

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Virginia Paula Silva Nykänen

Estudo de Poli(organo)fosfazenos): Síntese, Caracterização, Blendas Poliméricas e
Aplicações

Belo Horizonte
2008

UFMG/ICEX/DQ 751^a
T. 312^a

VIRGINIA PAULA SILVA NYKÄNEN

ESTUDO DE POLI(ORGANOFOSFAZENOS): SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, BLENDS
POLIMÉRICAS E APLICAÇÕES

Tese apresentada ao Departamento
de Química do Instituto de Ciências
Exatas da Universidade Federal de
Minas Gerais como requisito parcial
Para a obtenção do grau de Doutor
Em Ciências - Química

Belo Horizonte
2008

N692e Nykänen, Virgínia Paula Silva
2008 Estudo de poli(organofosfazenos) [manuscrito] :
T síntese, caracterização, blendas poliméricas e
 aplicações / Virgínia Paula Silva Nykänen. 2008.
 151 f. : il.

Orientador: Vinícius Caliman.
Co-orientadora: Glaura Goulart Silva.

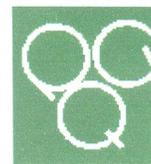
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas
Gerais. Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Físico-química - Teses 2. Polímeros - Teses 3.
Compósitos poliméricos - Teses 4. Nanotecnologia -
Teses 5. Eletrólitos - Teses I. Caliman, Vinícius,
Orientador II. Silva, Glaura Goulart, Co-orientadora
III. Título.

CDU 043



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3499-5732
FAX: 031 - 3499-5700
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br



"Estudo de Poli (organofosfazenos): síntese, caracterização, blendas poliméricas e aplicações"

Virgínia Paula Silva Nikänen

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Vinicius Caliman

Prof. Vinicius Caliman - Orientador
UFMG

Glaura Goulart Silva

Profa. Glaura Goulart Silva - Co-Orientadora
UFMG

Álvaro Antônio Alencar de Queiroz

Prof. Álvaro Antônio Alencar de Queiroz
UNIFEI

Adriana Akemi Okuma

Profa. Adriana Akemi Okuma
CEFET-MG

José Caetano Machado

Prof. José Caetano Machado
UFMG

Geraldo Magela de Lima

Prof. Geraldo Magela de Lima
UFMG

Belo Horizonte, 22 de dezembro de 2008.

**Estudo de poli(organo)fosfazenos):
síntese, caracterização,
blendas poliméricas e aplicações**

Virgínia Paula Silva Nykänen

*Dedico este trabalho à minha mãe, Laura e Raquel,
e a todos os estudantes sem apoio financeiro*

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à Deus, não porque é de praxe fazê-lo, mas porque tenho plena convicção de Sua justiça todos os dias da minha vida.

À professora Glaura pelo exemplo de profissionalismo e de amizade. Exemplos que me ensinaram a executar minhas tarefas com qualidade e rigor sem perder a ternura. Ao professor Vinicius Caliman pela orientação e pelos ensinamentos, principalmente, nas práticas laboratoriais as quais me deram confiança no meus resultados. Ao professor Jacques Rieumont por tudo o que aprendi, pela amizade, pelo carinho, pelo cuidado com nossos trabalhos. Aos professores Janne Ruokolainen e Olli Ikkala por me darem a oportunidade de terminar meu trabalho de doutorado no Grupo de Materiais Moleculares da Universidade Tecnológica de Helsinki e por me darem a oportunidade de trabalhar nesse mesmo grupo.

Aos meus colegas... talvez eu não cite o nome de todos os que fizeram parte da minha história no DQ, mas de alguma forma suas palavras ou ações contribuíram para meu sucesso: Hállen, Bráulio, Rodrigo, Shirley, Daniele, Patrícia, Mercês, Viviane, João. Muito especialmente agradeço à Lídia, ao Diego e ao Leonardo, meus melhores amigos nessa vida. Agradeço aos professores da pós-graduação do Departamento de Química, especialmente professora Terezinha Caruso Sansiviero.

Agradeço a ajuda que me foi dada pelos meus colegas na Universidade Tecnológica de Helsinque e Universidade de Turku: Antti Nykänen, Johanna Maijoinen, Panu Hiekkataipale, Susanna Junilla, Sami Heikkinen e Prof. Mervi Puska.

Agradeço com muito carinho à funcionária Paulete Gerken por todo o apoio nas situações ruins e por compartilhar as alegrias nos momentos bons. Ao Sr. Romário e Vladimir da oficina de hialotécnica: muito obrigado por me ajudarem e, principalmente, por me ouvirem.

Aos meus ex-alunos do CEFET, por toda a amizade e aprendizado.

Por último, mas apenas no papel agradeço à minha mãe, por tudo! À Verônica e Angélica, minhas amadas irmãs e amigas. Minhas mais que queridas sobrinhas Laura e Raquel, pelo amor. Meus sobrinhos Víctor, Guilherme e Gustavo. Meu irmão Júlio por ter, com tanto esforço, conseguido uma vaga na melhor escola pública de Belo Horizonte para que eu começasse meus estudos. Agradeço ao meu saudoso pai, pelos genes que ele me transferiu. Ao Antti, meu esposo, colega e amigo, seu exemplo de inteligência, civilidade e cortezia me inspiram *ja siten minä rakastan sinua ikuisesti. Paljon kitosia kaikille.*

Índice

Abreviaturas	<i>pág</i> XII
Objetivos	XIII
Abstract	XV

Parte I - Introdução

1 Polifosfazenos: Breve Histórico	03
2 Polifosfazenos: Estrutura Química	
2.1 Ciclofosfazenos	08
2.2 Características Estruturais dos Polifosfazenos	11
2.2.1 <i>Estrutura Eletrônica das Ligações -P=N-</i>	12
2.2.2 <i>Ângulos de Ligação na Cadeia Polimérica</i>	15
2.2.3 <i>Comprimento das Ligações</i>	16
3 Polifosfazenos: Síntese	
3.1 Processo Térmico de Polimerização do Hexaclorociclotrifosfazeno	17
3.2 Polimerizações Alternativas à Abertura Térmica do Anel Fosfazeno	20
3.2.1 <i>Polimerização de Fosfazenos Cíclicos Parcialmente Substituídos</i>	20
3.2.2 <i>Polimerização de Clorofosforaminas</i>	21
3.3 A substituição macromolecular	22
3.4 Propriedades Físicas dos Poli(organo)fosfazenos/Influência dos Grupos Laterais	25
4 Polifosfazenos: Aplicações	
4.1 Eletrólitos Poliméricos Sólidos	28
4.2 Biomateriais	30
4.3 Outros Campos de Aplicação	33
4.3.1 <i>Membranas separadoras de gases</i>	33

4.3.2	<i>Surfactantes</i>	34
4.3.3	<i>Polímeros hidrosolúveis e hidrogéis</i>	35
4.3.4	<i>Superfícies funcionalizadas e nanofibras</i>	35
4.3.5	<i>Óptica e fotônica</i>	36
4.3.6	<i>Retardantes de chamas</i>	36
5	Blendas Poliméricas	
5.1	Blendas poliméricas - Características gerais	38
5.2	A Compatibilidade dos polímeros na formação de blendas	40
5.3	Blendas MEEP/POE	43
5.3.1	<i>Poli(óxido de etileno) - POE</i>	43
5.3.2	<i>Blendas MEEP/POE</i>	46
6	Hidrogéis	
6.1	Hidrogéis: Características gerais	48
6.2	Hidrogéis que respondem à estímulos externos	49
7	Fundamentos de algumas técnicas de caracterização	
7.1	Microscopia de força atômica - AFM	51
7.2	Microscopia eletrônica de transmissão - MET	53
7.3	Calorimetria diferencial exploratória modulada - MDSC	56
Parte II - Síntese e Caracterização de MEEP Blendas Poliméricas MEEP/POE		
8	Parte Experimental	
8.1	Reagentes, solventes e outros materiais	60
8.2	Sínteses	60
8.2.1	<i>Síntese do sal de sódio de dietilenoglicol metil éter</i>	60
8.2.2	<i>Síntese de poli(diclorofosfazeno)- PDCP</i>	61
8.2.3	<i>Síntese de poli[bis(metóxi-etóxi-etóxi)fosfazeno] - MEEP</i>	62
8.3	Preparação das blendas poliméricas MEEP/POE	63

8.4 Caracterização	64
8.4.1 <i>Espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier FTIR</i>	64
8.4.2 <i>Calorimetria exploratória diferencial com modulação de temperatura MTDSC</i>	64
8.4.3 <i>Termogravimetria TG</i>	65
8.4.4 <i>Cromatografia por exclusão de tamanho GPC</i>	65
8.4.5 <i>Microscopia de força atômica AFM</i>	65
8.4.6 <i>Difração de raios-X DRX</i>	66

9 Resultados

9.1 Calorimetria diferencial exploratória modulada	67
9.2 Infravermelho por transformada de Fourier - FTIR	75
9.3 Análise termogravimétrica - TGA	83
9.4 Microscopia de Força Atômica - AFM	86
9.5 Difração de Raios-X - DRX	92

Parte III - Síntese e Caracterização de Novos Polifosfazenos: Biomateriais

10 Parte Experimental

10.1 Reagentes, solventes e outros materiais	
10.2 Síntese de poli(diclorofosfazeno) - PDCP	97
10.3 Síntese de poli[bis(metacrilato)]fosfazeno - PMAPhos	98
10.3.1 <i>Preparação de PMAPhos hidrogel</i>	99
10.4 Síntese de polifosfazenos substituídos com ésteres de aminoácidos	100
10.4.1 <i>Síntese de poli[bis(L-lisinato de etila)fosfazeno]</i>	100
10.4.2 <i>Síntese de poli[bis(L-4-hidroxi-prolinato de metila)fosfazeno]</i>	101
10.5 Caracterização	103
10.5.1 <i>Espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier - FTIR</i>	103
10.5.2 <i>Calorimetria exploratória diferencial - DSC</i>	103
10.5.3 <i>Ressonância magnética nuclear - RMN</i>	103
10.5.4 <i>Termogravimetria - TG</i>	103

10.5.5 <i>Microscopia eletrônica de transmissão - MET</i>	104
10.5.6 <i>Microscopia eletrônica de varredura - MEV</i>	104
11 Resultados	
11.1 Síntese de poli(diclorofosfazeno) catalisada por AlCl₃	105
11.1.1 <i>Caracterização estrutural</i>	105
11.2 Poli[bis(metacrilato)]fosfazeno - PMAPhos	108
11.2.2 <i>Caracterização estrutural</i>	108
11.2.3 <i>Experimento de reticulação térmica monitorado por FTIR</i>	116
11.2.4 <i>Caracterização Térmica</i>	118
11.2.5 <i>Caracterização térmica do hidrogel por DSC</i>	121
11.2.6 <i>Caracterização Morfológica</i>	124
11.2.7 <i>Comportamento do material submetido à variações no pH</i>	125
11.3 Poli[bis(L-lisinato de etila) fosfazeno]-PLysP e Poli[(L- 4 - hidroxiprolinato de etila)fosfazeno]-PPrP	130
11.3.1 <i>Características gerais dos polímeros</i>	130
11.3.2 <i>Caracterização estrutural</i>	131
11.3.3 <i>Caracterização Térmica</i>	140
12 Conclusões	
12.1 Conclusões Parte II	144
12.2 Conclusões Parte III	145
Referências	147

Índice de figuras, tabelas e equações

Parte I - Introdução

Figura 1.1 - Trímero cíclico conhecido como hexaclorociclotrifosfazeno ou cloreto de fosfonitrila (HCCP)	05
Figura 1.2 - Trímero cíclico totalmente organo-substituído	05
Figura 1.3 - Unidade monomérica de poli(diclorofosfazeno) (PDCP).....	06
Figura 2.1 - Diferentes clorociclofosfazenos: octa (n = 4), hexa (n = 3) e tetraclorociclofosfazenos (n = 2)	08
Figura 2.2 - Ligação $\pi(\pi)$ no plano $3d_x^2 - y^2$ -orbitais não-ligantes do nitrogênio (a) e fora do plano orbitais 3d (fósforo)-2pz (nitrogênio) (b).....	10
Figura 2.3 - Representação do esqueleto fosfazeno mostrando os elétrons hábeis a participar de uma ligação $\pi(\pi)$	13
Figura 2.4 - Representação das “ilhas π ”.....	14
Figura 2.5 - Ângulos de ligação em uma cadeia fosfazeno	15
Figura 3.1 - Gel formado após o material reticulado absorver THF (a), material solúvel, sem reticulações (b)	18
Figura 3.2 - Mecanismo de polimerização mais provável de hexaclorociclotrifosfazeno, proposto por Allcock e colaboradores	19
Figura 3.3 - Exemplo de organofosforaminas	21
Figura 3.4 - Fosfazeno formando arquitetura “ <i>star-like</i> ”	22
Figura 3.5 - Esquema para a reação de substituição macromolecular	23
Quadro 3.1 - Propriedades físicas de alguns polifosfazenos	26
Figura 4.1 - Estrutura da unidade monomérica do poli[bis(metóxi-etóxi-etóxi)]fosfazeno - MEEP	29
Figura 4.2 - Polifosfazenos contendo grupos glicina metil ester (a) e tirosina etil ester (b)	32

Parte II - Síntese e Caracterização de MEEP Blendas Poliméricas MEEP/POE

Equação 5.1	39
Equação 5.2	41
Figura 5.1 - Diagramas de fase típicos de materiais apresentando LCST (-) e UCST (-)....	41
Figura 5.2 - Representação de como um “graft” pode promover a compatibilização.....	42
Figura 5.3 - Imagem topográfica de lamelas de POE, $M_w=1.000.000$ g/mol, obtida por microscopia de força atômica - AFM	45
Equação 7.1.....	56
Figura 8.1 - Síntese do sal de sódio de etilenoglicol metil éter	60
Figura 8.2 - Síntese de poli(diclorofosfazeno)	61
Figura 8.3 - Síntese de poli[bis(metóxi-etóxi-etóxi)fosfazeno] - (MEEP)	62
Figura 8.4 - Representação de um processo de “casting”.....	64
Figura 9.1 - Curvas MDSC para os polímeros puros POE e MEEP na região da T_g	67
Figura 9.2 - Curvas MDSC para as blendas MEEP/POE, compreendendo a região das T_g s	68
Tabela 9.1 - Valores de temperatura de transição vítrea (T_g), larguras e áreas de gaussianas ajustadas em curvas ($dC_p(\text{rev.})/dT \times T$)	69
Figura 9.3 - Curvas $dC_p(\text{rev.})/dT \times T$ (-○-) para as blendas e gaussianas ajustadas nestas curvas (-■-)	70
Figura 9.4 - Curvas indicando a tendência apresentada pelas T_g s dos polímeros puros e blendas em função da % de MEEP em cada amostra	72
Figura 9.5 - Variação da entalpia em função da quantidade de MEEP na amostra.....	73
Tabela 9.2 - Valores de ΔH de fusão calculados e experimentais, por grama de POE na blenda e temperaturas de fusão de POE puro e blendas MEEP/POE	74
Figura 9.6 - Unidades monoméricas de MEEP (a) e POE (b)	76

Figura 9.7 - Espectro FTIR - ATR de MEEP puro (a) e POE puro (b).....	77
Figuras 9.8a e b - Espectro FTIR - ATR das blendas 12,5% (a) e 37,5% (b) m/m MEEP...	78
Figura 9.9a e b - Espectro FTIR - ATR das blendas 50,0% (a) e 62,5% (b) m/m MEEP...	79
Figura 9.10 - Espectro FTIR - ATR da blenda 87,5% m/m MEEP	80
Figura 9.11 - Espectros FTIR-ATR de polímeros puros e blendas expandidos na região entre 1.800 e 600 cm^{-1}	81
Figura 9.12 - Curvas termogravimétricas para polímeros puros e blendas. Experimentos sob atmosfera de N_2	83
Tabela 9.3 - Temperaturas máximas de decomposição e % em perda de massa de cada etapa de decomposição	84
Figura 9.13 - Temperaturas máximas de decomposição das blendas e polímeros puros em relacionadas à quantidade de MEEP na amostra	86
Figura 9.14 - Imagens topográfica e de contraste de fase de POE puro obtidas por AFM ...	87
Figura 9.15 - Imagens topográfica e de constraste de fase de MEEP puro obtidas por AFM.....	87
Figura 9.16 - Imagens topográfica e de constraste de fase da blenda 12,5% obtidas por AFM.....	88
Figura 9.17 - Imagens topográfica e de constraste de fase da blenda 37,5% obtidas por AFM.....	89
Figura 9.18 - Imagens topográfica e de constraste de fase da blenda 50,0% obtidas por AFM.....	89
Figura 9.19 - Imagens topográfica e de constraste de fase da blenda 62,5% obtidas por AFM.....	91
Figura 9.20 - Imagens topográfica e de constraste de fase da blenda 87,5% obtidas por AFM.....	91
Figura 9.21 - Difrátogramas obtidos para POE puro (a), blenda 12,5% (b), blenda 37,5% (c), blenda 50,0% (d), blenda 62,5% (e) e blenda 87,5% (f)	94
Figura 9.22 - Difrátogramas de POE e blenda 12,5% expandidos na região compreendida entre 17,5 e 22,5 2θ grau	95

Parte III - Síntese e Caracterização de Novos Polifosfazenos: Biomateriais

Figura 10.1 - Síntese de poli(diclorofosfazeno)	98
Figura 10.2 - Síntese de poli[bis(metacrilato)fosfazeno]	99
Figura 10.3 -.. Síntese de poli[bis(L-lisinato de etila)fosfazeno]	101
Figura 10.4 - Síntese de poli[bis(L-prolinato de metila)fosfazeno]	102
Figura 11.1 - Espectro RMN ³¹ P (600 MHz) de PDCP em tolueno <i>d</i> ₆ expandido na região de interesse	106
Figura 11.2 - Espectro FTIR-ATR do polímero PDCP	108
Figura 11.3 - Estruturas plana (a) e tridimensional* (b) de PMAPhoz	109
Figura 11.4 - Espectro FTIR-ATR do sal metacrilato de sódio	110
Figura 11.5 - Espectro FTIR-ATR de PMAPhoz	110
Figura 11.6 - Espectro RMN ³¹ P do hidrogel obtido após aquecimento	112
Figura 11.7 - Possíveis estruturas formadas após a reação de reticulação entre metacrilatos localizados em diferentes átomos de fósforo (a) e estrutura ramificada pela adição de metacrilatos livres (b)	114
Figura 11.8 - Espectro RMN ¹ H do hidrogel obtido após aquecimento	115
Figura 11.9 - Espectros FTIR de PMAPhoz recolhidos em diferentes temperaturas	117
Figura 11.10 - Curva DSC obtida para o polímero PMAPhoz parcialmente reticulado	119
Figura 11.11 - Curva termogravimétrica e termogravimétrica diferencial do polímero PMAPhos	120
Figura 11.12 - Curvas DSC obtidas para o hidrogel formado pelo polímero PMAPhoz (a) e o material totalmente reticulado desidratado (b)	121
Figura 11.13 - Grau de expansão do hidrogel em função da temperatura	123
Figura 11.14 - Imagens MEV adquiridas para o hidrogel desidratado: superfície do material (a) e área de fratura (b).....	125

Figura 11.15 - Grau de expansão do hidrogel hidratado em função do pH da solução, à 25 °C.....	126
Figura 11.16 - Imagens Cryo-MET adquiridas para os hidrogéis expandidos em soluções de pHs 7, 8 e 9	128
Figura 11.17 - Estruturas planas e tridimensionais das unidades monoméricas dos polímeros PLysP (a) e PPrP (b)	130
Figura 11.18 - Espectro RMN ³¹ P de PPrP	132
Figura 11.19 - Espectro RMN ¹ H de PPrP expandido na região de interesse.....	133
Figura 11.20 - Unidade monomérica de PPrP indicando os hidrogênios alfa, beta e gama	133
Figura 11.21 - Espectro FTIR-ATR de PPrP	134
Figura 3.22 - Espectro RMN ³¹ P de PLysP	136
Figura 11.23 - Unidade monomérica de PLysP destacando os hidrogênios alfa, beta, gama, delta e epsilon	137
Figura 11.25 - Espectro FTIR-ATR de PLysP	139
Figura 11.26 - Curva DSC obtida para os polímeros PPrP e PLysP, na região da <i>T_g</i>	140
Figura 11.27 - Curva termogravimétrica obtida de PPrP	142
Figura 11.28 - Curva termogravimétrica obtida de PLysP	142

Abreviaturas

HCCP - Hexaclorociclotrifosfazeno

PDCCP - Poli(diclorofosfazeno)

PDMS - Poli(dimetilsiloxana)

ROP - *Ring opening polymerization*

THF - Tetrahidrofurano

T_g - Temperatura de transição vítrea

MEEP - Poli[bis(metóxi-etóxi-etóxi)fosfazeno]

POE - Poli(óxido de etileno)

AFM - Microscopia de força atômica (*Atomic force microscope*)

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

MDSC - Calorimetria diferencial exploratória modulada

UCST - *Upper critical solution temperature*

LCST - *Lower critical solution temperature*

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

DMF - *N,N*-Dimetilformamida

PAA - Poli(ácido acrílico)

PNIPA - (Poli(*N*-isoprolilacrilamida)

PMAPhos - Poli[bis(metacrilato)fosfazeno]

PPrP - Poli[bis(L-4-hidróxi-prolinato de metila)]

PLysP - Poli[bis(L-lisinato de etila)fosfazeno]

PMA - Poli(ácido metacrílico)

Objetivos

O objetivo deste trabalho é o estudo de poli(organofosfazenos), através da preparação de blendas poliméricas e da síntese de novos polímeros.

No trabalho de mestrado, a síntese de poli[bis(metóxi-etóxi-etóxi)fosfazeno)], polímero conhecido como MEEP, e a preparação de uma blenda polimérica MEEP/POE 50% m/m, motivaram o estudo sistemático de uma série de blendas MEEP/POE, no trabalho de doutorado. O estudo térmico e morfológico de blendas MEEP/POE com composições 12,5%; 37,5%; 50,0%; 62,5% e 87,5% m/m de MEEP constitui o objetivo principal da primeira parte do trabalho.

A segunda parte do trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização de novos poli(organofosfazenos), projetados para serem potenciais biomateriais para reparação de fraturas ósseas. Foram selecionados dois tipos de grupos orgânicos para a substituição macromolecular: i) metacrilato de sódio, que oferece a possibilidade de reticulação para a obtenção de um material mecanicamente estável, mas que ao mesmo tempo possa responder à mudanças no pH do meio, devido ao grupamento ácido; ii) aminoácido ésteres, já que é notória a biocompatibilidade e bioatividade que polifosfazenos contendo tais grupos possuem. Os aminoácidos éteres escolhidos para a substituição foram L-4-hidroxi-prolina metil éster e L-lisina etil éster, pelo fato de estes aminoácidos fazerem parte da estrutura protéica do colágeno que é o principal tecido de sustentação do organismo dos mamíferos. A síntese desses polímeros é o primeiro passo para a obtenção de um material biocompatível que possa imitar funções do colágeno, como ser o sítio de nucleação e crescimento de hidróxiapatita, a parte mineral do tecido ósseo.

Abstract

This work presents a study of polymeric blends based on polyphosphazenes as well as the syntheses of three new polyphosphazenes candidates to be studied as biomaterials. The polymeric blends were prepared mixing poly[bis(methoxy-ethoxy-ethoxy)phosphazene] - MEEP and poly(ethylene oxide) - PEO, in the following concentrations: 12.5%; 37.5%; 50.0%; 62.5% and 87.5% w/w MEEP. The behavior of the blends was investigated by thermal analysis, X-ray diffraction, FTIR and AFM. All the blends presented glass two distinct glass transitions (T_g), detected by MDSC. An excess of melting enthalpy was observed in the blends containing 62.5% and 87.5% w/w MEEP indicating the formation of new organized structures after the formation of these blends. Both X-ray diffraction, AFM and FTIR indicated the intercalation of MEEP side chains with the crystalline structure of PEO. Three new polyphosphazenes were synthesized: PMAPhos, PPrP and PLysP. PMAPhos formed a hydrogel after cross-linking reaction. This cross-linking reaction was monitored by FTIR collecting several spectra in function of temperature. The temperatures were the modifications associated to reticulation reactions found in the spectra can be related to the temperatures observed in the DSC experiments for such reactions. The hydrogel formed presented both thermal- and pH responsive behavior. At pH 8, the material presented a swelling degree of 3.000% compared to the dry sample. At higher pHs the hydrogel underwent a collapsing in its structure, although the polymer chains were charged, which was explained by the Donnan's osmotic pressure equilibrium. The globule-coil transition temperature was evaluated by DSC to be at 45 °C, and confirmed by an expansion experiment. PPrP and PLysP were synthesized and, according to preliminary characterization, a fully

substitution was obtained in PLysP, but not in PPrP due to esterical hindrances. The T_g s found were $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ for PLysP and $56\text{ }^{\circ}\text{C}$ for PPrP.

"In my early education the focus on a single subject to the exclusion of all others was viewed as a prerequisite for a productive career (...) the organosilicon and poly(organophosphazenes) work provided to me the opportunity to study in a trans-disciplinary topic (...) connecting organic, inorganic chemistry and physical-chemistry, fields that were separated by a high intellectual barrier."

H. R. Allcock

Primeiro pesquisador a sintetizar polifosfazenos estáveis em 1966

Parte I

Introdução

1 Polifosfazenos: Breve Histórico

Dentro do atual nível de desenvolvimento de nossa sociedade, imaginar o cotidiano sem plásticos seria impossível. Desde a década de 30, quando o conceito de macromolécula, introduzido por Staudinger^{1,2}, via-se no início de sua aceitação pela sociedade científica, os avanços na ciência de polímeros têm sido imensos. Estes materiais atenderam e atendem à uma série de necessidades, desde utensílios domésticos até a tecnologia de ponta³.

Após 50 anos de uma incontestável dominação dos materiais orgânicos sobre os polímeros oferecidos no mercado, alguns inconvenientes em suas propriedades tornaram-se evidentes: baixa flexibilidade a baixas temperaturas, limitada estabilidade a altas temperaturas (especialmente em ambientes oxigenados), alta tendência a absorver e expandir-se na presença de solventes orgânicos, escassa compatibilidade biomédica, baixa resistência aos raios UV e aos raios mais energéticos como os raios-X^{4,5}.

A idéia de que polímeros inorgânicos poderiam ser utilizados comercialmente vem desde a segunda metade da década de 50⁵, porém, durante as últimas três décadas a pesquisa envolvendo polímeros inorgânicos e organo-metálicos tem se tornado cada vez mais expressiva, no sentido de preencher com esses materiais as lacunas deixadas pelos polímeros orgânicos em geral.

As características estruturais dos polímeros inorgânicos imprimem propriedades físico-químicas muito interessantes para diversas aplicações, por exemplo: são bons elastômeros a baixas temperaturas, são resistentes a quebras homolíticas e mais estáveis à altas temperaturas tanto mecânica quanto quimicamente⁴⁻⁶.

Até o presente momento, o estudo dos polímeros inorgânicos foi dominado pelas polisiloxanas (silicones), material que já possui suas características e aplicações bem estabelecidas⁵. Entretanto, não se pode deixar de mencionar a importância acadêmica e tecnológica de policarbonatos, polisilanos, policarbosilanos, polisilazanos, poliborazinas, politiazenos, polimetallocenilsilanas e polifosfazenos⁷.

Dentre esses polímeros, os poli(organo)fosfazenos ocupam uma posição especial. Apesar de sua primeira síntese datar de 1897⁸, a síntese de um precursor apropriado e de poli(organo)fosfazenos estáveis foi primeiramente descrita por H. R. Allcock, em 1966⁹. Desde então, os polifosfazenos experimentaram um desenvolvimento explosivo e muitas companhias, como por exemplo Ethyl Corporate, Firestone e Basf, investiram massivamente em pesquisas envolvendo estes materiais¹.

Durante a Guerra Fria, o exército americano foi o maior financiador das pesquisas envolvendo polifosfazenos no desenvolvimento de tecnologia bélica. Os mais conceituados autores consideram que este investimento estatal foi extremamente importante e que sem ele, a tecnologia da produção de polifosfazenos não estaria no ponto em que vemos agora: os polifosfazenos parecem estar prontos para saírem do âmbito de mera curiosidade científica para um nível industrial e comercial bem sucedido^{1,10}.

Os primeiros resultados que indicaram a formação de polímeros a partir de cicloclorofosfazenos foram demonstrados por H. N. Stokes⁸ no clássico trabalho onde o aquecimento do composto hexaclorociclotrifosfazeno (Figura 1.1) ou cloreto de fosfonitrila, formava um material elastomérico totalmente insolúvel em qualquer solvente.

Os fosfazenos mais conhecidos naquela época eram os clorofosfazenos e toda a informação disponível para o desenvolvimento de materiais poliméricos a partir de fosfazenos advinha de pesquisas sobre a estrutura desses compostos⁴.

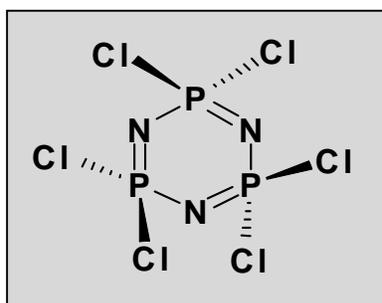


Figura 1.1 - Trímero cíclico conhecido como hexaclorociclotrifosfazeno ou cloreto de fosfonitrila (HCCP).

As primeiras tentativas de polimerização de um polifosfazeno modificado que pudesse ser solubilizado, envolviam a substituição dos átomos de cloro por grupos orgânicos (Figura 1.2) e a posterior de abertura do anel fosfazeno a altas temperaturas. Entretanto, a abertura do anel seguindo essa rota não foi possível. De fato, mais tarde foi descoberto que estes materiais se tratavam de alguns dos mais quimicamente estáveis conhecidos¹.

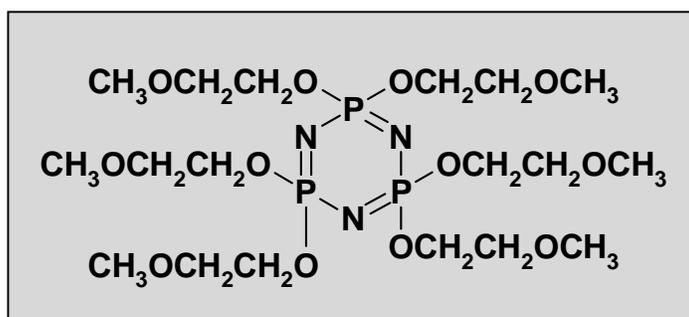


Figura 1.2 - Trímero cíclico totalmente organo-substituído com grupos alcóxidos.

Durante a primeira metade da década de 60, H. R. Allcock e col. estavam envolvidos nos estudos sobre a abertura térmica de anéis fosfazenos e propuseram a síntese

do mesmo material obtido por Stokes, ou seja, o fosfazeno cloro-substituído, porém esperando que esse pudesse ser um intermediário polimérico solúvel apto a receber os grupos orgânicos como ramificações em sua cadeia principal, tratava-se do **poli(diclorofosfazeno)**^{1,5}.

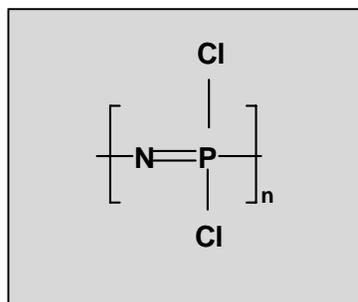


Figura 1.3 - Unidade monomérica de poli(diclorofosfazeno) (PDCP).

O maior obstáculo para a obtenção desse material era a solubilidade. Assim como Stokes havia relatado, o produto da reação térmica de HCCP se apresentava completamente insolúvel. Assim, a reação envolvendo a substituição dos átomos de cloro da cadeia polimérica por grupos orgânicos, que requer o polímero em solução, seria impossível. Mais tarde essa reação foi chamada de substituição macromolecular^{4,9}.

Allcock e col., baseados em propriedades de polímeros orgânicos, concluíram que a insolubilidade poderia ser resultado de reticulações.

O processo de polimerização foi, então, estudado por meio de vários experimentos, sendo que o mais significativo constituiu em acoplar um sistema para a medição da condutividade e capacitância durante a polimerização. Este experimento mostrou que até 200 - 220 °C, não havia mudança significativa nesses dois parâmetros mas, quando a temperatura era elevada a 250 °C (temperatura em que Stokes obteve o material

elastomérico), a condutividade e a capacitância aumentavam agudamente, indicando que espécies iônicas estavam presentes^{1,4}.

Desta forma, Allcock propôs um mecanismo de polimerização catiônico^{4, 11}, onde os átomos de fósforo são ionizados e sofrem uma sequência de ataques nucleofílicos. Neste tipo de polimerização, as impurezas são cruciais para a formação de reticulações e uma quantidade de, por exemplo, 0,01% m/m de água, seria capaz de tornar todo o material insolúvel. Assim, o material foi purificado repetidamente e levado a aquecimento e, desta vez o produto, podia ser solubilizado em tetraidrofurano, benzeno e tolueno e apenas se tornava insolúvel quando 75% do material de partida havia sido convertido a polímero^{1,4}.

