerra Mundial com o objetivo de substituir os tradicionalmente usados ou como matéria prima na produção de novos artefatos com novas aplicações.

Como exemplo deste avanço podemos citar o poli (metacrilato de metila) que apresenta boa transparência e boa resistência ao impacto podendo ser utilizado em substituição ao vidro. O polietileno, que é usado nas embalagens de produtos alimentícios, farmacêuticos e químicos bem como em embalagens em geral, devido ao seu baixo custo e alta resistência ao ataque de produtos químicos. Poli (acrilonitrila) que é utilizada como fibra substituta da lã, e muitos outros que por apresentarem propriedades tais como leveza, durabilidade e resistência estão substituindo com vantagens muitos materiais como madeira, vidro e o metal.

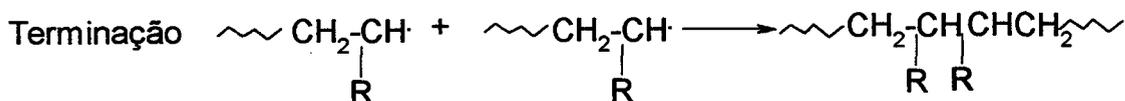
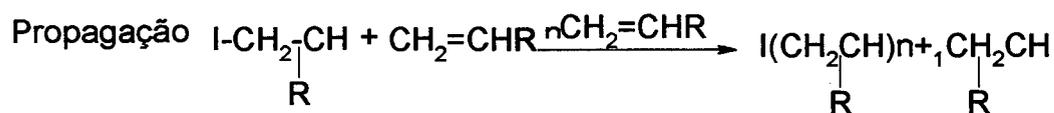
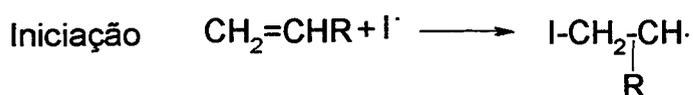
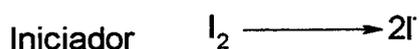
A indústria americana de polímeros apresentou uma média de crescimento anual de 13% ao ano num período de 52 anos (1935-1987) e hoje temos aproximadamente 80% da indústria química orgânica direcionada para a produção de polímeros sintéticos⁵. Estes podem ser obtidos por três mecanismos distintos, ou seja, polimerização por condensação, adição ou via radicais livres. Na polimerização por condensação ocorre a eliminação de moléculas pequenas após a reação entre as unidades monoméricas, como exemplo, a eliminação de água na reação de obtenção do poli(etilenotereftalato).



No processo de adição ocorre o aumento gradativo do grau de polimerização via extremidades, podendo se encontrar unidades monoméricas durante grande parte da reação, isto acontece por exemplo com os derivados de monômeros vinílicos que polimerizam pela quebra da ligação insaturada, gerando os meros que se intercadeiam sem a liberação de subprodutos⁶.



O processo de polimerização via radical livre, baseia-se na utilização de um composto iniciador, o qual forma radical livre que reagirá com o monômero e causando a propagação desta reação até a formação do polímero. Este processo de polimerização é regido por três etapas principais, iniciação, propagação e terminação, como mostrado no exemplo a seguir.



1.2 Classificação de polímeros

Podem ser classificados em relação as unidades monoméricas como homopolímeros ou copolímeros. Os homopolímeros apresentam unidades monoméricas idênticas em sua cadeia, e podem ser lineares, ramificados e reticulados, conforme mostra a figura abaixo.⁷

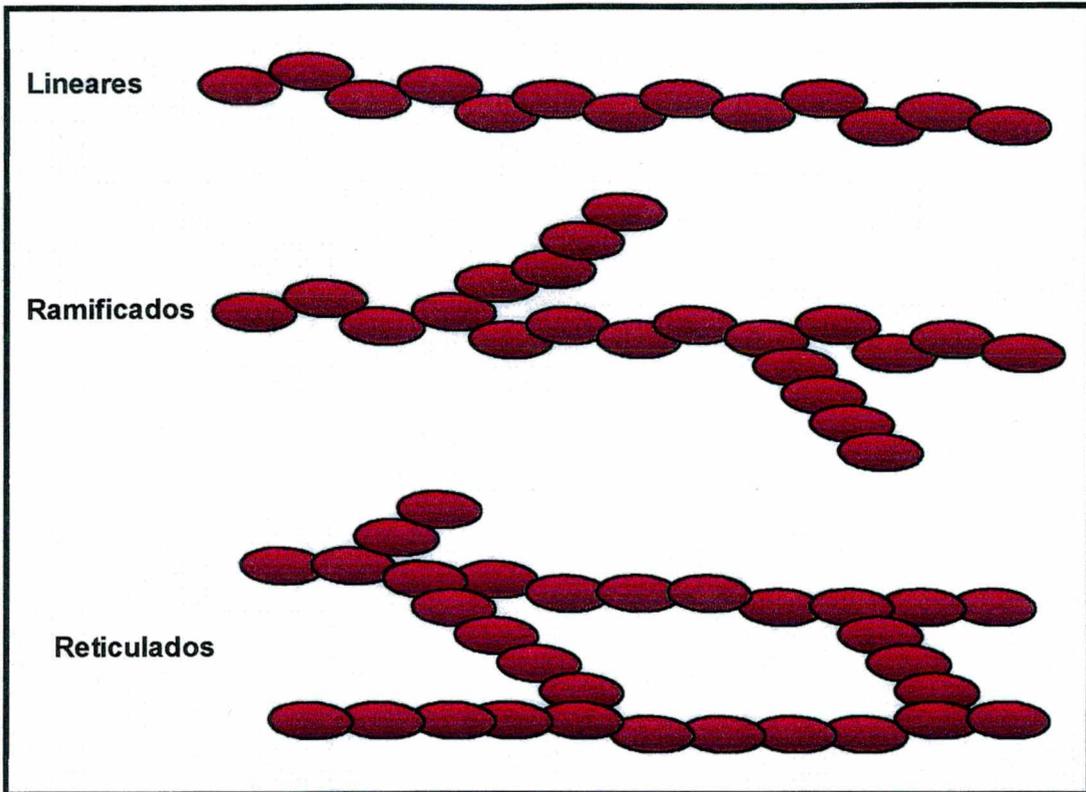


Figura 1 - Classificação de homopolímeros.

Os copolímeros podem apresentar duas ou mais unidades monoméricas diferentes na cadeia, e são classificadas pela disposição destas na cadeia polimérica como:

- ao acaso:** quando as seqüências das unidades monoméricas são apresentadas aleatoriamente.
- em bloco:** quando formados por conjuntos de unidades monoméricas diferentes.

c) **enxertado**: se existir ramificações de unidades monoméricas diferentes, das unidades monoméricas da cadeia principal.

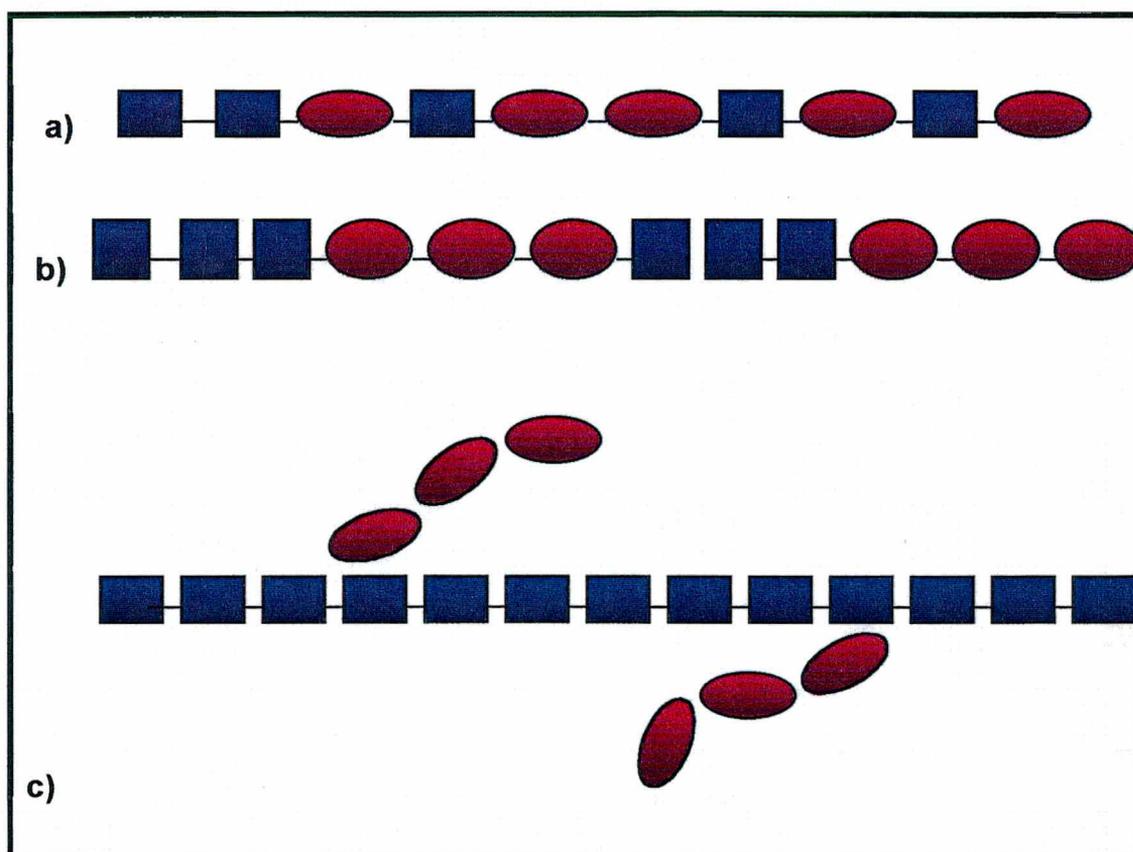


Figura 2 - Classificação dos copolímeros em relação a sequência de distribuição de suas unidades monoméricas. ■ e ● correspondem a diferentes unidades monoméricas.

1.3 Cristalinidade

A presença de material cristalino em polímeros influencia fortemente suas propriedades. Polímeros que apresentam maior ordenamento no estado amorfo apresentam menor densidade se comparado com o mesmo polímero com alto grau de cristalinidade. Por exemplo o poli(etileno) de baixa densidade ($0,915 \text{ g/cm}^3$) e o de alta densidade ($0,97 \text{ g/cm}^3$) apresentam grau de cristalinidade de 60 e 95 % respectivamente. Cristalinidade pode significar aumento na resistência e rigidez de um polímero e por esta razão polímeros estereoregulares que podem cristalizar são plásticos rígidos e duros, por outro lado polímeros irregulares atáticos são plásticos amorfos, transparentes e elásticos.⁶

De maneira geral polímeros podem apresentar diferentes graus de ordenamento de suas moléculas, e isto pode influenciar diretamente suas características físicas e químicas, sendo classificados como cristalinos amorfos ou semi-cristalinos (Figura 3).

Polímeros que apresentam uma orientação geométrica regular na sua estrutura são caracterizados como **cristalinos**. Estes apresentam uma temperatura de fusão (T_m), (processo endotérmico) e de cristalização (T_c) (processo exotérmico). São exemplos o poli(fluoreto de vinilideno), poli(etileno de alta densidade), ($T_m=130^\circ\text{C}$) e poli(buteno), ($T_m=125^\circ\text{C}$).

Polímeros sem orientação das cadeias são definidos como **amorfos**. Estes polímeros apresentam uma temperatura de transição de segunda ordem denominada de temperatura de transição vítrea (T_g) e esta ocorre quando na parte amorfa existem movimentos cooperativos envolvendo algumas dezenas de unidades repetidas. Em termos estruturais, pode-se afirmar que acima da temperatura de transição vítrea ocorrem rearranjos das moléculas enquanto abaixo dela isto não é possível. São exemplos, poli(estireno) que apresenta T_g entre 74 e 105°C , poli(metil metacrilato) entre 85 e 105°C e ácido poli(acrílico) entre 75 e 136°C .⁸

Os polímeros podem também apresentar as duas condições anteriores e são conhecidos por **semi-cristalinos**, ou seja, apresentam um grau de cristalinidade que pode variar dependendo de condições como, a velocidade de resfriamento ou aquecimento o qual pode impedir a organização da cadeia (resfriamento rápido) ou aumentar o grau de cristalinidade (velocidade de resfriamento lenta).⁷ O grau de cristalinidade de um polímero depende da distribuição geométrica dos radicais monoméricos no espaço. Os radicais monoméricos podem em princípio, estar arranjados no espaço de três maneiras, conforme ilustrado na Figura 4.

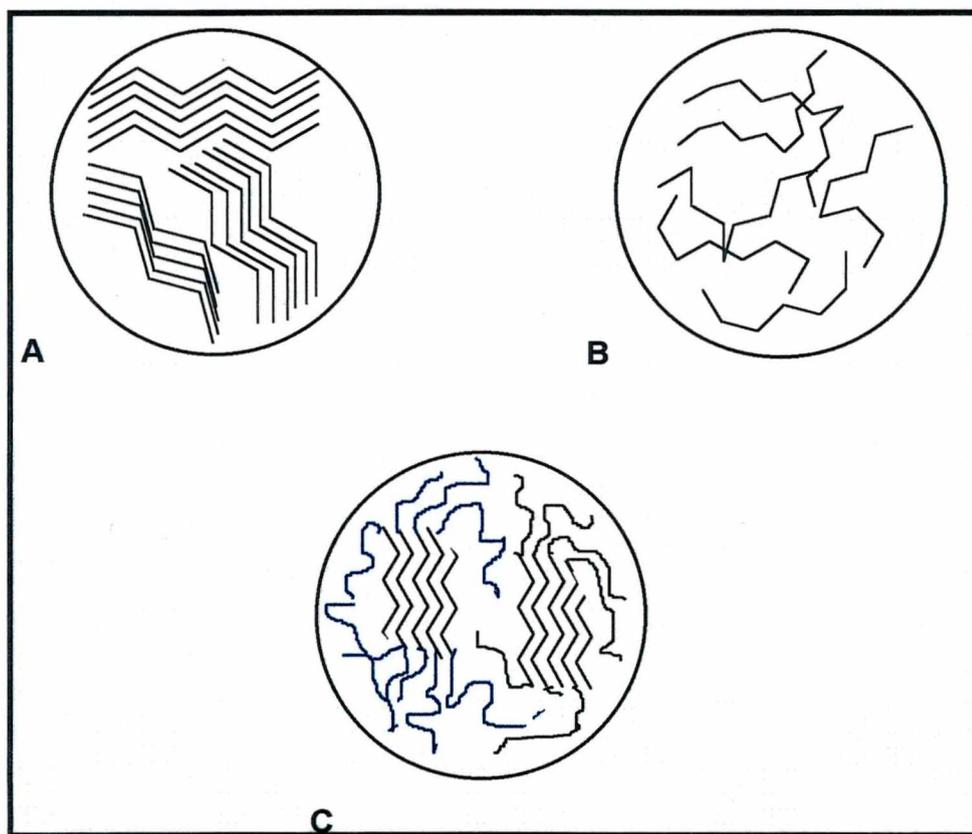


Figura 3 - Forma estrutural de polímeros: (A) cristalinos, (B) amorfos e (C) semi-cristalinos.

Quando o radical localiza-se do mesmo lado da cadeia diz-se que o arranjo é isotático. Se o radical localiza-se dos dois lados da cadeia de maneira organizada e repetitiva, diz-se que o arranjo é sindiotático. Quando não existe regularidade na distribuição dos radicais, o arranjo é denominado atático. Os polímeros semi-cristalinos portanto podem apresentar T_m , T_g e T_c .^{8,9} São exemplos destes polímeros o poli(metilestireno) de alta peso molecular que apresenta $T_g=290^\circ$, $T_m=349^\circ\text{C}$ e o poli (tetrafluoretileno) com $T_g=130^\circ$, $T_m=327^\circ\text{C}$.

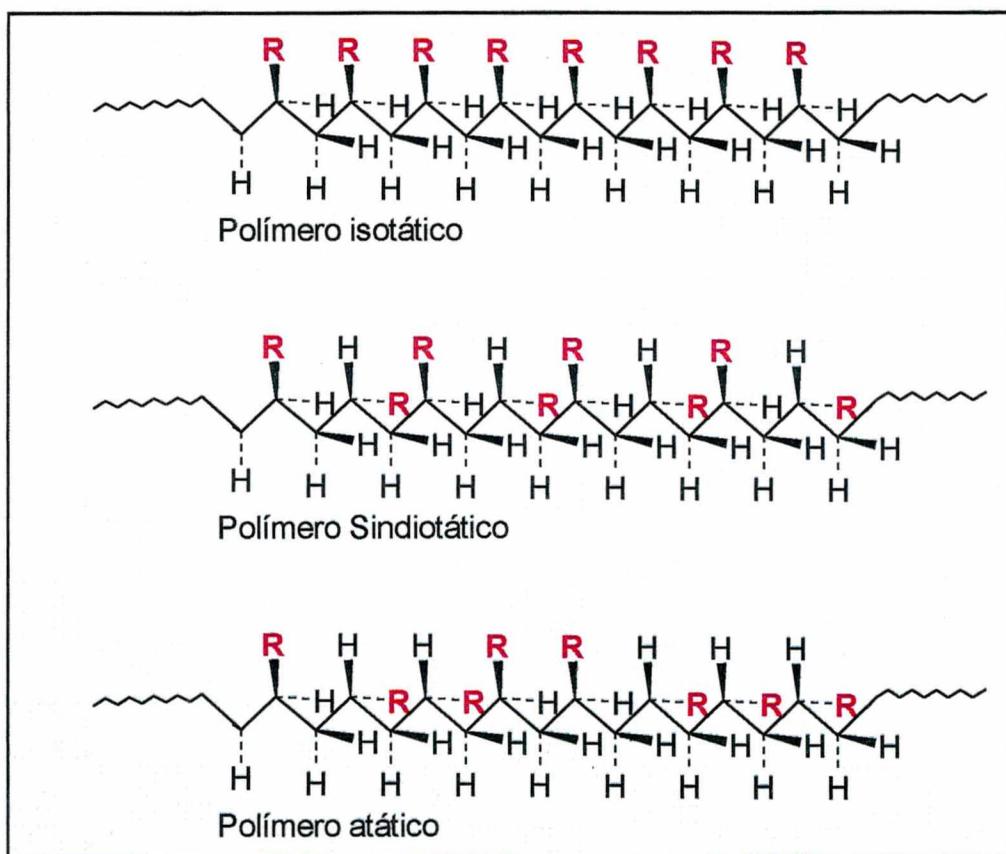


Figura 4 -Tipos de arranjos espaciais dos radicais monoméricos na macromolécula ou formas isoméricas configuracionais resultantes de reações de polimerização.

A distribuição das regiões cristalinas em um polímero semi-cristalino não está totalmente determinada, porém a morfologia das microestruturas lamelar e esferulítica já são relativamente estabelecidas. A morfologia esferulítica, que consiste de uma distribuição com simetria radial de pequenos cristais em uma matriz amorfa (na forma de cruz de malta), ocorre freqüentemente quando a cristalização é lenta. Um típico exemplo deste tipo de morfologia ocorre no poli(oxietileno)⁸.

1.4 Blendas Poliméricas

A mistura física de diferentes homopolímeros ou copolímeros conhecidos como **Blenda Polimérica**, tem sido uma das alternativas para obtenção de materiais com propriedades intermediárias a dos polímeros puros, com baixo custo operacional. Tipicamente a mistura de dois ou mais polímeros pode modificar as propriedades de polímeros puros e portanto possibilitar a obtenção de novos materiais com diferentes aplicações. Por exemplo a blenda formada por poli(propileno) [PP] e poliamida 6 [PA] apresenta uma maior resistência ao calor em relação aos polímeros puros, podendo desta forma ser utilizada como componente para automóveis. A General Electric produz blendas de poli(butileno tereftalato) [PBT] com poli(butileno) [PB] e poli(etileno de baixa densidade) [PEBD] cuja característica principal é apresentar alta resistência ao impacto.¹⁰

As blendas poliméricas podem ser obtidas através da mistura mecânica dos componentes fundidos ou através da dissolução dos componentes puros em um solvente comum com a posterior eliminação do mesmo (Figura 5).¹¹ Estas misturas poliméricas podem ser miscíveis ou imiscíveis dependendo das interações que podem ocorrer entre os componentes da mistura. Uma blenda é considerada miscível quando os componentes se misturam intimamente, ou seja, quando seus domínios são inferiores a 15 nm. A ocorrência de interações

entre as diferentes macromoléculas da mistura são favorecidas por forças de atração tais como: ligações de hidrogênio, força de van der Waals, dipolo-dipolo, etc. ¹²

As blendas imiscíveis podem sofrer uma modificação na interface e/ou na morfologia obtendo-se blendas compatíveis, nos quais apresentam propriedades mecânicas diferentes dos componentes puros .

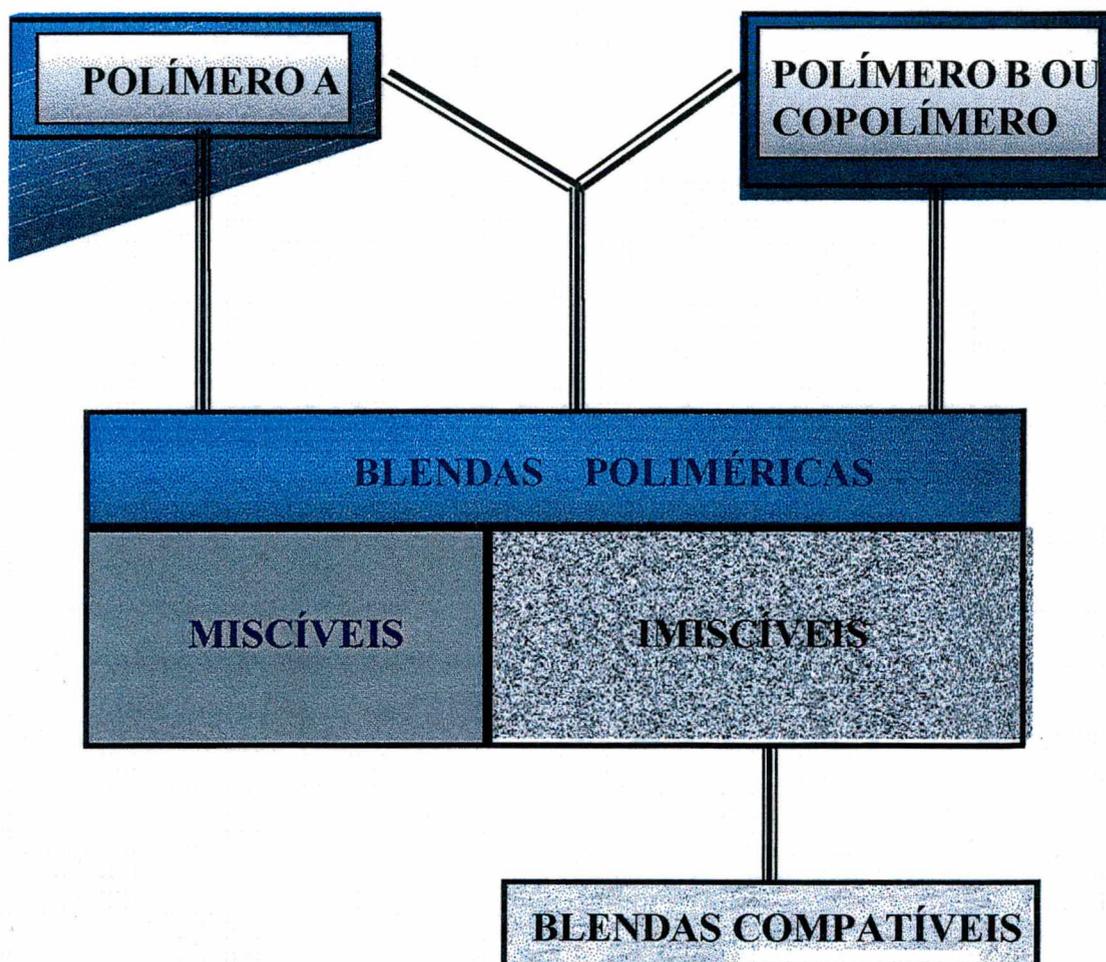


Figura 5 - Esquema ilustrativo da obtenção de blendas poliméricas miscíveis e imiscíveis.

1.5 Miscibilidade

A miscibilidade é um dos parâmetros mais importantes no estudo e desenvolvimento de novos materiais poliméricos. Para que uma blenda tenha propriedades superiores, a miscibilidade a nível molecular é requerida.¹³ Esta propriedade pode ser analisada através do estudo de blends tanto no estado sólido como em solução. Em solução podem ser feitos estudos através de análises espectroscópicas (fluorescência, infravermelho, RMN), viscosimétricas e cromatográficas.^{14,15} No estado sólido, a partir de filmes obtidos pela evaporação do solvente ou pela fusão em um misturador mecânico, por análise térmica (DSC, DTMA, TMA), microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de infravermelho, viscosidade etc.¹⁶⁻¹⁹

Termodinamicamente, a miscibilidade polímero-polímero requer um valor negativo para energia livre (ΔG_m), ou seja, a mistura deve ser exotérmica. Sendo assim a espontaneidade da mistura pode ser avaliada através da equação 1 onde, ΔH_m e ΔS representam as variações de entalpia e entropia da mistura respectivamente e T a temperatura.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

Em misturas de polímeros com alta massa molar ΔS_m deve ser pequeno e portanto pouco significativo na equação 1. Para polímeros com baixa massa molar ΔS_m é grande e portanto influencia significativamente o valor de ΔG_m . Essas características são melhor descritas pelo modelo de Flory (Figura 6). Neste modelo, considerando-se uma caixa com 100 divisões iguais, onde são colocadas 50 esferas claras e 50 esferas escuras (Figura 6-A) representando dois tipos de solutos monoméricos, o número de combinações possíveis é da

ordem de 10^{30} . Entretanto, se 10 monômeros encontrarem-se ligados entre si formando um conjunto de 5 cadeias de cada grupo (Figura 6-B), o número de combinações passa a ser da ordem de 10^3 . Este valor 10^{27} vezes menor caracteriza que o termo entálpico é o responsável pela miscibilidade do sistema.

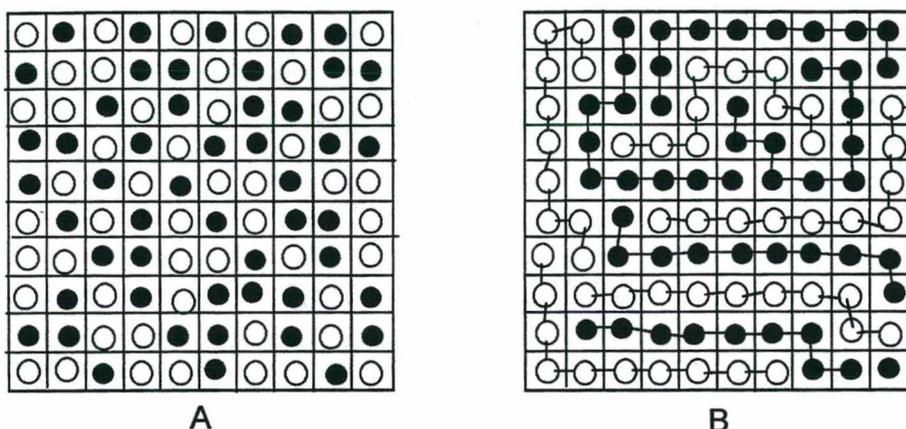


Figura 6 - Ilustração do modelo de Flory para dois tipos de moléculas: A) 50 esferas claras e 50 esferas escuras, resultando em 10^{30} combinações possíveis, B) 10 cadeias contendo 10 esferas cada, resultando em 10^3 combinações.

Quando os valores dos termos entálpicos e entrópicos levarem a um valor positivo de ΔG , a mistura resultante será heterogênea, ou seja, blendas imiscíveis que apresentam separação de fase^{20,21}.

Estruturas polares podem apresentar interações específicas com outros componentes contendo aceptores básicos ou ácidos que podem direcionar a miscibilidade polímero-polímero, assim como, interações por ligação de hidrogênio também o fazem. As interações por ligação de hidrogênio são consideradas um tipo de interação dipolo-dipolo formada entre um próton de alta densidade eletrônica em torno do núcleo ligado com um outro átomo eletronegativo contendo um par de elétrons não ligados, normalmente oxigênio

ou nitrogênio. A alta densidade de carga tanto do oxigênio como do nitrogênio atraem o elétron do hidrogênio, podendo ocorrer tanto entre dois átomos como em grupos de átomos da mesma molécula ou de moléculas diferentes.²² Blendas de PMMA com copolímero estireno/ácido acrílico¹² e de poli (oxietileno) com poli(vinifenol)²³, são exemplos nos quais as interações via ligação de hidrogênio ocorrem com os átomos de oxigênio.

Em solução alguns polímeros podem formar complexos via ligação de hidrogênio, e estas interações são afetadas pela temperatura, estrutura do polímero, concentração, solvente e outras forças de interação como as hidrofóbicas. Em geral a razão [mol de unidades de polímero acceptor de próton]/[mol de unidade polímero doador de próton] é unitária.

No caso de misturas de ácidos poli(acrílicos) com poli(oxietilenos) a formação do complexo depende fortemente do pH da solução aquosa e conseqüentemente do grau de dissociação do ácido poli(acrílico). É necessário um certo número de grupos carboxílicos não dissociados para formar um complexo estável. Esta condição só é satisfeita em um determinado pH (chamado pH crítico) e após a formação do complexo ele não pode ser revertido.

Em altos valores de pH onde esta condição não pode ser satisfeita, devido ao pequeno número de sítios ativos, assume-se que a entalpia fornecida pelas ligações de hidrogênio não é compensada pelo decréscimo na entropia.

Em solventes apróticos a formação do complexo PEO/PAA é impedido pelo aumento da constante dielétrica (ϵ). Quando a constante dielétrica do solvente é aumentada, a capacidade de formação de ligação de hidrogênio entre as moléculas do solvente tendem a ser grandes, resultando assim em um decréscimo das forças de interação entre soluto e solvente, promovendo a formação do complexo polímero-polímero.⁹

Técnicas como espectroscopia de infravermelho, análise térmica e viscosidade são importantes no estudo de interações polímero-polímero e para avaliar a miscibilidade de blendas poliméricas.

1.5.1 - Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho tem sido utilizada para estudar interações dipolares, principalmente ligações de hidrogênio, em blendas poliméricas. Pequenos deslocamentos são importantes nestes estudos e são detectados facilmente com a utilização da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. De maneira geral vibrações características referentes a grupos carbonilas e oxidrila dos polímeros componentes da blenda são objetos de estudo através desta técnica. COLEMAM e col. por exemplo, estudaram a interação entre o grupo carbonila da poli (caprolactona) na mistura com poli (cloreto de vinila) (PVC) e observaram modificações na banda de estiramento C=O com o aumento de PVC na mistura, indicativo de interações via ligação de hidrogênio entre os dois componentes. JO, W. H. e col.¹², demonstraram que a miscibilidade da blenda formada pelo poli (metilmetacrilato) [PMMA] e o copolímero estireno/ácido acrílico [SAA8] é devido as interações via ligações de hidrogênio entre o grupamento hidroxila do SAA8 e o grupo carbonila do PMMA

1.5.2 Análise térmica

A determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) é a técnica mais comumente utilizada e amplamente aceita como critério de avaliação da miscibilidade polímero-polímero. A existência de uma única T_g em uma blenda caracteriza-a como miscível. Uma mistura binária imiscível exibe duas T_g diferentes com valores próximos dos componentes puros. Uma blenda parcialmente miscível também apresenta duas T_{gs} , porém elas são deslocadas uma na direção da outra, na escala de temperatura. Por exemplo blendas de

poli(vinilfenol)/poli(oxietileno) cujas T_{gs} dos componentes puros são 150 e - 67°C, respectivamente , apresentam na mistura uma única T_g que diminui com o aumento da fração de PEO, indicando miscibilidade do sistema em toda faixa de composição.

1.5.3 - Viscosidade

Medidas viscosimétricas tem sido usadas para avaliar a miscibilidade de blendas poliméricas em solução. Diferentes critérios tem sido propostos para predizer a miscibilidade de blendas poliméricas.^{14,15} Um dos critérios para a determinação da interação entre polímeros em solução é o de CATSIFF e HEWETT (eq.2), sendo que a viscosidade é determinada através da equação 2, onde:

$$\eta_{spm} = \frac{C_A(\eta_{sp,A})_C + C_B(\eta_{sp,B})_C}{C} \quad (2)$$

Onde:

η_{spm} é viscosidade específica da mistura

$(\eta_{sp,A})_C$ e $(\eta_{sp,B})_C$ são viscosidades específicas dos componentes A e B, na concentração total C, sendo $C = C_A + C_B$.

Quando os valores calculados são superiores aos valores experimentais a blendas é considerada imiscível do contrário, miscível.