O **Poli(diclorofosfazeno)** foi, e ainda é, o precursor de inúmeras sínteses de diferentes tipos de polifosfazenos. O PDCP é um polímero de alta massa molar e massa numérica média (Mw e Mn), tendo sua Mn tipicamente entre 10.000 e 15.000^{4, 5, 11}. Entretanto, sua polidispersão também é alta.

Após este impulso inicial, mais de 300 compostos⁵ diferentes foram introduzidos na cadeia polifosfazeno por meio de substituições macromoleculares. Mais tarde, foi descoberto que anéis fosfazeno parcialmente substituídos por grupos orgânicos, poderiam sofrer a abertura do anel e polimerizar-se^{4, 5}. Outros tipos de reações possíveis serão comentados durante este trabalho.

2 Polifosfazenos: Estrutura Química

2.1 Ciclofosfazenos

Os compostos fosfonitrílicos halogenados são formados por moléculas com a fórmula $(\text{NPX}_2)_n$. O trímero hexaclorociclotrifosfazeno (HCCP) é o composto mais facilmente obtido e isolável dentre os demais, entretanto pode-se isolar ciclos com $n = 2$, $n = 4$ e superiores (Figura 2.1)⁴.

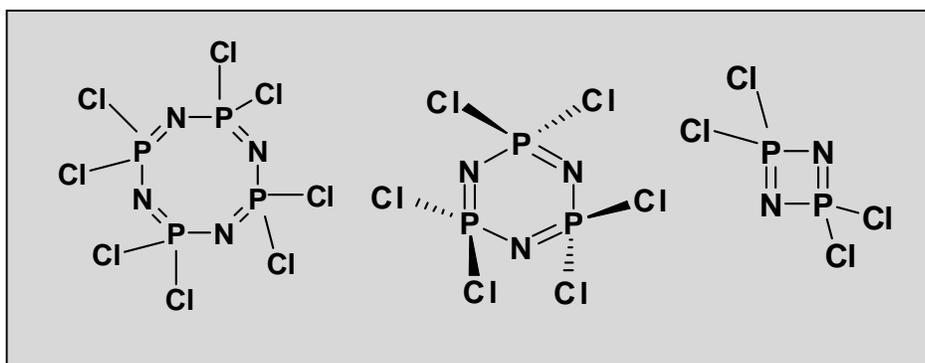


Figura 2.1 - Diferentes clorociclofosfazenos: octa ($n = 4$), hexa ($n = 3$) e tetraclorociclofosfazeno ($n = 2$).

O hexaclorociclotrifosfazeno apresenta-se como um cristal incolor, de odor característico e solúvel em heptano e hexano. Sua temperatura de fusão está entre 112-115 °C e é facilmente sublimado sob baixa pressão, a 50-55 °C. O material pode ser sintetizado a partir de PCl_5 e NH_4^+ , entretanto está disponível comercialmente em grau de pureza superior a 99,99% (Aldrich)⁶.

O fato de HCCP apresentar uma estrutura aparentemente semelhante a um composto orgânico aromático não faz com que esses dois tipos de compostos sejam quimicamente

semelhantes. Muitas características dos ciclofosfazenos mostram que esses compostos possuem um arranjo incomum em suas ligações químicas, o que os faz quase únicos na química. Abaixo serão enumeradas algumas das características mais marcantes dos ciclofosfazenos^{4,5,11} :

→ O comprimento das ligações fósforo-nitrogênio é menor do que o esperado para uma ligação simples P-N;

→ A menos que a influência de algum grupo lateral (grupos que substituem os átomos de cloro) seja predominante, o comprimento das ligações entre estes grupos e os átomos de fósforo é igual;

→ Anéis de 6 membros possuem a mesma estabilidade que anéis de 4 ou 8 membros, apesar de alguns deles serem planos e outros não;

→ Não são detectadas absorções eletrônicas no espectro visível e em comprimentos de onda maiores do que 200 mμ no ultravioleta, além disso os espectros são similares para todos tamanhos de anéis analisados;

→ Se um grupo doador de elétrons se liga ao anel, através do fósforo, os átomos de nitrogênio se tornam marcadamente básicos podendo coordenar-se com metais de transição ou serem protonados.

Essas características demonstram que as ligações do esqueleto fosfazeno e sua estrutura são diferentes das encontradas em compostos orgânicos com alta densidade eletrônica. Os polifosfazenos não podem, portanto, ser considerados compostos insaturados conjugados e também não são compostos aromáticos⁴.

Algumas teorias sobre a estrutura e estabilidade do anel fosfazeno foram desenvolvidas sendo que, a maioria delas, envolve a utilização dos orbitais **3d** do átomo de fósforo acomodando os elétrons não-ligantes de fósforo e nitrogênio. Craig e Padock¹² sugeriram um modelo **dπ-pπ** de ligações, no qual uma extensa deslocalização do sistema π (π) seria possível.

Basicamente, existem 2 tipos de arranjos de ligações π (π) a serem considerados em um anel fosfazeno. No primeiro, considera-se que o par de elétrons não-ligante de cada átomo de nitrogênio esteja orientado radialmente com o anel. Desta forma, esses elétrons poderiam ser doados para os orbitais $3d_{x^2-y^2}$ do fósforo, que estão orientados segundo o plano do anel. No segundo tipo, os orbitais $3d_{xz}$ do átomo de fósforo poderiam se sobrepor aos orbitais vizinhos $2p_z$ do nitrogênio (figura 2.2), formando um sistema π (π) acima e abaixo do anel⁴.

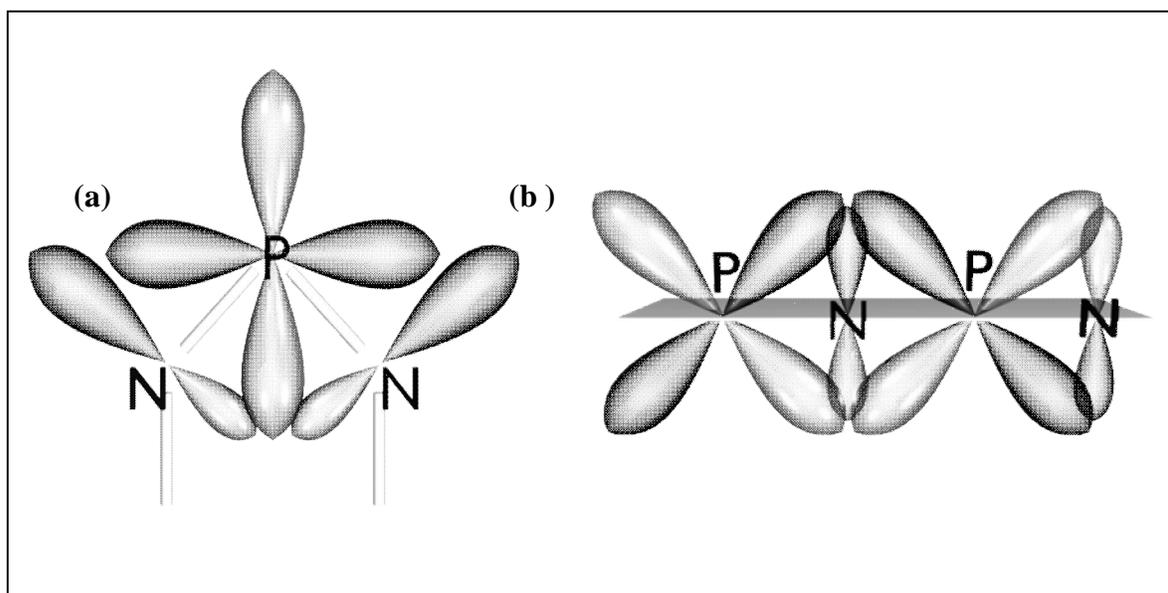


Figura 2.2 - Ligação π (π) no plano $3d_{x^2-y^2}$ -orbitais não-ligantes do nitrogênio (a) fora do plano orbitais $3d$ (fósforo)- $2p_z$ (nitrogênio) (b).

A maior diferença entre os anéis fosfazeno e os anéis aromáticos orgânicos reside no fato de que os 5 diferentes orbitais **d** do fósforo podem participar da sobreposição com os orbitais **p** do átomo de nitrogênio, isto é, não existe um orbital preferencial, assim a ligação pode girar quase que livremente. A absoluta planaridade não é requisito para estabilização do anel.

2.2 Características Estruturais dos Polifosfazenos

Acredita-se que a flexibilidade de uma cadeia polimérica é devida à facilidade de torção das ligações em seu esqueleto. O estiramento de uma cadeia polimérica saindo do seu estado randômico, depende do rompimento da barreira energética imposta para a torção de suas ligações. Se essa barreira é baixa, alterações mecânicas e na temperatura provocarão facilmente mudanças no “*bulk*” (maior parte, “corpo do material”) do material. Uma alta barreira torsional restringirá o material à rigidez^{13, 14}.

A T_g (temperatura de transição vítrea) representa a temperatura abaixo da qual as ligações na cadeia polimérica estão praticamente estáticas em uma só conformação. Acima da T_g , as ligações possuem energia térmica suficiente para romper a barreira energética permitindo os movimentos torsionais. Assim, o material se torna um elastômero ou sólido flexível¹⁵.

A T_g é, de maneira extremamente simplificada, a medida da flexibilidade da cadeia polimérica principal. Esta temperatura é influenciada pelas interações inter- e intramoleculares e pelo modo de empacotamento das cadeias, lembrando-se que a T_g se relaciona apenas à parte amorfa do material. Quanto à parte cristalina, movimentos torsionais significativos apenas ocorrerão a temperaturas bem mais altas do que a T_g ^{4, 14, 16}.

Modelos teóricos mostram que a barreira energética para os movimentos torsionais no esqueleto polifosfazeno (-P=N-) está abaixo de 1 Kcal/lig/unidade de repetição. As T_g s mais baixas encontradas para polifosfazenos estão entre -90 °C e -100 °C, o que não está distante da T_g de poli(dimetilsiloxana) - PDMS (-130 °C)⁷. Entretanto, a grande influência dos grupos laterais sobre a T_g dos polifosfazenos, mostra que a relação flexibilidade da cadeia/ T_g não é tão simples de se estabelecer.

Considerando-se que PDMS possui em sua cadeia principal (-Si-O-) e que os polifosfazenos apresentam em sua cadeia fósforo e nitrogênio alternados (-P=N-), parece inconsistente que a T_g de ambos esteja na mesma faixa de temperaturas, uma vez que polifosfazenos possuem ligações duplas. Polímeros orgânicos que contêm insaturações em suas cadeias são considerados rígidos.

A mobilidade torsional pode ser explicada por, no mínimo, quatro fatores⁴: a) o caráter eletrônico das ligações; b) os ângulos de ligação na cadeias poliméricas; c) o comprimento das ligações; d) o número e tipo dos grupos laterais presentes. Discutiremos primeiramente os três primeiros fatores, sendo que o quarto fator, referente aos grupos laterais, será melhor discutido na seção Propriedades Físicas dos Polifosfazenos/Influência dos Grupos Laterais (pág. 27) dado a sua relevância científica e tecnológica.

2.2.1 Estrutura Eletrônica das Ligações -P=N-

Os mesmos argumentos utilizados para a explicação da estrutura dos ciclofosfazenos podem ser utilizados para os polímeros de cadeia linear. Apesar de muitas interpretações sugeridas, a mais aceita trata da sobreposição de orbitais via $d\pi-p\pi$ ¹².

As ligações duplas em compostos orgânicos ocorrem através da sobreposição lateral de orbitais **p** e o giro máximo dessa ligação envolve um gasto considerável de energia.

Se os pares de elétrons estão designados ao sistema σ (sigma) da estrutura da cadeia polifosfazeno, então quatro elétrons por unidade de repetição não serão usados nesse sistema. Dois deles são atribuídos ao átomo de nitrogênio, em um orbital com spins desemparelhados (Figura 2.3). Este orbital é o responsável pela basicidade da cadeia polifosfazeno e pode ser um sítio de coordenação de metais e prótons. Além disso, pode participar em uma doação de elétrons no plano para um orbital **d** apropriado do átomo de fósforo⁴. O elétron restante do átomo de nitrogênio é atribuído a um orbital **2p**, enquanto que o elétron pertencente ao átomo de fósforo pode ser acomodado em um orbital **3d**, em um estado chamado de “excitação estabilizada”^{4, 17}.

A sobreposição desses orbitais resulta em uma ligação **d π -p π** . Aparentemente, cada orbital **d** poderia se sobrepor ao orbital **p** vizinho mas, caso isso fosse verdade seriam observadas cor e condutividade, as quais não são características dos polifosfazenos. Isto evidencia que não há uma deslocalização eletrônica extensa¹⁸.

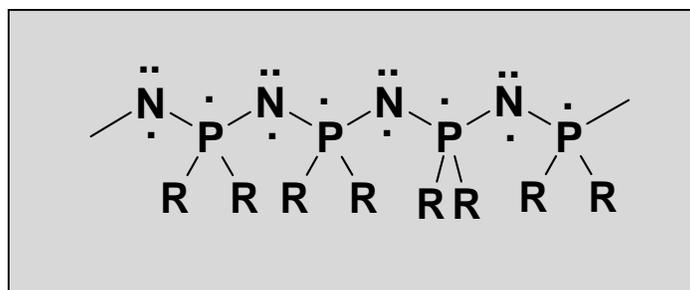


Figura 2.3 - Representação do esqueleto fosfazeno mostrando os elétrons hábeis a participar de uma ligação π (p).

Experimentalmente, os polifosfzenos possuem os comprimentos das ligações quase iguais. Sistemas com ligações duplas alternadas sem deslocalização eletrônica normalmente possuem alternância nos comprimentos das ligações. Para moléculas pequenas de fosfzenos esta diferença nos comprimentos das ligações é evidente. Sendo assim, foi adotado um modelo onde a deslocalização ocorre nos polímeros através de dois átomos de fósforo, sendo interrompida por um nodo. Este modelo refere-se a esta deslocalização como “ilhas pi” (Figura 2.4)^{17, 19}.

Apesar da sobreposição $d\pi-p\pi$, as ligações P=N estariam praticamente livres das barreiras energéticas torsionais. Isto porque o orbital $2p$ do nitrogênio poderia se sobrepor a qualquer um dos orbitais $3d$, sem encontrar um ângulo que perturbe nessa sobreposição^{18, 19}.

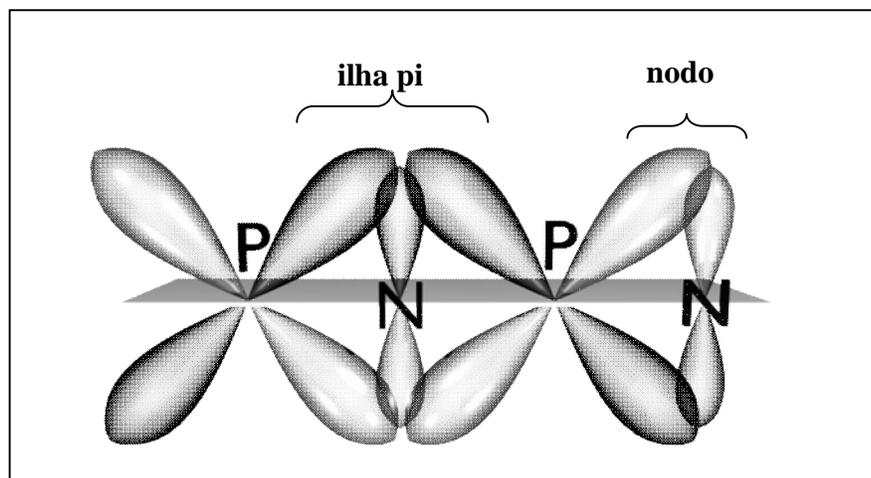


Figura 2.4 - Representação das “ilhas pi”.

Além disso, os orbitais $3d$ são mais difusos e maiores do que os orbitais $2p$ do nitrogênio, então a eficiência da sobreposição dos orbitais seria menor do que ocorre em

sistemas orgânicos π (pi) clássicos, o que evitaria a rigidez. Enquanto uma ligação C=C deve atravessar uma barreira energética entre duas posições distintas, as ligações P=N poderiam girar 360° continuamente, sem uma posição preferida.

2.2.2 Ângulos de Ligação na Cadeia Polimérica

Quanto maiores forem os ângulos de ligação em uma cadeia polimérica, mais afastados estarão os grupos laterais ligados a ela e também os elétrons não-ligantes. Como os grupos laterais podem interagir entre si, em maior ou menor grau de acordo com suas estruturas, quanto mais separados estiverem menor será a influência na barreira torsional da cadeia.

O ângulo de ligação (Figura 2.5) entre os átomos de fósforo em uma cadeia polifosfazeno é de 119° e, entre os átomos de nitrogênio, este valor pode variar entre 130° e 160° . Esses ângulos são maiores do que os encontrados na maioria dos polímeros orgânicos, o que favorece a flexibilidade da cadeia polimérica^{18, 20, 21}.

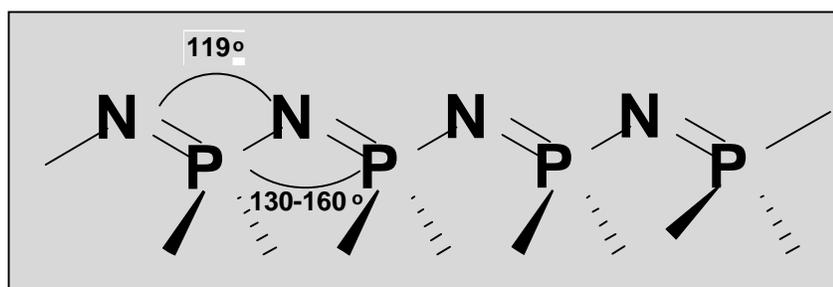


Figura 2.5 - Ângulos de ligação em uma cadeia fosfazeno.

2.2.3 Comprimento das Ligações

Da mesma forma que ângulos maiores promovem maior distanciamento entre os grupos laterais, ligações químicas mais longas também contribuem para essa separação e logo para o aumento da flexibilidade.

Ainda não existe um consenso sobre os comprimentos das ligações e quão alternadas estas seriam, em cadeias polifosfazeno. A média encontrada varia entre 1,55 Å e 1,60 Å (C-C 1,54 Å)^{18, 20, 21}. Esses valores se assemelham mais aos encontrados para as polisiloxanas do que para polímeros orgânicos.

Chatani e colaboradores²¹ encontraram valores de 1,67 Å e 1,44 Å para ligações simples e duplas consecutivas através da utilização de uma grande quantidade de dados experimentais tais como temperatura e modo de empacotamento dos cristais. Ferris e Dake²², utilizando a aproximação de Hartree-Fock, encontraram diferenças de apenas 0,05 Å, entre o comprimento de ligações consecutivas. Em todos os estudos, entretanto, encontra-se que as ligações da cadeia polifosfazeno não possuem comprimentos iguais.

3 Polifosfazenos: Síntese

3.1 Processo Térmico de Polimerização do Hexaclorociclotrifosfazeno

O mecanismo de síntese do poli(diclorofosfazeno), a partir do trímero hexaclorociclotrifosfazeno, é o chamado polimerização por abertura de anel (“*ring opening polymerization - ROP*”). Este mecanismo tem sido utilizado desde a década de 60 em quase todos os laboratórios de pesquisa em polifosfazenos^{1, 9, 11, 23}.

O hexaclorociclotrifosfazeno pode ter seu anel inorgânico aberto termicamente sob rigorosas condições experimentais que são: a) sucessivas purificações do trímero, tais como recristalizações e sublimações; b) controle exatíssimo de temperatura (240-260 °C); c) reação conduzida sob vácuo de 10^{-2} Torr; d) controle do tempo de reação, sendo que mudanças na viscosidade, monitoradas visualmente, indicam quando a reação deve ser interrompida. Estas condições são requeridas para se obter poli(diclorofosfazeno) com rendimento razoável porém, não facilmente reproduzível. O produto possui alta poli-dispersão (M_w/M_n) e tendência à formação de reticulações.

Diversas pesquisas mostram que a reação de polimerização térmica de hexaclorociclotrifosfazeno apresenta uma sensibilidade tal a diversos fatores, que a mesma síntese feita em diferentes laboratórios ou com materiais de partida adquiridos por meio de diferentes fontes confiáveis e polimerizados no mesmo laboratório sob as mesmas condições, podem dar origem a PDCP com características físico-químicas diferentes^{1, 24}.

Resíduos de água, PCl_5 e HCl vindos do processo sintético anterior, presença de oxigênio molecular e até mesmo a superfície da ampola de vidro utilizada na reação provaram ter um papel muito importante nas reações de HCCP²⁴.

O materiais reticulados ou resinas não podem ser solubilizados em solvente algum e também não podem ser fundidos. O polifosfazeno reticulado é chamado de borracha inorgânica, nome dado por Stokes, e expande-se na presença de solventes como benzeno, THF e tolueno, formando um gel. Já o material solúvel de alta massa molecular se apresenta como lascas adesivas de cor branca.

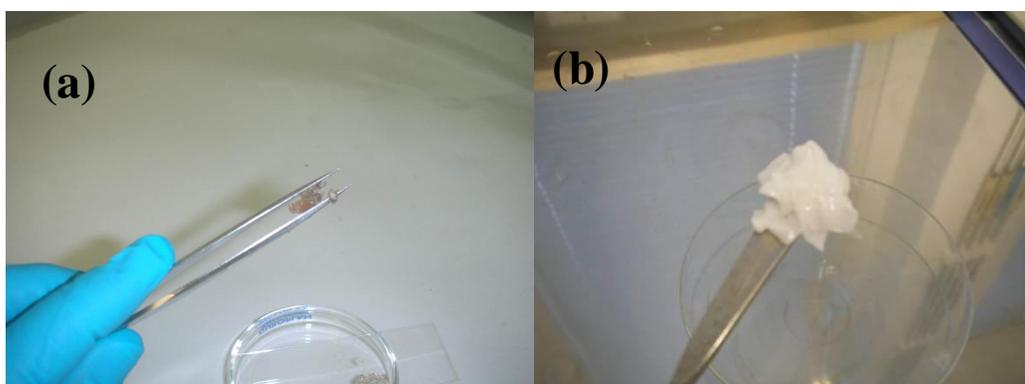


Figura 3.1 - Gel formado após o material reticulado absorver THF (a), material solúvel, sem reticulações (b) (os materiais apresentados na fotos foram preparados pelo autor).

A reação de abertura do anel se inicia com a clivagem heterolítica da ligação P-Cl, (Figura 3.2, pág. 19) induzida pelo aquecimento a aproximadamente 250 °C, onde uma espécie catiônica de fósforo é formada^{4, 11}. A propagação se dá por sucessivos ataques nucleofílicos do hexaclorociclofosfazeno, através do átomo de nitrogênio do anel neutro, sobre o átomo de fósforo carregado positivamente. Tanto a abertura do anel como a migração da espécie catiônica para o início da cadeia em crescimento, são induzidos neste estágio da reação. A terminação ocorre à baixas temperaturas onde há a recaptação do cloreto pela unidade final reativa da cadeia polifosfazeno^{3,11}.

Diversos experimentos corroboram para a aceitação do mecanismo catiônico, apesar de o assunto ainda estar em discussão. Por exemplo, a) a espectroscopia de ressonância paramagnética do elétron não mostrou a presença de radicais nos produtos intermediários da reação; b) a alta condutividade encontrada durante o processo sugere a presença de espécies carregadas; c) a espectrometria de massas aponta a presença do fósforo iônico no material; d) a reação pode ser catalisada por ácidos de Lewis, que são conhecidos catalisadores de polimerizações catiônicas. Todos esses fatores contribuem para a aceitação do modelo catiônico proposto por Allcock⁴.

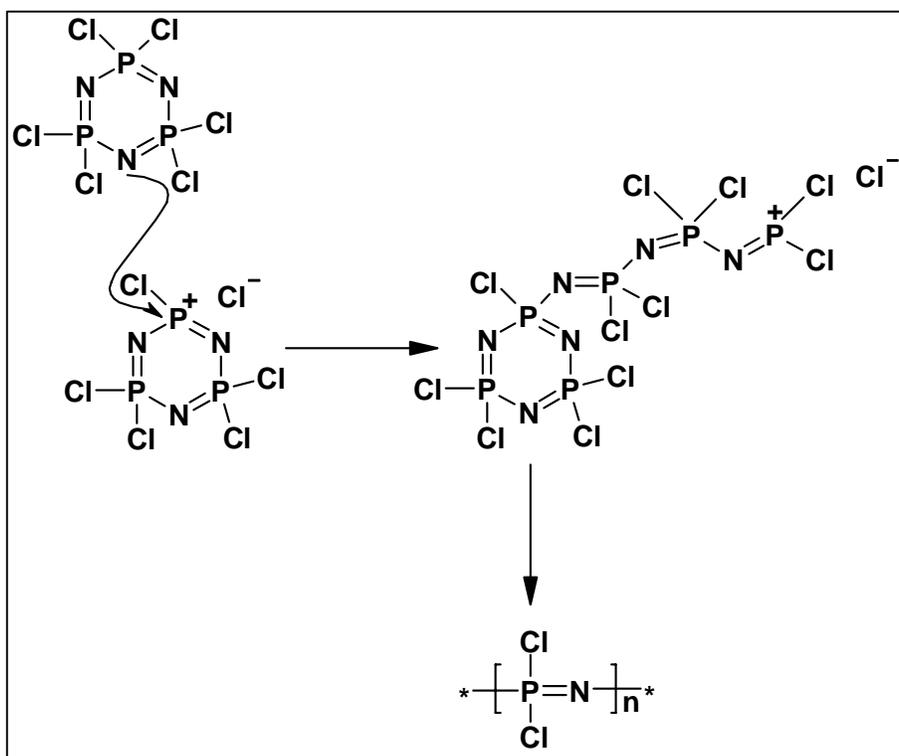


Figura 3.2 - Mecanismo de polimerização mais provável de hexaclorociclotrifosfazeno, proposto por Allcock e colaboradores.

3.2 Polimerizações Alternativas à Abertura Térmica do Anel Fosfazeno

3.2.1 Polimerização de Fosfazenos Cíclicos Parcialmente Substituídos

Muitos ciclofosfazenos substituídos têm sido utilizados como monômeros para a formação de polímeros lineares. Como mencionado anteriormente, há restrições para abertura do anel fosfazeno totalmente organo-substituído, tornando essa reação desfavorável. Entretanto, pesquisas desenvolvidas nos últimos 20 anos mostraram que a resistência à abertura é devida principalmente a dois fatores¹: a) falta de átomos de halogênio, já que é através de sua ionização que o mecanismo de polimerização é iniciado; b) grupos orgânicos volumosos alterariam a termodinâmica do processo de abertura do anel. O segundo fator envolve mudanças entrópicas, já que no caso da abertura do anel contendo grupos orgânicos, a variação de entropia será muito maior do que na abertura de um anel contendo átomos de cloro^{5,11}.

Polimerizações com abertura de anel envolvem uma pequena, mas significativa, mudança na entalpia e grandes mudanças na entropia. Consequentemente, um equilíbrio polimerização-depolimerização domina o comportamento térmico⁴.

No caso de fosfazenos totalmente substituídos por grupos orgânicos, a temperatura de decomposição do material é, muitas vezes, inferior à temperatura requerida para o processo térmico de abertura do anel. Nesse caso a polimerização se torna termodinamicamente desfavorável⁴.

Entretanto, quando tem-se anéis clorofosfazeno parcialmente substituídos por grupos orgânicos, a polimerização pela abertura do anel se torna possível uma vez que halogênios estarão presentes para a facilitação da ionização e do posterior ataque nucleofílico. De acordo com as observações sobre a entropia do processo, a substituição por grupos orgânicos menos volumosos será favorecida nesses casos.

Uma exceção encontrada sugere que a natureza de alguns grupos orgânicos induziria a abertura do anel para a formação da espécie linear. Esses grupos orgânicos podem ser trifluoetóxi, fenil, fenóxido, organosilicones e grupos ferrocenil. Nesse caso, os átomos de halogênio são desnecessários para o início da polimerização, uma vez que a formação da macromolécula acompanha a tendência da formação da espécie linear. Este mecanismo ainda não está totalmente elucidado^{1,4,5}.

3.2.2 Polimerização de Clorofosforaminas

A policondensação térmica aniônica de organofosforaminas tem sido usada para a obtenção direta de poli(organofosfazenos). Como exemplos, pode-se citar: $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}=\text{P}(\text{OR})(\text{R}')_2$, com a liberação de $(\text{CH}_3)_3\text{SiOR}$ - onde R são grupos orgânicos - e $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NP}(\text{O})\text{Cl}_2$, como a liberação de $\text{P}(\text{O})\text{Cl}_3$. Nesta última reação De Jager e colaboradores produziram poli(diclorofosfazeno) de massa molecular média⁵. Essa rota alternativa, portanto, pode fornecer tanto poli(diclorofosfazeno) como diretamente poli(organofosfazenos).

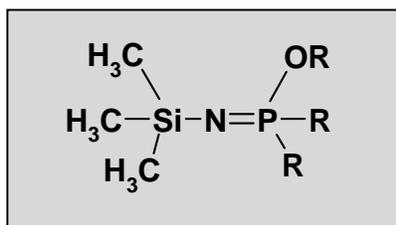


Figura 3.3 - Exemplo de organofosforaminas.

Na verdade, a maior vantagem desse processo, visto que se trata de uma reação do tipo “*living polymerization*”, é a capacidade de controle do tamanho da cadeia através da

relação monômero/iniciador. Pode-se valer dessa vantagem também na síntese de copolímeros e polímeros com outras arquiteturas outros sistema auto-organizados¹.

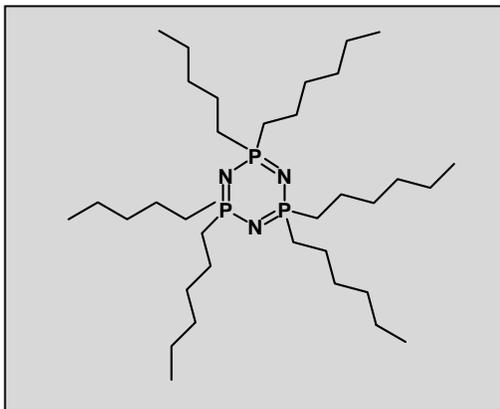


Figura 3.4 - Fosfazeno formando arquitetura “*star-like*”.

3.3 A substituição macromolecular

A facilidade de introdução de nucleófilos através de substituição nucleofílica macromolecular é uma das peculiaridades dos polifosfazenos. Essa peculiaridade pode ser demonstrada pelo fato de que a química fundamental envolvida no processo foi desenvolvida sem o benefício de exemplos clássicos da química de polímeros.

Como dito previamente, o trímero hexaclorociclotrifosfazeno, devidamente purificado, é levado a aquecimento à temperatura de 250 °C por 6-24 horas, sob vácuo. O material é mantido sob agitação mecânica durante todo o tempo de reação. Este é o método clássico desenvolvido por Allcock e colaboradores.

Ao fim da reação, o polímero pode ser diretamente dissolvido em THF, benzeno ou tolueno. A purificação é feita através de sucessivas precipitações.

Na substituição macromolecular propriamente dita, um nucleófilo apropriado (mais comumente alcóxido, arilóxido, amino ou reagente organometálico) substitui os átomos de cloro ao longo da cadeia poli(diclorofosfazeno), sem a clivagem desta cadeia²⁵⁻²⁷.

Dois nucleófilos diferentes podem ser empregados, simultaneamente ou em sequência, na obtenção de polifosfazenos co-substituídos. A distribuição desses grupos ao longo da cadeia tem sido objeto de estudo na tentativa de prever a obtenção de conformações geminal, não-geminais *cis*, não-geminais *trans*, randômica ou mesmo em blocos. Este estudo passa pela nucleofilicidade e aspectos estéricos dos nucleófilos. A Figura 3.5 mostra um esquema com as etapas da substituição macromolecular.