1.6 - Objetivos

1.6.1 - Objetivo Geral

A miscibilidade entre dois polímeros depende de interações específicas entre eles. Algumas estruturas polares apresentam mecanismos de interação com outros componentes contendo estruturas doadoras ouceptoras de prótons que podem direcionar a miscibilidade polímero-polímero. Estas interações podem ser identificadas e a miscibilidade caracterizada por diversas técnicas.

Neste trabalho estudou-se as propriedades de blendas formadas por poli(oxietileno) [PEO] com Carbopol - 934P através de técnicas de infravermelho com transformada de Fourier, análise térmica (DSC), microscopia ótica, raio-x e análise de tensão

1.6.2 - Objetivos específicos

Preparação de blendas de poli(oxietileno) [PEO] e carbopol.

Estudo da miscibilidade das blendas poli(oxietileno)/carbopol em diferentes composições.

Identificação das interações químicas entre os componentes das blendas.

Análise da influência do Carbopol sobre a cristalização do PEO.

Estudo de propriedades mecânicas e aplicações tecnológicas.

2. Parte Experimental

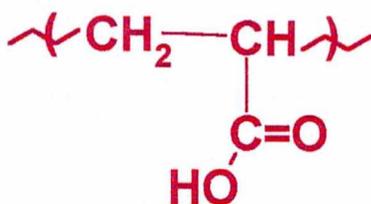
2.1 Materiais

O polímero Poli (oxietileno) utilizado neste trabalho, proveniente da Aldrich ($M_w = 300.000$ g/mol), foi utilizado sem prévia purificação.



Poli(oxietileno) [PEO]

Carbopol - 934P é um ácido poli (acrílico) amorfo que apresenta ligações cruzadas em sua estrutura, proveniente da Goodrich e apresenta massa molar superior a 3.000.000 g/mol.



Carbopol - 934P [Carbopol]

2.2 Métodos

2.2.1 - Preparação das blendas:

As blendas PEO/Carbopol foram preparadas pela dissolução dos polímeros puros em um solvente comum (água), e misturados sob agitação a temperatura ambiente. Após a homogeneidade o solvente foi evaporado, obtendo-se um filme, o qual foi previamente seco em estufa a vácuo antes da realização das análises.

As blendas foram preparadas variando-se a composição em peso dos componentes.

2.2.2 Análise Térmica

A Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), consiste em um aquecimento simultâneo da referência e amostra na condição de um aumento linear da temperatura em função do tempo. Esta técnica foi utilizada para determinar as temperaturas de fusão (T_m), cristalização (T_c), e de transição vítrea (T_g).

A Figura 7 ilustra o comportamento típico de um termograma de DSC para um polímero semi-cristalino, onde são observados eventos de natureza endotérmica (T_m e T_g) e exotérmica (T_c).

Foi utilizado um DSC - 50 da Shimadzu, acoplado a um microprocessador para programação dos modos de aquecimento e resfriamento e um módulo de processamento de dados. Para todas as análises, amostras de até 7 mg foram condicionados em recipientes apropriados de alumínio e a taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C/mim. Para cada experimento foram realizados dois

aquecimentos, o primeiro para acomodação da amostra no recipiente e um segundo para efetiva determinação das transições.

Os termogramas foram obtidos na faixa de -100°C a 200°C , sendo que para o resfriamento foi utilizado nitrogênio líquido em todos os experimentos.

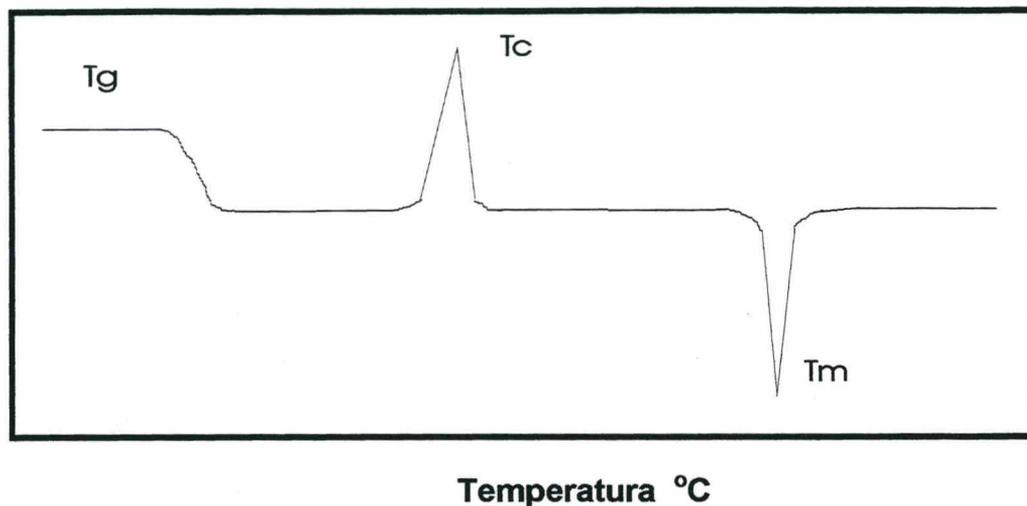


Figura 7 - Termograma de DSC de um polímero semi-cristalino.

2.2.3 Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho tem se apresentado como uma ótima alternativa para identificar interações fracas entre polímeros, principalmente através da observação do deslocamento de bandas características de certos grupos funcionais, como por exemplo hidroxilas, carbonilas e nitrilas, além de caracterizar interações dipolares e ligações de hidrogênio.

Foram preparados filmes das blendas sobre placas de ZnS, e obtidos os espectros utilizando um espectrômetro da Perkin Helmer Modelo 16 PC com transformada de Fourier.

2.2.4 Microscopia Ótica

Estas análises foram realizadas em um microscópio ótico Jeneval (Carlzeiss-Jena) com polarizadores cruzados. Um pequeno volume de amostra líquida foi depositado sobre uma placa de vidro, devidamente seca e limpa, deixando-se evaporar o solvente, antes da análise morfológica da parte cristalina da amostra .

Foram acompanhados os processos de cristalização das blendas através do aquecimento da amostra em um forno adaptado ao microscópio e posterior resfriamento, onde visualizou-se o crescimento dos esferulitos em diferentes tempos.

As fotomicrografias foram obtidas acompanhando-se a formação de esferulitos durante o processo de resfriamento.

2.2.5 Propriedades mecânicas - Ensaio de Tração

As propriedades mecânicas de um material podem ser analisadas por vários ensaios (tração, compressão, entre outros), com a finalidade de se determinar a resistência do material.

O ensaio de tração é um dos mais utilizados na determinação das propriedades mecânicas da maioria dos materiais. No ensaio de tração um corpo de prova (Figura 8) com formas e dimensões padronizadas é submetido à uma força uniaxial que tende a esticá-lo. Durante o ensaio são medidas força e deformação correspondentes e em geral é realizado até a ruptura do corpo de prova.⁸

Para as blendas PEO/Carbopol as amostras foram obtidas segundo as normas técnicas a partir de filmes previamente preparados.

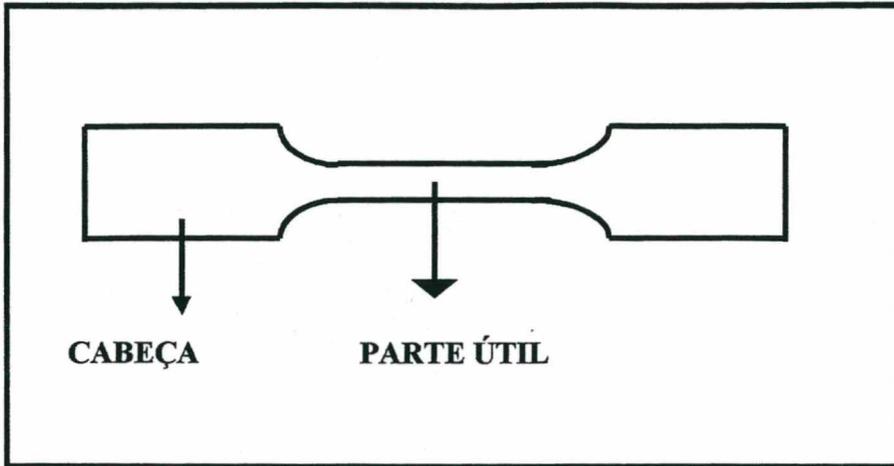


Figura 8 - Representação de um corpo de prova para um ensaio de tração.

3. Resultados e discussões

3.1 Análises de DSC

Um dos critérios geralmente aceitos para caracterizar miscibilidade em blendas poliméricas é a análise da temperatura de transição vítrea (T_g). Em sistemas compostos por dois ou mais polímeros amorfos ou semi-cristalinos, a presença de uma única T_g indica miscibilidade.¹³ Assim como, a maioria das blendas que apresentam mais do que uma temperatura de transição vítrea, como consequência da presença de diferentes fases, são imiscíveis.^{13,24,25} Entretanto, se as T_{gs} dos componentes puros apresentarem uma diferença menor que 20 °C, este critério deverá ser evitado, pois poderá haver sobreposição dos valores das T_{gs} , levando a uma interpretação incorreta.

Na Figura 9 são mostrados os termogramas de DSC dos componentes PEO e Carbopol puros. Os valores de T_m e T_c observados para o PEO (semi-cristalino) foram de 60°C e 53°C respectivamente, não sendo observada T_g nestas condições, devido ao alto grau de cristalinidade do polímero. Na literatura o valor de T_g para o PEO dependendo da massa molar, situa-se na faixa de -55 a -62 °C. O Carbopol-934 P apresentou apenas uma T_g em 133°C, devido a sua característica amorfa.²⁰

Os termogramas de DSC das blendas PEO/Carbopol em diferentes composições, e de seus componentes puros são apresentados na Figura 10.

Observa-se que o pico relativo a T_m do PEO aparece somente em blendas que apresentam composição maior que 50% em massa (60% unid/mol) de PEO. As blendas com composição menor que 50% (60% unid/mol) de PEO apresentam-se na forma amorfa, demonstrando a forte influência do Carbopol sobre a característica cristalina do PEO.

As temperaturas de, transição vítrea (T_g), fusão (T_m) e cristalização (T_c) obtidas através dos termogramas de DSC são apresentadas em função da

temperatura na Figura 11. Observa-se uma significativa variação da T_g do componente amorfo (Carbopol), a qual diminui monotonicamente com a adição do componente semi-cristalino (PEO). Este comportamento é indicativo de miscibilidade no sistema. Contrariamente os valores de T_m e T_c não mostraram variações significativas com o aumento do componente amorfo.

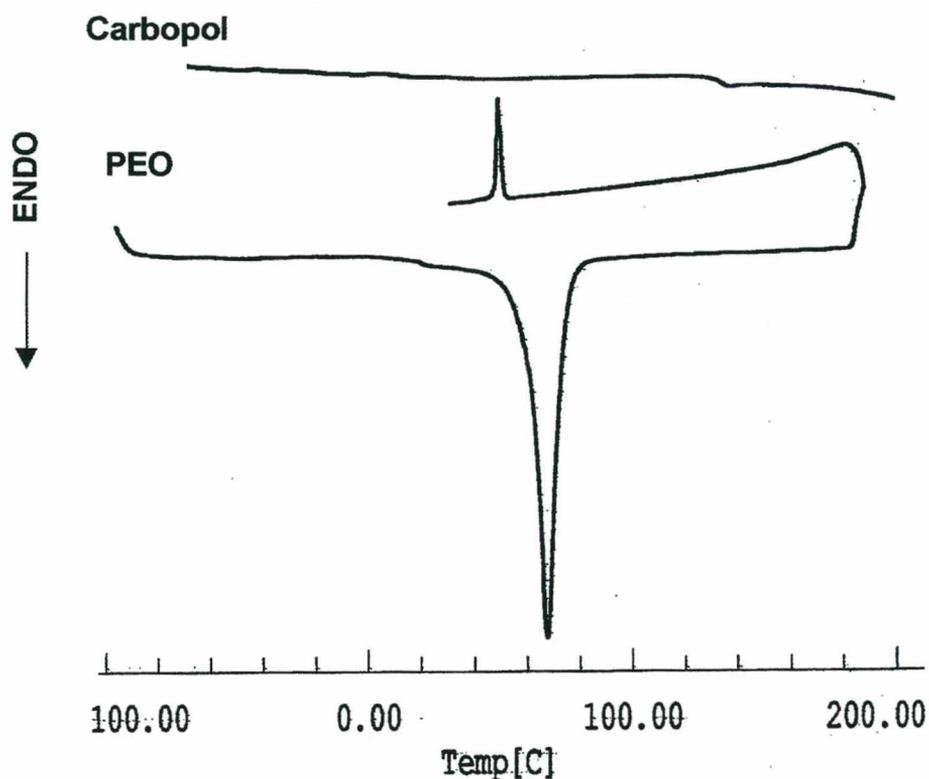


Figura 9 - Termogramas de DSC do segundo aquecimento para o PEO e Carbopol. Velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

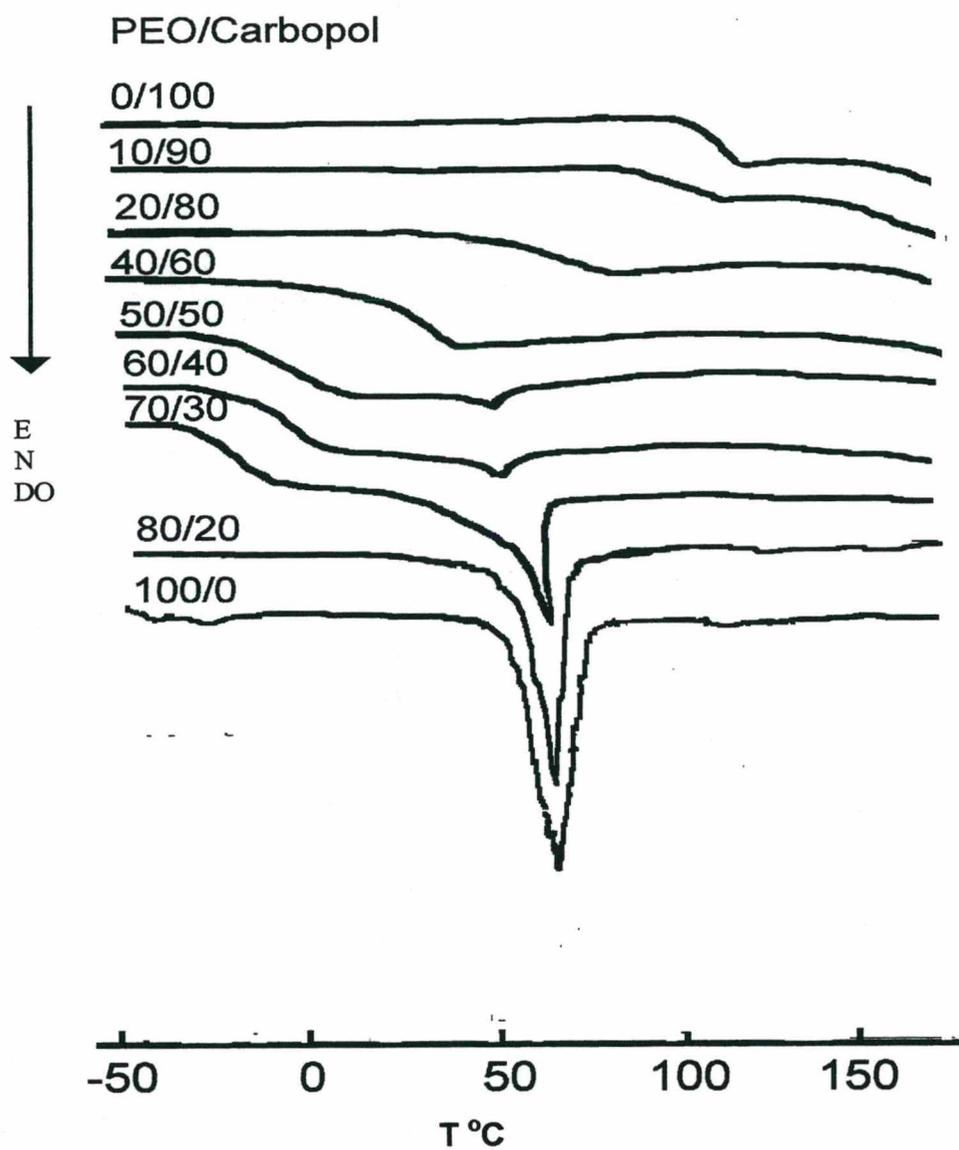


Figura 10 - Termogramas de DSC da segunda corrida, a uma velocidade de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para blendas PEO/Carbopol.

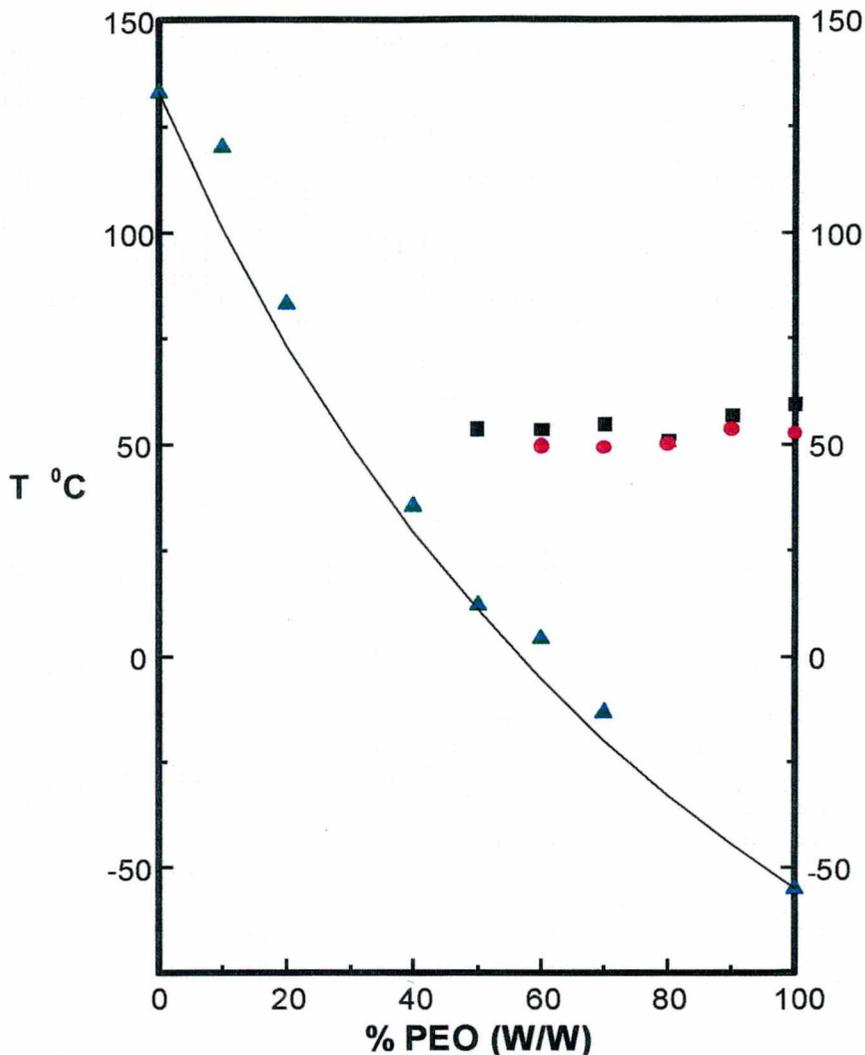


Figura 11- Temperatura de transição como função da percentagem em peso de PEO para blends PEO/Carbopol: (Δ) T_g , (---) Eq. De Fox, (□) T_m , (○) T_c .

A correlação entre miscibilidade e temperatura de transição vítrea em blends poliméricas é geralmente feita através da equação de FOX (3). Através desta equação pode-se correlacionar valores experimentais e teóricos e desta

forma prever a existência ou não de miscibilidade entre os componentes da blenda.

$$\frac{1}{T_{gb}} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (3)$$

Na equação acima T_{gb} é a temperatura de transição vítrea da blenda, w_1 e w_2 são as massas do PEO e Carbopol na blenda respectivamente, T_{g1} e T_{g2} as temperaturas de transição vítrea dos componentes puros.

Conforme observado na Figura 11 os valores experimentais de T_g coincidem com os obtidos através da equação de Fox, ou seja, a temperatura de transição vítrea do Carbopol diminui monotonicamente com o aumento do componente semi-cristalino. Este comportamento caracteriza a existência de fortes interações entre os componentes da blenda em todas as composições estudadas. Comportamento similar foi observado por Chu e colaboradores²⁷, para blendas de PEG-1000 e Carbopol 934P, onde a T_g decresce continuamente com o aumento de PEG na mistura.

Estes resultados também indicam que as interações entre o Carbopol 934-P e PEO, podem não ser equimolares, pois caso isto ocorresse, em uma composição com 62% de Carbopol e 38% de PEO a T_g permaneceria constante, devido ao excesso de componente amorfo sem interação com o PEO. Assim como Aubin e col.²⁸ observaram que em blendas de PAA (250.000) e PEO (300.000), a T_g se manteve em 16°C para amostras de 75/25, 50/50 e 25/75 (m/m%), .

3.2 Análises de FTIR

Quando dois polímeros são miscíveis, o espectro de FTIR da blenda apresenta consideráveis diferenças quando comparado com os espectros dos componentes puros. Estas diferenças podem ser devido a interações químicas, resultando em, mudanças na intensidade, alargamento ou aparecimento de novas banda^{23,27,29,30}.

As interações entre o grupamento éter do PEO com o próton da hidroxila do Carbopol pode ser visualizado através de espectroscopia de infravermelho, obtendo-se informações sobre as ligações de hidrogênio intermoleculares entre os componentes da blenda..

Sabe-se que os ácidos poli(acrílicos) em geral, formam dímeros cíclicos, tanto no estado líquido como no sólido e devido a isto apresentam várias formas de ligações de hidrogênio intermoleculares conforme mostrado por Dong e colaboradores.³¹ Estas ligações sofrem alterações quando na presença de um outro polímero capaz de formar ligações de hidrogênio.

Xinya Lu e R. A. Weiss³² demonstraram a interação por ligação de hidrogênio entre o grupamento éter do polietileno glicol [PEG] com ácido carboxílico [PAA] parcialmente neutralizado. Para esta análise os autores levaram em consideração a banda relativa a carbonila do PAA em 1706 cm^{-1} e as de hidroxilas livres e hidroxilas formando ligação de hidrogênio intramolecular na região entre 3000 e 3500 cm^{-1} .

A Figura 12 mostra os espectros de FTIR dos componentes puros utilizados no presente trabalho entre 4000 a 900 cm^{-1} . Observa-se uma banda larga e intensa na região de 3000 a 3600 cm^{-1} no espectro do Carbopol, devido a sobreposição de duas outras bandas, uma em 3549 cm^{-1} (A) caracterizando hidroxilas livres e outra em 3170 cm^{-1} (B), caracterizando hidroxilas formando ligações de hidrogênio intramoleculares.

Em 1710 cm^{-1} (C) aparece a banda intensa relativa a estiramento da carbonila formando ligações de hidrogênio intramolecular. Qualquer modificação

nestas bandas do Carbopol com adição do PEO são facilmente visualizadas, devido a não presença de bandas sobreponíveis no espectro do PEO puro.

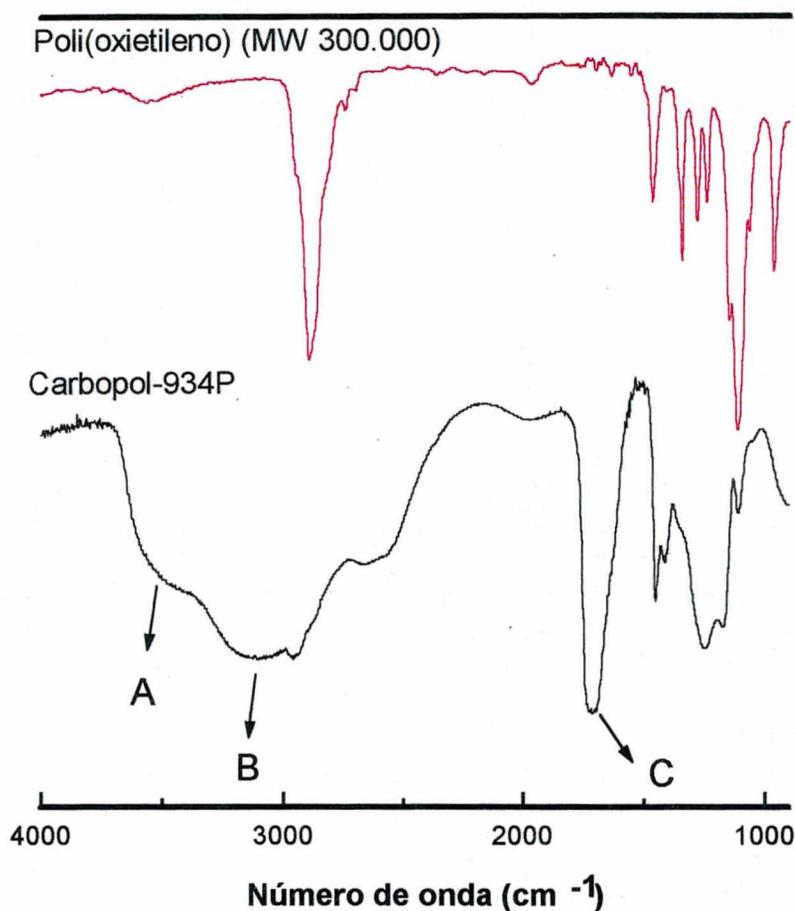


Figura 12 - Espectros de Infravermelho com transformada de Fourier para Carbopol e Poli(oxietileno) [PEO] puros.

Na Tabela 1 estão relacionadas as frequências observadas no espectro de FTIR dos filmes do Carbopol puro. Conforme mencionado acima as bandas relativas aos estiramentos O-H e C=O são susceptíveis a mudanças quando da formação de ligações de hidrogênio. As bandas relativas a deformação CH₂,

estiramento C-O acoplado ao O-H em ligação no plano, estiramento C-CH₂ e C-COOH embora sofram modificações, não permitem uma análise precisa em função da sobreposição com bandas da mesma região do PEO.

A Figura 13 apresenta os espectros de FTIR dos componentes puros e blendas PEO/Carbopol.

Tabela 1 - Frequências observadas e seus sinais de espectros de FTIR, de filmes de Carbopol.

INFRAVERMELHO (ν/cm^{-1})	
3549 larga	Estiramento O-H
3170	Estiramento O-H formando ligação de hidrogênio
1707 forte	Estiramento C=O
1450	Deformação CH ₂
1248	Estiramento C-O acoplado com O-H em ligação no plano
1112	Estiramento C-CH ₂
914 larga	Ligação O-H fora do plano
806	Twisting CH ₂ e estiramento C-COOH

Deslocamentos são facilmente visualizados em blendas contendo mais que 70% un/mol de PEO, na região de 3000 a 3500 cm^{-1} referentes a hidroxilas livres e formando ligações de hidrogênio intra e intermolecular do Carbopol, e na região de 1700 cm^{-1} relativo ao estiramento da carbonila. Na blenda que apresenta 62,3% de un/mol de PEO observa-se o aparecimento de uma nova banda em 3494 cm^{-1} (Figura 14), característico de estiramento das hidroxilas do Carbopol formando ligação de hidrogênio com o grupamento éter do PEO, ao

mesmo tempo que ocorre uma acentuada diminuição na intensidade da banda em 3170 cm^{-1} relativo ao estiramento da ligação de hidrogênio intramolecular do Carbopol.

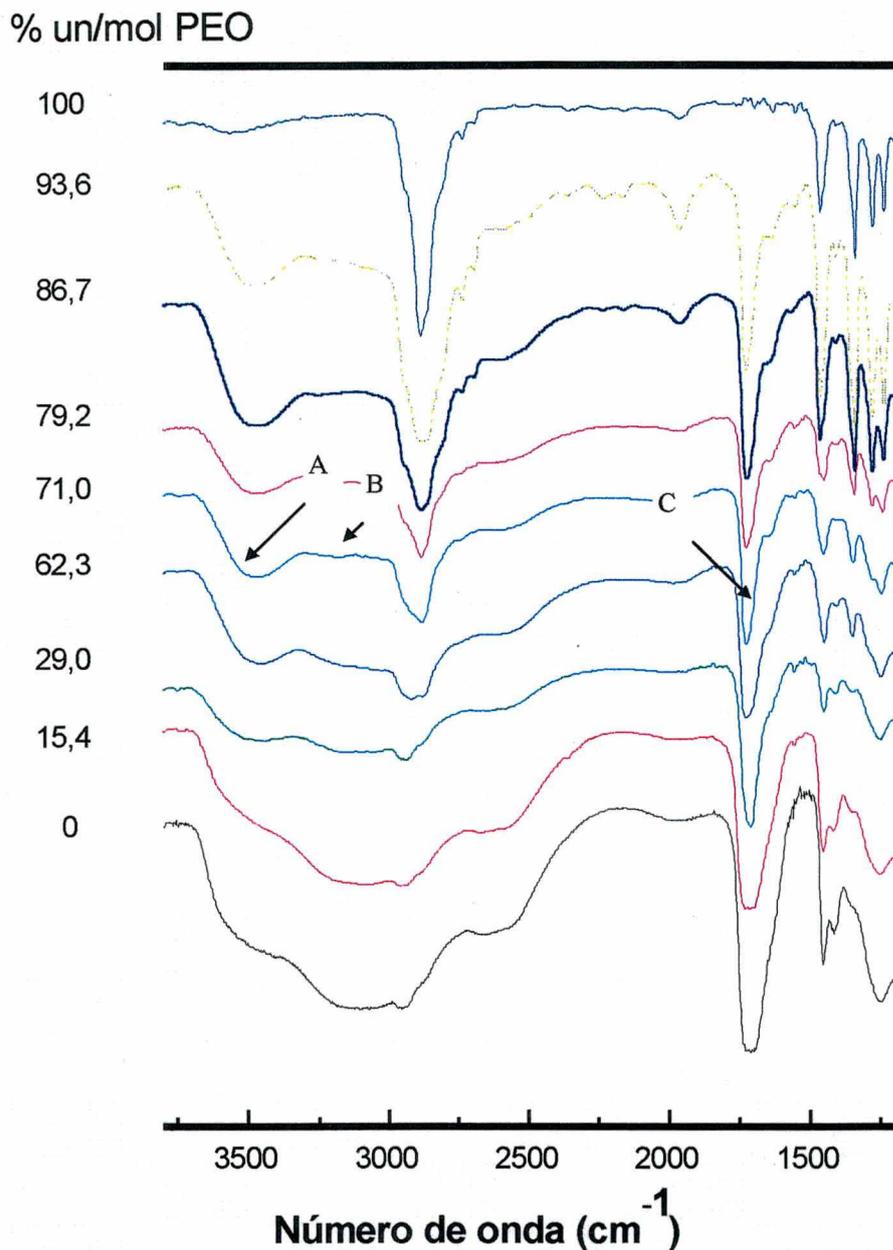


Figura 13 - Espectros de infravermelho com transformada de Fourier para blendas PEO/Carbopol na região de 4000 cm^{-1} a 900 cm^{-1} .

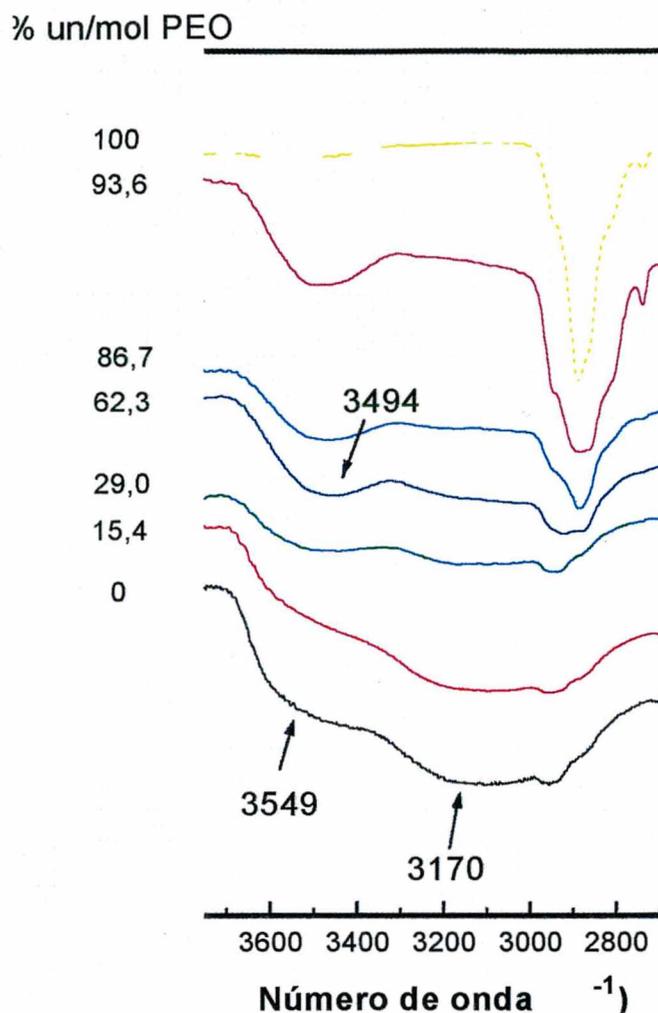


Figura 14 - Espectros de infravermelho com transformada de Fourier para blends PEO/Carbopol na região de 3700 cm^{-1} a 2750 cm^{-1} .