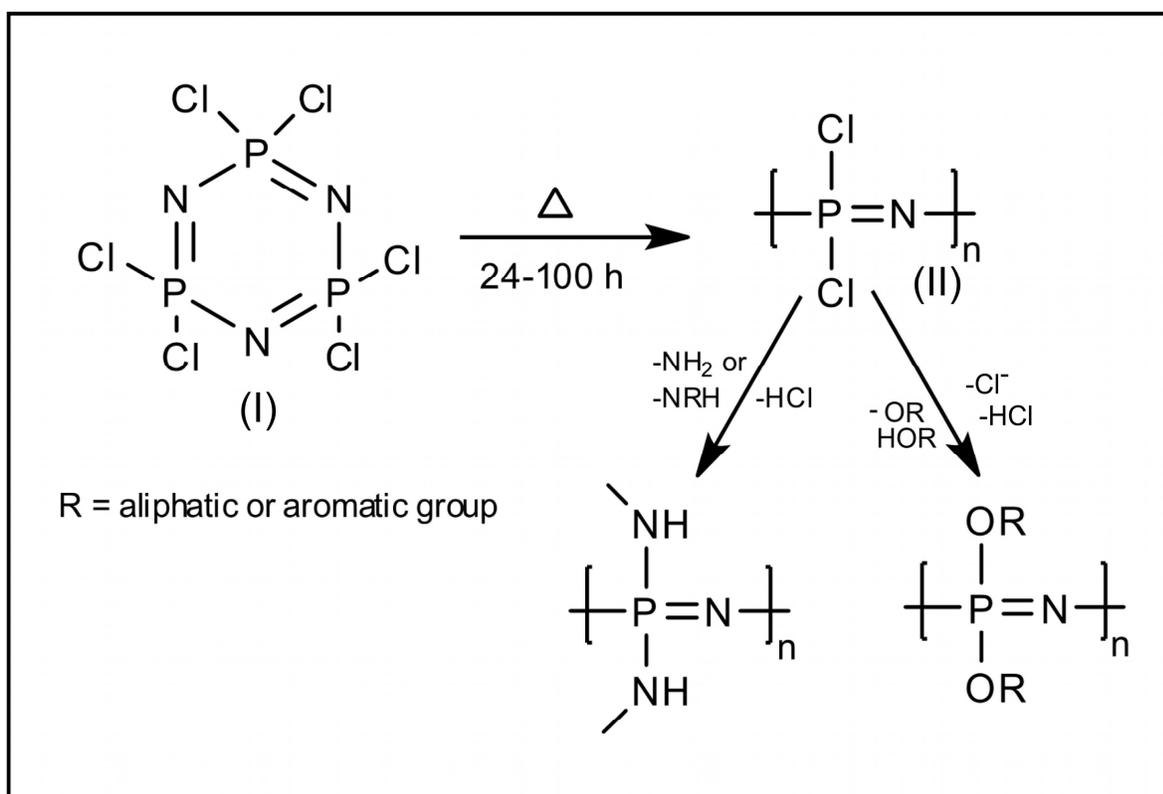


Figura 3.5 - Esquema para a reação de substituição macromolecular.

Pelo fato de muitas conformações diferentes poderem ser obtidas em uma co-substituição macromolecular, a obtenção de polímeros estereoregulares a partir desse método é extremamente complexa e caracterizações típicas como RMN, dificilmente elucidam a configuração precisa do polímero. Entretanto, informações relevantes puderam ser recolhidas por diversos grupos de pesquisa e, após muitos experimentos, certos padrões puderam ser estabelecidos, tais como: grupos orgânicos volumosos como arilóxidos e dialquilaminas tendem a adquirir uma configuração não-geminal. Em outras palavras, nas etapas iniciais da reação, apenas um halogênio, por átomo de fósforo é substituído. Se um segundo grupo, menos volumoso, for adicionado à reação, a configuração não geminal será retida e o material possuirá dois diferentes grupos ligados ao mesmo átomo de fósforo. Em outros casos, alguns grupos orgânicos são tão reativos que a substituição de um átomo de halogênio ativa o outro sítio reacional do mesmo átomo de fósforo e a substituição acontece em blocos. Sugere-se que a substituição dos halogênios por pentafluoro etóxido de sódio ($^+\text{Na}^-\text{OCF}_2\text{CF}_3$) ocorra dessa forma, pela polaridade do grupo fluoroalcóxido que, sendo retirador de elétrons favorece a ionização do átomo de fósforo^{4, 6, 25}.

Reações secundárias também podem ser conduzidas após a substituição macromolecular. Se mais de um nucleófilo está presente na molécula orgânica, provavelmente obter-se-á um material reticulado, uma vez que estes poderiam substituir os átomos de cloro em cadeias vizinhas. Nesse caso, grupos como aminas e ácidos carboxílicos devem ser protegidos durante a reação de substituição e, uma posterior desproteção deve ser conduzida. Este é um processo especialmente importante na obtenção de polímeros que respondem à variações de pH, onde as ramificações contendo grupos ionizáveis são responsáveis por este comportamento. Entretanto, há relatos na literatura onde grupos bifuncionais foram introduzidos sem a obtenção de material reticulado. Nesse

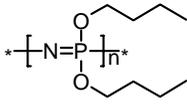
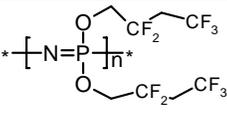
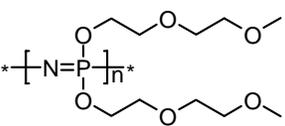
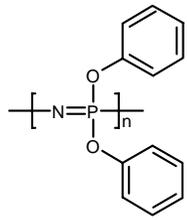
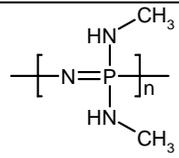
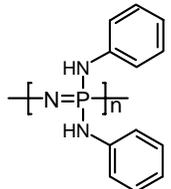
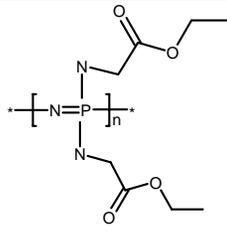
caso, usou-se um meio reacional extremamente diluído. A introdução de *para*-aminofenol foi estudada e constatou-se que, à temperatura ambiente e utilizando-se THF como solvente, a substituição ocorre preferencialmente através do átomo de nitrogênio e um produto solúvel pôde ser obtido. Estudos teóricos demonstraram que a energia necessária para a introdução de *para*-aminofenol na cadeia polifosfazeno através do grupo amino é menor do que a energia para introdução do oxigênio do grupo fenol. Esta última é favorecida pela temperatura, o uso de acetona como solvente e a introdução de carbonato de cálcio como catalisador.

3.4 Propriedades Físicas dos Poli(organo)fosfazenos/Influência dos Grupos Laterais

Similarmente à T_g , as demais propriedades físicoquímicas também variam em função dos grupos orgânicos substituintes na cadeia polifosfazeno. Solubilidade, hidrofobicidade, grau de cristalinidade, dentre outras propriedades, são determinadas por uma combinação entre as características especiais da cadeia polifosfazeno e os grupos orgânicos escolhidos para substituição. Algumas vezes estes últimos determinam a maioria das propriedades.

A flexibilidade do esqueleto polifosfazeno se torna mais evidente quando grupos pequenos e com baixas barreiras torsionais estão ligados a ele. Grupos volumosos ou que apresentam ligações de hidrogênio podem restringir os movimentos e diminuir dramaticamente a flexibilidade da cadeia principal, favorecendo o aumento da T_g e a cristalização. O quadro 2.1 (pág. 26) mostra a relação entre alguns grupos mais comumente usados na substituição macromolecular de polifosfazenos e as propriedades físicoquímicas resultantes.

Quadro 3.1 - Propriedades físicas de alguns polifosfazenos

Tipo de grupo orgânico	Estrutura (exemplos)	Propriedades
Alquilóxido		<ul style="list-style-type: none"> - elastômeros ou “gomas” - T_g entre -100 e -105 °C, para cadeias menores - boa solubilidade em THF
Fluoroalcóxido		<ul style="list-style-type: none"> - hidrofóbicos, ângulo de contato superior a 150 ° (água como solvente) - resistente ao fogo e temperatura - T_g entre -70 e -60 °C - formação de cristais ou cristais líquidos - solúveis em cetonas e THF
Etilenóxido		<ul style="list-style-type: none"> - maioria totalmente amorfo - T_g entre -84 e -60 °C - inibem a cristalização - solúveis e estáveis em água - bons solventes sólidos para sais - podem ser reticulados formando hidrogéis
Arilóxidos		<ul style="list-style-type: none"> - aumentam radicalmente a T_g (-8 °C, mínima descrita na literatura) - semicristalinos - solúveis em THF, dioxano e solventes aromáticos - alto índice de refração
Alquilamino		<ul style="list-style-type: none"> - altas T_gs pela presença de ligações de hidrogênio (amina primária), e pelo volume do grupo (amina secundária) T_g do polímero exemplificado = 14 °C - solúvel em muitos solventes dentre eles água e soluções ácidas
Arilamino		<ul style="list-style-type: none"> - aumento dramático da T_g (T_g do polímero exemplificado = 91 °C) - solúveis em água e pouco solúveis em solventes orgânicos - possuem propriedades ópticas
Ésteres de aminoácidos		<ul style="list-style-type: none"> - T_gs entre -23 e 100 °C - solúveis em diversos solventes, de acordo com o aminoácido - sofrem hidrólise - praticamente amorfos ou baixo grau de cristalinidade

A presença de dois grupos diferentes ao longo de uma cadeia polifosfazeno também afeta profundamente as características do material. A alteração mais importante diz respeito à cristalinidade. A cristalinidade de um polímero está, dentre outros fatores, relacionada à simetria entre os grupos pendentes. Quando se tem dois grupos na mesma cadeia polimérica, há uma quebra de simetria o que dificulta a organização e, conseqüentemente, a cristalização do material.

Grupos com insaturações dos tipos vinil e alil podem formar reticulações entre os grupos laterais, o que diminui os graus de liberdade levando à T_g s mais altas. As reticulações inibem, também, a formação de microcristais uma vez que estas formam estruturas aleatórias, conhecidas na literatura como redes, que impedem a reorientação para a formação cristalina. Os polifosfazenos reticulados desempenham um papel importante na formação de resinas e compósitos e, também, adesivos.

4 Polifosfazenos: Aplicações

4.1 Eletrólitos Poliméricos Sólidos

Polímeros condutores iônicos ou eletrólitos poliméricos sólidos são constituídos por um sistema onde um sal é dissolvido em uma matriz polimérica sólida²⁸.

A necessidade de um material eletrólito com características plásticas levou, em 1978, Armand e col.²⁹ a sugerir o uso de matrizes poliméricas como solventes sólidos para baterias recarregáveis de lítio, o polímero sugerido para esse fim foi o poli(óxido de etileno) - POE. Antes disso, a utilização de polímeros como matrizes para eletrólitos já havia sido sugerida no início dos anos 70, quando Wright e colaboradores^{30, 31} relataram a formação de complexos entre poli(óxido de etileno) e tiocianato de potássio. Naquela época a importância tecnológica da descoberta não foi completamente compreendida³².

O polímero conhecido como “MEEP” - poli[bis(metóxi-etóxi-etóxi)fosfazeno] (Figura 4.1, pág. 29) - foi primeiramente sintetizado por Shriver, Allcock e colaboradores na primeira metade da década de 80²⁶, como tentativa de maximizar em um polímero os três pré-requisitos essenciais para se obter uma matriz apropriada para eletrólitos poliméricos sólidos, são eles²⁸:

→ átomos, ou grupos de átomos, com suficiente potencial doador de elétrons para se coordenar com os cátions dissolvidos na matriz;

→ baixas barreiras de rotação das ligações químicas no segmento da cadeia polimérica;

→ distância adequada entre os centros de coordenação, que são átomos possuidores de pares de elétrons não ligantes, promovendo múltiplas conexões interpolímero.

O MEEP é um dos polímeros com estrutura mais flexível conhecidos e é considerado um clássico exemplo de poli(organo)fosfazeno).

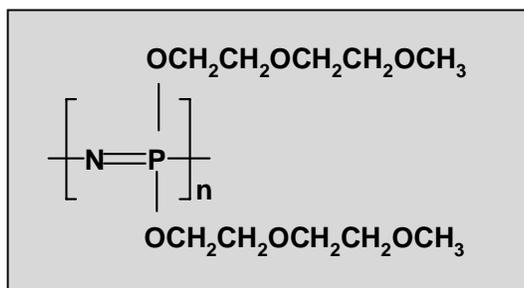


Figura 4.1 - Estrutura da unidade monomérica do poli[bis(metóxi-etóxi-etóxi)]fosfazeno (MEEP).

Os seis átomos de oxigênio por unidade de repetição promovem excelente coordenação e solvatação de cátions, podendo maximizar a quantidade de sal a ser dissolvida no polímero. O MEEP é amorfo na presença de trifluorometanosulfonato de lítio (LiSO_3CF_3), trifluorometanosulfonato de prata (AgSO_3CF_3) e perclorato de lítio (LiClO_4) e sua condutividade iônica, à temperatura ambiente, é cerca de 2 a 3 ordens de grandeza superior a condutividade do POE, utilizando-se os mesmos sais³³⁻³⁶.

Apesar de atender a muitos dos requisitos necessários a uma matriz para eletrólito polimérico, o MEEP possui estabilidade mecânica apresentando-se como pasta, o que diminui o seu potencial tecnológico. Para contornar esta barreira tem-se como uma das alternativas possíveis a preparação de blendas poliméricas ou compósitos. Um exemplo é a associação de MEEP a POE de alta massa molar, o que fornece um material mecanicamente estável e com boas propriedades eletrolíticas^{35,37}.

Outros polifosfazenos etilenóxido substituídos já foram estudados para aplicação como matriz para eletrólitos poliméricos, obtendo resultados promissores³⁷. A combinação entre boas propriedades mecânicas, sem diminuir drasticamente as propriedades elétricas é o principal alvo dos pesquisadores no campo dos eletrólitos poliméricos sólidos. Aminofosfazenos^{23, 38} também possuem propriedades desejáveis para matrizes de eletrólitos poliméricos, pela presença do nitrogênio com seu par de elétrons não-ligantes.

4.2 Biomateriais

Biomateriais podem ser entendidos como materiais que podem ser usados para substituir parte de um sistema vivo ou manter contato íntimo com um sistema biológico³⁹.

As classes de materiais mais utilizadas atualmente como biomateriais são: metais, cerâmicas (biocerâmicas), incluindo os biovidros, e polímeros. Os polímeros ocupam posição de destaque por serem mais largamente utilizados, em relação às outras classes de materiais, se levarmos em conta tubos, sacos para estocagem de materiais biológicos, catéteres e fibras cirúrgicas⁴⁰.

A maioria dos polímeros utilizados em aplicações biomédicas são os mesmos utilizados em aplicações da engenharia em geral, obviamente, observando-se as exigências no processamento e esterilização que diminuem, por exemplo, o risco de liberação de monômeros durante o uso⁴⁰.

A necessidade de uma maior especialização destes polímeros, com o objetivo de atender à demanda por novos materiais para aplicações específicas, como a engenharia de

tecidos, tem feito com que materiais sejam planejados levando em conta diversos fatores como biocompatibilidade, bioatividade^a e biodegradabilidade^{40, 41}.

No contexto da especialização dos biomateriais, os polifosfazenos aparecem como candidatos para o uso em diversas aplicações biomédicas, devido ao grande número de moléculas que podem ser inseridas na cadeia polimérica, conferindo diferentes propriedades. Além disso, de acordo com Ratner³⁹, fósforo e nitrogênio são átomos-chave na biocompatibilização de materiais. Quanto à toxicidade, a decomposição da cadeia polifosfazeno, leva à produção de fosfatos e amônia que são facilmente metabolizados pelo organismo⁴². Os polifosfazenos podem ser produzidos para aplicações de longa duração, como próteses, e também em aplicações onde é necessário um material de fácil, e preferencialmente controlável, erosão.

Os polifosfazenos contendo ésteres de aminoácidos em sua cadeia apresentam uma excelente biocompatibilidade, além de mostrarem potencial para a reparação de tecidos danificados, inclusive em tecidos duros como o tecido ósseo, ou seja, bioatividade. O poli[bis(etil glicinato)fosfazeno] foi testado *in vivo* por Laurencin e colaboradores⁴³⁻⁴⁵ na Universidade da Virginia, EUA, mostrando o crescimento de osteoblastos (células ósseas) ao longo do polímero implantado com a finalidade de reparar uma fratura óssea sem resposta infecciosa significativa. Durante a multiplicação dos osteoblastos no sentido de reparar o tecido danificado, o polímero sofria hidrólise produzindo substâncias inofensivas para o ambiente celular como amônia, fosfatos, aminoácido e álcool. O objetivo era que o

^a A biocompatibilidade é um requisito mínimo que o biomaterial deve apresentar e pode ser entendida como a habilidade de um material, utilizado em uma aplicação biomédica específica, de produzir uma resposta apropriada em seu receptor. Os materiais bioativos são aqueles que podem induzir uma atividade biológica específica.

tecido ósseo desenvolvido ocupasse, gradativamente, o lugar deixado pelo polímero degradado, num processo chamado de bioerosão.

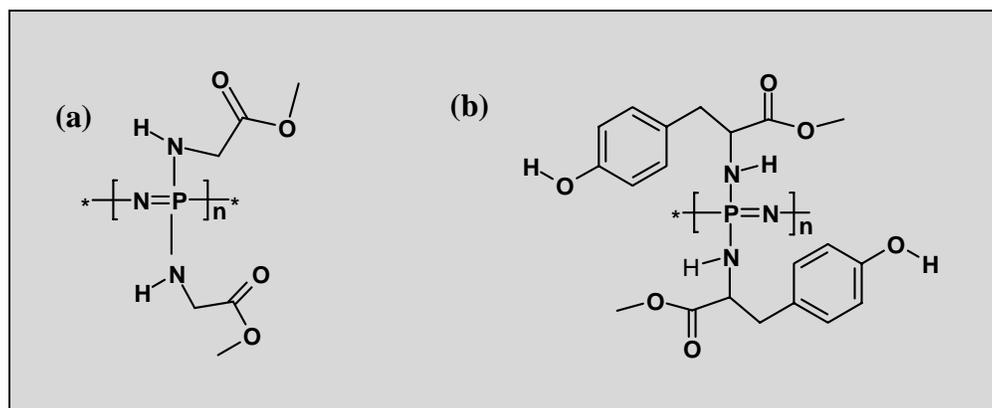


Figura 4.2 - Polifosfazenos contendo grupos éster metílico da glicina (a) e éster etílico da tirosina (b) como grupos laterais.

De acordo com Allcock e colaboradores, uma das rotas para a o início do processo de degradação de polifosfazenos contendo ésteres de aminoácidos como grupos laterais é a hidrólise da ligação ester com a formação de um ácido carboxílico. Assim, o a carboxila atacaria o átomo de fósforo formando uma espécie muito reativa que, ao reagir com a água , liberaria aminoácido e formaria um polifosfazano, o qual é hidroliticamente instável e provavelmente iniciaria a quebra da cadeia polimérica⁴. Em outro mecanismo de degradação, também proposto por Allcock, o próprio grupamento carbonila atacaria o átomo de fósforo, sem a necessidade da hidrólise prévia da ligação éster. Ainda, há a possibilidade de a molécula de água deslocar completamente o ester de aminoácido formando um hidróxifosfazeno.

Recentemente foram publicados também testes *in vitro* utilizando-se polifosfazenos contendo ácido glutâmico, tirosina e oligopeptídeos⁴⁶⁻⁴⁹. Todos apresentaram resultados promissores para aplicações, especialmente para implantes de curto prazo.

Nanocompósitos formados entre polifosfazenos e hidroxiapatita (componente mineral do tecido ósseo) também têm sido relatados como materiais promissores para o uso em próteses ortopédicas⁵⁰.

Outros grupos orgânicos, além dos ésteres de aminoácidos, também oferecem possibilidades de serem empregados como biomateriais quando associados a polifosfazenos. Muitos materiais com potencialidades para reticulações podem formar hidrogéis que despertam o interesse para o uso em liberação controlada de fármacos⁵¹⁻⁵⁴, engenharia de tecidos dentre outras aplicações. Polifosfazenos podem também ser processados pelo método de “*electrospinning*”, para a formação de nanofibras, as quais podem ser utilizadas como suporte para o crescimento de células^{43, 44}.

4.3 Outros Campos de Aplicação

Aqui serão mencionados brevemente alguns outros campos tecnológico onde os polifosfazenos se mostram também promissores.

4.3.1 Membranas separadoras de gases

Um dos interesses na preparação de novas membranas semipermeáveis seletivas é a combinação entre alta permeabilidade e alta seletividade. Estudos recentes mostram um crescimento anual de 8,2% na aplicação industrial de membranas de para separação de gases. As separações mais relevantes incluem CO₂ de CH₄ e O₂ de N₂⁵⁵.

Diversos fatores influenciam o transporte de gás através da membrana, tais como tamanho, polaridade e natureza química do gás. Além disso, a temperatura na qual o sistema for analisado é de extrema relevância para os resultados finais⁵⁶. Finalmente, são fatores determinantes na obtenção de membranas poliméricas para transporte de gases: a natureza do polímero, a flexibilidade da cadeia polimérica, cristalinidade, estrutura molecular, volumes livres presentes no material. E este último fator está intimamente relacionado à velocidade de difusão dos gases através da membrana⁵⁷.

Os poli(organo)fosfazenos, como membranas de separação de gases, têm demonstrado grandes vantagens pela sua significativa estabilidade em meio ácido, básico, altas temperaturas e sob altas quantidades de radiação (ex.: UV)⁵⁶.

Pesquisas recentes revelam boas perspectivas na permeabilidade para poli(organo)fosfazenos com diferentes grupos substituintes, incluindo álcoois, álcoois fluoretados e fenóis⁵⁵.

4.3.2 *Surfactantes*

São estruturas esféricas nanométricas que podem ser formadas através de copolímeros anfifílicos em bloco. Estas estruturas despertam muito interesse pelo seu potencial em liberação controlada de fármacos e por formar suspensões com drogas, pigmentos ou pontos quânticos, insolúveis em água^{58,59}.

Polifosfazenos co-poliméricos podem ser sintetizados pela via catiônica podendo ser obtidos materiais com cadeia principal fosfazeno-fosfazeno, fosfazeno-orgânica ou fosfazeno-siliconas⁵⁸.

4.3.3 *Polímeros solúveis em água e hidrogéis*

O polímero MEEP e os seus análogos não são apenas materiais condutores iônicos mas também, são solúveis e estáveis em água e, estas soluções apresentam valiosas propriedades, entre elas, uma Mínima Temperatura Crítica de Solução (LCTS) e constituem um ponto de partida para a formação de hidrogéis que respondem à mudança de temperatura^{53, 60}. Um gel é uma rede tridimensional expandida por uma grande quantidade de solvente⁶¹. Em um hidrogel esse solvente é a água. Dessa forma o polímero absorve água até um limite definido pelo grau de reticulação⁶². Devido a essa LCTS, o hidrogel pode expandir-se ou contrair-se de acordo com mudanças de temperatura.

Com algumas modificações na estrutura fosfazeno, por exemplo, introduzindo ácidos como grupos laterais, pode-se obter hidrogéis que respondem à mudança de pH e oxido-reduções^{54, 61}.

4.3.4 *Superfícies funcionalizadas e nanofibras*

Um dos primeiros polifosfazenos sintetizados, o poli[bis(trifluoroetóxi)fosfazeno] é um dos materiais mais hidrofóbicos conhecidos, tendo sua hidrofobicidade comparada à do Teflon™. O ângulo de contato da água com filmes depositados chega a mais de 150 °. A superfície desses materiais pode ser modificada por meio de reações interfaciais modificando o ângulo de contato e introduzindo grupos biologicamente ativos na interface⁶³.

Fibras com diâmetros de 100 nm ou menos podem ser obtidas por meio da técnica “*electrospinning*”, utilizando-se o polímero mencionado, e algumas partes dessas fibras se mostraram super-hidrofóbicas apresentando ângulos de contato com a água de 160 °. Quando se deposita estes materiais formando-se um filme fino, tem-se um material poroso,

auto-limpante o que o torna potencialmente utilizável na tecnologia em geral e especialmente em filtros e materiais cirúrgicos⁶⁴.

4.3.5 *Óptica e fotônica*

A transparência dos polifosfazenos desde o infravermelho próximo até a região de 220 nm no ultravioleta tem sido a base da investigação das potencialidades desses materiais nos ramos da óptica e fotônica. Alguns materiais tais como vidros com alto índice de refração, filmes ópticos não-lineares, coberturas foto-resistentes e filmes eletroluminescentes já foram sintetizados. A chave para a obtenção desses materiais se encontra nas mais pronunciadas qualidades dos polifosfazenos: a facilidade de se controlar a T_g , a solubilidade e a foto-estabilidade do material desejado⁶³.

No momento, muitas pesquisas se voltam para a obtenção de condutores de ondas e aparelhos eletrônicos foto-sensíveis.

4.3.6 *Retardantes de chamas*

Os polifosfazenos têm sido extensivamente estudados como materiais retardantes de chamas. É conhecido que materiais contendo fósforo e nitrogênio conferem resistência ao fogo e podem isolar o calor⁶⁵. Diversos organofosforados são utilizados como aditivos para polímeros orgânicos na obtenção dos retardantes de chamas disponíveis comercialmente⁶⁶⁻⁶⁸.

Os polifosfazenos são de especial interesse porque não são somente resistentes ao fogo como também retardam a combustão de materiais aos quais ele possa ser incorporado. O mecanismo através do qual esses compostos desempenham esse papel ainda é objeto de estudo e duas hipóteses já foram levantadas: a) os polifosfazenos interrompem a reação em

cadeia que ocorre na propagação da chama; b) o resíduo da combustão de polifosfazenos produz um material que pode isolar o calor e também inibir quimicamente a propagação das chamas⁶⁷.

As poliuretanas são os elastômeros mais utilizados tanto tecnologicamente como em residências e, apesar disso, são extremamente combustíveis. A adição de polifosfazenos para a formação de blendas polifosfazeno/poli(uretana) em uma proporção de 20% m/m de polifosfazenos produz um resíduo de aproximadamente 55% m/m de material isolante extinguindo as chamas imediatamente⁶⁶.

Uma outra vantagem dos polifosfazenos nessa área encontra-se na possibilidade de utilização não só dos polímeros, mas também dos ciclofosfazenos, para a incorporação no material orgânico⁶⁹.

5 Blendas Poliméricas

5.1 Blendas poliméricas - Características gerais

Blendas poliméricas são misturas físicas de polímeros, diferente de homo ou copolímeros. O principal objetivo de sua produção é otimizar as propriedades dos componentes puros ou conseguir um efeito sinérgico, para que possam ser empregados na engenharia de materiais e serem economicamente viáveis¹⁶.

As propriedades finais das blendas dependem de múltiplos fatores. A estrutura química e a temperatura de transição vítrea dos componentes originais determinam a compatibilidade, miscibilidade e temperatura(s) de transição vítrea da blenda. A forma como a mistura dos componentes é conduzida também é determinante para compatibilidade e, conseqüentemente, para o fenômeno de separação de fases. O grau de miscibilidade, que está relacionado diretamente à homogeneidade do material, é um dos parâmetros mais importantes no estudo de blendas poliméricas. As blendas completamente miscíveis possuem apenas uma fase, enquanto as imiscíveis ou parcialmente miscíveis possuem mais de uma fase observáveis experimentalmente^{16, 90}.

As propriedades mecânicas de uma blenda homogênea dependem de ambos os componentes originais e, no caso de um sistema heterogêneo, dependem especialmente do componente que forma a fase contínua, chamada de matriz.

Um sistema multifásico pode ser reconhecido pela ocorrência de diferentes T_g s, correspondendo à diferentes domínios. As T_g s das múltiplas fases são observadas, pela técnica DSC convencional, quando o diâmetro das fases entre elas é maior do que cerca de 50 nm⁸⁴ e também por análise dinâmico-mecânica (DMA). Segundo Elias, quando um sistema é homogêneo, apenas uma temperatura de transição vítrea é observada e seu valor é

determinado através da lei de misturas de frações e da transição vítrea dos dois componentes puros, A e B¹⁶:

$$Tg = w_A (Tg)_A + (1 - w_A) (Tg)_B \quad \text{(Equação 5.1)}$$

As blendas poliméricas podem ser preparadas por vários diferentes processos como exemplificado a seguir:

→ Mistura em solução: são feitas soluções dos polímeros em recipientes diferentes, utilizando-se preferencialmente o mesmo solvente. Essas soluções são então misturadas até se obter um aspecto homogêneo, quando são depositadas em um recipiente adequado para a secagem. As soluções podem também ser depositadas em um substrato giratório, através do gotejamento cuidadoso dessas soluções. Os filmes são obtidos, em ambos os processos, após a evaporação do solvente, que normalmente acontece à temperatura ambiente. O uso de temperatura para a secagem das blendas pode provocar a separação de fases e formar um material impróprio para comercialização. Por esse motivo, cada sistema deve ser estudado de forma única para se obter os melhores parâmetros de preparação e secagem.

→ Mistura mecânica: os polímeros são misturados no estado fundido ou amolecido. A mistura no estado fundido requer que os componentes sejam misturados por um processo de extrusão ou em um misturador de batelada⁹⁰.

→ Reticulados poliméricos do tipo redes interpenetrantes (IPN): os polímeros são produzidos um em presença do outro. A interpenetração ocorre sem reação química entre os polímeros, mas com a formação de um retículo entre eles. Apesar de serem formados por

dois polímeros diferentes não co-polimerizados, este material não corresponde a uma blenda propriamente dita.

5.2 A Compatibilidade dos polímeros na formação de blendas

A compatibilidade é frequentemente definida como miscibilidade em escala molecular. Esta é, sem dúvida, uma definição ortodoxa bastante clara, entretanto, ela se restringe a blendas que mostram uma miscibilidade termodinâmica verdadeira, o que exclui uma série de blendas comerciais que são consideradas compatíveis por vários pesquisadores, em razão de suas excelentes propriedades. Uma outra definição para blendas compatíveis seria a mistura de polímero que não exibem sinais evidentes de separação de fases. Esta última definição mostra-se mais abrangente do que a primeira, porém exclui uma série de blendas que apresentam fases dispersas em nível micrométrico, mas que são também largamente comercializadas por suas excelentes propriedades mecânicas⁹⁰.

Uma terceira definição, preferida pelos pesquisadores da área tecnológica, considera uma blenda adequada para utilização, aquela que apresenta uma série de propriedades desejáveis, especialmente no âmbito comercial⁹⁰.

Dessa forma, a compatibilidade de blendas pode ser discutida sob o ponto de vista extrinsecamente físicoquímico, ou seja, compatibilidade termodinâmica, ou sob o ponto de vista comercial e tecnológico que abrange materiais apropriados para produção industrial e comercialização.

A miscibilidade termodinâmica propriamente dita é determinada pelo balanço entre as contribuições da entropia e da entalpia de mistura⁹⁰. Para polímeros, a entropia apresenta sempre valores muito baixos, ainda que positivos, sendo a entalpia um determinante da miscibilidade. Sabe-se que:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{Equação 2})$$

Onde G é a energia livre de Gibbs, H a entalpia e S a entropia.

Para misturas espontâneas a variação da energia livre deve ser negativa, isto implica que: misturas exotérmicas seriam mais favorecidas. Assim, para que se obter uma mistura miscível endotérmica, a temperatura deve ser bastante elevada.

Para uma blenda de dois componentes é possível construir diagramas de fase que podem exibir uma máxima ou mínima temperatura crítica de solução (LCST - “*lower critical solution temperature*”; UCST - “*upper critical solution temperature*”)(Figura 5.1). Na prática, o comportamento LCST é mais comumente encontrado, pois a separação de fase acontece com o aumento da temperatura, isto porque as forças intermoleculares, responsáveis pelo comportamento miscível, tendem a desaparecer quando a energia interna das macromoléculas se torna alta o suficiente para ultrapassá-las⁹⁰.

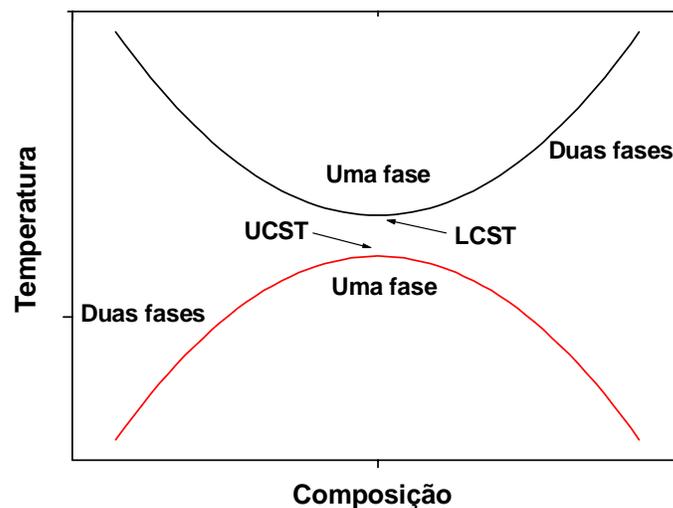


Figura 5.1 - Diagramas de fase típicos de materiais apresentando LCST (-) e UCST (-).

A princípio, a obtenção de uma blenda termodinamicamente miscível, não é algo trivial e a busca por novas blendas tem girado em torno da obtenção de materiais com propriedades tecnologicamente atraentes⁹⁰. Entretanto, a literatura reporta blendas apresentando apenas uma fase detectável experimentalmente, especialmente quando se acrescenta um terceiro componente que desempenha a função de um compatibilizador. Polímeros quimicamente incompatíveis podem formar blendas poliméricas miscíveis através de métodos de compatibilização que, de maneira geral, envolvem o desenvolvimento de uma miscibilidade a nível molecular ou a adição de compatibilizadores, tais como copolímeros em bloco ou copolímeros por ramificações (*graft copolymers*).