Este comportamento reflete a nova distribuição de ligações de hidrogênio entre os componentes, que é atribuído a competição entre as ligações de hidrogênio $\text{OH} \cdots \text{O}=\text{C}$ inter e intramolecular do carbopol com as ligações de hidrogênio do grupamento éter do PEO $\text{OH} \cdots \text{O}-\text{C}$ com o Carbopol (Figura 15).

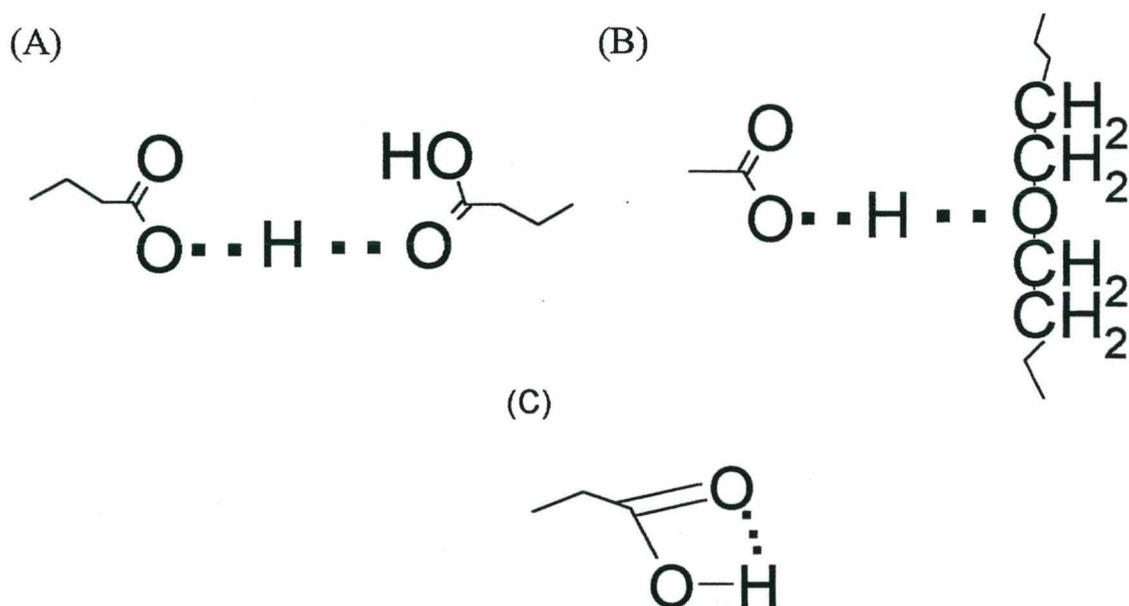
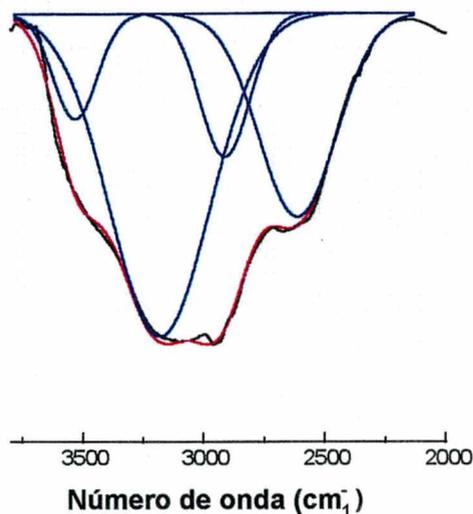


Figura 15 - Ligações de hidrogênio intermolecular do Carbopol (A), ligação de hidrogênio PEO/Carbopol (B) e ligação de hidrogênio intramolecular do Carbopol (C).

Para melhor visualizar o comportamento da banda relativa a ligação de hidrogênio entre o oxigênio éter do PEO com a hidroxila do Carbopol, utilizamos o método da deconvolução dos espectros de infravermelho da região da hidroxila, onde através de um artifício matemático podemos visualizar a posição das bandas que estão em sobreposição. Na Figura 16 apresentamos os espectros deconvoluídos das blendas com composição de 15,4 (A) e 86,7% (B).

15,4% un/mol de PEO



86,7% un/mol de PEO

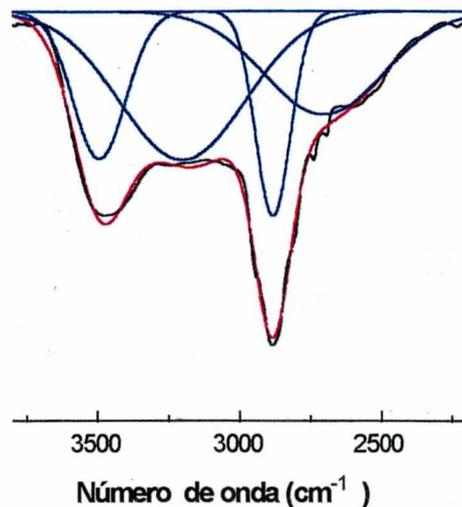


Figura 16- Deconvolução dos espectros de infravermelho para blends PEO/Carbopol em composições de 15,4 % e 86,7% de un/mol PEO respectivamente.

Através dos resultados obtidos pela deconvolução podemos acompanhar o deslocamento da banda relativo a hidroxila livre em 3539 cm^{-1} para 3494 cm^{-1} característico da ligação de hidrogênio entre o PEO e o Carbopol. O deslocamento é mostrado na Figura 17, observando-se que nas composições acima a 62,3% un/mol de PEO ocorre a estabilização do número de onda da banda, caracterizando uma total complexação do PEO com as hidroxilas do Carbopol nesta região. Esta banda em 3494 cm^{-1} apresenta uma frequência intermediária as bandas das hidroxilas livres e hidroxilas associadas a ligação de hidrogênio intramolecular do Carbopol, isto se deve a menor disponibilidade eletrônica do oxigênio do grupamento éter do PEO quando comparado com o oxigênio da carbonila do Carbopol, o que leva a uma maior vibração da ligação H-O, quando ligada ao PEO.

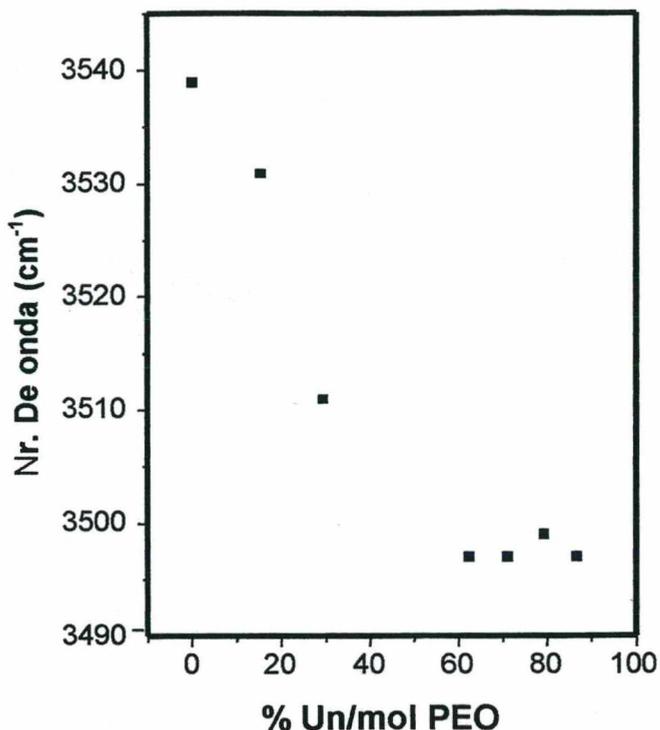


Figura 17 - Deslocamento da banda relativa a hidroxila livre no Carbopol com o aumento de PEO na mistura.

Na região entre 1900 a 1500 cm^{-1} para o Carbopol observa-se a presença de uma banda intensa e larga do estiramento C=O em 1711 cm^{-1} (Figura 18). Este alargamento é atribuído a existência de duas bandas sobrepostas, uma de baixa frequência (1711 cm^{-1}) correspondente ao estiramento da carbonila formando ligação de hidrogênio inter e intramolecular do carbopol, e outra de alta frequência (1730 cm^{-1}) relativa ao estiramento da carbonila livre (C=O). Comportamentos semelhantes foram observados por Kim e colaboradores.³³, para blendas de PHMP/PMMA, e Lu and Weiss³² para sistemas PEG/PAA.

Com o aumento da % de PEO na blenda ocorre um estreitamento da banda associada ao estiramento C=O (1711cm^{-1}) da carbonila ligada. Este comportamento é indicativo da troca de ligações de hidrogênio intramoleculares ácido-ácido do Carbopol pela ligação ácido-éter do complexo PEO/Carbopol. Como consequência um maior número de carbonilas livres estarão presentes e uma banda forte do estiramento C=O livre em 1730cm^{-1} na blenda com 71 % un/mol PEO é observada.

As observações acima confirmam que as interações entre os componentes das blendas estudadas são regidas por ligações de hidrogênio entre as hidroxilas do ácido carboxílico do Carbopol com o oxigênio éter do PEO.

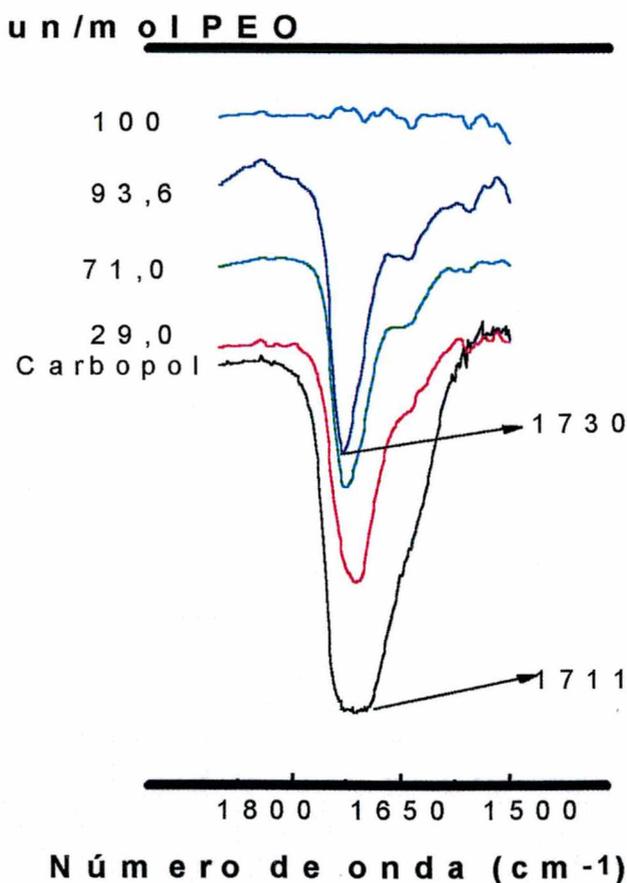


Figura 18 - Espectros de infravermelho com transformada de Fourier para blendas PEO/Carbopol na região de 1900cm^{-1} a 1500cm^{-1} .

3.3 Cristalização PEO/Carbopol

3.3.1 Microscopia ótica

Conforme descrito por Sotelle e colaboradores²³ no processo de cristalização do PEO puro observa-se a formação de esferulitos, os quais são formadas a partir de sub-unidades fibrosas que se estendem radialmente do núcleo central para fora.³⁴ Comportamento similar foi observado para o PEO (300.000) estudado no presente trabalho, conforme microscopia ótica (Figura 19).

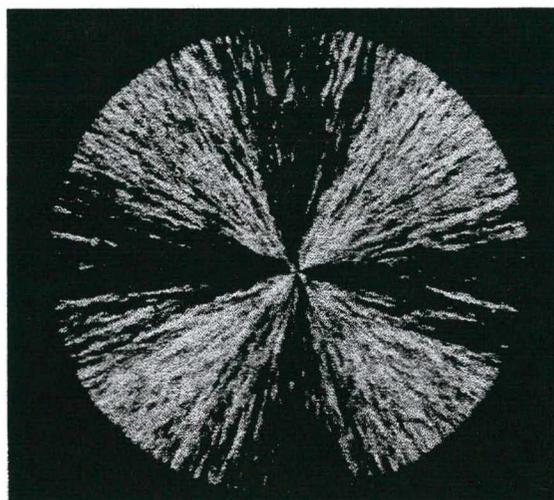


Figura 19 - Microscopia ótica de um esferulito isolado de PEO $M_w=300.000$

Com o aumento da quantidade de Carbopol na blenda observa-se uma diminuição do tamanho dos esferulitos e no grau de cristalinidade do PEO (Figura 20). Na blenda com 79,2 % un/mol de PEO observa-se apenas pequenas quantidades de PEO no estado cristalino dispersos numa matriz amorfa. Modificações na morfologia dos esferulitos são observadas em blendas com quantidades ainda menores de Carbopol (Figura 20C).

Estes resultados demonstram que mesmo apresentando miscibilidade em toda faixa de composição do sistema, existe a presença de dois componentes distintos em blendas contendo mais que 60% un/mol de PEO, ou seja, um formado pelo complexo PEO-Carbopol através de ligações de hidrogênio, e outro, pelo PEO não complexado o qual apresenta-se no estado cristalino. Abaixo de 60% un/mol de PEO observa-se a presença de um sistema totalmente amorfo.

Damman e Point ³⁶ demonstraram que para blendas binárias de PEO/p-nitrophenol a velocidade de crescimento do esferulito decresce monotonicamente com o incremento do componente amorfo na blenda. Conforme os autores este comportamento se deve neste caso apenas a interações físicas entre os dois componentes³⁵⁻³⁷. Através da microscopia ótica, (Figura 21), acompanhou-se a formação de esferulitos nas blendas PEO/Carbopol. Na composição 93,6% de un/mol de PEO não foram observadas modificações na morfologia dos esferulitos, porém a velocidade de formação destes foi menor do que o PEO puro. Quando a composição de PEO na blenda foi de 86,7% de un/mol de PEO (Figura 22), além de um acentuado decréscimo da velocidade de formação, observaram-se modificações nas sub-unidades fibrosas e um crescimento irregular dos esferulitos. Estas modificações são decorrentes não apenas pela presença de interações físicas, mas principalmente devido a interações químicas do tipo ligações de hidrogênio entre os dois componentes conforme demonstrado anteriormente pela espectroscopia de infravermelho.