Os blocos e as ramificações (Figura 5.2) são pequenas cadeias que apresentam semelhança química com componentes da blenda, o que aumenta a possibilidade de interações entre os polímeros. Estudos indicam que os blocos e as ramificações implantados na estrutura química do polímero migram para a interfase promovendo interações entre as fases, contribuindo para compatibilização do material⁹⁰.

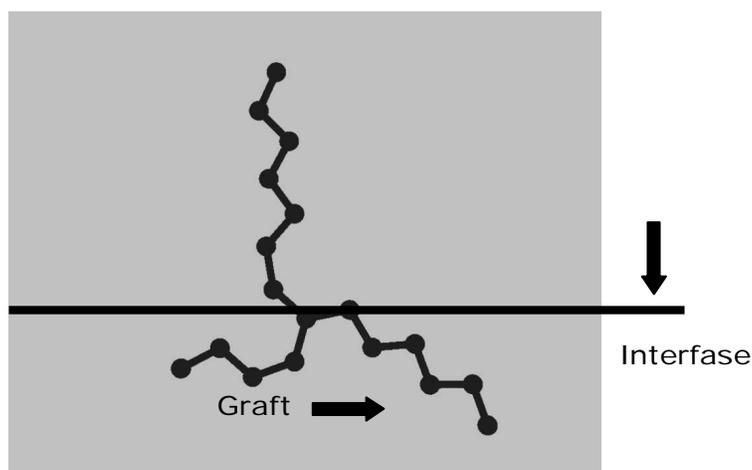


Figura 5.2 - Representação de como um “*graft*” pode promover a compatibilização.

Comparando blendas preparadas por fusão de seus componentes com as preparadas por misturas de soluções, nas primeiras poderão ser observadas fases maiores e uma possível diminuição da compatibilidade^{87, 90}. Isto porque quando o polímero é fundido ou amolecido, as forças intermoleculares presentes são apenas aquelas existentes entre as cadeias poliméricas. Isto levará o polímero a manter sua conformação inicial, dificultando a interpenetração entre os componentes. Já na blenda obtida por misturas de soluções tem-se um solvente envolvido que, em maior (desejável) ou menor escala, interagirá com os polímeros dissolvidos. Assim, as interações intermoleculares presentes não serão apenas aquelas existentes entre os polímeros, sendo introduzida agora a interação polímero/solvente. Esta interação permite uma certa mudança na conformação original do polímero e, ao se misturar dois polímeros haverá uma facilitação na interposição das cadeias. Estudos comparativos da estrutura de blendas confirmam esta situação⁸⁷.

5.3 Blendas MEEP/POE

5.3.1 Poli(óxido de etileno) - POE

Os polímeros derivados do óxido de etileno são materiais semicristalinos e podem ser divididos em duas grandes classes que são definidas de acordo com massa molar ponderal média (Mw). Esta por sua vez, é obtida através de diferente métodos sintéticos. Polímeros com Mw abaixo de 20.000 g/mol, aproximadamente, são denominados poli(etilenoglicol) - PEG. Os polímeros com Mw acima de 20.000 g/mol são denominados poli(óxido de etileno) - POE⁹¹.

O POE - poli(óxido de etileno) foi estudado durante 20 anos como uma matriz para eletrólito polimérico²⁸. Entretanto, à temperatura ambiente, a sua utilização para esse fim é

limitada pela alta cristalinidade, o que impede a mobilidade iônica pelo enrijecimento das cadeias poliméricas na parede cristalina⁹².

Muitas pesquisas buscam modificações na estrutura do POE com o objetivo de alterar o seu grau de cristalinidade à temperatura ambiente, estas envolvem, por exemplo, copolimerizações, formação de blendas poliméricas, introdução de plastificantes, etc³⁶.

A estrutura cristalina do POE tem sido estudada por um grande número de pesquisadores e vários modelos foram propostos para a elucidação desta estrutura. A conformação helicoidal 7_2 , conformação onde sete unidades monoméricas são necessárias para realizar duas voltas completas ao redor de um eixo imaginário, é considerada a mais razoável e já foi confirmada por técnicas de difração de raios-X, FTIR, Raman, RMN e outras⁹³.

A célula unitária é monocônica com os seguintes parâmetros de rede: $a = 0,805$ nm; $b = 1,304$ nm; $c = 1,948$ nm e $\beta = 125,4^\circ$, com quatro unidades monoméricas por célula⁹⁴.⁹⁵. Nos sistemas cristalinos monocônicos temos a seguinte relação entre os eixos: $a \neq b \neq c$ e os ângulos entre as arestas apresentam $\alpha = \gamma = 90^\circ$ e $\beta \neq 90^\circ$.

O processo de nucleação (iniciação da formação cristalina) governa o número e assim, indiretamente, o tamanho dos cristais e da superestrutura cristalina, denominada esferulita⁹⁶. Esferulitas consistem de um agregado de lamelas (cristalitos de pacotes de cadeias dobradas) que partem radialmente do centro do cristal, com tamanhos entre aproximadamente 10 nm a 40 nm de espessura de acordo com o método de preparação das amostras e massa molar do polímero. A figura 5.3 (pág. 45) mostra a imagem topográfica de lamelas de POE, $M_w = 1 \times 10^6$ g/mol, obtida por AFM.

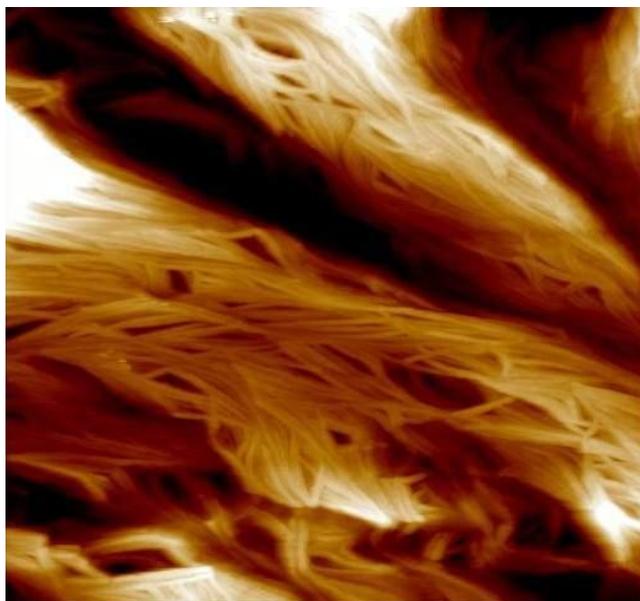


Figura 5.3 - Imagem topográfica de lamelas de POE, $M_w=1 \times 10^6$ g/mol, obtida por AFM (Imagem obtida em substrato de Si em condições ambiente no Departamento de Física da UFMG por Virgínia Paula Rodrigues Silva e Bráulio Soares Archanjo).

Dentro das lamelas, as cadeias de POE podem ser encontradas nas formas estendidas ou dobradas. Os cristais com cadeias dobradas são metaestáveis em relação aos de cadeias estendidas, portanto as temperaturas de fusão decrescem com o aumento do número de cadeias dobradas⁹³.

Estudos estruturais e morfológicos de monocristais de POE revelam que as espessuras lamelares dos cristais aumentam, significativamente, com o aumento número integral de cadeias dobradas em relação à cristais de cadeias estendidas⁹⁷. As temperaturas de fusão crescem agudamente com o aumento da massa molar até aproximadamente $M_w=8.000$ g/mol, a partir de 20.000 g/mol não se observa grandes variações, pois o grau de cristalinidade não é diretamente proporcional à massa molar⁹¹.

5.3.2 *Blendas MEEP/POE*

A relevância tecnológica dos polímeros POE e MEEP é indiscutível^{23, 34, 38, 98}. Dentre outras funções, POE desempenha o papel de precursor no estudo de matrizes para eletrólitos poliméricos^{30, 31, 98} e MEEP se apresenta como um material com atributos suficientes para sua aplicação em diversas áreas, inclusive como matriz para eletrólito polimérico, apesar de sua deficiência mecânica^{11, 67, 99}.

As blendas POE/MEEP constituem uma alternativa para o controle das propriedades mecânicas de MEEP³⁸ e de POE, já que esta representa uma significativa barreira em suas aplicações.

Observa-se na literatura a preparação de blendas MEEP/POE sendo que, os estudos apresentados se concentram na área aplicada, especialmente em eletrólitos poliméricos. Abrahan e colaboradores¹⁰⁰, mostram que a condutividade à temperatura ambiente, de uma blenda MEEP/POE contendo 45% m/m de MEEP é muito superior à do POE (cerca de 3 ordens de grandeza), utilizando-se as mesmas quantidades de sal. O mesmo resultado foi reproduzido no trabalho de mestrado desta autora¹¹³.

Os grandes esforços concentrados no ramo das aplicações não são comparados quantitativamente aos estudos fundamentais, prova disso é a quantidade de artigos publicados na área fundamental ser muito menor do que na área aplicada. Muito pouco é encontrado disponível na literatura a respeito de blendas envolvendo polifosfazenos e, em se tratando especificamente de MEEP, os estudos fundamentais são inexistentes.

O estudo de misturas se encontra dentro de uma área complexa da físicoquímica e, esta complexidade, torna as blendas poliméricas materiais atrativos e ricos em aspectos a serem explorados fundamentalmente⁹⁰. Ademais, a base tecnológica de produção de novos materiais deve, primeiramente, passar pelo estudo fundamental das propriedades do

material. Um exemplo disso seria o tipo de processamento de uma blenda influenciar em sua microestrutura e esta, nas propriedades mecânicas. Portanto, o estudo de blendas poliméricas se encontra na interface fundamental/tecnológico e isto confere um charme acadêmico ao material.

No estudo de blendas poliméricas é notório que a teoria não corresponde completamente aos aspectos empíricos. A teoria fornece apenas alguns caminhos por onde se buscar a solução de algum problema. Isto quer dizer que cada blenda possui um comportamento diferente e que a mesma blenda em composições diferentes apresenta comportamentos diferentes.

6 Hidrogéis

6.1 Hidrogéis: Características gerais

Hidrogéis são redes poliméricas tridimensionais expandidas pela absorção de água. Eles são tipicamente compostos por um polímero hidrofílico que pode ser reticulado através de interações físicas ou ligações covalentes. Como essas reticulações são especialmente importantes para a estrutura do hidrogel, pois previnem a perda de suas características de sólido, os tipos de hidrogéis são baseados nessas reticulações, ou seja, géis fisicamente ou quimicamente reticulados^{61, 103, 104}.

Géis sólidos são caracterizados pela ausência de Módulo de Equilíbrio e presença de um Módulo de Estocagem (G_0), que exibe um *plateau* pronunciado se estende por, pelo menos, alguns segundos. Os géis também possuem um Módulo de Perda o qual é consideravelmente menor do que o Módulo de Estocagem, na região do *plateau*. A presença de comportamento líquido a nível molecular, combinado com o comportamento sólido a nível macroscópico faz com que esses materiais sejam considerados sistemas especiais, únicos⁶¹.

Atualmente, hidrogéis são usados em diversas aplicações nas mais diversas situações do cotidiano, tais como: fraldas descartáveis e absorventes íntimos, lentes de contato, eletrodos para eletrocardiogramas e eletroencefalogramas, engenharia de tecidos (imitando a matriz extracelular, como suporte para crescimento de células), ataduras, veículo para drogas de liberação controlada, além da indústria de alimentos.

6.2 Hidrogéis que respondem à estímulos externos

Muitos hidrogéis apresentam a capacidade de sofrer mudanças devido às condições do meio. Essas condições incluem, por exemplo, temperatura, pH, campo elétrico, campo magnético, dentre outras^{61, 62}. Os hidrogéis que respondem à mudanças na temperatura do sistema geralmente apresentam uma temperatura crítica mínima de solução (LCST, pág. 49) que é responsável pelas mudanças ocorridas no raio hidrodinâmico do hidrogel, quando esta é elevada acima do valor crítico. Já os materiais que apresentam resposta à mudanças no pH do meio, geralmente possuem grupamentos ácidos ou básicos em sua estrutura. Conseqüentemente, o grau de ionização desses grupos rege as mudanças estruturais na expansão do hidrogel.

Tais polímeros que respondem à mudanças na temperatura e no pH do meio têm sido largamente estudados por suas pontenciais características para aplicações biomédicas, tais como: liberação controlada de fármacos, engenharia de tecidos e biosensores¹⁰⁵⁻¹⁰⁷. Exemplos de materiais sensíveis à mudanças no pH incluem o poli(ácido acrílico) e poli(L-lactídeos)^{108,61}. Quanto aos polímeros que respondem à mudanças de temperatura, poli(isopropilacrilamida) - PNIPAm - é, sem dúvida o mais estudado. Apesar de não ser hemocompatível, o PNIPAm apresenta histocompatibilidade .

Alguns hidrogéis podem responder tanto à mudanças na temperatura como à mudanças no pH do meio, simultaneamente ou não. Uma simples aproximação para a obtenção desses materiais seria uma co-polimerização envolvendo um polímero responsável pelo comportamento térmico e o outro pela resposta à diferentes pHs, como por exemplo em poli(*N*-isopropilacrilamida-co-ácido acrílico)¹⁰⁹. Os polifosfazenos podem ser reticulados tanto por interações físicas como por ligações covalentes formando redes poliméricas que se expandem em meio aquoso, de acordo com a escolha apropriada dos

grupos laterais. O polímero MEEP, por exemplo, pode ser reticulado através de radiações UV ou γ do ^{60}Co , formando um hidrogel quando colocado em água. A rede polimérica formada por MEEP reticulado apresenta LCST e como isso resposta à mudanças de temperatura. Grupos orgânicos ionizáveis tais como amino e ácidos carboxílicos podem ser facilmente enxertados na cadeia polifosfazeno conferindo a possibilidade de resposta à mudanças no pH, de acordo com seu pKa ou pKb. As reticulações físicas podem ser obtidas através de interações entre um contra-íon e a parte ionizada da cadeia polifosfazeno substituída. Além disso, a formação de IPN's ou semi IPN's - redes poliméricas interpenetrantes - constitui um caminho extremamente interessante para a formação de materiais funcionalizados, ou "*smart materials*", contendo polifosfazenos^{67, 110, 111}.

7 Fundamentos de algumas técnicas de caracterização

As principais técnicas empregadas na caracterização dos materiais obtidos nesse trabalho foram: MDSC (calorimetria diferencial exploratória modulada), TGA (análise termogravimétrica), FTIR - ATR (infravermelho por transformada de Fourier utilizando reflexão atenuada total), RMN (ressonância magnética nuclear), GPC (cromatografia por exclusão de tamanho), DRX (difração de raios-X), AFM (microscopia de força atômica), MEV (microscopia eletrônica de varredura), MET (microscopia eletrônica de transmissão), MO (microscopia óptica).

A seguir serão apresentados os princípios das técnicas menos convencionais utilizadas na análise dos materiais estudados neste trabalho.

7.1 Microscopia de força atômica - AFM

A microscopia de força atômica é utilizada para prover em alta resolução (no caso ideal, atômica) a análise topográfica de uma amostra, bem como uma análise das fases componentes desta⁷⁰.

O princípio básico da obtenção da imagem é simples: uma amostra presa a um varredor piezoeletrônico é rastreada por uma sonda extremamente aguda (~100 Å de diâmetro de extremidade) presa a uma alavanca móvel onde um laser é aplicado⁷¹.

A sonda é montada sobre a extremidade livre da alavanca que mede cerca de 100 a 200 μm de comprimento. Quando a sonda se aproxima da superfície da amostra, forças de interação sonda-amostra surgem e fazem a alavanca defletir. Esta deflexão é monitorada

por um detector, à medida que a sonda varre a superfície. Esse sinal de deflexão da alavanca pode ser utilizado por um programa computacional para gerar um mapa da topografia da superfície da amostra, bastando fazer uma conversão de variação do sinal no detector para a variação de altura na amostra⁷¹.

Entretanto, esse processo de conversão é complexo e o método mais utilizado na geração de imagens topográficas é o seguinte: determina-se uma força que se deseja aplicar constantemente sobre a amostra, ou seja, determina-se um valor do sinal que deve ser permanentemente observado pelo detector. O aparelho se ajusta à posição vertical da amostra durante a varredura mantendo a força (ou o sinal) no valor previamente determinado através do varredor piezoelétrico⁷¹.

A variação de altura no varredor corresponde exatamente à variação topográfica na amostra. Assim a morfologia da amostra é revelada diretamente, sem a necessidade de conversão do sinal do detector.

As forças de interação entre a sonda e a amostra podem ser atrativas ou repulsivas, dependendo da distância sonda/amostra, sendo que a longas distâncias não há praticamente qualquer interação. À medida que a sonda se aproxima da amostra, forças atrativas passam a atuar - normalmente forças de Van der Waals. A força atrativa aumenta até que a distância seja da ordem da separação interatômica ($d \approx 0,5$ nm). A partir deste ponto, forças eletrostáticas repulsivas intensas entre as nuvens eletrônicas das camadas de valência da sonda e da amostra passam a atuar e a força resultante total passa a ser repulsiva. Nesta situação, diz-se que a sonda está em contato físico com a amostra⁷¹.

As interações entre amostra e substrato devem ser levadas em conta quando se deseja obter uma imagem por AFM. Experimentos feitos em camadas de mica confirmam teorias de adesão e interação, o que têm levado à elucidação de inúmeros fatores que podem

influenciar na magnitude do sinal, afetando as interações entre amostra e substrato⁷⁰. Estas interações provocarão imagens diferentes de um mesmo material depositado em substratos diferentes. Os principais substratos utilizados são silício, carbono e mica.

Dentro da ciência de polímeros, a AFM se apresenta como a técnica que obteve melhores resultados para a resolução da morfologia desses materiais nos últimos 10-20 anos⁷⁰⁻⁷². A AFM é capaz de fornecer imagens de cadeias poliméricas individuais e também de grupos metil ou metileno presentes nas cadeias⁷³⁻⁷⁵. A habilidade da AFM em produzir imagens quantitativas é única dentre as técnicas de microscopia.

Além de produzir imagens estáticas da morfologia de um material, a AFM pode ser utilizada em estudos dinâmicos os quais podem revelar dados importantes sobre o crescimento de cristais em polímeros semicristalinos. Este tipo de estudo é comum na microscopia óptica, entretanto há limitações quanto à magnitude da imagem obtida, o que impede a observação de detalhes na amostra, como por exemplo, a estrutura lamelar de um polímero⁷⁰.

Processos de fusão e cristalização podem ser acompanhados por AFM com o auxílio de um simples aparato de aquecimento e um termopar para o controle de temperatura^{70, 72}. A análise rigorosa por AFM pode fornecer dados sistemáticos sobre polímeros e revelar detalhes morfológicos de suas estruturas como quaisquer técnicas clássicas.

7.2 Microscopia eletrônica de transmissão - MET

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é um dos instrumentos mais importantes na caracterização da estrutura interna de materiais. O microscópio eletrônico de transmissão é análogo ao microscópio óptico, porém no lugar de luz visível como sonda, o MET usa um feixe de elétrons.

O benefício de se utilizar feixe de elétrons se deve à obtenção de baixos comprimentos de onda que podem ser alcançados pela aceleração dos elétrons em um campo elétrico de alta voltagem, tipicamente, 80-3.000 kV. A resolução atingida pela MET chega valores menores que 1 nm. A observação dos elétrons transmitidos faz com que seja possível o estudo morfológico de camadas mais interiores de um material⁷⁶.

Elétrons interagem fortemente com a matéria e os mais importantes métodos de interação na MET são os espalhamentos elástico e o inelástico. Variações na densidade eletrônica na estrutura de um material provocam o contraste na imagem necessário para a observação do material. Quanto maior a densidade eletrônica, maior o espalhamento dos elétrons⁷⁶.

Os elétrons espalhados podem ser bloqueados por uma abertura, depois da qual, apenas as áreas não interagidas do material são visíveis na imagem final. Em outras palavras, quanto mais escura a imagem maior a densidade eletrônica da amostra⁷⁷.

Outros métodos que envolvem a interação de elétrons com a matéria também são utilizados para a caracterização de materiais. O exemplo mais clássico seria que o feixe de elétrons pode excitar os elétrons das camadas mais interiores dos átomos de um elemento químico resultando em um espalhamento de raios-X que é característico de cada elemento⁷⁸.

O requisito básico para se analisar uma amostra por MET é que esta seja suficientemente delgada para permitir que pelo menos alguns elétrons a atravessem. A espessura da amostra deve ser geralmente menor do que 100 nm. Amostras mais espessas, de aproximadamente 1 μm , podem ser analisadas utilizando-se um feixe de elétrons mais energético, porém há o risco iminente de danificação da amostra. Um outro requerimento é que a amostra deve suportar o alto vácuo requerido pelo feixe de elétrons⁷⁶.

A preparação da amostra depende de seu estado físico sendo que em todos os casos esta deve ser depositada em uma grade metálica circular de cerca de 3 mm. Amostras sólidas estáveis são geralmente preparadas cortando-se pequenas lascas com uma lâmina de diamante utilizando-se um equipamento apropriado, pela técnica de microtomia. Amostras em soluções ou contendo algum líquido devem ser vitrificadas e mantidas a uma temperatura mais baixa do que a temperatura de cristalização do solvente em alto vácuo⁷⁹. Caso seja necessário, a amostra pode ser aquecida acima de 1.200 °C em um suporte específico.

Quando uma amostra não possui diferenças significativas na densidade eletrônica de sua estrutura, esta diferença pode ser gerada artificialmente dopando-se a amostra com materiais com alta densidade eletrônica, tais como substâncias organometálicas, que possam coordenar-se à substância, para que se possa observar a morfologia indiretamente⁸⁰,
⁸¹.

Os MET mais avançados incluem a obtenção de imagens em três dimensões, o que significa que as imagens são adquiridas variando-se a posição da amostra em diversos ângulos e adquirindo imagens continuamente. Este método nada mais é do que uma tomografia do material em estudo⁸². Esta técnica requer programas computacionais adequados a proceder a reconstrução da imagem em três dimensões, utilizando-se as imagens obtidas com o movimento da amostra⁸³.

7.3 Calorimetria diferencial exploratória modulada - MDSC

A DSC convencional é de importância inestimável para a ciência de polímeros no estudo da cinética das reações, comportamento na fusão, história térmica, grau de cristalinidade, temperatura de transição vítrea e aspectos morfológicos⁸⁴.

A DSC é um método de análise térmica onde é medida a diferença de fluxo de energia entre a substância a ser analisada e um material de referência, quando ambos estão sujeitos a um programa controlado de temperatura. A DSC fornece a variação de entalpia em função do tempo ou temperatura⁸⁴.

Se uma diferença de temperatura é detectada entre a amostra e a referência, devido à uma mudança de fase na amostra, a energia é suprida até que a diferença de temperatura seja menor do que um valor limite, aproximadamente $< 0,01$ K. A energia acrescentada por unidade de tempo é dada como função da temperatura ou do tempo. Uma consideração simplificada das propriedades térmicas mostra que essa energia acrescentada é proporcional à capacidade calorífica.

A MDSC é uma variação da DSC convencional onde uma perturbação é imposta a um programa de aquecimento, ou resfriamento, isotérmico ou linear. Um tratamento matemático é então utilizado para a separação dos sinais referentes à resposta calorimétrica fundamental e à resposta calorimétrica referente à modulação. Este método foi primeiramente introduzido por Reading⁸⁵.

A resposta de uma DSC convencional é a combinação de dois sinais: um dependente da taxa de variação da temperatura e o outro dependente da temperatura. O primeiro sinal é função de C_p (capacidade calorífica à pressão constante) enquanto que os processos cinéticos são dependentes do segundo sinal. Os processos cinéticos são, na maioria das vezes, irreversíveis. Matematicamente, temos:

$$dQ/dT = C_{p,t} dT/dt + f(t,T) \quad (\text{Equação 7})$$

onde $C_{p,t}$ é a capacidade calorífica termodinâmica, associada à mudanças na energia de uma amostra independente de processos cineticamente controlados, T é a temperatura absoluta, t é o tempo e $f(t, T)$ é uma função ordinária envolvendo tempo e temperatura, e que é governada pela resposta cinética do sistema.

Em um exemplo bem simples, consideremos uma molécula linear funcionalizada para que seja possível se realizar uma reação química por aquecimento, por exemplo, uma reticulação. Numa situação ideal, quando a amostra é aquecida a partir de uma temperatura onde não há reações químicas, a energia absorvida é direcionada para a C_p , a qual pode ser determinada pelos modos vibracionais da molécula. Se assumirmos que a amostra é fina/delgada o suficiente para que não haja variações significantes de temperatura em seu interior quando aquecida ou resfriada e que a taxa com a qual o calor é fornecido à amostra seja medida por um aparelho perfeito, de forma que tenhamos uma resposta instantânea, então a variação do fluxo de calor pode ser determinada multiplicando-se a C_p pela taxa de variação da temperatura. Nesse caso, tanto o resfriamento quanto o aquecimento seriam processos completamente reversíveis⁸⁵.

Entretanto, tratando-se de sistemas reais, quando a temperatura é aumentada uma reação química como reticulação, pode ser iniciada. A velocidade dessa reação química é governada por uma fração de moléculas que tem energia suficiente para ultrapassar a barreira da energia de ativação determinada pela temperatura em um instante qualquer. Esse processo é completamente irreversível. Havendo um aumento da velocidade da reação, há um aumento de temperatura correspondente e isto será somado à C_p

termodinâmica contribuindo para o sinal do fluxo de calor, mas respondendo de formas diferentes ao programa de aquecimento. A MDSC torna possível a separação desses sinais em duas contribuições diferentes: contribuições devidas a processos reversíveis e a processos irreversíveis.

A MTDSC é o método onde a temperatura é modulada (podem existir modulações envolvendo o tempo, por exemplo). Isso consiste em provocar uma perturbação que provocará uma modulação em um programa básico de aquecimento ou resfriamento. Reading utilizou o modo mais simples de modulação que consiste na superposição de uma onda senoidal a uma razão linear de aquecimento⁸⁵.

A partir da MTDSC obtemos os seguintes sinais: fluxo total de calor, fluxo de calor reversível, fluxo de calor irreversível e capacidade calorífica, para citar os mais utilizados.

Nos últimos anos, a MTDSC tem sido utilizada como uma ferramenta para a detecção de micro e nanoeterogeneidades em materiais^{86, 87}. A DSC convencional pode detectar heterogeneidades da ordem de 50 nm⁸⁸ enquanto que a MTDSC pode detectar heterogeneidades da ordem de 1 a 25 nm⁸⁹. Localizadamente, em um sistema polimérico existem fenômenos químicos de transição de fases reversíveis e irreversíveis e, sendo que a MTDSC é capaz de fornecer, separadamente, esses dois sinais.

Parte II

Síntese e Caracterização de
MEEP

Blendas Poliméricas
MEEP/POE

8 Parte Experimental

8.1 Reagentes, solventes e outros materiais

Hexaclorociclotrifosfazeno (Aldrich, 99%); dietilenoglicol metil éter (Aldrich, 99%); hidreto de sódio (Alfa Aesar, 57-63% em óleo mineral); poli(óxido de etileno) (Aldrich, Mw=1.000.000 g/mol).

Tetraidrofurano (Synth); Hexano (Quimex); Heptano (CRO); Clorofórmio (Quimex); Metanol (Synth); sacos para diálise (Aldrich, exclusão de 12 kDa); potássio (Merck); benzofenona (Synth).

8.2 Sínteses

A síntese do polímero MEEP foi conduzida seguindo o método proposto por Allcock e colaboradores²⁶. Todas as etapas foram executadas sob atmosfera de N₂ em linha de vácuo e utilizando técnicas Schlenk. Os solventes foram tratados de acordo com o recomendado na literatura: THF - potássio e benzofenona; heptano e hexano - potássio e diglima (dimetilglioxima). Os produtos de cada etapa foram caracterizados por FTIR antes da etapa posterior.

8.2.1 Síntese do sal de sódio de dietilenoglicol metil éter

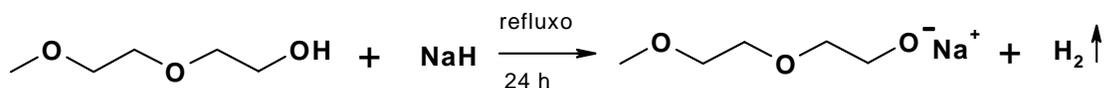


Figura 8.1 - Síntese do sal de sódio de dietilenoglicol metil éter.

8,0 g de dietilenoglicol metil éter foi destilado previamente e mantido sob agitação, em meio a THF, em um balão Schlenk (solução 1). 3,4 g de hidreto de sódio foram suspensos em THF, após o material ter sido lavado várias vezes com hexano. A solução 1 foi adicionada vagarosamente à suspensão contendo hidreto de sódio. A mistura reacional foi deixada sob refluxo por 24 horas. Após resfriada, a mistura foi filtrada e o resultado final se apresentou como uma solução marrom claro que corresponde à aparência descrita na literatura. O rendimento obtido foi de aproximadamente 80% em relação à quantidade inicial de álcool e não pôde ser calculado melhor exatidão pela sensibilidade do material à atmosfera.

8.2.2 Síntese de poli(diclorofosfazeno)- PDCP

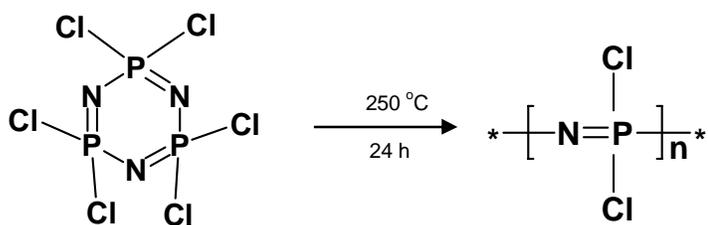


Figura 8.2 - Síntese de poli(diclorofosfazeno).

20,0 g do trímero cíclico foram previamente purificados por recristalização em heptano seguida de sublimação por 8 dias à 55 °C, sob baixa pressão (10^{-2} Torr), em um aparato do tipo “dedo frio”. Após a purificação, 15,9 g do material foram recolhidos através de raspagem e acondicionados em um tubo de vidro boro-silicato contendo uma constricção

na região superior. O tubo foi mantido sob vácuo constante durante 15 minutos e, em seguida, foi selado com o auxílio de um maçarico portátil e lavado à uma mufla com controle digital de temperatura à 250 °C, por 24 horas. Grande parte do material foi reticulada nesse processo sendo que, o polímero linear utilizado foi obtido através de diversas lavagens do material reticulado com THF utilizando-se um aparato do tipo Soxhlet. O rendimento foi de 30%.

8.2.3 Síntese de poli[bis(metóxi-etóxi-etóxi)fosfazeno] - MEEP

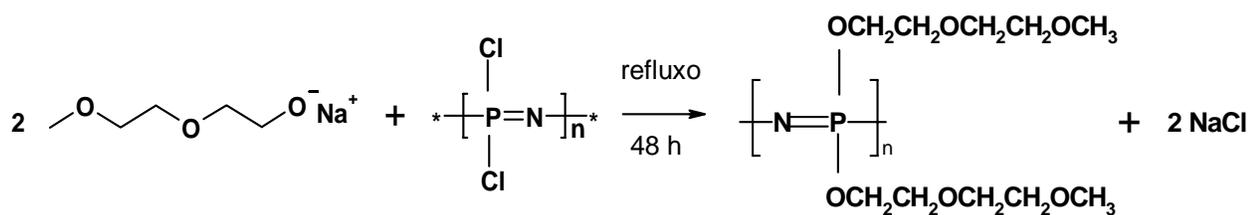


Figura 8.3 - Síntese de poli[bis(metóxi-etóxi-etóxi)fosfazeno] - (MEEP).

2,0 g de poli(diclorofosfazeno) dissolvidos em THF foram adicionados lentamente à solução de sal de sódio de etilenoglicol metil éter. A mistura reacional foi deixada sob agitação e refluxo durante 48 horas. Após resfriada à temperatura ambiente, o volume da mistura foi reduzido à um quarto da quantidade inicial e foi transferido para bolsas de diálise. O processo de diálise transcorreu-ser por 5 dias em água deionizada e mais 3 dias

em metanol. Após isso, o material foi levado à linha de vácuo para a evaporação do solvente e o polímero foi recolhido como uma pasta marrom e cerca de 56% de rendimento.

8.3 Preparação das blendas poliméricas MEEP/POE

Foram preparadas blendas nas proporções 12,5%; 37,5%; 50,0%; 62,5% e 87,5% m/m MEEP, de maneira que cada blenda tivesse massa igual a 0,50 g.

Os polímeros POE e MEEP foram dissolvidos em água destilada em diferentes béqueres e deixados sob agitação até total homogeneização e seguida de redução do volume do solvente, à temperatura ambiente, até as soluções se tornarem viscosas, mas não pastosas. Nesse ponto as soluções foram adicionadas simultaneamente a um outro béquer, onde a mistura foi agitada até se tornar o mais viscosa possível, porém ainda capaz de ser escoada com facilidade. A seguir a mistura foi depositada em uma placa de Petri onde o solvente restante foi evaporado espontaneamente durante 7 dias (Figura 8.4, pág. 63). O mesmo procedimento foi aplicado na preparação de todas as blendas. O resultado foram filmes autosustentáveis, não translúcidos que possuíam cores variando de bege (12,5%) até marrom (87,5%). Esses filmes foram acondicionadas em um dessecador sob vácuo juntamente a cloreto de cálcio, para secagem.

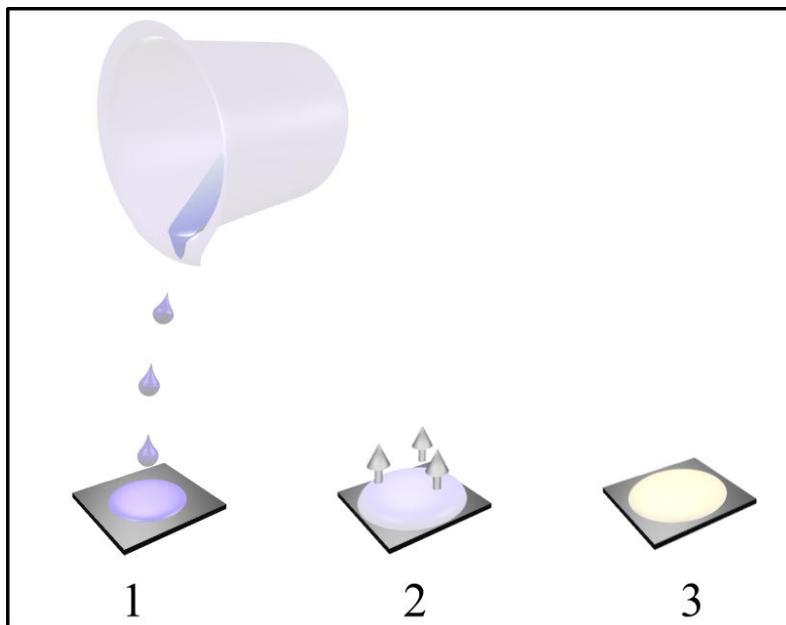


Figura 8.4 - Representação de um processo de “*casting*”. 1 - deposição do material viscoso em uma placa de petri ou outra superfície; 2 - evaporação espontânea do solvente; 3 - filme obtido após evaporação.

8.4 Caracterização

8.4.1 *Espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier FTIR*

Os espectros foram adquiridos em um espectrômetro Perkin Elmer/Spectrum GX - FTIR System. As amostras foram analisadas pelo método de Reflectância Total Atenuada - ATR, utilizando-se um cristal de seleneto de zinco (ZnSe) e varrendo a região compreendida entre 4.400 a 515 cm^{-1} .

8.4.2 *Calorimetria exploratória diferencial com modulação de temperatura MTDSC*

Para a obtenção das T_g s foi utilizado um equipamento 2920 Modulated DSC - TA Instruments utilizando-se a seguinte rotina, sob fluxo de He: aquecimento a 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. até

100 °C; isoterma 5 min.; resfriamento a 10 °C/min. até -110 °C; isoterma 3 min.; modulação de $\pm 1,00$ °C a cada 60 seg.; aquecimento a 5 °C/min. até 130 °C. Para a obtenção das entalpias de fusão, bem como as temperaturas de fusão foi utilizado o método convencional seguindo a mesma rotina acima, excluindo-se a etapa de modulação.

8.4.3 *Termogravimetria TG*

Foi utilizado um equipamento SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA - TA Instruments, em célula de alumina sob atmosfera de N₂, utilizando-se a seguinte rotina: aquecimento até 100 °C a 20 °C/min.; isoterma 3 min.; resfriamento até ~35 °C; aquecimento a 10 °C/min. até 700 °C.

8.4.4 *Cromatografia por exclusão de tamanho GPC*

M_w (massa molar média) e M_n (massa numérica média) foram encontradas utilizando-se um cromatógrafo líquido LC-10 AD; detector UV-Vis a 270 nm, fluxo de 1,0 mL/min., utilizando THF como eluente, colunas GPC 803 e 805 de dimensões 2x300x7,8 mm e padrões de poliestireno.

8.4.5 *Microscopia de força atômica AFM*

As imagens foram obtidas em um microscópio Atomic Force Microscope Smena-A NT-MDT, sob condições ambiente com uma alavanca triangular de sílica (NSG 20S) NT-MDT e frequência de ressonância de 400 KHz.

8.4.6 *Difração de raios-X DRX*

Foi utilizado um difratômetro Seifert-FPM modelo URD65 X-ray, com filtro de Ni para promover uma radiação de Cu K α ($\lambda=0,1542$ nm) que foi usada como fonte. As amostras foram deixadas em repouso no mesmo ambiente onde foram analisadas, para estabilização. Os difratogramas foram obtidos a 27 °C numa faixa de 2θ entre 5 e 60 graus com uma velocidade de varredura de 0,01/10 seg.

Todas as análises foram conduzidas nos Departamentos de Química e Física da Universidade Federal de Minas Gerais.

9 Resultados

9.1 Calorimetria diferencial exploratória modulada - MDSC

Os resultados obtidos pela MDSC mostraram duas temperaturas de transição vítrea (T_g) em cada blenda preparada. A primeira das T_g s encontra-se a temperaturas mais baixas, correspondendo a uma região predominantemente influenciada por MEEP. A outra, a temperaturas mais altas, o que corresponde a uma região mais influenciada por POE. As T_g s encontradas nesse trabalho para MEEP e POE puros são, respectivamente, -79 e -57 °C.

Algumas das T_g s das blendas analisadas puderam ser observadas com certa facilidade valendo-se apenas do sinal de fluxo de calor em função da temperatura, sobretudo nas amostras de composição 37,5% e 50,0%. Entretanto, nas demais amostras foi observada apenas uma T_g alargada, sugerindo a superposição de dois eventos não detectáveis por este método. As curvas MDSC para polímeros puros e blendas podem ser conferidas nas figuras 9.1 e 9.2 (págs. 66 e 67), respectivamente.

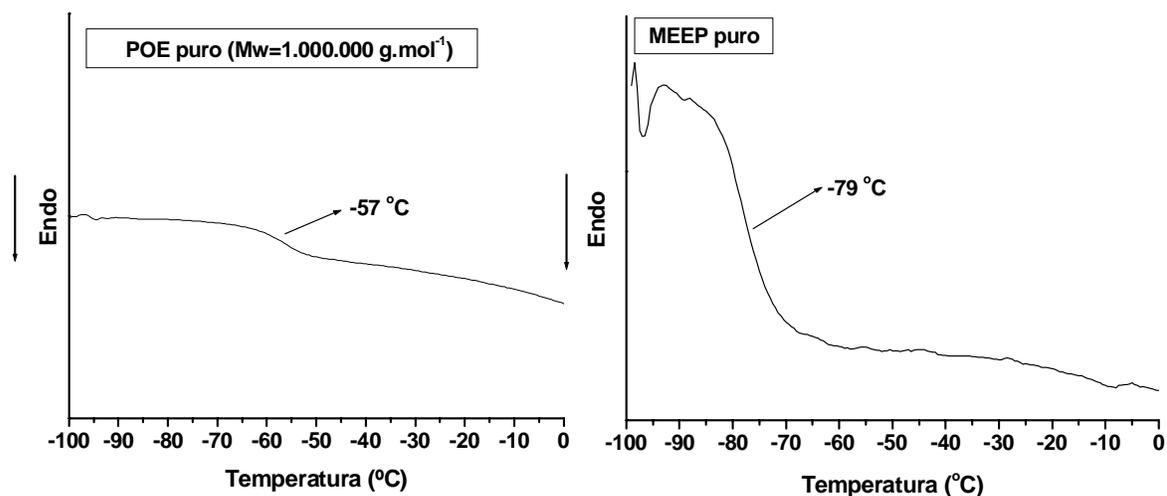


Figura 9.1 - Curvas MDSC para os polímeros puros POE e MEEP na região da T_g .

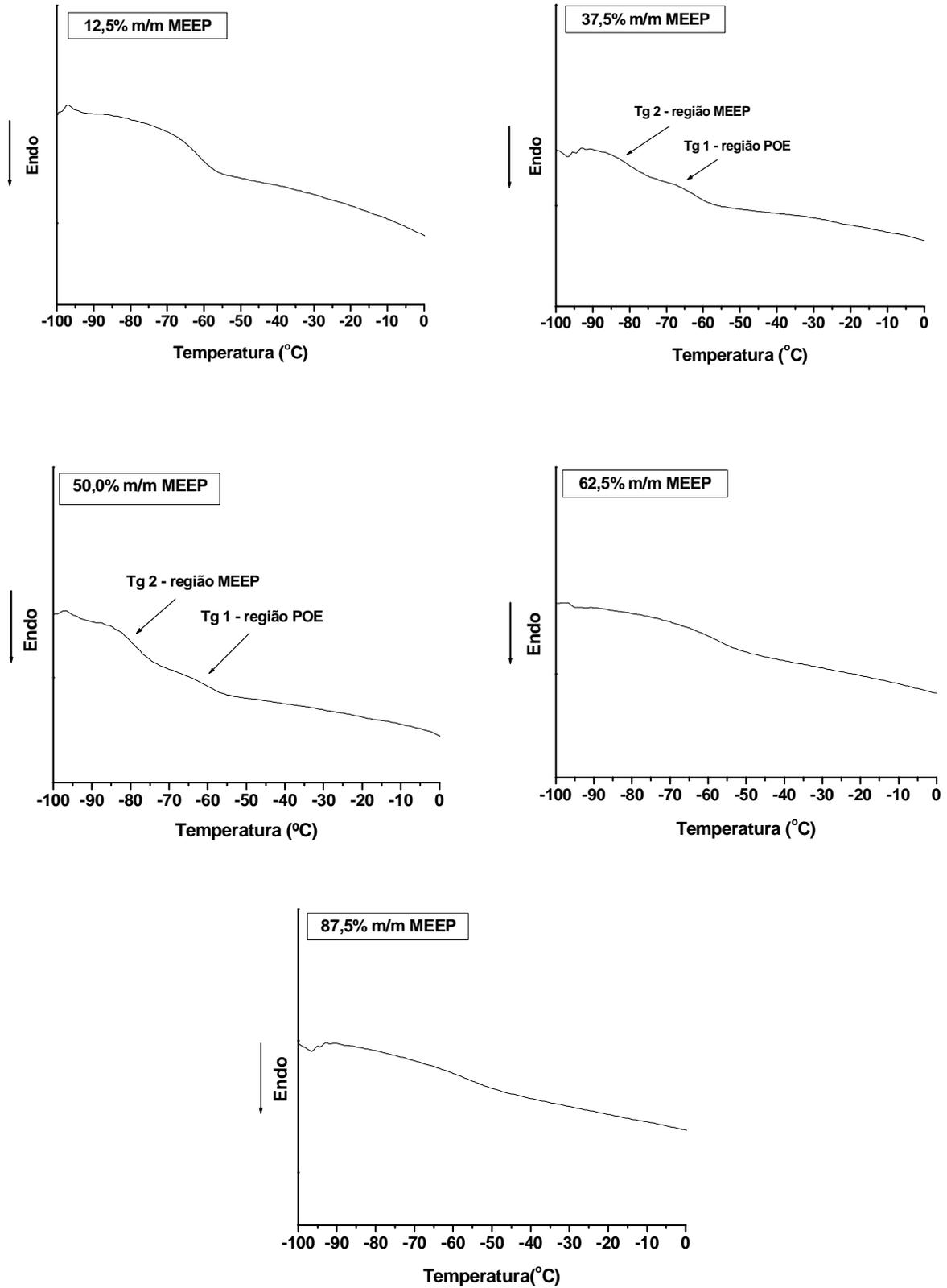


Figura 9.2 - Curvas MDSC para as blendas MEEP/POE na região das Tgs.

Partindo-se da hipótese de que as T_g s alargadas representariam a superposição de dois sinais, foram traçadas curvas a partir da derivada da capacidade calorífica à pressão constante em função da temperatura - $(dC_p(\text{rev.})/dT \times T)$. Este sinal apresenta-se mais sensível ao fenômeno da transição vítrea, já que esse fenômeno não envolve mudanças na entalpia do sistema mas, sim em sua C_p . A derivada facilita o processo de identificação dos valores de T_g . Após esse processo, curvas gaussianas foram ajustadas às curvas $(dC_p(\text{rev.})/dT \times T)$.

Tabela 9.1 - Valores de temperatura de transição vítrea (T_g), larguras e áreas de gaussianas ajustadas em curvas $(dC_p(\text{rev.})/dT \times T)$

Sistema de MEEP %	T_{g1} (°C)	A_1 (U.A.)*	W_1 (°C)**	T_{g2} (°C)	A_2 (U.A.)*	W_2 (°C)**
POE 0%	-57	0,11	7,8	-	-	-
12,5 %	-61	0,07	6,5	-67	0,09	12
37,5 %	-62	0,04	5,0	-80	0,06	6,1
50,0%	-62	0,09	8,7	-78	0,19	8,1
62,5%	-57	0,11	12,9	-71	0,02	7,6
87,5%	-56	0,07	14,7	-72	0,01	9,3
MEEP100%	-	-	-	-79	0,33	9,6

*A = área da curva

**W = largura da curva

A utilização da capacidade calorífica à pressão constante, C_p , é um dos diferenciais da MDSC, pois permite a utilização de outra variável termodinâmica além da entalpia, propriedade comumente analisada pela DSC. Utilizando-se a diferencial da C_p são obtidas, além da T_g , o ΔT_g (W) que corresponde à diferença “ $T_g \text{ end set} - T_g \text{ on set}$ ”, que está representado pela largura da curva gaussiana. Também se obtém a área da curva gaussiana (A), que está associada à capacidade calorífica. Os parâmetros obtidos nas análises, bem como as T_g s, encontram-se na tabela 9.1. A seguir, figura 9.3 (pág. 69) mostra as curvas $dC_p(\text{rev.})/dT \times T$, bem como as gaussianas ajustadas para as curvas.

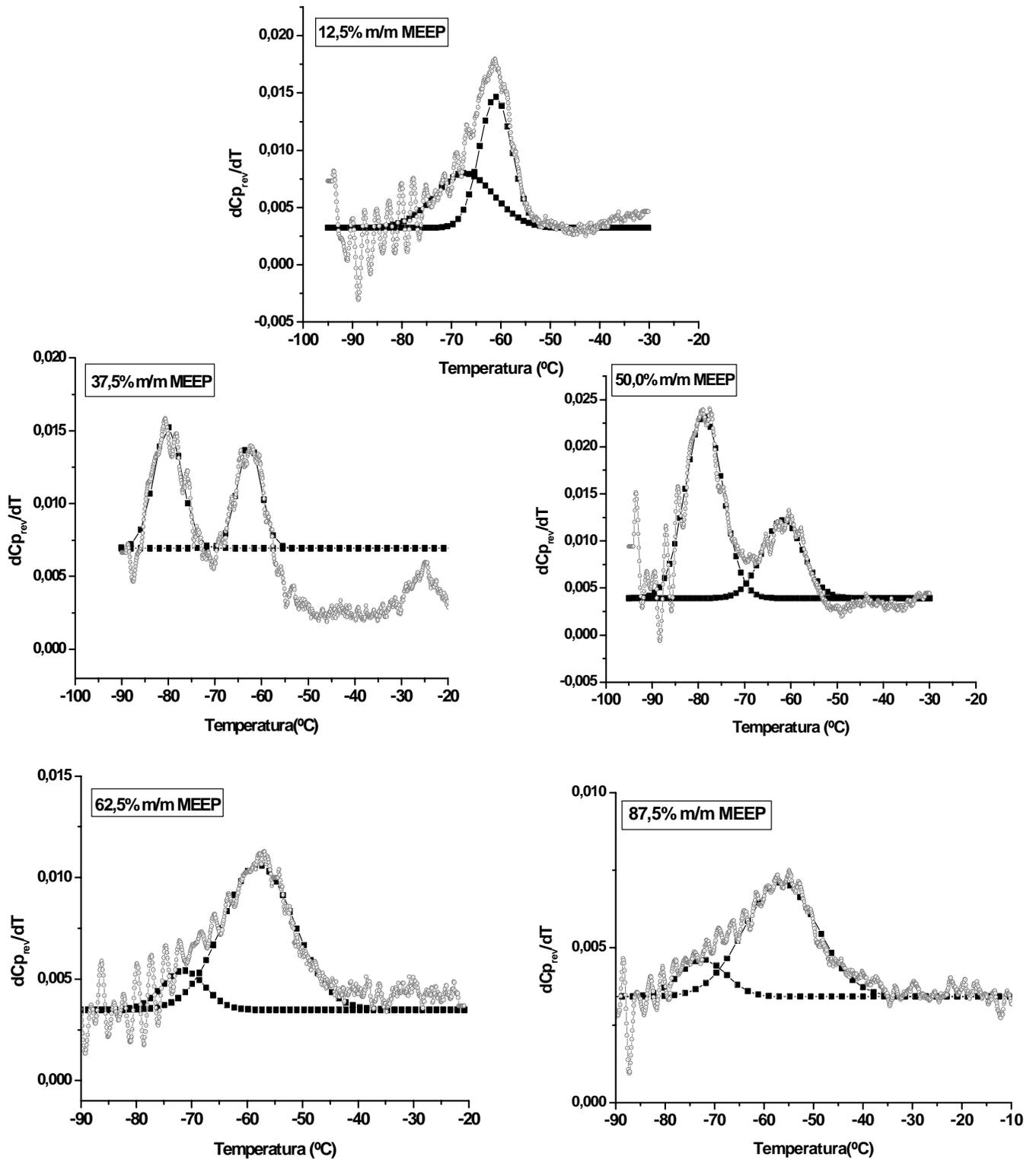


Figura 9.3 - Curvas $dC_{p,rev.}/dT \times T$ (\circ -) para as blendas e gaussianas ajustadas nestas curvas (\blacksquare -).

Na figura 9.3, pode-se observar que nas amostras de composições 12,5%, 62,5% e 87,5% há uma sobreposição de duas curvas gaussianas. Segundo Silva e colaboradores⁸⁷, este comportamento pode indicar um certo grau de miscibilidade entre fases amorfas (cada uma delas representada por uma T_g) ou que há domínios menores do que 50 nm. Nesse último caso, a visualização de uma separação de fases seria dificultada pelo limite de detecção do aparelho.

As blendas com composições 37,5% e 50,0% também apresentaram duas curvas gaussianas, porém há uma separação evidente entre elas. Semelhantemente à explicação anterior, o comportamento registrado para as blendas 37,5% e 50,0% pode indicar uma separação entre fases ou domínios maiores do que 50 nm.

Em todas as amostras, as T_g s encontradas foram relacionadas às T_g s dos polímeros puros. Assim, as temperaturas chamadas T_{g1} se encontram em uma faixa de temperaturas semelhantes à T_g de POE puro e, as chamadas T_{g2} em faixas de temperatura semelhantes à T_g de MEEP puro. Considerando-se essa relação, percebe-se que em 37,5% e 50,0% há uma diferença maior entre os valores de T_{g1} e a T_g de POE puro, do que entre os valores de T_{g2} em relação à T_g de MEEP puro (Tabela 9.1, pág. 68). Esse comportamento indica que a formação da blenda com essas composições exerce maior influência na parte amorfa de POE do que de MEEP.

A figura 9.4-a mostra a tendência dos valores de T_{g1} e T_{g2} em função da concentração de MEEP. As curvas obtidas para as blendas MEEP/POE apresentam um mínimo ao redor de -50°C , o que as tornam atípicas uma vez que, geralmente, o comportamento esperado seria suavemente ascendente ou descendente, localizado entre as T_g s dos componentes puros. A figura 9.4-b (pág. 71) mostra, qualitativamente, o

comportamento esperado para a curva T_g em função da concentração de um dos componentes.

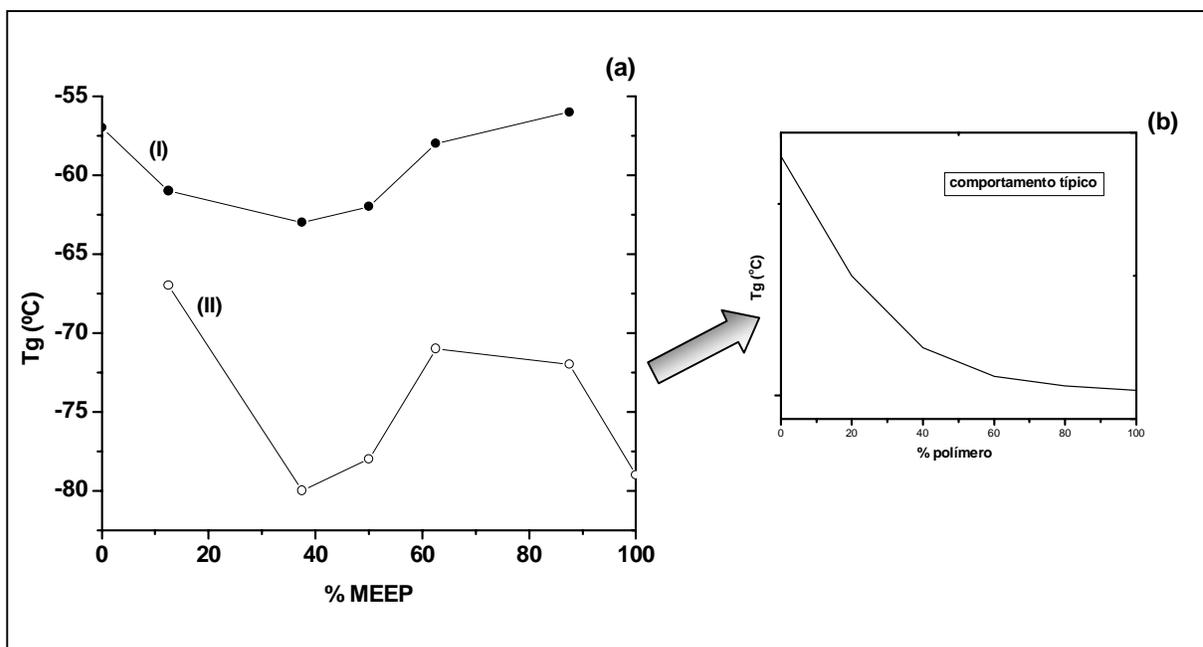


Figura 9.4 - Curvas indicando a tendência de T_{g1} e T_{g2} em função da % de MEEP (a); curva qualitativa mostrando o comportamento esperado (b).

Analisando os valores de T_{g1} e T_{g2} , encontrados para as blendas 37,5% e 50,0%, pode-se concluir que as duas fases não são formadas apenas pelos polímeros puros, ou seja, não há uma segregação entre os dois polímeros puros constituintes da blenda, mas uma separação entre fases mais e menos abundantes nesses polímeros.

Na figura 9.4, observa-se, como citado anteriormente, uma tendência a um mínimo no valor das T_g s tanto na região mais rica em POE (T_{g1}) como em MEEP (T_{g2}). Um máximo na flexibilidade da cadeia polimérica é obtido em ambas as fases e este máximo de flexibilidade, não se relaciona à quantidade do polímero mais flexível na amostra, ou seja, MEEP. Isto se dá em aproximadamente 50% m/m de MEEP na blenda.

Pode-se atribuir este comportamento a graus diferentes de comprometimento (interações) dos grupos laterais de MEEP com as cadeias de POE em diferentes composições, isto é, os grupos laterais de MEEP podem influenciar a parte amorfa de maneira diferente, comportamento semelhante a este é citado por Allcock e colaboradores³⁴.

Outra informação relevante está relacionada à ΔT_g de cada fase que fornece informações sobre a miscibilidade de cada uma delas. A literatura¹⁰¹ mostra que ΔT_g (W) com valores superiores a 11 °C indicam heterogeneidade no material, ou seja, separação de fases (nanoeterogeneidades). De acordo com esta informação, a fase representada por T_{g1} em 62,5%, 87,5% e a fase representada por T_{g2} em 12,5% são heterogêneas.

Um comportamento atípico também é observado na parte cristalina do material quando se constroem curvas de entalpia (H) em função da porcentagem de MEEP na amostra (Figura 9.5). A mudança de comportamento observada na fase amorfa, também pôde ser encontrada na fase cristalina.

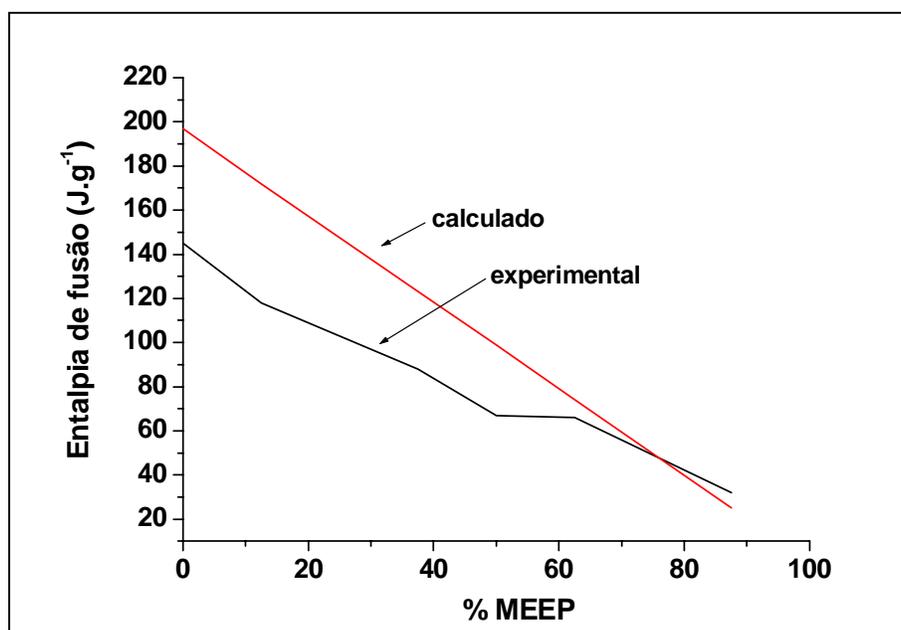


Figura 9.5 - Variação da entalpia de fusão em função da quantidade de MEEP na amostra.

Após os cálculos de ΔH fazendo-se as devidas correções para os valores de POE nas amostras, observou-se que na blenda 87,5% o ΔH de fusão é mais alto do que se teria para uma amostra de POE puro, ou seja, um excesso de entalpia é observado. Observa-se também, que a temperatura de fusão apresentada pelas blendas e pelo POE puro são praticamente iguais (Tabela 9.2).

Tabela 9.2 - Valores de ΔH de fusão calculados e experimentais, por grama de POE na blenda e temperaturas de fusão de POE puro e blendas MEEP/POE

Sistema	ΔH_f (J/g) experimental	ΔH_f (J/g)* calculado	ΔH_f (J/g)* calculado - ΔH_f (J/g) encontrado	T (°C)
POE	145	197	52	62
12,5%	118	172	54	64
37,5%	88	123	35	64
50%	67	99	32	63
62,5%	66	74	8	60
87,5%	32	25	-7	61

* valor máximo de entalpia caso todo o POE contido na blenda fosse cristalino

Algumas hipóteses podem ser levantadas para a explicação dos valores encontrados para ΔH : a) os grupos laterais de MEEP entram na célula unitária produzindo um cristal que necessita de maior energia para fundir-se; b) formação de outras estruturas cristalinas, tais como cristais conformacionalmente mais desorganizados, em uma quantidade maior do que os cristais de POE; c) um envelhecimento amorfo/cristalino, localizado nos limites da fase cristalina, que necessita absorver energia para se expandir e suportar a expansão sofrida pelo cristal durante a fusão. Quanto à hipótese b), Allcock e Wunderlich⁶ relatam que muitos polifosfazenos podem apresentar a formação de estruturas CONDIS - “*conditional disorder*” - que seriam cristais secundários formados em condições

especiais¹⁰², no caso de polifosfazenos formados a partir de uma organização dos grupos laterais. Quando estes grupos laterais são alcóxidos com cadeias grandes, estas poderiam então se comportar como se fossem parte da estrutura de POE.

As teorias de compatibilização de blendas, onde a interação entre estruturas semelhantes colabora para a compatibilidade, levam a crer que as cadeias de POE podem induzir uma certa organização nos grupos laterais de MEEP, fazendo com que estes se comportem como partes de uma estrutura lamelar do próprio POE.

Este empacotamento entre as cadeias de POE e os grupos laterais de MEEP provocaria um aumento da desordem do sistema maior do que o esperado durante a fusão, de acordo com a estrutura inicial, o que levaria a um aumento “extra” da entalpia.

9.2 Infravermelho por transformada de Fourier - FTIR

A figura 9.6 mostra as estruturas de POE e MEEP para melhor compreensão dos resultados apresentados. A figura 9.7 a e b (pág. 76) apresenta os espectros destes mesmos polímeros. As principais absorções estão indicadas nos próprios espectros. As figuras 9.8-9.10 mostram os espectros FTIR das blendas e as atribuições das principais absorções.

Na figura 9.7 a (pág. 76), o tripleto relacionado ao estiramento C-O-C representa o desdobramento desta banda devido à perda de simetria que ocorre na formação de macromoléculas. Esta banda também se relaciona ao grau de cristalinidade do POE, visto que bandas mais agudas indicam maior cristalinidade.