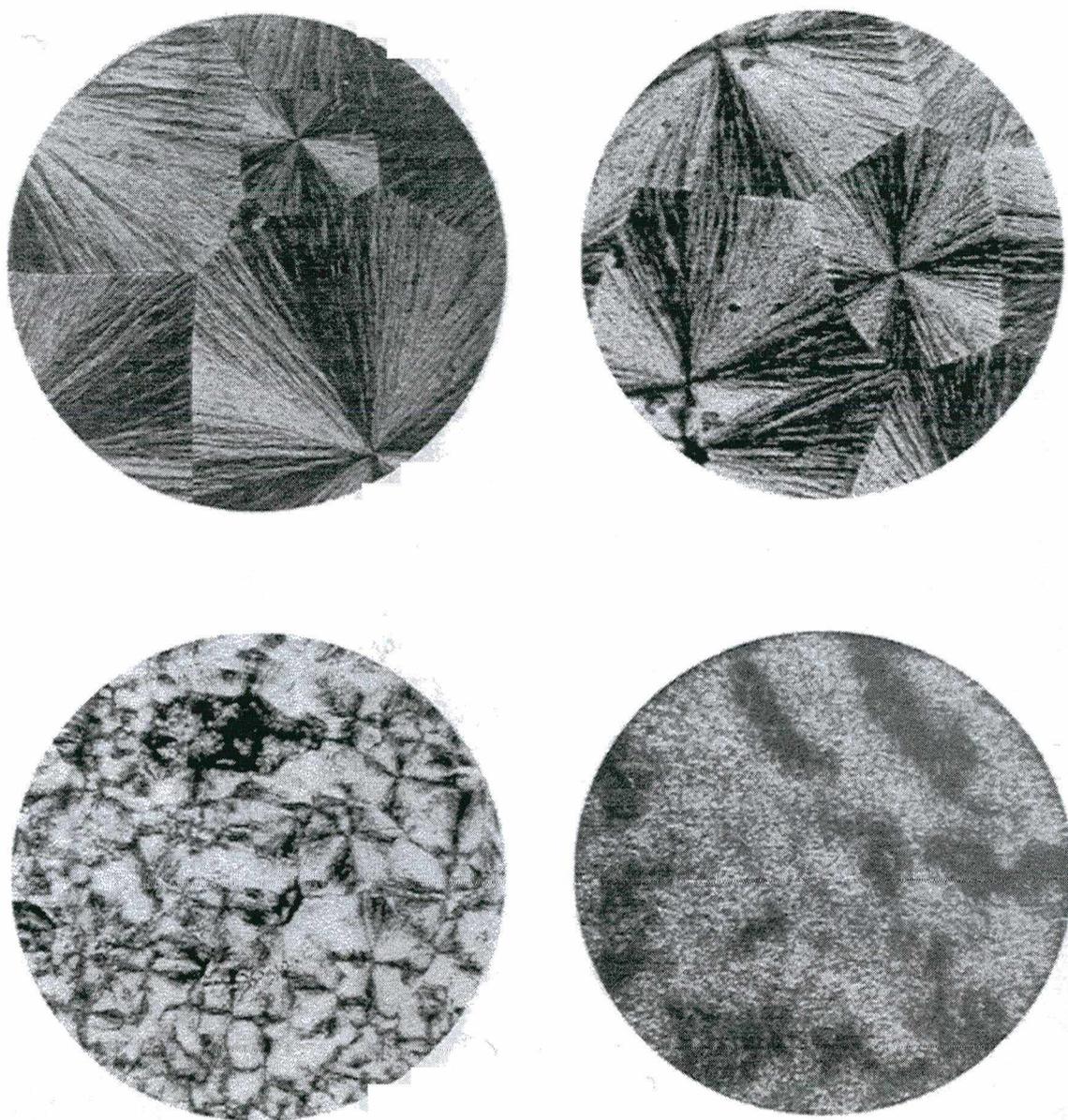


Figura 20 - Microscopia ótica para blendas PEO/Carbopol nas composições em un/mol de PEO: 100% (A), 93,6% (B), 86,7% (C) e 79,2% (D).

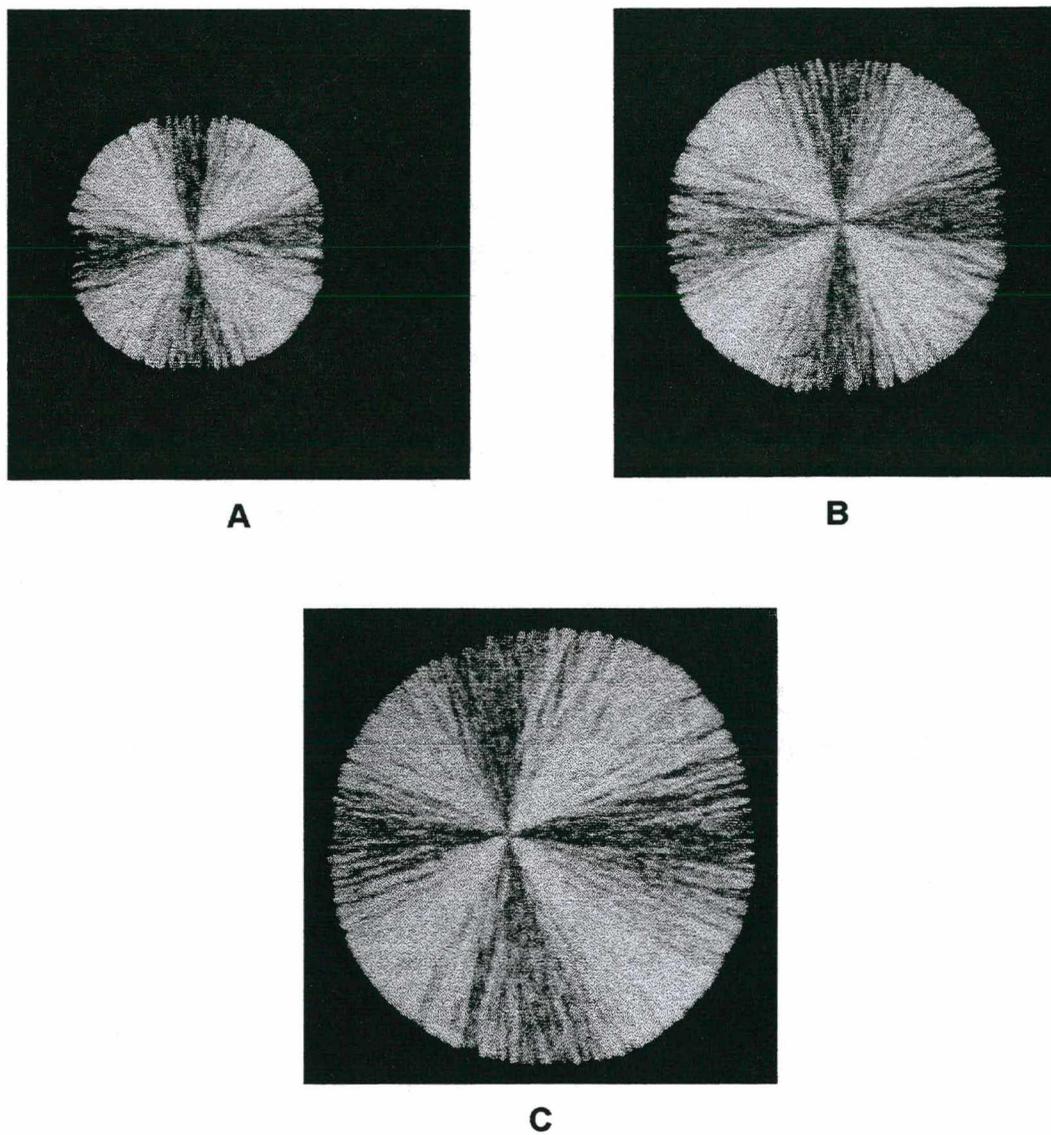


Figura 21 - Micrografias óticas do processo de cristalização para blenda PEO/Carbopol 93,6 % em diferentes tempos: (A) = 0s, (B)=2s, (C)=5s.

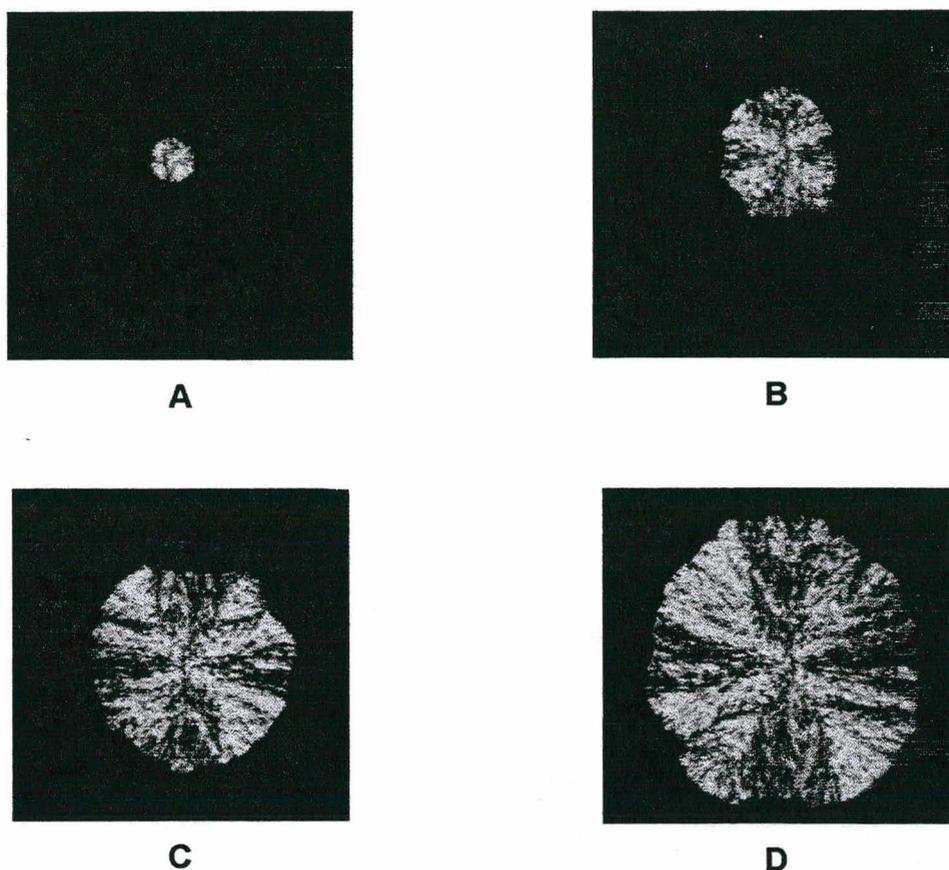


Figura 22 - Micrografias óticas do processo de cristalização da blenda PEO/Carbopol com 86,7% de un/mol de PEO em diferentes tempos. (A)=0s, (B)=180s, (C), 420s e (D)=600s.

Comparando-se os diâmetros dos esferulitos nas micrografias das figuras 21 e 22, observa-se um comportamento linear para variação do diâmetro dos esferulitos com o tempo (Figura 23) tanto para a blenda com 93,6% como para

86,7 % de un/mol de PEO. Comparando-se as inclinações das retas (Figura 23), observa-se um valor 164 vezes maior para a blenda com 93,6 % un/mol de PEO. Estes valores indicam que a presença de Carbopol influencia significativamente a velocidade de formação dos esferulitos nas blendas estudadas.

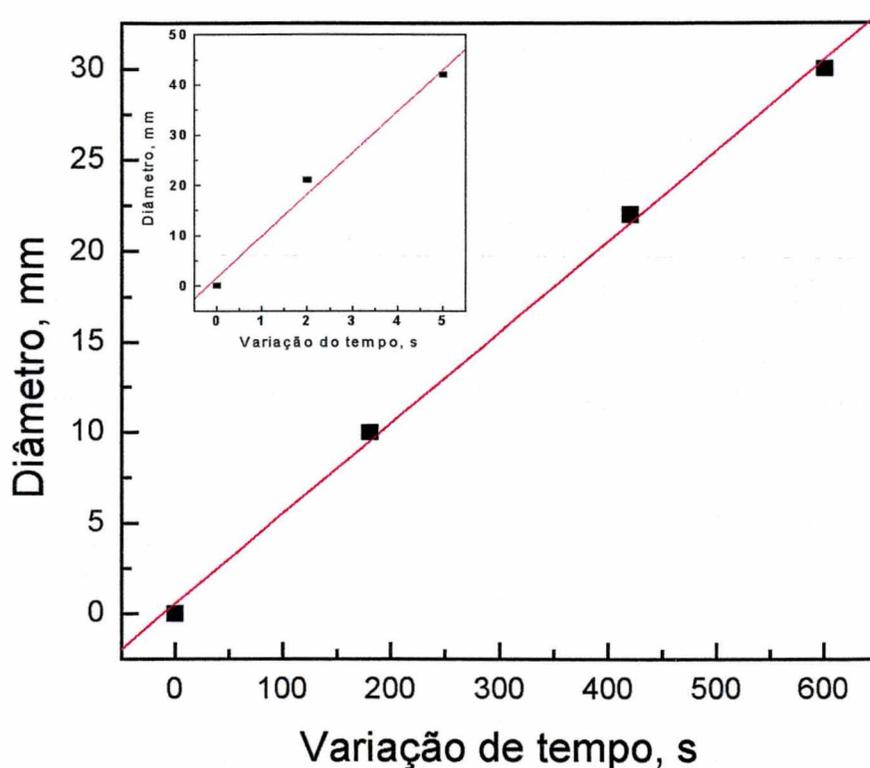


Figura 23 - Variação do diâmetro de esferulitos de blendas com 93,6 e 86,7% de un/mol de PEO em diferentes tempos, durante o processo de cristalização.

3.3.2 Espectroscopia de Infravermelho

Através da espectroscopia de infravermelho pode-se obter informações sobre a cristalização do PEO nas blendas estudadas. O PEO apresenta uma estrutura conformacional onde os hidrogênios ligados ao carbono estão em posição trans, devido ao seu alto grau de cristalinidade e qualquer modificação na estrutura cristalina pode causar movimentos na ligação CH₂. A Figura 24 mostra a região entre 1500 e 1100 cm⁻¹ do espectro de infravermelho do PEO e blendas com diferentes composições, na qual destacam-se as bandas em 1358 e 1343 cm⁻¹ associadas a deformação angular do CH₂ cristalino.

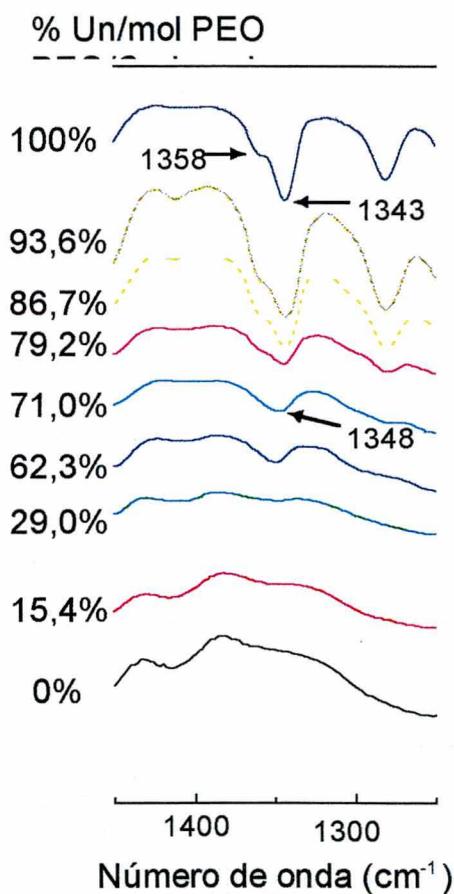


Figura 24 - Espectros de infravermelho na região entre 1450 e 1250 cm⁻¹ para blendas de PEO/Carbopol.

A Figura 25 mostra a banda em 963 cm^{-1} associado com rocking do CH_2 , para o mesmo polímero. Estas bandas são sensíveis a mudanças conformacionais de cadeia, e portanto na estrutura cristalina do PEO. O dublete em 1359 e em 1343 cm^{-1} é substituído por uma banda em 1348 cm^{-1} na blenda contendo 71% unid/mol de PEO e a banda em 963 cm^{-1} sofre deslocamento para 953 cm^{-1} , isto devido a perturbação da cristalinidade do PEO pelas ligações de hidrogênio associadas a interação entre os dois polímeros, como mostrado anteriormente.

Comportamento semelhante foi observado por *Jeon and Ree*³⁸, para blends de PEO/PAA de baixa massa molar, onde blends contendo em torno de 60% un/mol de PEO apresentam uma reduzida quantidade de PEO no estado cristalino.

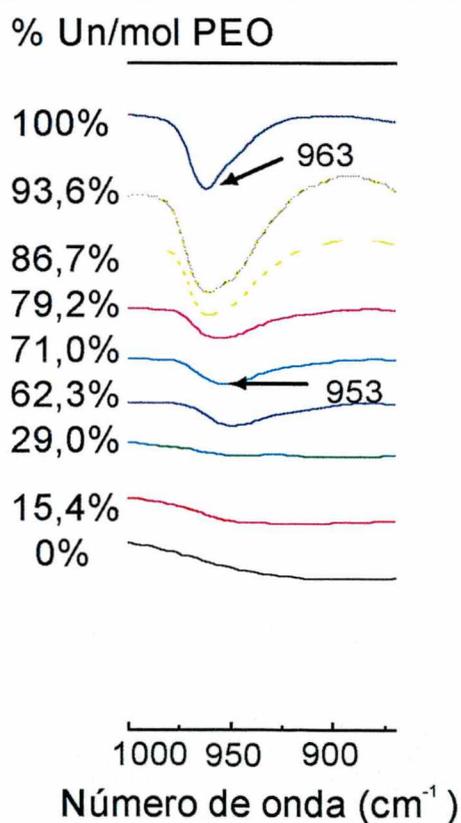


Figura 25- Espectros de infravermelho na região entre 870 e 1000 cm^{-1} para blends de PEO/Carbopol.