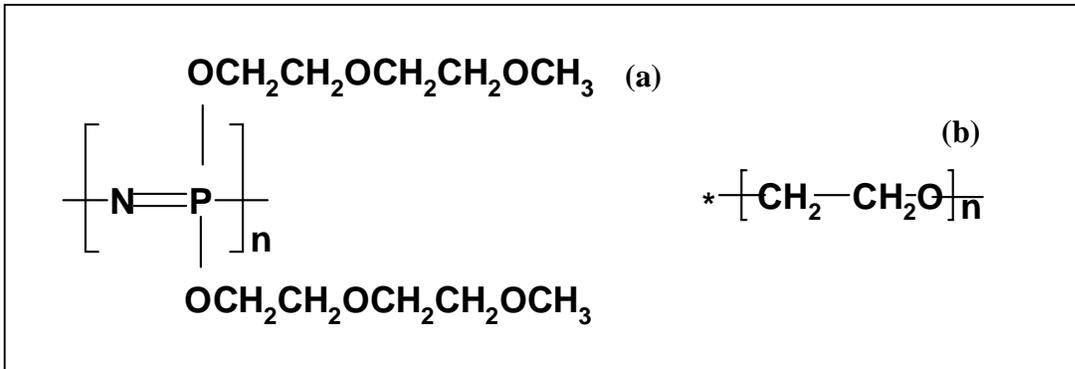


Figura 3.6 - Unidades monoméricas de MEEP (a) e POE (b)

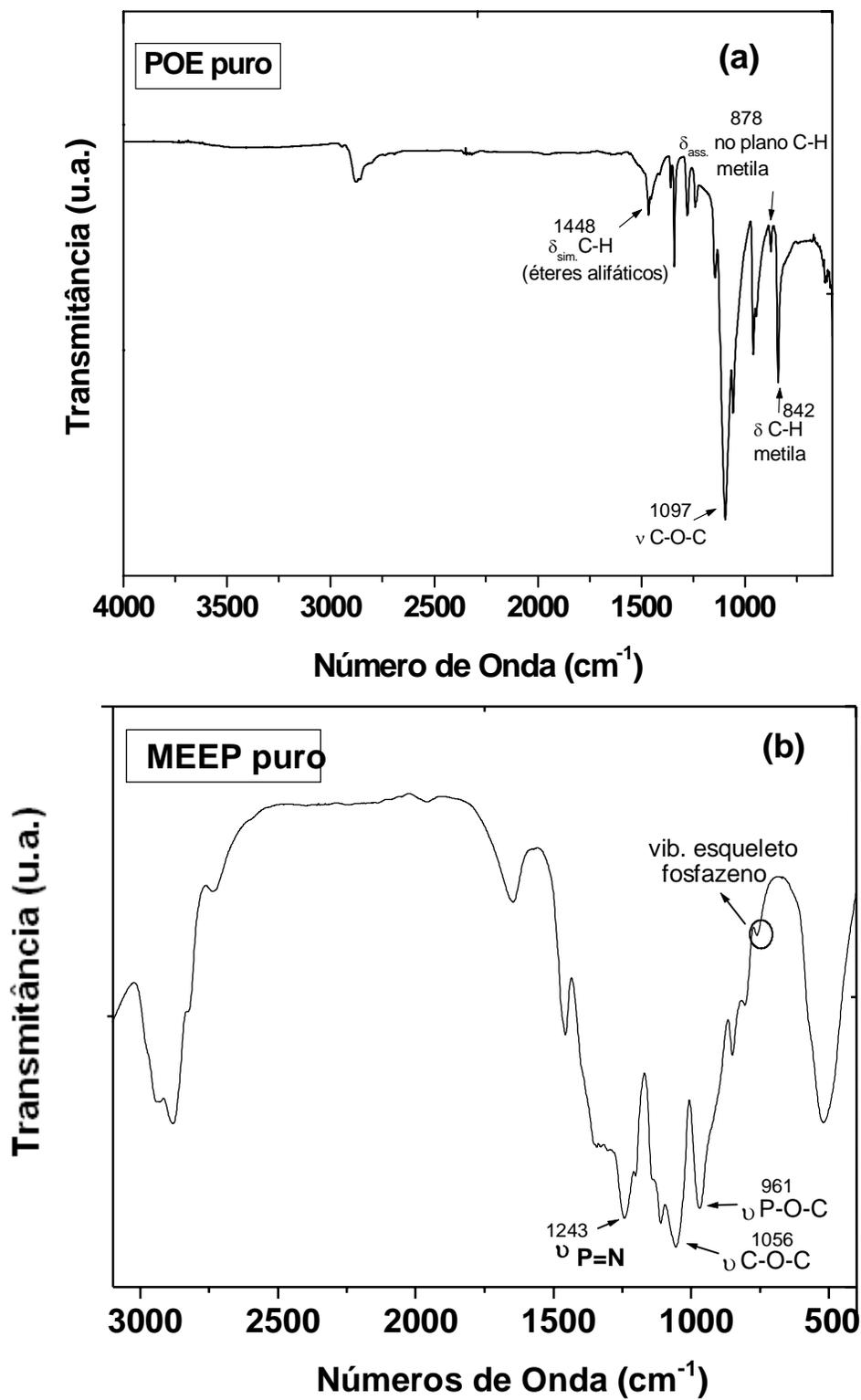
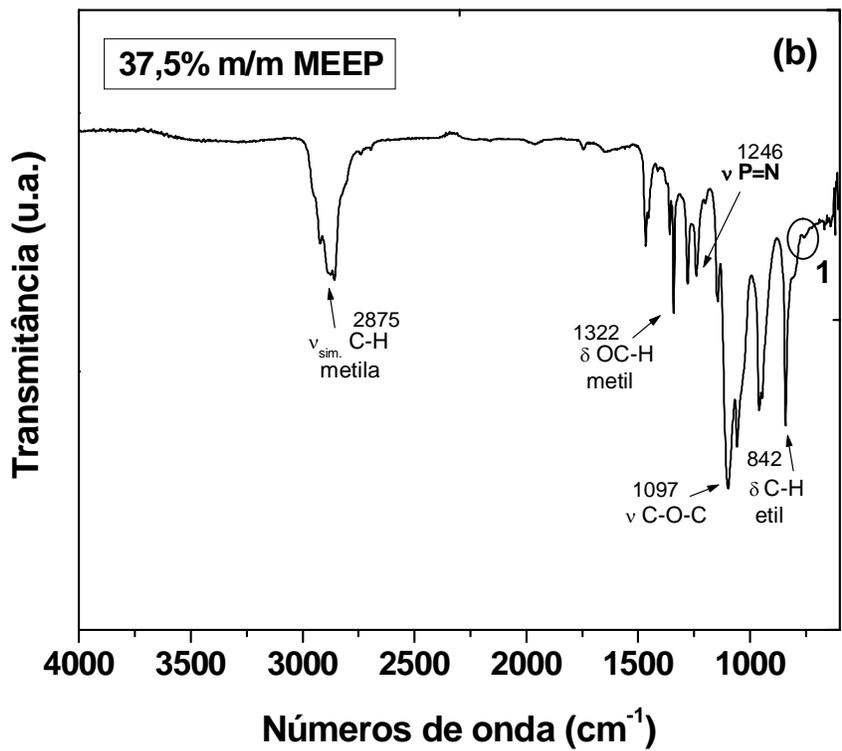
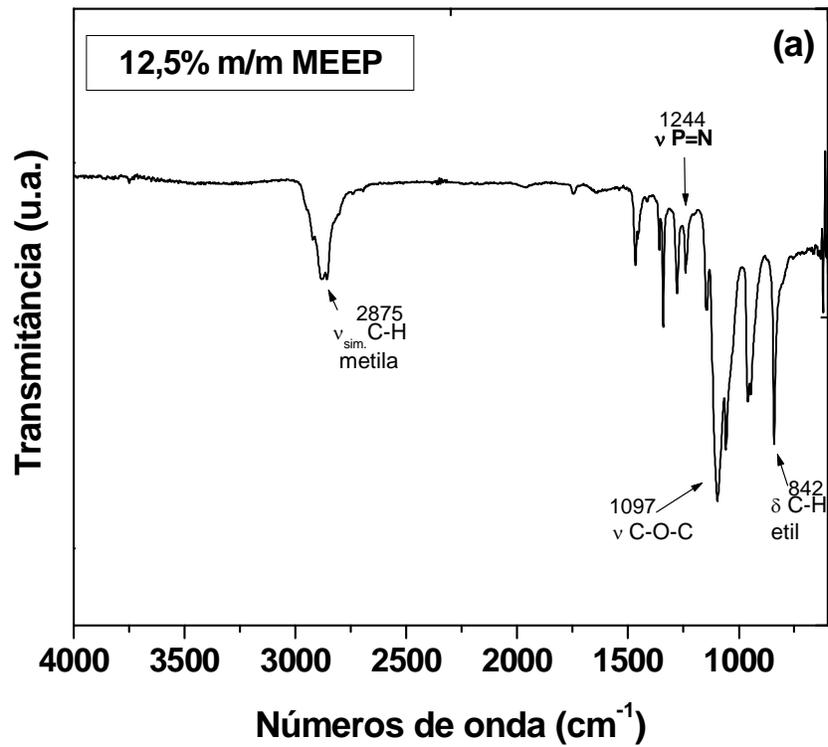


Figura 9.7 - Espectro FTIR - ATR de POE puro (a) e MEEP puro (b).



Figuras 9.8 a e b - Espectro FTIR - ATR das blendas 12,5% (a) e 37,5% (b) m/m MEEP.

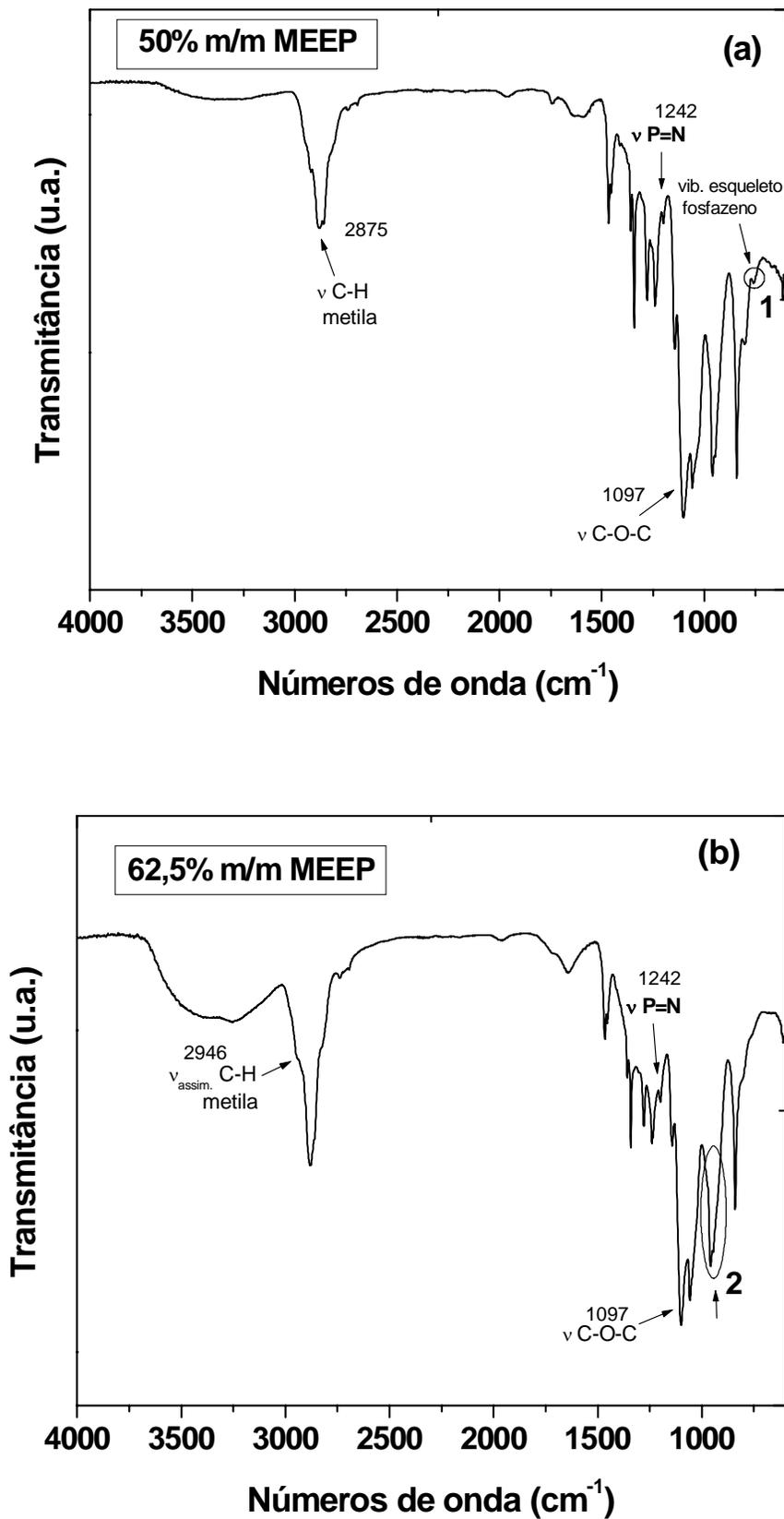


Figura 9.9 a e b - Espectro FTIR - ATR das blenda 50,0% (a) e 62,5% (b) m/m MEEP.

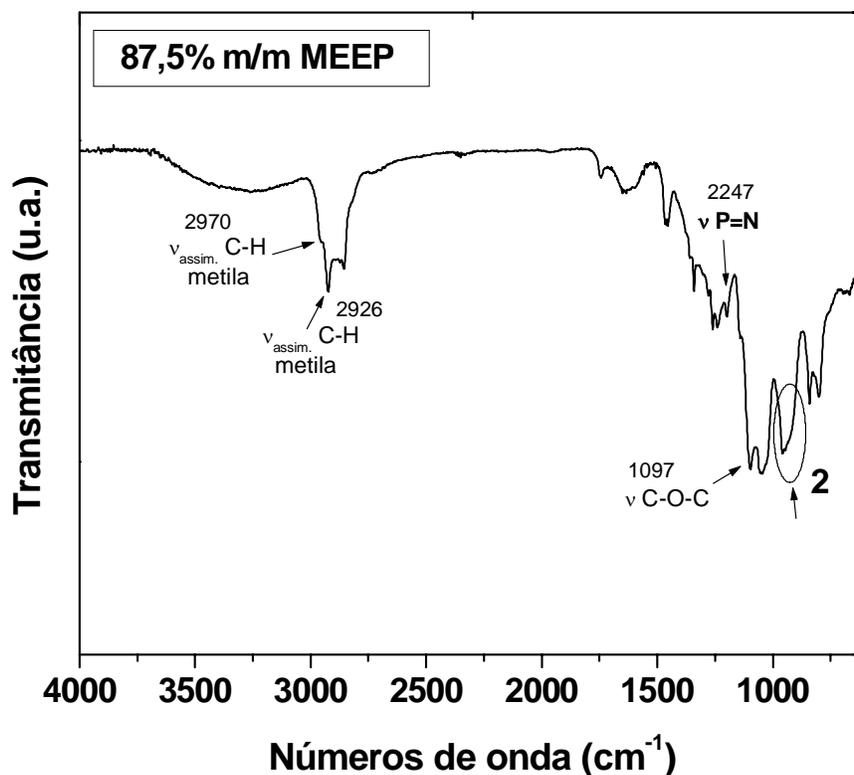


Figura 9.10 - Espectro FTIR - ATR da blenda 87,5% m/m MEEP.

Algumas características comuns a todas as blendas podem ser identificadas como a vibração associada ao estiramento P=N em $\sim 1.244 \text{ cm}^{-1}$. Esta banda apresenta uma variação de $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ dependendo a amostra, o que não foi considerado um deslocamento significativo. Apesar de estar presente no espectro de todas a blendas e no espectro de MEEP puro, esta vibração apresenta-se mais intensa e definida nos espectros do polímero puro e da blenda 50,0% do que nos espectros das demais amostras.

Algumas características presentes no espectro de POE puro permanecem em todas as blendas tais como, a vibração da cadeia/esqueleto do grupo etil (842 cm^{-1}), o estiramento do grupo C-O-C (1.097 cm^{-1}) e o estiramento C-H do grupo etil (2.880 cm^{-1}).

As modificações mais significativas encontradas nos espectros das blendas em relação aos polímeros puros foram enumeradas na figura 9.11, onde os espectros foram agrupados e expandidos na região compreendida entre 1.800 e 600 cm^{-1} .

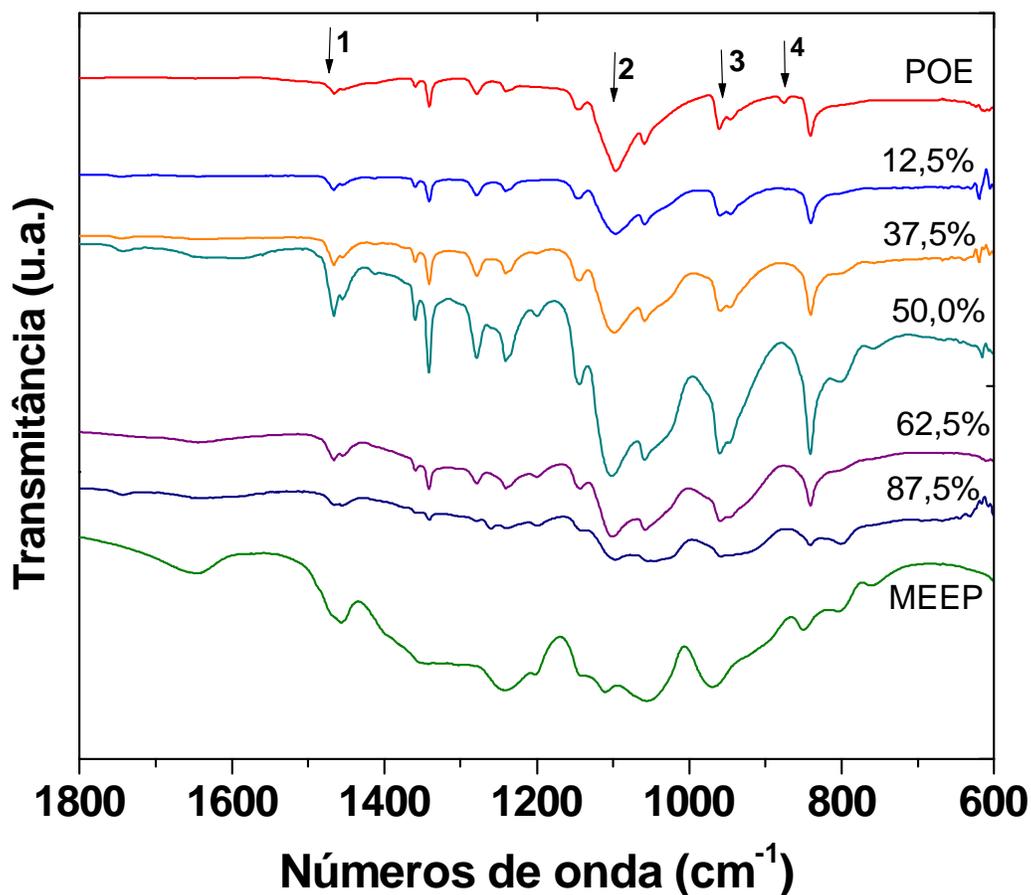


Figura 9.11 - Espectros FTIR-ATR dos polímeros puros e blendas expandidos na região entre 1.800 e 600 cm^{-1} .

Na figura 9.11, a banda indicada pelo número 2 é o estiramento C-O-C que aparece na forma de um tripleto. Essa vibração está presente em todas as blendas mas, com o aumento da quantidade de MEEP nas amostras há um alargamento significativo até que, na blenda 87,5%, a banda perde sua forma original tornando um duplete alargado. Os efeitos

na cristalinidade de POE, quando se adiciona maiores quantidades de MEEP, tornam-se claros considerando-se as mudanças observadas na forma e intensidade dessa banda.

O número 2 mostra a vibração referente ao estiramento P-O-C em 961 cm^{-1} . Esta banda é geralmente utilizada como uma primeira indicação de que a substituição dos átomos de cloro de PDCP foi bem sucedida. No caso das blendas MEEP/POE estudadas, esta banda pode ser encontrada apenas em MEEP puro. Porém, a partir da blenda 50,0% pode-se observar um alargamento da banda em 955 cm^{-1} característica do espectro de POE puro e presente nas blendas (indicada pelo círculo nº 2 nas figuras 9.9a e b e 9.10), o que pode indicar uma superposição entre essa banda e a banda referente ao estiramento P-O-C. O fato da vibração (P-O-C) apresentar intensidade fraca ou simplesmente estar totalmente ausente, pode confirmar as interações dos grupos laterais de MEEP com cadeias de POE. Como as cadeias laterais de MEEP estariam envolvidas em uma interação dipolo-dipolo com as cadeias de POE, a vibração referente à ligação P-O poderia sofrer um enfraquecimento ou até mesmo ser suprimida.

A banda indicada pelo número 4 na figura 9.11 refere-se à deformação angular no plano de C-H do grupo metileno. Pode-se observar que essa vibração está presente apenas no espectro de POE puro, o que indica a supressão desse movimento pela formação das blendas.

Uma outra modificação importante que reforça a tese da interação dos grupos laterais de MEEP influenciando POE, e vice-versa refere-se à banda em 761 cm^{-1} . Esta banda está associada à vibração do esqueleto polifosfazeno e pode ser encontrada apenas nos espectros de MEEP puro e das blendas 37,5% e 50,0% (indicada com um círculo enumerado 1, nas figuras 9.8b e 9.9a). De acordo com os dados obtidos pela MDSC as blendas 37,5% e 50,0% apresentaram separação de fases mais marcante do que os outros

sistemas analisados, onde as T_g s se apresentavam sobrepostas. Assim, a separação de fases parece permitir uma maior liberdade na vibração do esqueleto polifosfazeno, o que estaria associado ao enfraquecimento ou rompimento de interações.

9.3 Análise termogravimétrica - TGA

As curvas termogravimétricas das blendas e dos polímeros puros mostram que as fases das blendas não são formadas por polímeros puros. Pode-se observar temperaturas máximas de decomposição (T_{d1} máx. e T_{d2} máx.) intermediárias às dos polímeros puros, o que é característico de misturas que apresentam interações entre seus componentes. A figura 9.12 mostra as curvas termogravimétricas e tabela 9.3 mostra as temperaturas e a perda de massa, em porcentagem, em cada estágio de decomposição.

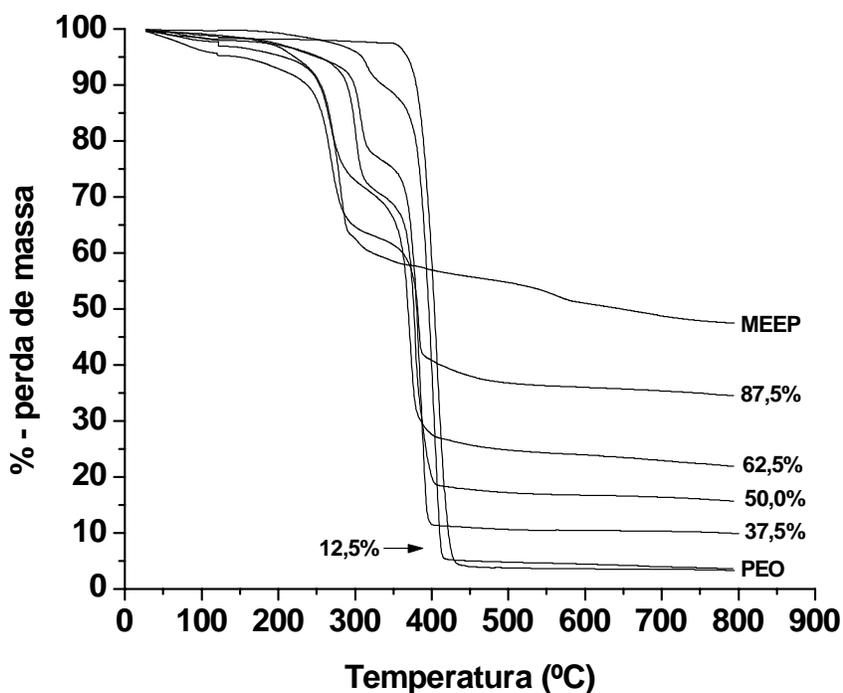


Figura 9.12 - Curvas termogravimétricas para polímeros puros e blendas. Experimentos sob atmosfera de N_2 .

Para facilitar a compreensão, chamaremos a temperatura de decomposição máxima da primeira etapa de decomposição de T_{d1} e da segunda etapa de T_{d2} . Visto que, T_{d1} se aproxima mais da temperatura de decomposição de MEEP puro, consideramos que essa temperatura corresponde a uma fase rica em MEEP, o mesmo acontecendo para T_{d2} , onde consideramos ser uma fase rica em POE.

Tabela 3.3 - Temperaturas máximas de decomposição e porcentagem em perda de massa em cada etapa de decomposição

Amostra	T_{d1} máx (°C)	% massa	T_{d2} máx (°C)	% massa
POE			404	94
12,5%	326	7,3	412	85
37,5%	306	20	386	65
50,0%	301	23	376	52
62,5%	267	25	373	46
87,5%	267	31	384	27
MEEP	280	41		

Todas as blendas apresentaram dois estágios de decomposição, sendo um a temperaturas mais próximas da decomposição de MEEP puro e o outro mais próximo da decomposição de POE puro. Este comportamento é análogo ao observado para T_{gs} , pela MDSC.

Pode-se observar que à medida que o material inorgânico é aumentado nas amostras (esqueleto fosfazeno), o que corresponde a um aumento na quantidade de MEEP nas amostras, o resíduo é aumentado.

A análise das curvas sugere que os grupos laterais de MEEP podem estar interagindo com POE ou mesmo que a parte amorfa de POE interaja com a cristalina.

Além de atribuir um significado relacionado ao comprometimento das cadeias, a literatura mostra que a quantidade de resíduo encontrado é relacionada a reações químicas envolvendo as partes inorgânica e orgânica de MEEP formando, por exemplo, fosfatos que não se decompõe às temperaturas utilizadas nos experimentos conduzidos nesse trabalho.

Construindo-se uma curva de temperaturas máximas de decomposição ($T_{d\text{máx}}$) em função da quantidade de MEEP na amostra (Figura 9.13, pág. 85), pode-se observar que após a composição de 50,0%, o material assume um comportamento diverso na sua decomposição.

Tanto na região T_{d1} (temperaturas próximas à $T_{d\text{máx}}$ de MEEP puro), quanto na T_{d2} (temperaturas próximas à $T_{d\text{máx}}$ de POE puro) é observado um comportamento descendente da $T_{d\text{máx}}$ até a composição de 50,0%. Após isso, observa-se uma queda mais pronunciada até a composição de 62,5%, região T_{d1} , e uma queda suave na região T_{d2} .

Não se observa diferença na região T_{d2} entre as composições 62,5% e 87,5%, ou seja, o acréscimo de MEEP não causou diminuição adicional na estabilidade térmica desta fase, apesar de MEEP ser termicamente menos estável do que POE. Já para região T_{d1} , há um aumento na $T_{d\text{máx}}$ entre as composições 62,5% e 87,5%.

Uma estrutura mais bem empacotada, ou seja, melhor organizada, certamente acarretará em uma $T_{d\text{máx}}$ mais elevada. Com isso, observando o comportamento de 87,5%, pode-se concluir que há interações entre POE e os grupos laterais de MEEP.

A $T_{d2\text{máx}}$ de MEEP puro é maior do que a $T_{d2\text{máx}}$ de 62,5% e 87,5%, na região de MEEP, apesar de haver a uma certa quantidade de POE na amostra. Isto não era esperado, pois, POE deveria fornecer maior estabilidade térmica às blendas.

A $T_{d1\text{máx}}$ encontrada para 12,5% mostra que a adição de MEEP, polímero amorfo, não diminui a estabilidade térmica do material. Ao invés disso, houve um aumento de

T_{d1} máx. em relação à POE puro, confirmando que a presença de MEEP pode provocar uma organização adicional nas cadeias de POE

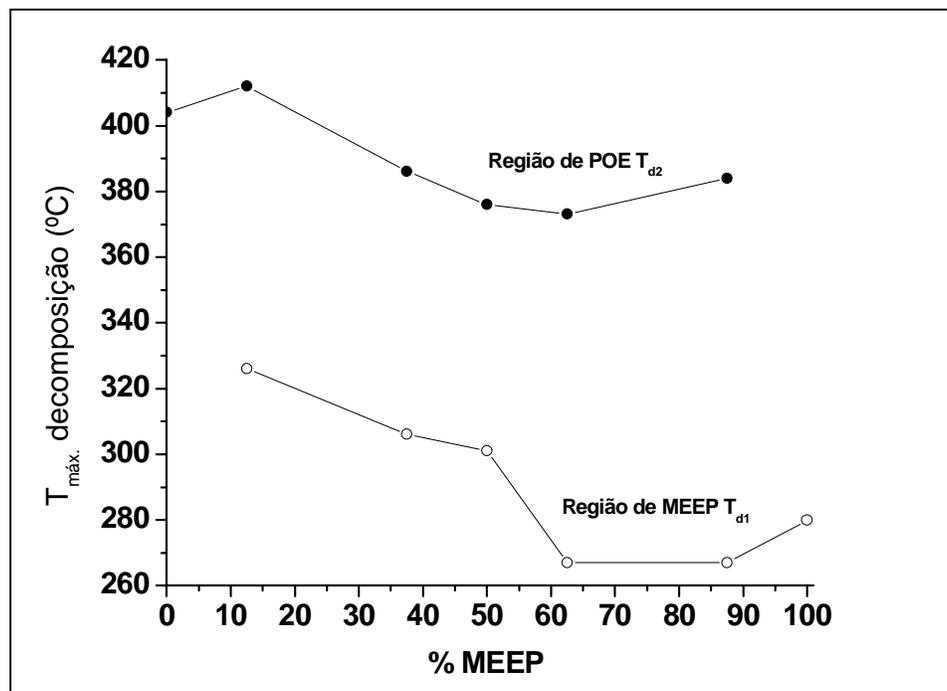


Figura 9.13 - Temperaturas máximas de decomposição das blendas e polímeros puros em função da quantidade de MEEP na amostra.

9.4 Microscopia de Força Atômica - AFM

As imagens adquiridas por AFM foram topográficas e de contraste de fase sendo que o tamanho da área de varredura das imagens é de 3 μ m. As figuras 9.14 e 9.15 (pág. 86) mostram as imagens obtidas dos polímeros POE e MEEP puros. As imagens obtidas pela AFM (figuras 9.14 - 9.20, págs 86-88) mostram dois tipos de padrões nas imagens, sendo

que o primeiro compreende as blendas 12,5%, 37,5% e 50,0%, e o segundo as blendas 62,5% e 87,5%.

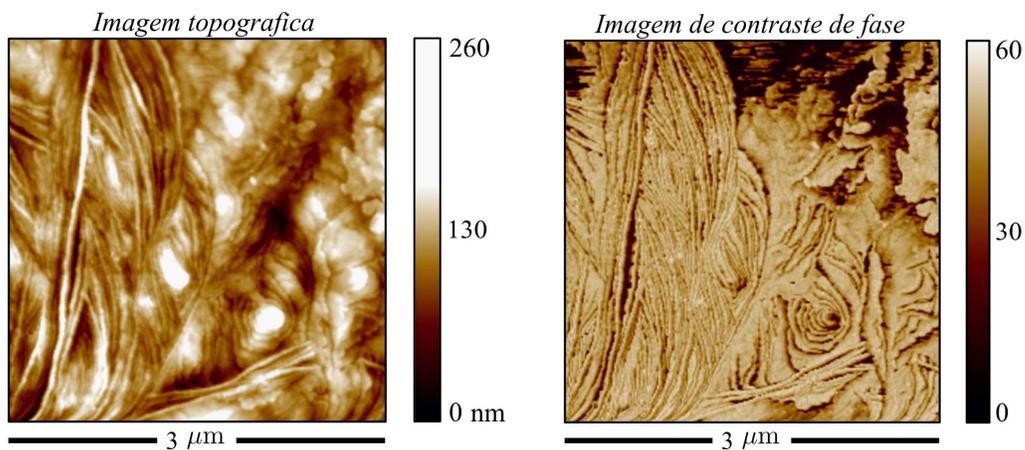


Figura 9.14 - Imagens topográfica e de constraste de fase de POE puro obtidas por AFM.

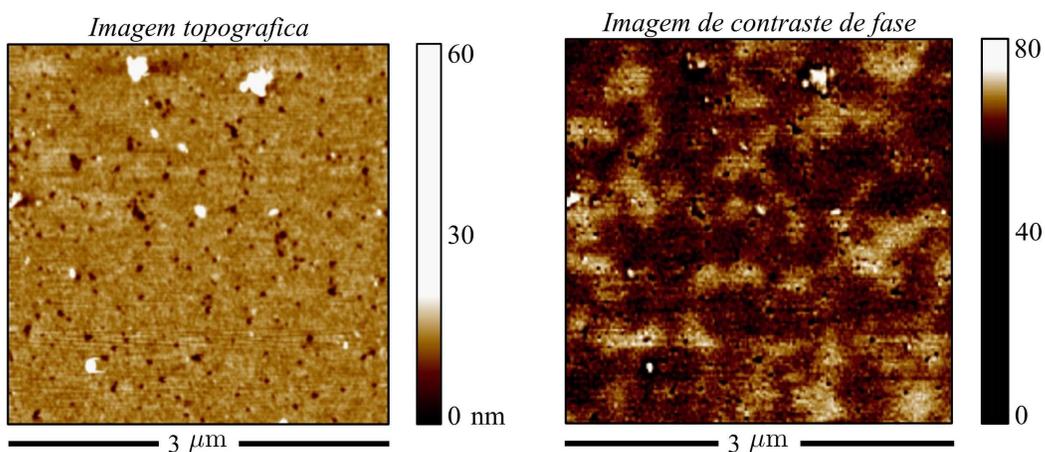


Figura 9.15 - Imagens topográfica e de constraste de fase de MEEP puro obtidas por AFM.

Como explicado na introdução desse trabalho, lamelas - ou cristalitos - fazem parte de uma macroestrutura denominada esferulita característica da parte cristalina de alguns

polímeros. Nas imagens de POE encontramos estruturas lamelares, ao contrário de MEE, que por ser totalmente amorfo não apresenta formação cristalina.

Uma estrutura lamelar pôde ser identificada na blenda 12,5% (Figura 9.16), com a largura das lamelas variando entre 26-30 nm o que, de acordo com a literatura, corresponde à mesma faixa de valores encontrados para lameleas de POE⁹⁷. Esta estrutura se mostra longitudinal semelhante à estrutura de POE puro com modificações que envolvem o aparecimento de estruturas lamelares mais curvas e mais longas. As imagens também mostram lamelas mais estreitas e com um arranjo mais bem definido em relação às imagens adquiridas para POE puro.

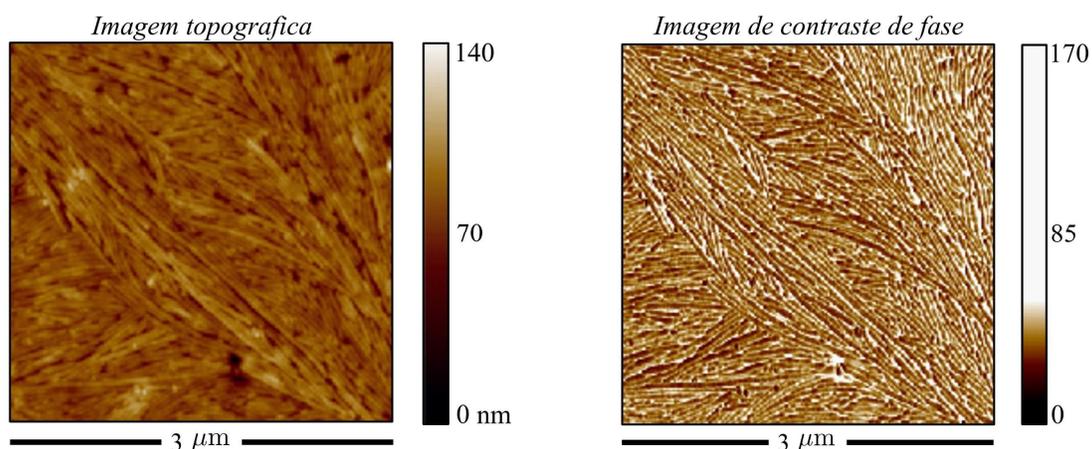


Figura 9.16 - Imagens topográfica e de constraste de fase da blenda 12,5% obtidas por AFM.