3.3.3 Entalpias de fusão do componente semi-cristalino e raio-x

O grau de cristalinidade (X_c) do componente semicristalino pode ser estimado a partir da equação 4, ^{27,38}: onde ΔH_{fus} é o calor de fusão (cal/g) para as blendas e ΔH^o_{fus} é o calor de fusão para o PEO perfeitamente cristalino (51 cal/g). Os valores experimentais para o ΔH_{fus} das blendas e o grau de cristalinidade correspondentes são mostrados na Tabela 2. O grau de cristalinidade (X_c) versus a porcentagem de PEO nas blendas é representado na Figuras 26.

$$X_c = \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta H^o_{fus}} \times 100$$

(4)

Tabela 2 - Entalpias de fusão (ΔH_{fus}) e grau de cristalinidade para blendas PEO/Carbopol 934-P.

%un/ mol PEO	ΔH_{fus} (cal/g)	X_c
100	48,2	94,0
93.6	47,8	93,7
86.7	33,8	66,0
79.2	5,8	11,3
71	0,65	1,3
62.3	0,25	0,5

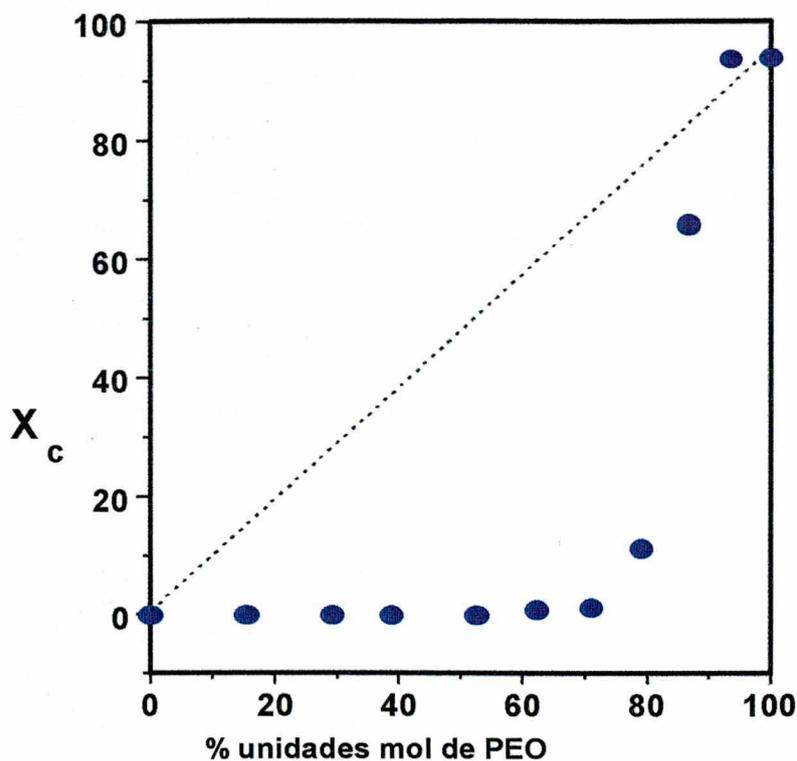


Figura 26 - Grau de cristalinidade X_c versus % em un/mol de PEO nas blendas.

O grau de cristalinidade do PEO decresce acentuadamente com a adição de Carbopol, chegando a um valor próximo a zero com a presença de 37,7 % de un/mol do componente amorfo. Os valores experimentais mostram um desvio acentuado para todas as blendas quando comparados com um processo ideal de cristalização (linha pontilhada), ou seja, aquele que não sofre nenhuma influência do componente amorfo. Isto também pode ser visualizado através dos difratogramas de raio-x., Figura 27, para o PEO (A) e Carbopol (D) puros, e para blendas PEO/Carbopol nas composições 86,7/13,3 (B) e 71/29 (C), un/mol % de PEO. Para PEO (A) observa-se o aparecimento de diversos picos de difração, com posições que indicam a formação de uma estrutura com o alto grau de cristalinidade. A indexação dos picos mostra que a célula unitária para esta estrutura é monoclinica. Para a amostra de Carbopol puro (D), não são

observados picos no espectro, mostrando somente para grandes ângulos um espalhamento na difração, comportamento típico de polímeros amorfos. Com o aumento da quantidade de Carbopol nas misturas (B) e (C) observa-se uma diminuição acentuada na intensidade dos picos de difração, sendo que na blenda com composição de 71/29 % un/mol de PEO tem-se o quase total desaparecimento dos picos de difração, indicando que a blenda apresenta características de um sistema amorfo abaixo desta composição.

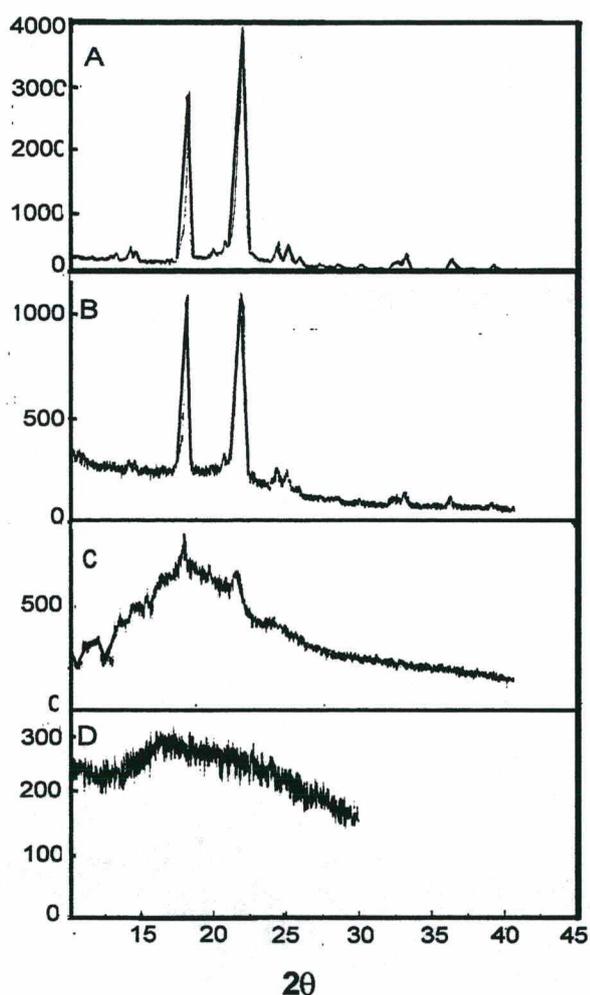


Figura 27 - Difratoogramas de raio-x de Blendas PEO/Carbopol

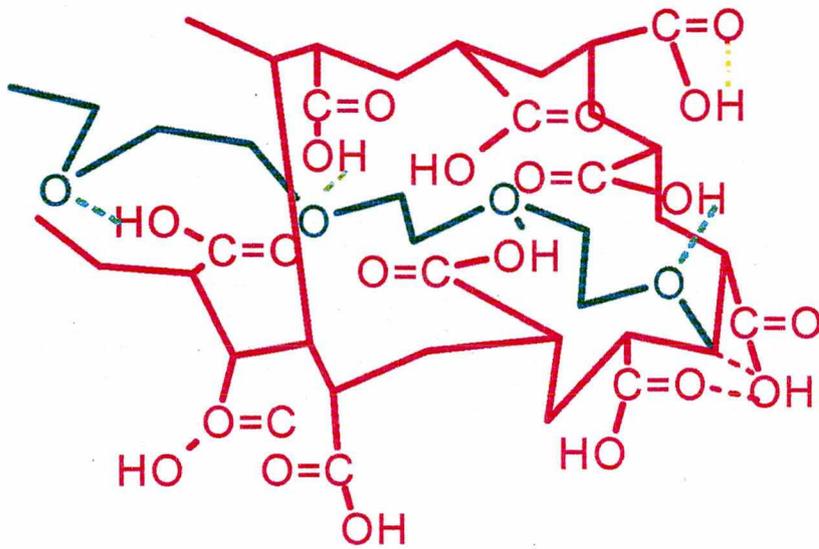
Estes resultados concordam com os de DSC onde não observa-se picos de fusão e de cristalização para composições abaixo de 60% un/mol de PEO.

Interação equimolar foi observada por *Jeon e Ree*³⁸ para sistemas PEO/PAA de baixa massa molar. O grau de cristalinidade (X_c) para este sistema foi determinado como sendo igual a 9,3% e 0% para 60 e 50% de un/mol de PEO, respectivamente. Estes valores indicam uma total complexação entre PEO e PAA próximo a 50% un/mol de PEO. Nesta composição não devem existir sítios de ligação de hidrogênio livres do PAA para interação com PEO. Estas observações são indicativas de que o grau de cristalinidade do PEO nas blendas está relacionado somente a interações via ligação de hidrogênio entre os componentes.

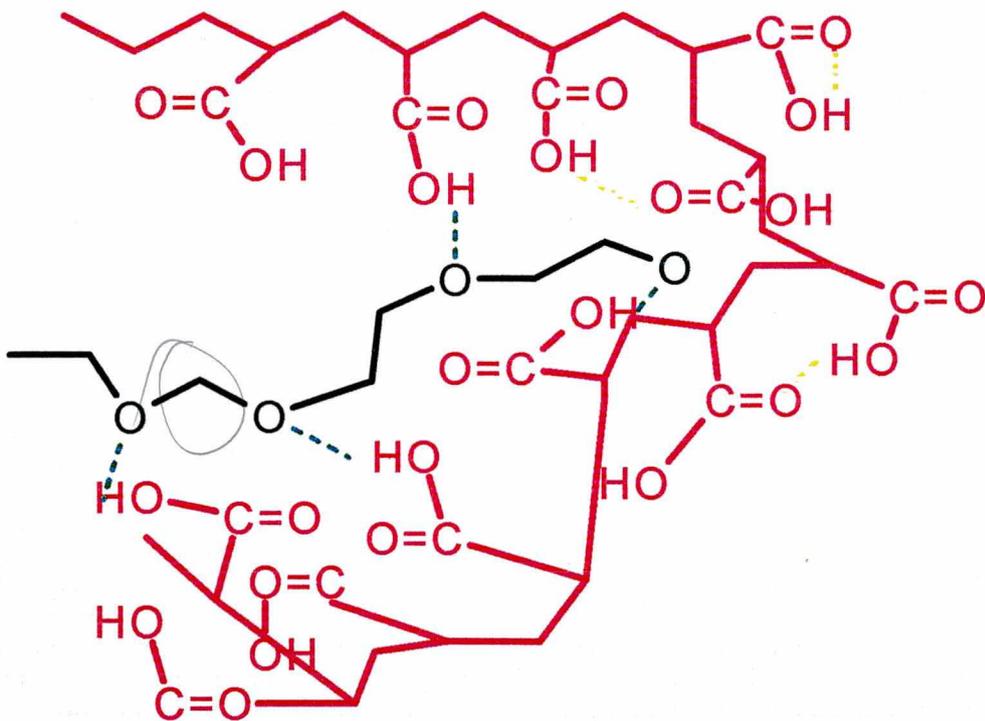
Para o sistema PEO/Carbopol não é possível relacionar o grau de cristalinidade da blenda somente com interações via ligação de hidrogênio entre os componentes. Contrariamente ao observado na literatura ³⁸ o grau de cristalinidade é zero em 60% un/mol de PEO (Figura 26) para o sistema acima. Para estas blenda no estado sólido não é necessário ocorrer uma complexação total para que o grau de cristalinidade seja igual a zero.

A estrutura conformacional do Carbopol é mais rígida devido as ligações cruzadas e portanto os sítios de interação devem estar menos disponíveis do que um ácido poliacrílico comum. Este fato deve exigir mudanças conformacionais mais acentuadas do PEO na interação com o Carbopol, e como consequência o grau de cristalinidade é afetado mais intensamente. Esta característica pode ser visualizada na Figura 28, na qual são sugeridas modelos de interação entre PEO/Carbopol (A) e PEO /PAA (B).

Por outro lado estes resultados não invalidam a equimolaridade da interação entre os componentes , tendo em vista que dados de viscosidade (Figura 29) do mesmo sistema em solução, mostram claramente uma relação 1:1. Na figura 29 é mostrado a viscosidade específica como função da percentagem em un/mol de PEO. É observado um mínimo em viscosidade exatamente em 50% de un/mol de PEO, confirmando uma interação máxima entre os componentes nesta composição.



A



B

Figura 28 – Representação esquemática da interação entre : (A) PEO /Carbopol ,
(B) PEO/PAA.

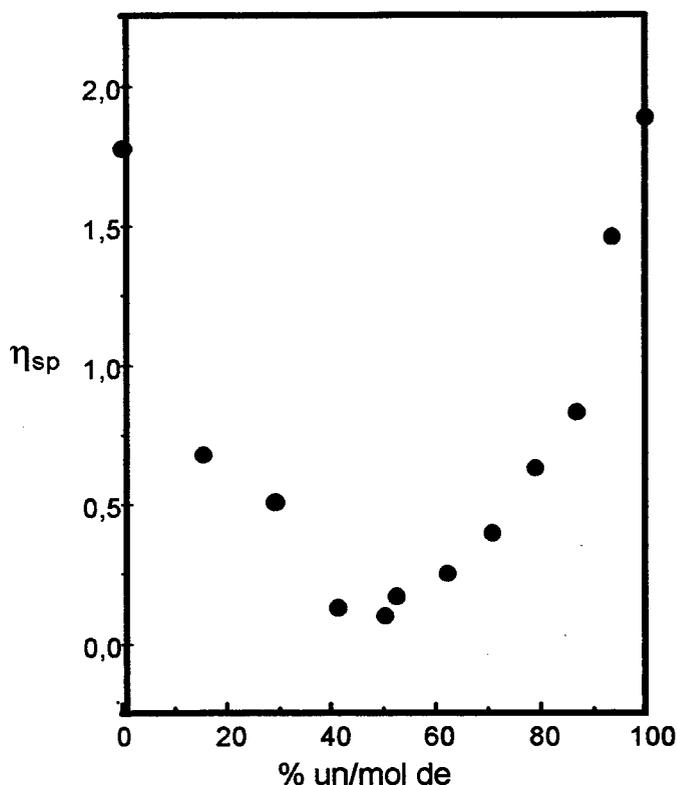


Figura 29 - Variação da viscosidade específica de mistura PEO/Carbopol em solução em relação a % de un/mol de PEO.

4. Aplicações e perspectivas

4.1 Novos materiais

A mistura física de dois ou mais polímeros tem se mostrado um meio eficiente para obtenção de materiais com propriedades intermediárias e diferentes das apresentadas pelos polímeros puros. Estas modificações podem ser tanto nas propriedades mecânicas como também com relação a estabilidade térmica destes materiais.

As análises de tensão das blendas PEO/Carbopol, demonstram que o aumento da porcentagem de Carbopol nas blendas levam inicialmente a um aumento da tensão máxima de ruptura e uma maior capacidade de alongamento, quando comparadas ao PEO puro, conforme Tabela 3. Entretanto em concentrações superiores a 20 % de Carbopol observamos uma diminuição na resistência dessas blendas a tensão mas com um aumento significativo na capacidade elástica. Este comportamento se deve as interações via ligação de hidrogênio entre os dois componentes. Em blendas que apresentam em sua composição massa entre 60 e 40% de PEO observa-se o máximo de alongamento com uma baixa tensão de ruptura, isto pode ser atribuído a total complexação do PEO com o Carbopol.

Tabela 3 - Valores de tensão máxima de ruptura e alongamento, do PEO (puro) e blendas PEO/Carbopol.

PEO/Carbopol %	Tensão máxima (mPa)	Alongamento (mm)
100/0	7,4	9,7
80/20	10,6	65,5
60/40	2,6	151,2
40/60	2,7	160,0
20/80	2,5	53,9

4.2 Controle de liberação de drogas

Compostos biodegradáveis e biocompatíveis tem-se apresentado como uma alternativa no encapsulamento e microencapsulamento de drogas, com intuito de proteção e controle de liberação destas no organismo.

Um dos fatores importante para estes sistemas é a solvatação da cápsula, e posterior liberação da droga através do processo de difusão, o qual vai depender de propriedades dos polímeros, como, porosidade, capacidade de formar ligações de hidrogênio com a água e do pH do meio em que esta deve atuar.

A absorção de água em polímeros depende essencialmente da presença de grupos polares na cadeia com as quais a água interage preferencialmente via ligações de hidrogênio. Este tipo de interação pode afetar tanto a solubilidade como a difusão de água em polímeros polares. Dados da literatura⁴⁰ mostram que polímeros como o poli(vinilfenol) podem absorver até 40% de água, enquanto o poli(propileno) (totalmente apolar) o conteúdo de água atinge somente 0,007%.

Para o sistema PEO/Carbopol a percentagem de água absorvida foi determinada através de gravimetria (Equação 5)⁴¹ considerando-se um tempo de até 180 minutos.

$$\text{Abs. Água(\%)} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (5)$$

Onde: m_1 = massa da blenda seca

m_2 = massa da blenda após determinado tempo em contato com água.

Os resultados da Figura 30 demonstram que a solvatação é maior nas blendas com composição de PEO (86,7%) do que com Carbopol (29%). O PEO apresenta mais sítios de interação disponíveis para formação de ligações de hidrogênio do que o Carbopol já que este apresenta ligações de hidrogênio intra e intermoleculares envolvendo carbonilas e hidroxilas da sua própria cadeia. Blendas intermediárias, com aproximadamente 60% de un/mol de PEO apresentam um menor grau de solvatação. Como foi observado através de técnicas de FTIR, DSC e viscosidade nesta composição ocorre a complexação total entre os componentes e portanto deve existir uma menor disponibilidade de sítios de interação para ligações de hidrogênio com a água.

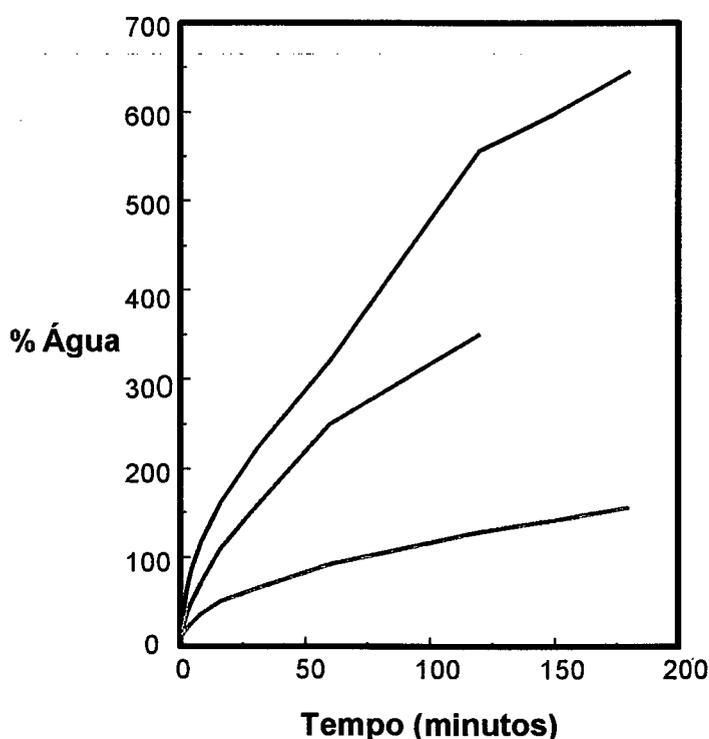


Figura 30 - Absorção de água para blendas PEO/Carbopol de composição 86,7% (____), 29,0% (____) e 69,3% (____) de un/mol de PEO.

4.2.1 Incorporação e liberação de drogas em blendas PEO/Carbopol

Para incorporação de drogas (ácido gálico, dipirona) foram preparadas soluções dos dois polímeros separadamente, dissolveu-se quantidade conhecida desta droga na solução de Carbopol e após homogeneidade misturou-se quantidade de 60% de un/mol de PEO em relação ao Carbopol, levando a precipitação do complexo PEO-Carbopol-droga. O precipitado foi centrifugado por 20 minutos a 4000 rpm, analisando-se o sobrenadante via espectroscopia de UV-VIS. Os resultados apresentaram uma incorporação de 89% e 92% para dipirona e ácido gálico, respectivamente.

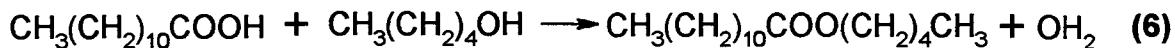
O complexo sólido PEO-Carbopol-droga foi seco e este submetido a um sistema simulador do sistema gástrico (*in vitro*), e após 50 minutos toda a droga havia sido liberada.

4.3 Suporte enzimático

A imobilização de enzimas em diferentes suportes é uma das técnicas mais importantes e que vem sendo utilizada na aplicação da catálise enzimática, para reações sintéticas em solventes orgânicos. Sistemas como cloreto de polivinila (PVC), polímero de poliuretano e polímeros contendo grupo hidroxila vem sendo utilizados como suporte.^{42,43}

Estudou-se as aplicações sintéticas das lipase de *Candida Cilindracea* (CCL), imobilizadas em blendas poliméricas formadas por PEO/Carbopol. A imobilização da enzima foi realizada mediante dissolução do material polimérico em água e adição do biocatalizador, com posterior evaporação do solvente para formação e obtenção do filme, obtendo-se assim o sistema PEO/Carbopol/CCL, o qual foi utilizado para esterificação do ácido láurico ($5 \cdot 10^3$ moles) com n-pentanol ($5 \cdot 10^3$ moles), obtendo-se como produto final o laurato de n-pentila

(Equação 6). Os rendimentos e a caracterização dos produtos obtidos foram determinados por NMR ^1H .



O rendimento da reação de esterificação do ácido láurico com n-pentanol, foi relacionado com a quantidade de PEO na blenda, em um tempo de reação de 120 horas e temperatura de 35°C , conforme Figura 31.

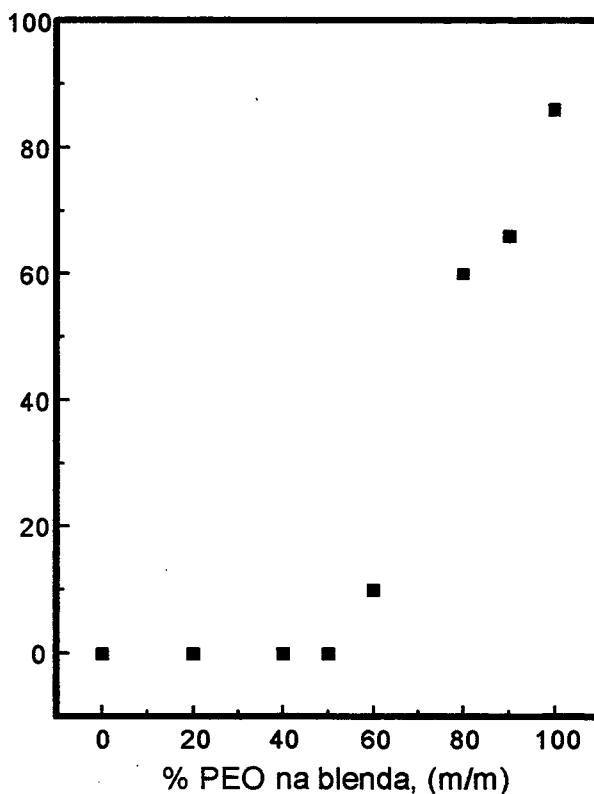


Figura 31 - Efeito da quantidade de PEO, na blenda PEO/Carbopol na reação de esterificação do ácido láurico com n-pentanol, a 35°C , em um tempo de 120 horas.

Os resultados indicam que não ocorre reação até a composição da blenda PEO/Carbopol 50/50, provavelmente devido ao Carbopol causar inativação da enzima na temperatura de 35 °C. A medida que aumenta a quantidade de PEO na blenda ocorre um aumento no rendimento, obtendo-se o éster com 86% de rendimento, na presença de PEO puro.

5. Conclusões

A análise térmica das blendas PEO/Carbopol mostraram apenas uma T_g nas blendas estudadas e um aumento monotônico desta com a variação do componente amorfo caracterizando miscibilidade em todo o sistema. A temperatura de fusão das blendas foi observada somente quando a quantidade em massa de PEO era superior a 50%. Abaixo desta composição as blendas mostraram um comportamento completamente amorfo.

A miscibilidade do sistema é regido por ligações de hidrogênio entre o grupamento éter do PEO com as hidroxilas do Carbopol. Através da espectroscopia de infravermelho, observou-se a formação de uma nova banda relativa a presença de hidroxilas formando ligação de hidrogênio intermolecular PEO-Carbopol.

As análises de microscopia ótica, raio-x e térmicas demonstraram que o Carbopol apresenta uma forte influência sobre o grau de cristalinidade e sobre a velocidade de formação dos esferulitos na blenda e leva a alterações na morfologia destes com apenas 13,3% un/mol de Carbopol. Blendas com composição inferior a 60% de un/mol de [PEO], apresentaram característica amorfa.

Através do resultados de viscosidade e entalpias de fusão observou-se que a interação entre os componentes da blendas são equimolares, porém o Carbopol apresenta uma maior influência sobre o grau de cristalinidade do PEO quando comparado com os ácidos poli(acrílicos) comuns.

Nos ensaios de tração as blendas sofreram uma queda na tensão de ruptura com o aumento de Carbopol na mistura, porém, simultaneamente ocorreu um aumento na capacidade elástica da mesma.

As blendas PEO/Carbopol podem ainda ser potencialmente utilizadas como sistemas de controle de liberação de drogas e como suportes para imobilização de enzimas.

6. Referências Bibliográficas

1. BILLMEYER, F. W. JR, Textbook of Polymer Science. New York: Wiley-Interscience Publication:, 1984.
2. STILLE, J. K. Introduction of polymer chemystri, New York: John Wiley and Sons Inc. 1962.
3. ODIAN, G. Principles of polymerization, New York: MacGraw- Hill Boock Co., 1970.
4. UTRACKI, L. A. Polymer alloys and blends-thermodynamics and rheology. Munuch: C. H. Vergal publ., 1989.
5. MANO, E. B. Polímeros como materiais de engenharia. São Paulo: Blucher, 1991.
6. ROSEN, S. L. Fundamental principles of polymeric materials, New York: Wiley - Interscience publucations, 1982.
7. YOUNG, R. J. Introduction to polymers. London: Chapman and hall Ltda, 1987.
8. PADILHA, A.F. Materiais de engenharia, microestrutura e propriedades, São Paulo: Hemus, 1997.
9. Advances im Polymer Science 45, 1982.

10. UTRAKI, L. A. Polymer Alloys and Blend, New York: Hanser Publeschers, 1989.
11. RODRIGUES, F. **Principles of polymer systems**. London: MacGraw-Hill, 1987.
12. JO, W. H., CRUZ, C. A., PAUL, D. R. FTIR Invertigation of Interaction in Blends of PMMA with a Styrene/Acrylic Acid Copolymer and their analogs: *J. of Pol. Science*; v. 27, p. 1057-1076, 1989.
13. OLABISI, O., ROBESON, L. M., SHAW, M. T., **Polymer-Polymer Miscibility**. New York: Acedemic Press, 370p., 1979.
14. LIZYMOL, P. P., THOMAS, S. Binary polymer systems-interactions in solutions and their relationship to solid state compatibility. *Eur. Polym. J.* V 30, n 10, p 1153-1142,1994.
15. SUN, Z., WANG, W., FENG, Z., Criterion of polymer-polymer miscibility determined by viscometry. *Eur. Polym. J.* V 28, n 10, p. 1259-1261,1992.
16. GARTON, A., WANG, S., WEISS, R. A., FTIR Studies of Interactions in Blends. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.* V 26, p. 1545-1548, 1988.
17. PAINTER, P. C et al., Intramolecular screening effects in polymer mixtures 1. Hidrogen-Bonded polymer blends, *Macromolecules*,V 30, p. 932-942, 1997.

18. MAUNU, S. L. et al. Complexation and blending of some water-soluble polymers: solid state nuclear magnetic resonance relaxation studies, *Polymer J.*, V 34, n 6, p. 1141-1146, 1993.
19. SMITH, K. L., WINSLOW, A. E., PETERSEN D. E. Poly(alkylenes Oxides) and polymeric poly(carboxylic Acids), *Industrial and Enginnering Chemistry*, V 51, n 11, p. 1361-1364, 1959.
20. COWIE, G. M. C., Miscibility in Encyclopedia of Polymer Science and Engeneering, 2nd, John Wiley & sons, New York, Supp vol., p. 455-480, 1989.
21. CARPENTER, D. K., Solution Properties in Enciclopedia of Polymer Science and Engennering, 2nd V 15, p. 419-430 New York: John Wiley & Sons, 1989.
22. BUENO, W. A. Ligação de Hidrogênio. São Paulo: McGraw Hill do Brasil, 1978.
23. SOTELE, J. J., SOLDI, V., PIRES, A. T. N. Characterization and morfology of novolak ou poly(vinyl phenol)/poly(ethylene oxide) blends. *Polymer J.*, V 38, n 5, p. 1179-1185, 1995.
24. QIN, C., PIRES, A. T. N., BELFIORE, L. A. Spectroscopic investigations of specific interactions in amorphous polymer-polymer blends.: poly(Vinylphenol) and poly (vinyl methyl ketone). *Macromolecules*, V. 24, p. 666-670,1991.
25. OLABISI, O., ROBERSON, L. M., SHAW, M. T. Polymer-polymer miscibility, London: Academic Press, 1979.

26. JUTIER, J. J., LEMIEUX, E., PRUD'HOMME, R. E., Miscibility of polyester/nitrocelulose blends: A DSC and FTIR study. *J polym. Sci.*, V. 26, p. 1313-1329, 1988.
27. CHU, C. H., BERNER, B. Thermal Analysis of Poly(acrylic Acid)/Poly(Oxyethylene) Blends. *J. App. Pol. Sci.*, n. 47, p. 1083-1087, 1993.
28. AUBIN, M., VOYER, R., PRUD'HOMME, R. E. *Makromol. Chem. Rapid Comm*, 5, 419, 1984
29. IRIONDO, P., IRUIN, J.J., BERRIDI, M. J. F. Association equilibria and miscibility prediction in blends of Poly(vinylphenol) with poly(hidroxybutyrate) and related homo-and copolymers: An FTIR Study, *Macromolecules*, V. 29, p. 5606-5610, 1996
30. DONG, J. OZAKI, Y. FTIR and FT-Raman Studies of partially miscible Poly(methylmetacrylate)/Poly(4-vinylphenol) blends in solid states, *Macromolecules*, V. 30, p. 286-292, 1997.
31. DONG, J., OZAKI, Y., AKASHIMA, K., Infrared, Raman, and Near-infrared spectroscopic evidence for the coexistence of various Hydrogen-Bond Forms in poli(acrylic acid), *Macromolecules*, V. 30, p. 1111-1117, 1997.
32. LU, X., WEISS, R. A., Phase behavior of blends of poly(ethylene glyco) and partially neutralized (Poly(acrylic acid), *Macromolecules*, V. 28, p. 3022-3029, 1995.

33. KIM, H-II., PEARCE, E. M., KWEI, T. K. Miscibility control by hydrogen bonding in polymer blends and interpenetrating networks, *Macromolecules*, V. 22, p. 3374-3380, 1989.
34. CHENG, S. D. S., BU, H. S., WUNDERLICH, B. Molecular Segregation and nucleation of poly(ethylene Oxide) crystallized from the melt.III. Morphological study, *J. Pol. Sci.*, V. 26, p. 1947-1964, 1988.
35. NAKAFUKU, C., OYONAGA, N. Crystallization of poly(ethylene oxide) in a mixture with poly(methyl metacrylate) under high pressure, *Polymer J.*, V. 33, p. 2370-2375, 1992.
36. DAMMAN, P., POINT, J. J. Crystallization and morphology of poly(ethylene-oxide)/p-nitrophenol molecular complex crystallized from de melt, *Macromolecules*, V.6 (7), p.1722-1728, 1993.
37. CHENG, S. Z. D., CHEN, J., ZHANG, A., HEBERER, D. J., *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, V.29, p.299, 1991.
38. JEON, S. H., REE, T., Characterization of poly(carboxylic acid)/poly(ethylene Oxide) blends formed through hydrogen bonding by spectroscopic and Calorimetric Analyses, *J. Pol. Sci*, V. 25, p. 1419-1428, 1988.
39. LI, X., HSU, S. L. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, vol. 22, p.1331,1984.
40. GERLOWSKI, L. E. Water transport through polymers: requirements and designs in food packaging, *Polymer Preprints*, V. 30(1), p.15-16, 1989.

41. LEE, J. D., YANG, S. M., Effects of Mixing Procedures on Properties of Compatibilized Polypropylene/Nylon 6 Blends, *Pol. Eng. and Science*, V. 35 (23), p.1821-1832, 1995.

42. QUEIROZ, N. Aplicações Sintéticas de Enzimas imobilizadas em Organo-Gel e Gel de ágar, Florianópolis, 1997. *Dissertação (Mestrado em Química)* – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina .

43. CASTRO, H. F., ANDERSON, W. A. Fine chemicals biotransformation using lipases, *Química Nova*, V. 18 (6), p. 544-554, 1995.