Apesar das curvas MDSC apresentares duas T_g s, não se precebe separação evidente de fases nas imagens da blenda 12,5% indicando que MEEP pode estar inibindo a segregação total das fases bem como organizando melhor a estrutura cristalina, formando assim fases mais ou menos ricas em MEEP (ou POE).

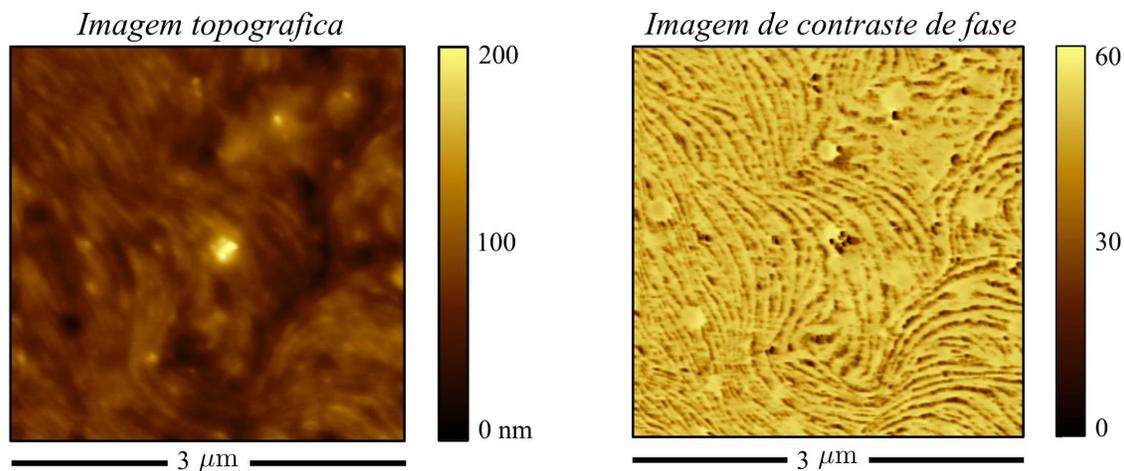


Figura 9.17 - Imagens topográfica e de contraste de fase da blenda 37,5% obtidas por AFM.

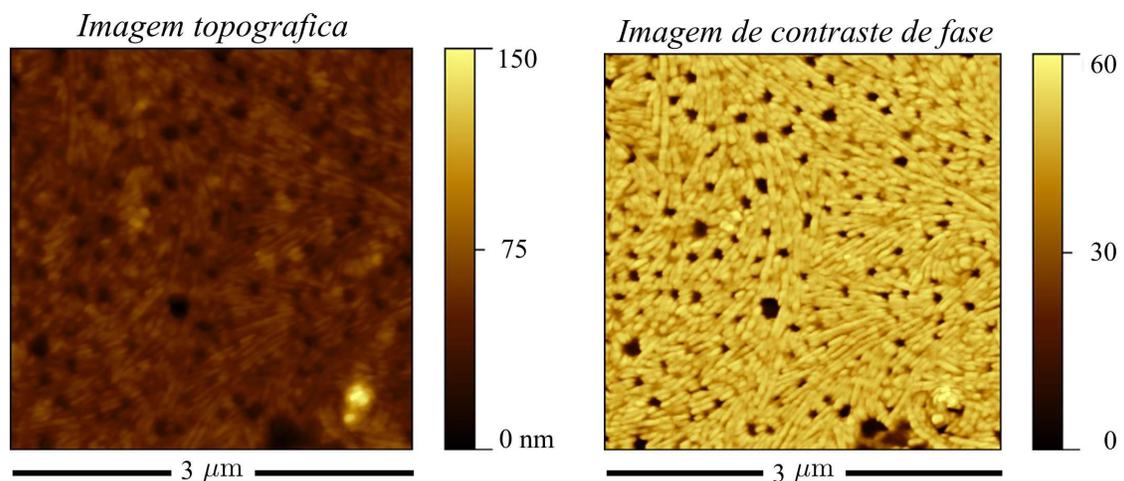


Figura 9.18 - Imagens topográfica e de contraste de fase da blenda 50,0% obtidas por AFM.

Nas blendas 37,5% e 50,0% são observadas lamelas, porém não mais com aspecto longitudinal, mas circular (Figuras 9.17 e 9.18). Em 50,0% observa-se, ainda as lamelas possuem comprimento menor do que o observado em 12,5% e POE puro. A largura encontrada para as lamelas na blenda 37,5% estão numa faixa de valores entre 50-80 nm o

que também pode ser associado aos valores encontrados para POE por DRX e SAXS. Novamente, não foi possível distinguir entre uma região mais cristalina, ou mais abundante em POE, e uma mais amorfa, região mais abundante em MEEP, apesar das curvas MDSC apresentarem 2 T_g s distintas para as duas blendas, observáveis sem derivação da curva ou outro tratamento matemático.

O padrão circular e a diminuição no comprimento das lamelas indicam que houve mudanças na estrutura cristalina de POE, que podem ter dado origem a outras estruturas organizadas.

Nas imagens obtidas para as blendas 62,5% e 87,5% (Figuras 3.19 e 3.20, pág 90) observam-se domínios de variadas formas e tamanhos. Apesar de estruturas lamelares não terem sido observadas, a integração do pico de fusão da curva DSC para as duas blendas, mostra que há um excesso de entalpia de fusão, relativamente à POE puro.

O tamanho dos domínios observados nas imagens das blendas 62,5% e 87,5% não corresponde às porcentagens dos polímeros MEEP e POE, o que mostra que esses não são formadas pelos polímeros puros mas por uma mistura. Esses domínios podem ser formados pelos grupos laterais de MEEP associados à parte cristalina de POE.

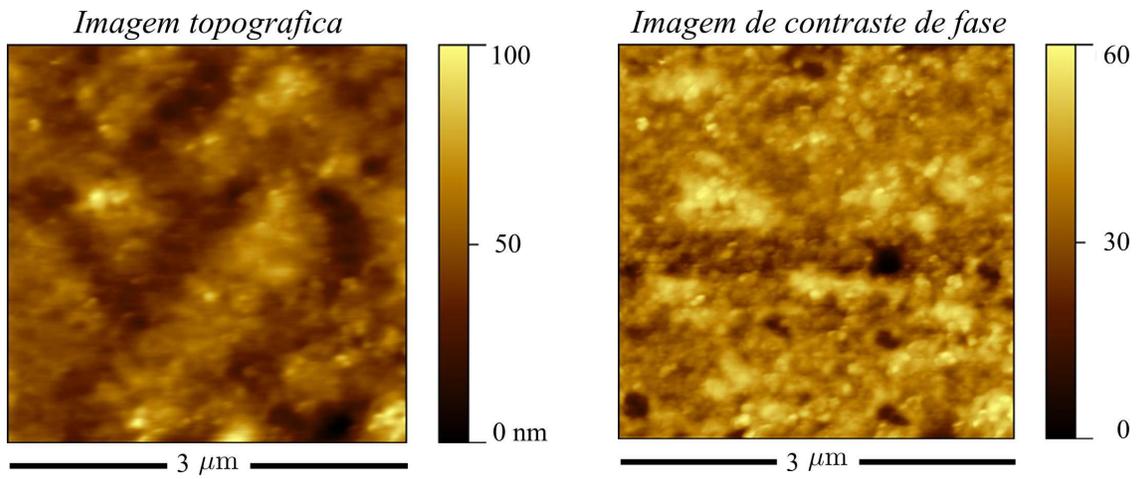


Figura 9.19 - Imagens topográfica e de constraste de fase da blenda 62,5% obtidas por AFM.

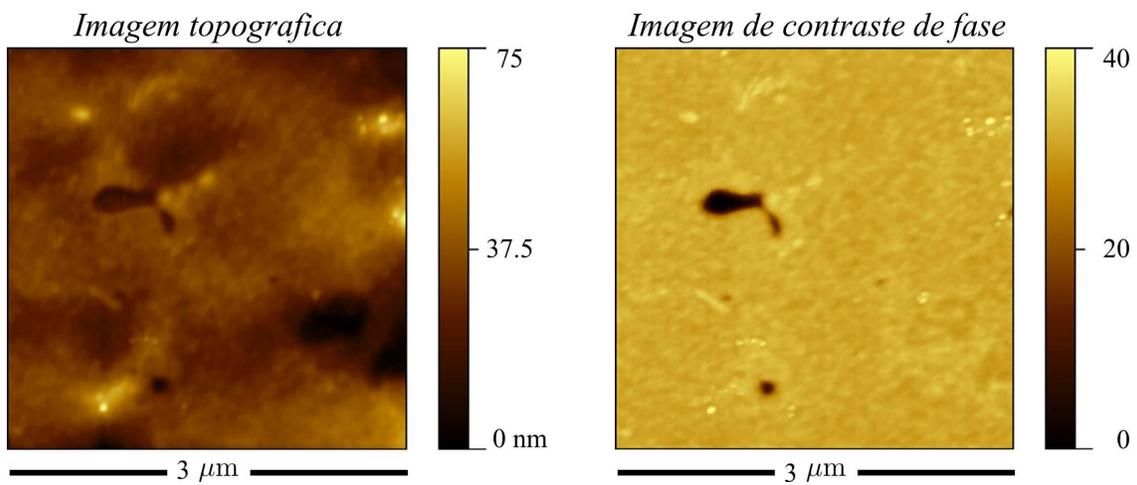


Figura 9.20 - Imagens topográficas e de constraste de fase da blenda 87,5% obtidas por AFM.

9.5 Difração de Raios-X - DRX

As observações feitas a partir das imagens AFM puderam ser, de alguma forma, relacionadas aos resultados da análise DRX. Primeiramente, uma característica presente em todos os difratogramas é o halo amorfo que é característico de materiais poliméricos em geral. Como era esperado, observa-se um aumento da intensidade desse halo com o aumento da concentração de MEEP nas amostras. Os difratogramas são apresentados na figura 9.21(pág. 93).

A estrutura cristalina helicoidal de POE tem sido intensamente estudada e a presença de picos bem definidos entre 16° e 30° (2θ) são característicos do difratograma desse polímero. Os picos mais intensos são observados em $19,2^\circ$ e $23,4^\circ$ (2θ), os quais correspondem a arestas de 0,46 nm e 0,38 nm.

Com o aumento da concentração de MEEP nas blendas pode-se observar alterações nas formas e posições dos picos principais de POE. A figura 9.22 (pág. 94), mostra os difratogramas de POE e da blenda 12,5% expandidos na região próxima ao pico em $19,2^\circ$, para exemplificar as modificações observadas. Na amostra de POE puro tem-se o desacoplamento desse pico em um duplete em $19,2^\circ$ e $19,5^\circ$ o que pode ser interpretado como diferenças nos tamanhos dos cristalitos, o que é comum uma vez que o material não sofreu nenhum tratamento térmico após o processo de preparação para análise.

Os deslocamentos dos picos observados nas blendas são uma evidência clara da alteração causada na estrutura cristalina de POE. Na blenda 12,5%, um pico único, mais agudo e em 2θ mais alto, pode ser observado em lugar do duplete presente no espectro de POE, indicando a formação de uma estrutura lamelar mais definida do que a observada em POE puro. Isso implica que, a adição de MEEP à amostra causou a formação de lamelas com uma distribuição de larguras mais estreita, como observado pela AFM.

As blendas com maior quantidade de MEEP mostraram uma diminuição no valor de 2θ e um alargamento do pico. A blenda 87,5% não mostrou os picos característicos de POE o que é um resultado interessante, pois essa amostra mostra um exesso de entalpia pela análise DSC. Esse comportamento pode ser associado a diferentes histórias térmicas do material, entretanto o aparecimento de novas linhas de difração entre na região entre 4° e 7° (2θ) indicam o surgimento de outras estruturas organizadas devido à formação das blendas.

Na blenda 37,5% pode-se observar uma nova linha de difração em aproximadamente 6° (2θ) enquanto que a blenda 87,5% apresenta uma linha também alargada perto de 5° (2θ). Essas linhas podem estar relacionadas de alguma forma; entretanto, afirmações nesse ponto podem se tornar especulativas, uma vez que valores abaixo de 2θ estão relacionados a estruturas maiores, que devem analisadas pela técnica de espalhamento de raios-X em - SAXS.

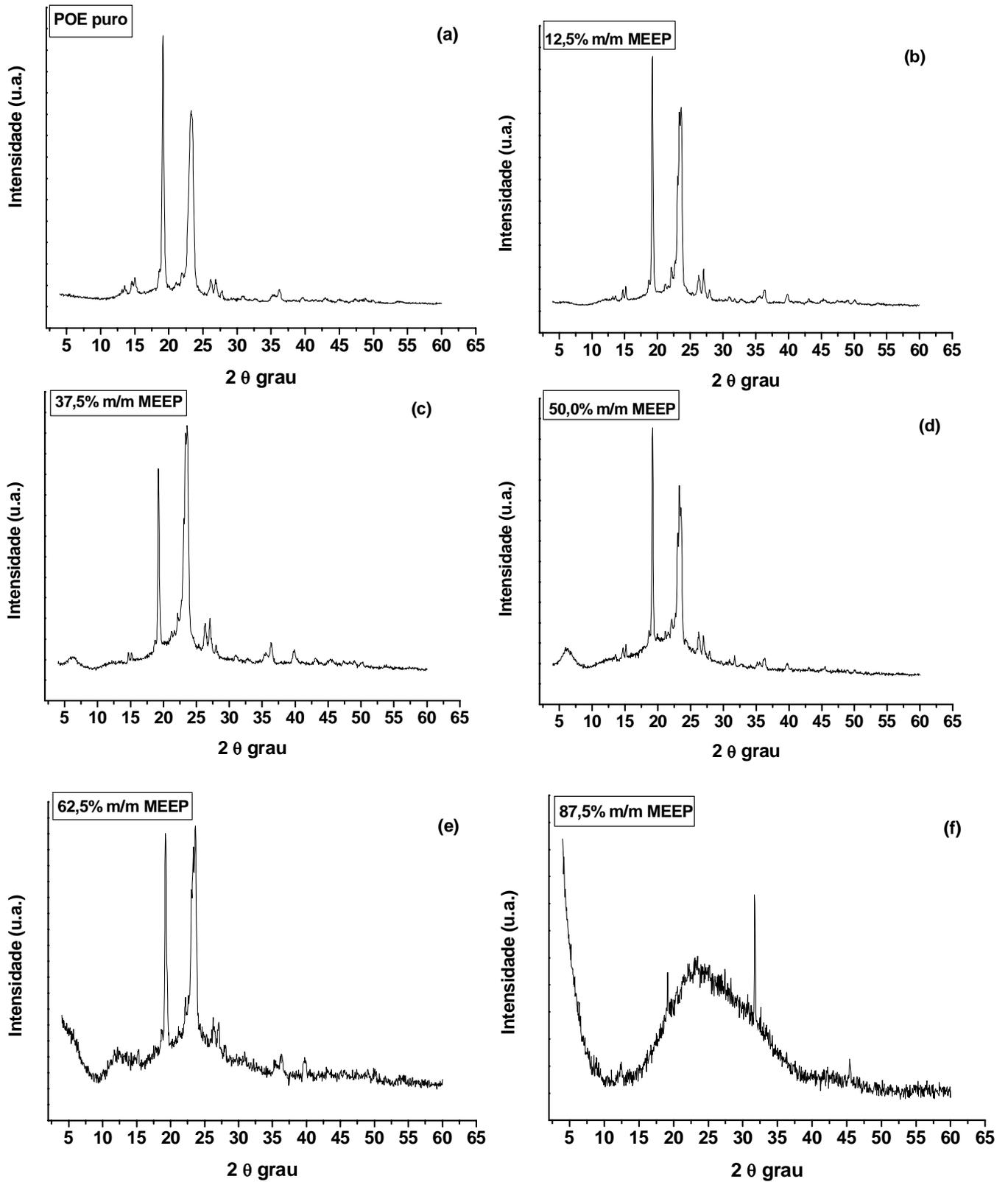


Figura 9.21 - Difratogramas obtidos para POE puro (a), blenda 12,5% (b), blenda 37,5% (c), blenda 50,0% (d), blenda 62,5% (e) e blenda 87,5% (f).

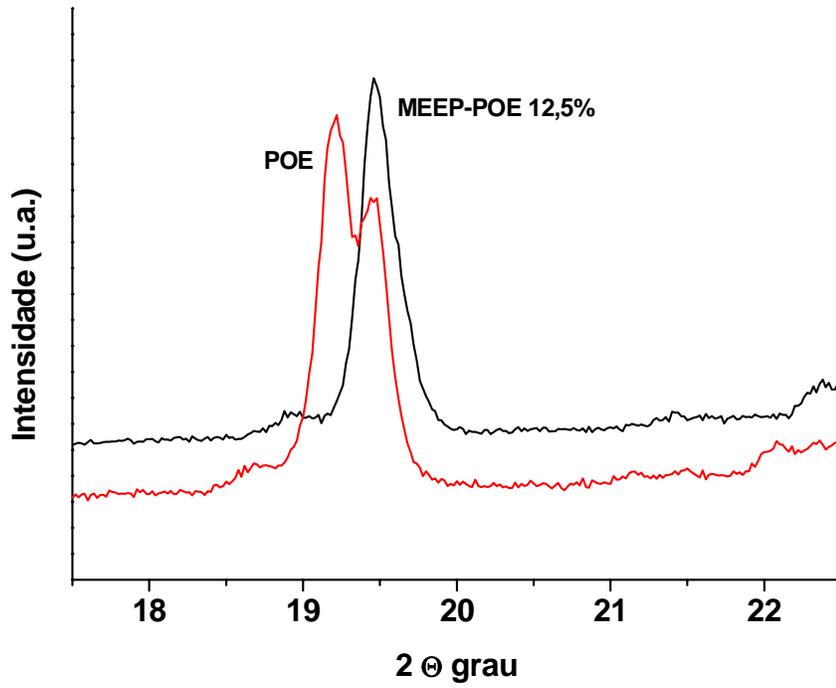


Figura 9.22 - Difractogramas de POE e blenda 12,5% expandidos na região compreendida entre 17,5 e 22,5 2 θ grau.

Parte III

Síntese e Caracterização de Novos Polifosfazenos: Biomateriais

10 Parte Experimental

10.1 Reagentes, solventes e outros materiais

Hexaclorociclotrifosfazeno (Aldrich, 99,99%+), cloreto de alumínio (Aldrich, 99% anidro), cloridrato do éster etílico de L-lisina (Aldrich, 95%), cloridrato do éster metílico de L-4-hidróxi-prolina (Fluka, 98%), metacrilato de sódio (Aldrich, 99%), trietilamina (Merck, 98%).

Tetraidrofurano (Fluka, puriss. em peneira molecular), heptano (Aldrich), hexano (Aldrich), *N-N*-dimetilformamida (Aldrich, 98%) metanol (Aldrich), potássio metálico (Aldrich), benzofenona (Aldrich). Todas as etapas foram feitas em linha de vácuo utilizando técnicas Schlenk. Os solventes foram tratados de acordo com o recomendado pela literatura: THF - potássio e benzofenona; heptano e hexano - potássio e dimetilglioxima.

10.2 Síntese de poli(diclorofosfazeno) - PDCP

A síntese de PDCP foi conduzidas seguindo método proposto por Allcock e colaboradores^{26, 67} modificado pelo uso do catalisador $AlCl_3$, como sugerido por Sohn e colaboradores¹¹².

10,0 g (28,7 mmol) de hexaclorociclotrifosfazeno foram levados a uma câmara seca e colocados em um tubo de vidro de 20 cm de altura e 1 cm de diâmetro contendo uma constrição próxima à extremidade aberta. A esse material foram adicionados 0,20 g de cloreto de alumínio (1,49 mmol). O tubo foi agitado para homogeneização e, em seguida, foi mantido sob vácuo a uma pressão de aproximadamente 0,001 mbar por 2 horas. Após esse período, o tubo foi selado sob vácuo com o auxílio de um maçarico de butano/propano.

O tubo foi então inserido em um suporte metálico e colocado em uma mufla. O suporte metálico foi acoplado a um agitador mecânico através de um bastão. O tubo permaneceu sob agitação constante a uma temperatura de 235 °C por 8 horas. Após resfriado até a temperatura ambiente, este foi novamente levado à câmara seca, aberto e o polímero, que se apresentou como um líquido viscoso e transparente, foi extraído pela adição de THF anidro. Em seguida, o polímero foi precipitado em heptano e novamente dissolvido em THF anidro. Essa operação foi repetida 3 vezes.

O material final foi recolhido como um sólido adesivo branco, em lascas (figura 2.6, pág.20).

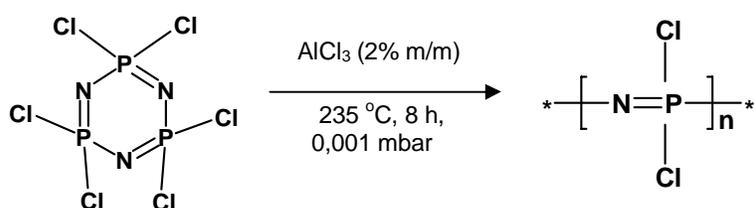


Figura 10.1 - Síntese de poli(diclorofosfazeno) - PDCP

10.3 Síntese de poli[bis(metacrilato)]fosfazeno - PMAPhos

15 g (137 mmol) de metacrilato de sódio foram suspensos em THF e mantidos sob agitação a temperatura ambiente. 3 g (25,8 mmol) de poli(diclorofosfazeno) foram dissolvidos em THF e adicionados lentamente ao sal em suspensão. A mistura foi agitada em banho de gelo por 6 horas e, em seguida, a temperatura foi aumentada gradualmente até temperatura ambiente e agitada por mais 18 horas, mantendo sempre o frasco coberto por folhas de alumínio. O material foi purificado lavando-o com acetato de etila seguido de

sucessivas precipitações em heptano. O material resultante foi obtido após evaporação do solvente em linhas de vácuo, como um filme de cor bege, porém transparente, transparente e quebradiço.

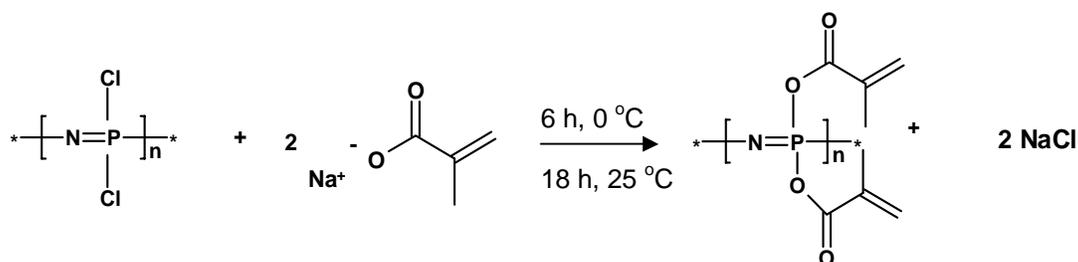


Figura 10.2 - Síntese de poli[bis(metacrilato)fosfazeno] - PMAPhos

10.3.1 *Preparação de PMAPhos hidrogel*

O polímero PMAPhos sofreu uma reticulação espontânea parcial ao entrar em contato com a atmosfera, o que foi confirmado pelo espectro FTIR. Comportamento semelhante foi observado por Allcock e colaboradores¹¹⁶ em polifosfazenos contendo grupos alila. Após submergir PMAPhos parcialmente reticulado em água. O sistema foi aquecido até 70 °C por 20 minutos, para a obtenção de um hidrogel mecanicamente mais estável o que deu origem ao que é chamado de gel sólido (“*hard gel*”) pelos pesquisadores da área.

10.4 Síntese de polifosfazenos substituídos com ésteres de aminoácidos

10.4.1 Síntese de poli[bis(L-lisinato de etila)fosfazeno]

13,42 g (40,0 mmol) do cloridrato do éster etílico de L-lisina foram pesados em um béquer e transferidos para um balão de fundo redondo com 3 juntas e volume de 250 mL. 100 mL de THF foram adicionados ao material sólido. Aproximadamente 50 mL de THF foram adicionados a 11,1 g de trietilamina (109 mmol) em um béquer e, em seguida, a solução foi vertida no balão contendo o cloridrato do éster etílico de L-lisina, em suspensão. A mistura foi agitada à temperatura ambiente por 12 horas quando foi filtrada para a remoção de sais insolúveis (cloridratos de trietilamina e resíduos do cloridrato do éster etílico de L-lisina), gerando uma solução transparente incolor. Esta reação é liberação do éster etílico de L-lisina do estado salino.

2,00 g (17 mmol) de poli(diclorofosfazeno) foram dissolvidos em THF e adicionados lentamente à solução contendo L-lisinato de etila. A mistura reacional foi mantida sob agitação por 16 horas a temperatura ambiente quando foi então filtrada 3 vezes em papel de filtro para a remoção de sais de amônio insolúveis remascentes formados pela presença de trietilamina (cloridratos de trietilamina e resíduos do cloridrato do éster etílico de L-lisina). A trietilamina foi usada como um receptor para o ácido clorídrico formado durante a substituição.

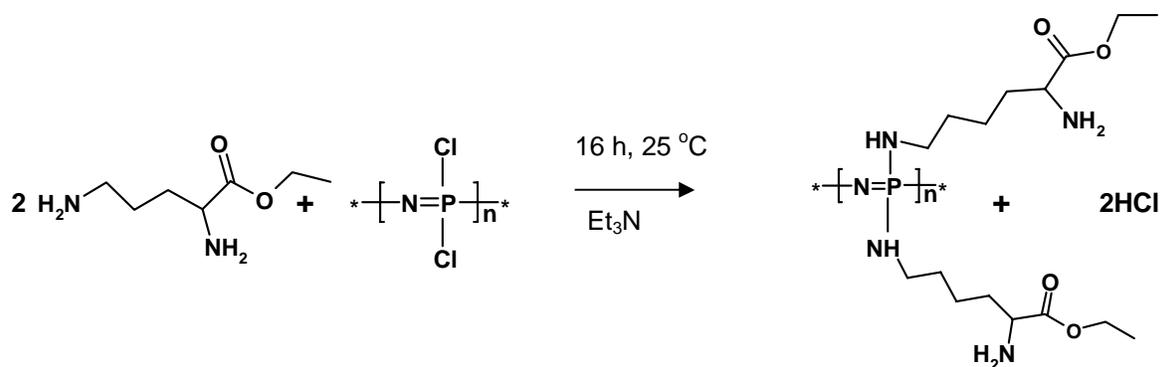


Figura 10.3 - Síntese de poli[bis(L-lisinato de etila)fosfazeno] - PLysP

Após a filtração, o solvente foi reduzido até aproximadamente um quarto do volume inicial em linha de vácuo. Após esse procedimento o material recolhido foi solubilizado em DMF e precipitado diversas vezes em heptano. O material resultante após evaporação apresentou-se pastoso, de cor amarelada e solúvel em uma mistura 50% v/v DMF/água. O rendimento foi de aproximadamente 40%.

10.4.2 Síntese de poli[bis(L-4-hidroxi-prolinato de metila)fosfazeno]

7,48 g (41 mmol) do cloridrato do éster metílico de L-4-hidroxi-prolina foram pesados e transferidos para um balão de fundo redondo com 3 juntas e volume de 250 mL. 100 mL de THF foram adicionados ao material sólido. Aproximadamente 50 mL de THF foram adicionados a 16,6 g de trietilamina (164 mmol) em um béquer, em seguida, a solução foi vertida no frasco contendo o cloridrato do éster metílico de L-4-hidroxi-prolina em suspensão. A mistura reacional foi agitada à temperatura ambiente por 24 horas e então filtrada, para a separação dos sais insolúveis (cloridratos de trietilamina e resíduos do

cloridrato do éster metílico de L-4-hidroxi-prolina). Esta reação é liberação do éster etílico de L-lisina do estado salino.

2,0 g (17 mmol) de poli(diclorofosfazeno) foram dissolvidos em THF e aproximadamente 20 mL de heptano foram adicionados para a facilitação da separação do produto final. A solução contendo PDCP em heptano/THF foi adicionada lentamente à solução contendo o éster metílico de L-4-hidroxi-prolina e a mistura reacional foi agitada por 30 horas à temperatura ambiente. Ao fim do processo, o material se encontrou aderido nas paredes do frasco, devido à insolubilidade em heptano. O solvente foi retirado do frasco e o material precipitado foi lavado com THF a 6 °C, para a remoção dos reagentes em excesso (éster metílico de L-4-hidroxi-prolina e trietilamina). Em seguida o material foi dissolvido em metanol e filtrado para a remoção dos sais insolúveis formados durante a reação pela presença de trietilamina (cloridratos de trietilamina e resíduos do cloridrato do éster metílico de L-4-hidroxi-prolina). O solvente foi reduzido em linha de vácuo e o material foi recolhido, após precipitação em heptano, como um sólido pastoso e adesivo de cor amarelo intensa. O rendimento foi de aproximadamente 35%.

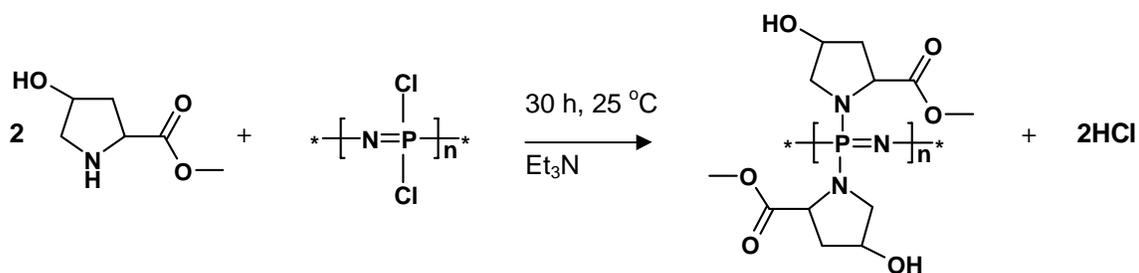


Figura 10.4 - Síntese de poli[bis(L-4-hidroxi-prolinato de metila)fosfazeno] - PPrP

10.5 Caracterização

10.5.1 Espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier - FTIR

Os espectros foram adquiridos em um espectrômetro Nicolet 380 acoplado a um sistema de controle de temperatura (*Thermo Nicolet*). As amostras foram analisadas pelo método de Reflectância Total Atenuada - ATR, utilizando-se um cristal de diamante e varrendo a região compreendida entre 4.400 a 515 cm^{-1} . Para o experimento de reticulação monitorada por FTIR foi utilizado o método tradicional de transmitância e pastilhas de KBr.

10.5.2 Calorimetria exploratória diferencial - DSC

Para a obtenção das Tgs e observação de outros eventos térmicos, foi utilizado um equipamento Mettler-Toledo Star DSC 821 utilizando-se a seguinte rotina, sob fluxo de nitrogênio: aquecimento a 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 100 $^{\circ}\text{C}$ para os polímeros substituídos com ésteres de aminoácidos e, até 50 $^{\circ}\text{C}$, para metacrilato substituído; isoterma 3 min; resfriamento a 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até -90 $^{\circ}\text{C}$; isoterma 3 min; aquecimento a 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 220 $^{\circ}\text{C}$. Para a análise dos resultados foram usadas apenas as segundas corridas de aquecimento.

Para a análise do hidrogel foi seguida a seguinte rotina: aquecimento a 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. até 90 $^{\circ}\text{C}$; isoterma 3 min; resfriamento a 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 1 $^{\circ}\text{C}$. Este ciclo foi repetido por 3 vezes sendo que os eventos térmicos foram analisados a partir do último ciclo de aquecimento.

10.5.3 Ressonância magnética nuclear - RMN

Os espectros RMN foram adquiridos em um espectrômetro Varian Inova 500, 600 MHz utilizando-se DMF d_7 como solvente para PLysP e D_2O para PPrP e PMAPhos. Os

espectros RMN ^1H foram adquiridos tendo TMS como referência e para ^{31}P foi utilizado um capilar contendo H_3PO_4 como referência externa.

10.5.4 *Termogravimetria - TG*

Foi utilizado um equipamento Netzsch STA 449C, em célula de alumina sob atmosfera de N_2 , utilizando-se a seguinte rotina: aquecimento a $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. até $700\text{ }^\circ\text{C}$.

10.5.5 *Microscopia eletrônica de transmissão - MET*

Imagens MET foram adquiridas em um microscópio Tecnai 12 Bio Twin TEM acoplado a uma câmera de 2048×2048 pixels para alta resolução. O material foi analisado pela técnica *Cryo-TEM*, seguindo-se o procedimento: a) vitrificação do hidrogel em uma mistura propano/butano à $-58\text{ }^\circ\text{C}$; b) transferência para um suporte especial com controle de temperatura (*cryo holder*); c) sublimação da água contida no material à $-90\text{ }^\circ\text{C}$. Após a sublimação e estabilização da amostra, o sistema foi novamente resfriado à $-185\text{ }^\circ\text{C}$ com o auxílio de nitrogênio líquido, para a obtenção das micrografias.

10.5.6 *Microscopia eletrônica de varredura - MEV*

As imagens MEV foram obtidas em um microscópio JEOL JSM-7500F Scanning Electron Microscope, com resolução de $1,4\text{ nm}$ a 1 kV . Duas amostras de aproximadamente 5 mm foram recobertas com ouro (*sputtering*) sendo que uma delas foi fraturada em sua extremidade para a cobertura da superfície de fratura.

11 Resultados

11.1 Síntese de poli(diclorofosfazeno) catalisada por AlCl_3

Poli(diclorofosfazeno) foi sintetizado seguindo um método ligeiramente diferente do proposto por Allcock e colaboradores^{9, 26}. De acordo com Sohn e colaboradores¹¹² a utilização de cloreto de alumínio (AlCl_3) como catalisador da reação térmica de abertura do anel fosfazeno faz com que se obtenha um produto mais solúvel pois, a velocidade com que o polímero de cadeia linear é produzido é maior do que a velocidade de formação de reticulações. Cloreto de alumínio é um catalisador conhecido para reações de polimerização catiônica. O custo dessa vantagem é que o material possui massa molar menor do que no método tradicional.

O produto final, após precipitação em heptano, foi recolhido como lascas brancas adesivas. O polímero se mantém com essa aparência por algumas horas até o aparecimento dos sinais macroscópicos de reticulação quando o material se torna elastomérico e transparente. O material é solúvel em THF, tolueno e benzeno e totalmente insolúvel em água e solventes apolares como heptano e hexano. A processo de solubilização ocorreu mais rapidamente quando comparado ao polímero produzido pelo método sem a presença do catalisador, isto porque esse primeiro produz polímeros menores que são mais facilmente dissolvidos.

11.1.1 *Caracterização estrutural*

A síntese de PDCP é conhecida e foi extensivamente discutida na introdução desse trabalho, bem como na Parte II. O material também foi sintetizado pela autora no trabalho de Mestrado¹¹³. Entretanto, nessa parte do trabalho a síntese foi conduzida com a presença

do catalisador AlCl_3 , para otimizar o rendimento através da diminuição da quantidade de polímero reticulado. A quantidade do catalisador utilizada nessa reação foi escolhida de acordo com os estudos de Sohn e colaboradores. O valor de 2,0% m/m em relação ao trímero forneceu menor poli-dispersão e massas molares maiores. As técnicas utilizadas para a caracterização estrutural foram FTIR-ATR e RMN ^{31}P .

Allcock e colaboradores⁶⁷ relatam que a presença do polímero de alta massa molar confere um único pico no espectro RMN ^{31}P em -17,5 ppm e que polímeros menores, como por exemplo os formados em reações catalisadas, aparecem aproximadamente a -14 ppm.

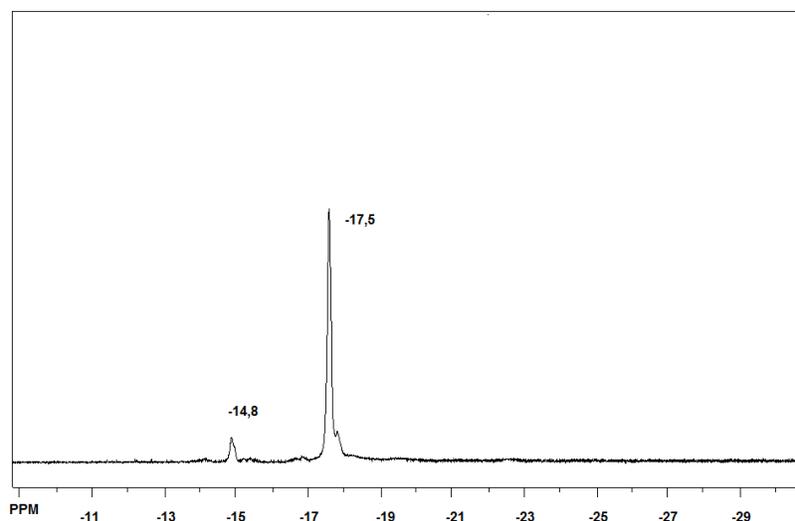


Figura 11.1 - Espectro RMN ^{31}P (600 MHz) de PDCP em tolueno d_6 expandido na região de interesse (com desacoplamento de hidrogênio, H_3PO_4 85% m/m em tubo capilar coaxial como referência externa).

O espectro RMN obtido (Figura 11.1) mostra um pico em -17,5 ppm e outro em -14,8 ppm menos intenso do que o primeiro, o que está de acordo com os valores citados por Allcock. Apesar de o uso do catalisador diminuir a massa molar do polímero formado,

podemos notar que, nesta síntese, houve prioritariamente a formação de polímeros de alta massa molar, representados pelo sinal em -17,5 ppm.

Muitos fatores podem ser responsáveis por esse resultado e nenhum deles pode ser excluído em relação aos outros. Por exemplo, o papel da água na síntese de poli(diclorofosfazeno) já foi estudado e conclui-se que uma certa quantidade, obviamente muito pequena, pode acelerar a reação e diminuir as reticulações²⁴. Diferentes combinações de tempo, temperatura e catalisador também exercem um papel crucial na obtenção de polímeros de alta massa molar ou não.

O sinal referente ao hexaclociclotrifosfazeno - HCCP, em 20 ppm, não foi encontrado nesse espectro, que foi adquirido após a purificação do polímero.

A figura 11.2 (pág. 107) mostra o espectro FTIR de PDCP obtido pelo método ATR. As absorções características do material foram encontradas e suas atribuições podem ser conferidas no espectro. A banda mais característica observada no espectro FTIR é o estiramento P=N que pode se localizar entre 1.200-1.260 cm^{-1} dependendo do grupo ligado ao átomo de fósforo. Em PDCP esta banda apresenta-se muito intensa e, no espectro obtido é observada em 1.222 cm^{-1} . Outra banda bastante útil, especialmente no acompanhamento da substituição macromolecular, é ao estiramento P-Cl em 561 cm^{-1} . O desaparecimento dessa banda indica que substituição macromolecular foi bem sucedida. Entretanto, uma análise definitiva sobre a substituição macromolecular deve ser feita através do espectro RMN ³¹P.

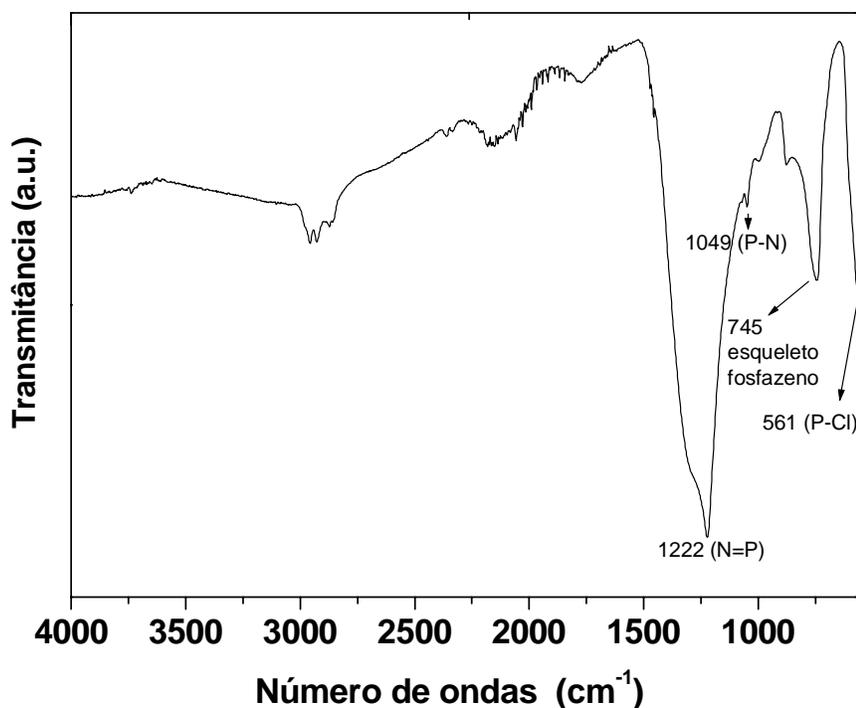


Figura 11.2 - Espectro FTIR-ATR do polímero PDPCP

11.2 Poli[bis(metacrilato)]fosfazeno - PMAPhos

O produto final se apresentou como pequenas lascas de cor bege, porém transparente, o que é característico de polímeros acrílicos. Quando aquecido, o material assumiu um aspecto elastomérico e, após resfriado à temperatura ambiente, torna-se quebradiço, sugerindo a formação de reticulações. Quando colocado meio aquoso observou-se um aumento do volume do material pela absorção de água, constituindo-se assim um gel. Nesse ponto, o material ainda apresentava uma parte não reticulada que pôde ser dissolvida em acetato de etila, metanol e água, porém após ser submetido a aquecimento a 70 °C, o material se torna totalmente insolúvel. A figura 11.3 mostra a estrutura plana da

unidade monomérica e a estrutura da tridimensional de uma cadeia contendo três unidades monoméricas.

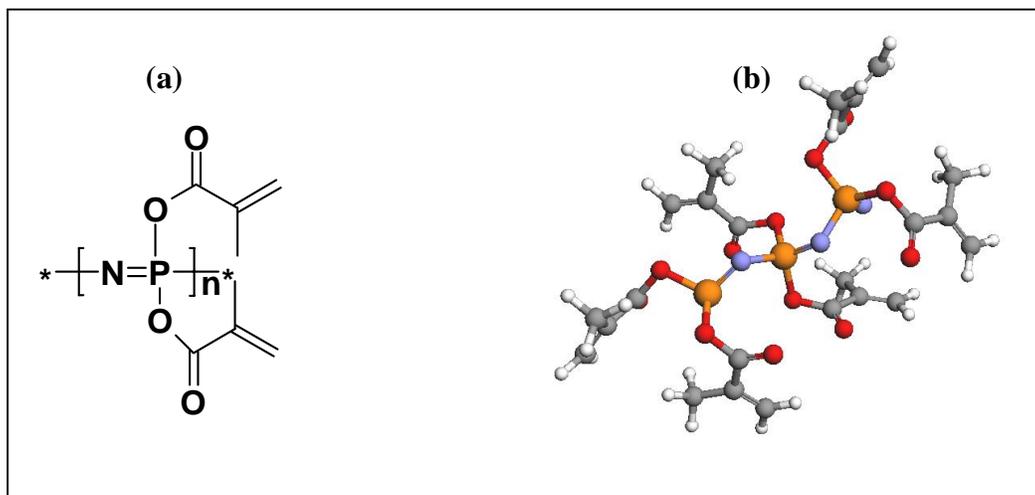


Figura 11.3 - Estruturas plana (a) e tridimensional* de PMAPHos (b)
* a estrutura apresenta 3 unidades monoméricas

11.2.2 Caracterização estrutural

O polímero PMAPHos, bem como a molécula a ser introduzida na cadeia polifosfazeno, o metacrilato de sódio, foram analisados por FTIR-ATR. As figuras 11.4 e 11.5 (pág. 109) apresentam os espectros obtidos e as atribuições dadas a algumas vibrações.

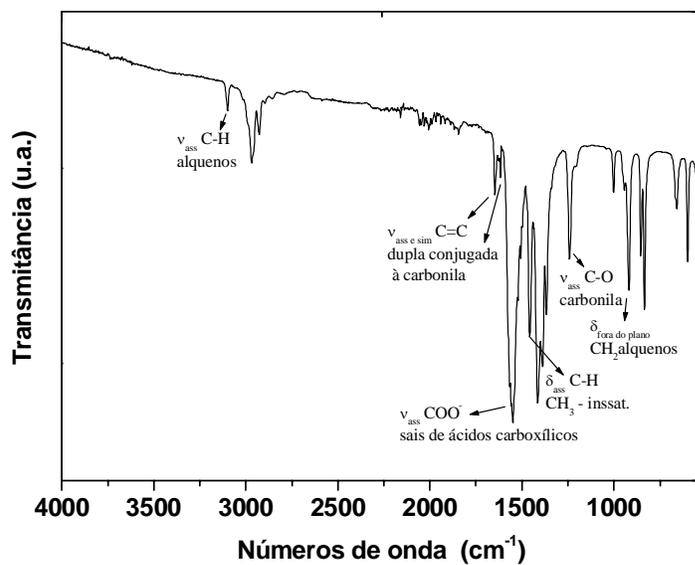


Figura 11.4 - Espectro FTIR-ATR do sal metacrilato de sódio

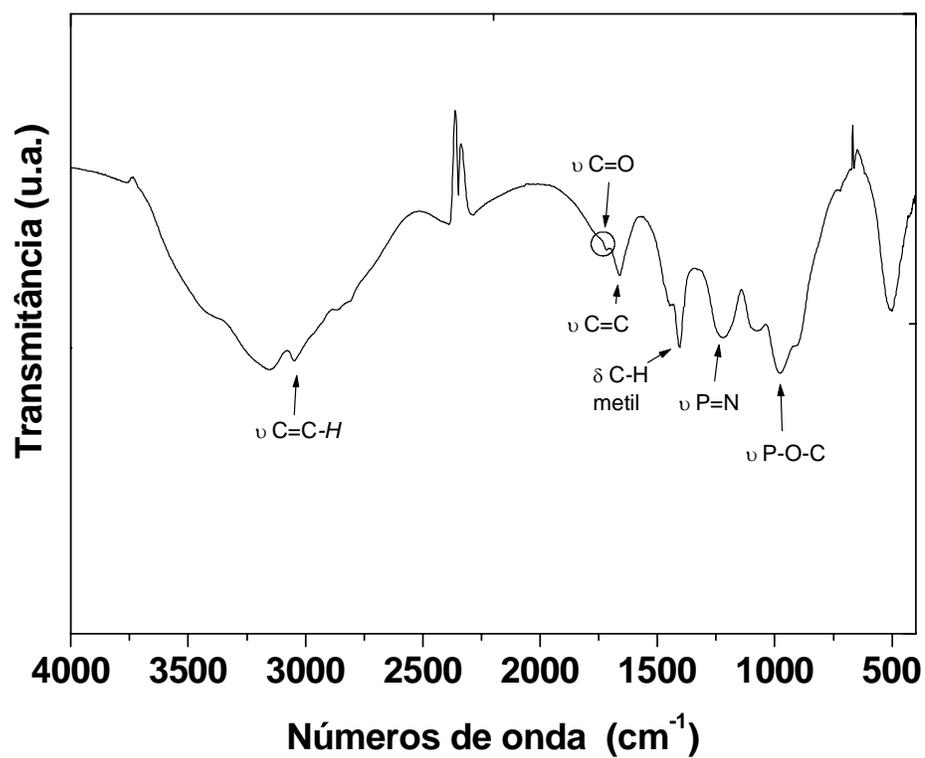


Figura 11.5 - Espectro FTIR-ATR de PMAPhos

A figura 11.5 mostra o espectro de PMAPhos com as bandas típicas de polifosfazenos, tais como 1.222 cm^{-1} ($\nu\text{ P=N}$) e 981 cm^{-1} ($\nu\text{ P-O-C}$).

A presença da ligação dupla pode ser confirmada pelas bandas de estiramento C=C-H em 3.050 e 3.150 cm^{-1} e também pelo estiramento C=C em 1.664 cm^{-1} . Pode-se notar que o estiramento do grupo carbonila éster (C=O) surge apenas como uma banda fraca em 1.723 cm^{-1} , ao lado do sinal da dupla ligação. A baixa intensidade desse sinal se deve à conjugação do grupo carbonila com o grupo vinil do metacrilato.

Entretanto, pode-se observar um sinal com intensidade baixa em 2.863 cm^{-1} referente ao estiramento simétrico de C-H do grupo $-\text{CH}_2-$, o que confirma que o polímero já havia sofrido reações envolvendo a insaturação, o que pode ser entendido como uma reticulação parcial.

Não foi possível conduzir experimentos RMN em PMAPhos pela sua reatividade, o que fez com que o material se apresentasse rapidamente insolúvel, portanto inapropriado para a análise. Entretanto os experimentos de RMN ^{31}P e ^1H foram conduzidos para o hidrogel obtido após o processo de aquecimento de PMAPhos, que foi diretamente expandido um tubo de RMN de 5 mm de diâmetro, utilizando-se D_2O como solvente. Como o material é insolúvel e pôde ser apenas analisado em estado de gel, houve um comprometimento na qualidade dos espectros, entretanto os resultados obtidos contribuíram para a análise da estrutura.

Os sinais apresentaram-se alargados, tanto no espectro ^{31}P como no espectro ^1H , como é característico para materiais poliméricos. A figura 11.6, mostra o espectro ^{31}P de PMAPhos-hidrogel. Nesse espectro observa-se a presença de três sinais principais em $-9,5$,

-3,2 e 1,2 ppm. Observa-se na literatura que polifosfazenos co-substituídos apresentam múltiplos deslocamentos químicos para os átomos de fósforo¹¹⁵.

De acordo com Allcock⁴, deslocamentos químicos menos intensos, e que tornam o pico principal ainda mais alargado, são devidos à presença de polímeros de massa molar baixa produzidos na polimerização de PDCP, ou seja, alta polidispersão. Deve-se considerar que o método sintético utilizado nesse trabalho envolve a adição do catalisador AlCl_3 , que produz polímeros de massas molares mais baixas o que torna o espectro ainda mais complexo. Além disso, pequenas variações na estrutura química e conformacional dos grupos laterais afetam agudamente o espectro ^{31}P . Não foram observados nesse espectro sinais relativos ao material de partida, PDCP bem como à espécie cíclica, HCCP.

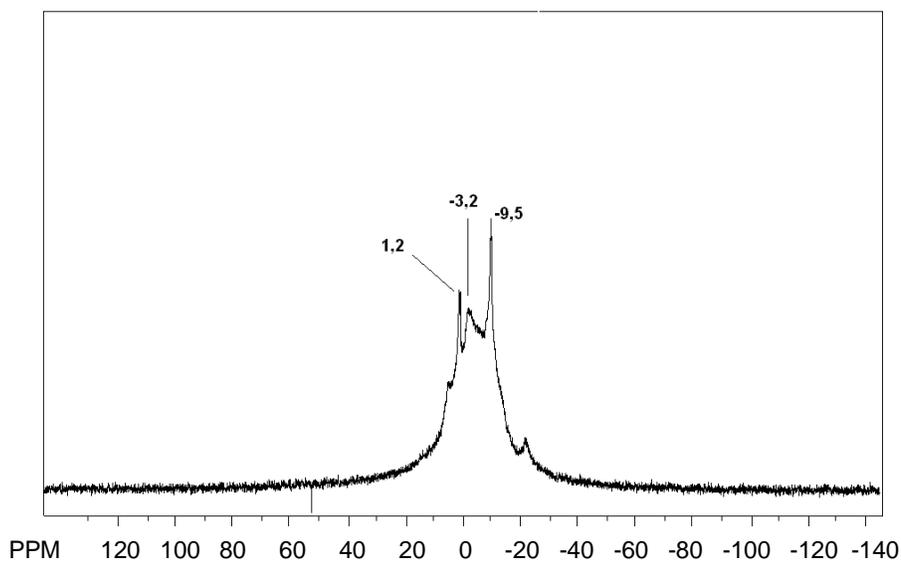


Figura 11.6 - Espectro RMN ^{31}P (600 MHz) do hidrogel obtido após aquecimento de PMAPhos, em D_2O , desacoplado, H_3PO_4 85% m/m em tubo capilar coaxial como referência externa.

O deslocamento químico a -9,5 ppm é característico de polifosfazenos contendo oxigênios ligados ao átomo de fósforo, como por exemplo P-O-C (C saturado) e também se encontra na faixa de deslocamentos químicos de polifosfazenos substituídos com grupos alil óxido¹¹⁶. Entretanto, os deslocamentos químicos em -3,2 e 1,2 ppm possuem intensidade similar ao deslocamento principal não podendo ser atribuídos a um produto secundário com baixo rendimento. Pode-se observar na literatura¹¹⁶ que a desproteção eletrônica do átomo de fósforo leva à valores de ppm mais altos, semelhantemente ao comportamento observado em espectros RMN ¹H assim, pode-se sugerir a presença de átomos de fósforo mais desprotegidos eletronicamente.

No processo sintético, a substituição dos átomos de cloro por grupos metacrilato é a reação principal sendo, obviamente, favorecida pela formação de NaCl. Os grupos metacrilato já substituídos, entretanto, possuem duas rotas reacionais utilizando o grupo vinila: a) reação de reticulação entre os grupos localizados em diferentes átomos de fósforo formando uma rede; b) grupos metacrilato de sódio disponíveis no meio reacional reagiriam com os grupos metacrilato já substituídos iniciando um processo de poliadição que daria origem a uma ramificação formada por ácido metacrílico ou metacrilato de sódio. Como não houve controle do processo de crescimento da cadeia, essas ramificações podem ser longas (oligômeros) ou curtas. Esta última é uma reação de adição por radicais livres sendo que a formação do radical para o início da reação pode ser conseguida por aquecimento. O processo de polimerização do poli(ácido metacrílico) - PMA se dá preferencialmente por esse método. Nesse caso, a temperatura necessária para a polimerização a partir do ácido metacrílico é 60 °C. Dessa forma, o aquecimento pode induzir o crescimento de ramificações formadas por metacrilatos, desde que haja reagentes disponíveis.

A figura 11.7 mostra duas estruturas propostas para o hidrogel obtido nesse trabalho, no caso a), a formação de um retículo através de reações entre metacrilatos em cadeias diferentes e, no caso b) a formação de uma ramificação constituída por um oligômero do ácido metacrílico.

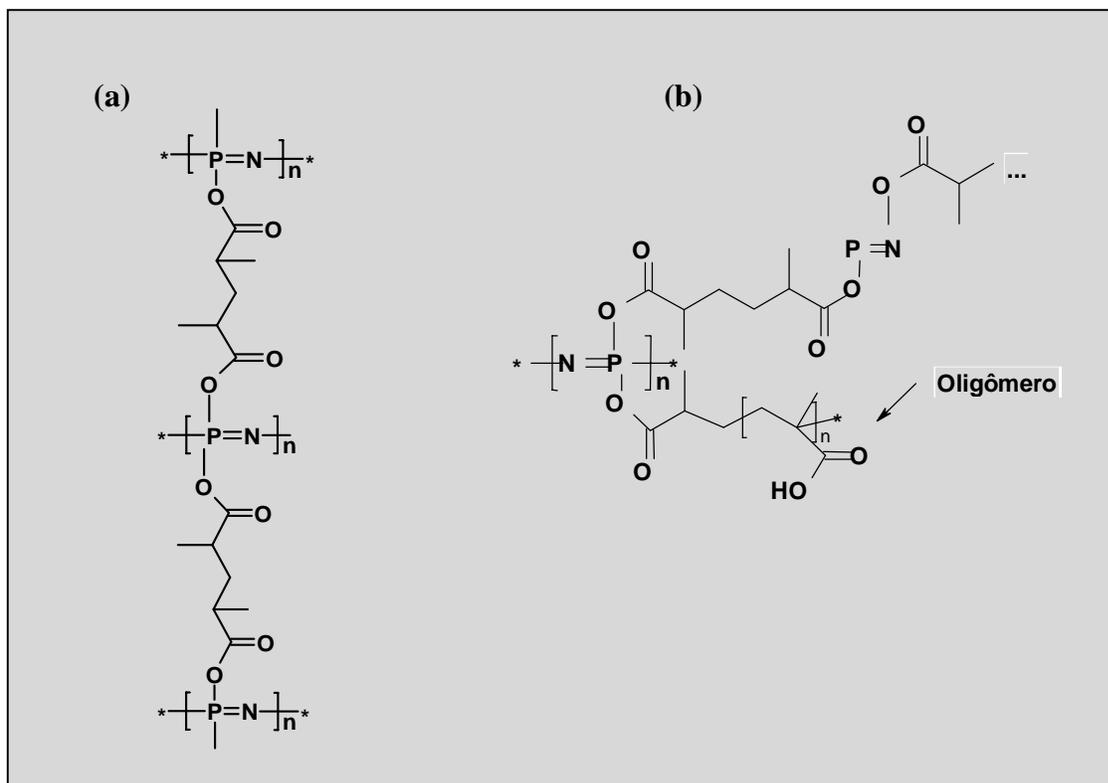


Figura 11.7 - Possíveis estruturas formadas após a reação de reticulação entre metacrilatos localizados em diferentes átomos de fósforo (a) e estrutura ramificada pela adição de metacrilatos livres (b)

Como hidrogéis são obtidos através da formação de reticulações físicas ou químicas, a movimentação da macromolécula é parcialmente suprimida. Desta forma, o espectro RMN 1H apresenta sinais pouco intensos dos picos característicos de hidrogênios diretamente envolvidos na rede polimérica (Figura 11.8)

O principal sinal encontrado no espectro RMN ^1H , em 2,25 ppm, pode ser atribuído aos prótons do grupo etila ($-\text{CH}_2$) do grupamento metacrilato (já reticulado). Nas duas estruturas sugeridas anteriormente, o grupo metila se encontra em uma posição de maior liberdade em relação aos outros grupos que participam diretamente da estrutura da rede. A intensidade do sinal sugere maior liberdade torsional do grupo. A largura e forma do sinal também sugere sinais superpostos, o que coincide com o duplete esperado para um grupo $-\text{CH}-\text{CH}_3$.

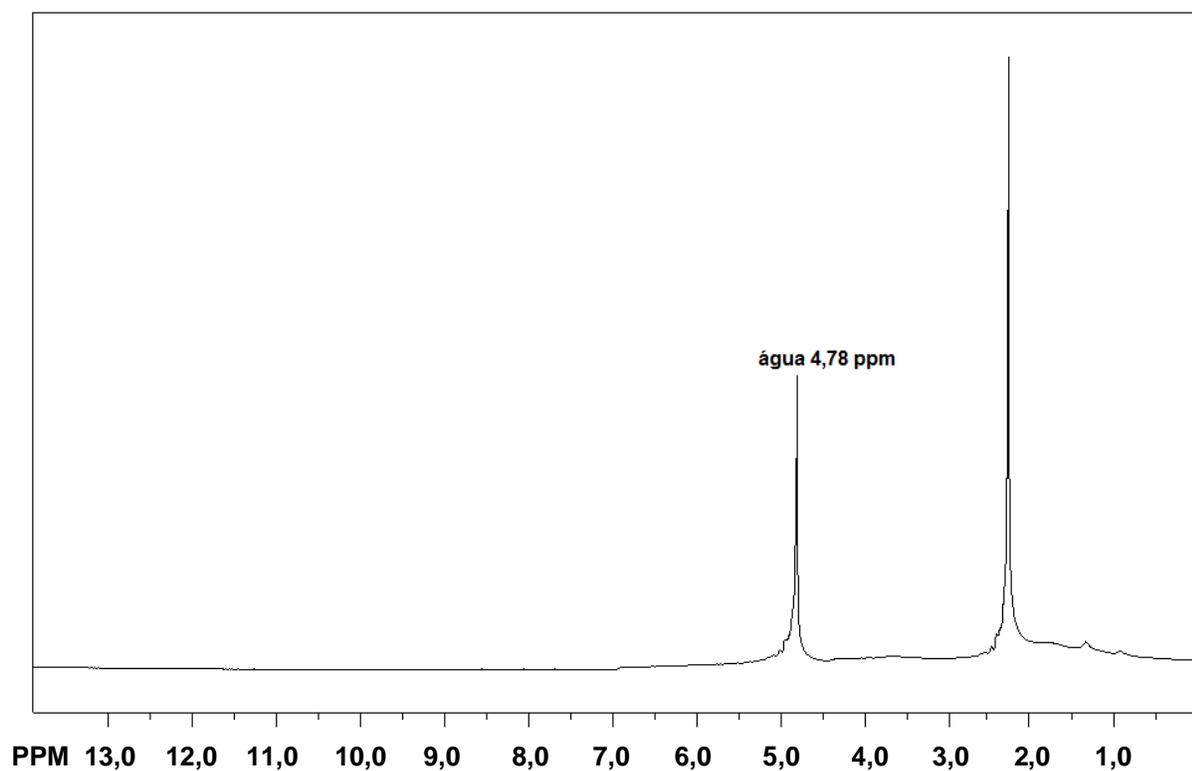


Figura 11.8 - Espectro RMN ^1H (600 MHz) desacoplado do hidrogel obtido após o aquecimento de PMAPhos, em D_2O .

Alguns sinais com baixa intensidade aparecem junto ao sinal da água (4,78 ppm) (Figura 11.8). Estes sinais mostram a presença de uma pequena quantidade de ligações

duplas remanescentes. Outras atribuições feitas a partir de sinais de menor intensidade nessas condições experimentais seriam apenas especulações.

11.2.3 *Experimento de reticulação térmica monitorado por FTIR*

O objetivo principal de se substituir os átomos de cloro de PDCP por grupos metacrilato se encontra na possibilidade de reticulação do material, através do grupo vinil. A conversão de polifosfazenos em materiais com relevância tecnológica, através de processos de reticulação, tem sido explorada por diversos pesquisadores e diversas patentes podem ser encontradas em bancos de dados virtuais^{4, 114}. A reticulação pode ser conduzida tanto por exposição à radiações UV ou ⁶⁰Co como por aquecimento. Buscando observar o processo de reticulação desejado, diversos espectros FTIR foram coletados à diferentes temperaturas (Figura 11.9, pág. 116).

Os espectros foram coletados a cada 10 °C, sendo que a taxa de aquecimento foi de 10 °C/min. Os resultados mostraram que a partir de 80 °C algumas diferenças são observadas nas vibrações atribuídas ao estiramento do grupo carbonila (C=O) e à deformação C=C.

A partir de 100 °C a banda definida como deformação fora do plano do grupo C=C-H, em 902 cm⁻¹, sofre modificações em sua forma, até o seu completo desaparecimento em 175 °C, como pode ser observado na figura 11.9 na região indicada pelo número 1. Na região 2, tem-se uma modificação gradual na forma da banda referente ao estiramento P=N que também é deslocada de 1.222 para 1.243 cm⁻¹.

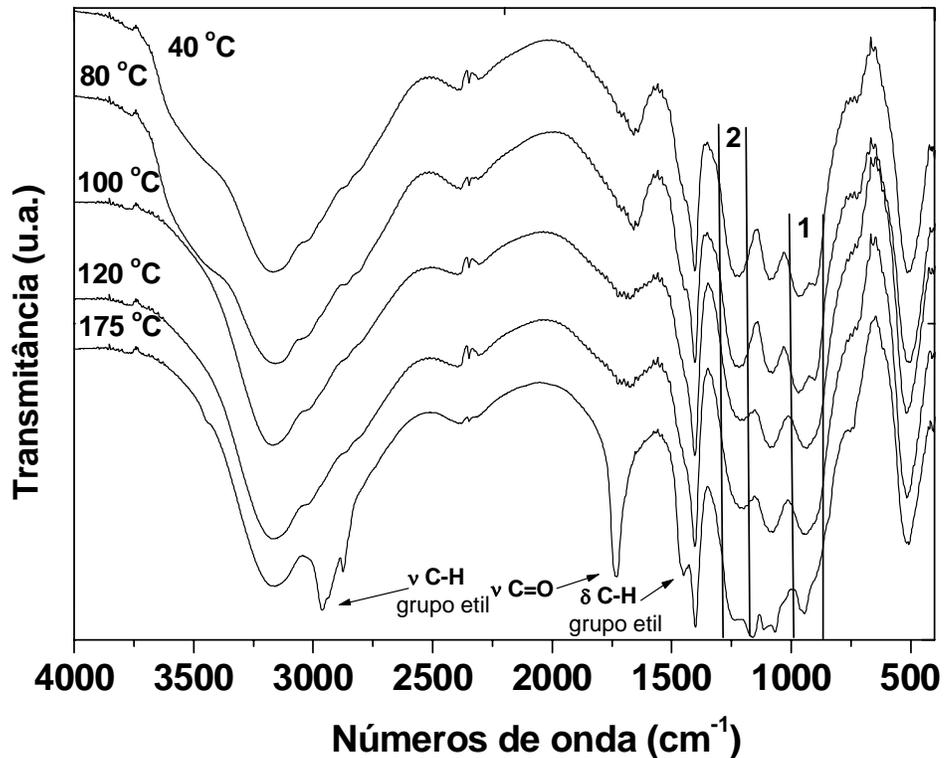


Figura 11.9 - Espectros FTIR de PMAPhos recolhidos em diferentes temperaturas

Entretanto, as duas modificações mais notáveis podem ser observadas em 175 °C, são elas: o aumento marcante da intensidade da banda referente ao grupo carbonila e o aparecimento das vibrações referentes ao estiramento *C-H* do grupo etil em compostos saturados (2.926 e 2.863 cm^{-1}). A formação do composto reticulado, através da reação entre as duplas ligações do grupo vinil, faz com que a conjugação seja extinta e, conseqüentemente, a banda referente ao grupo carbonila aumenta sua intensidade.

11.2.4 Caracterização Térmica

A curva DSC foi adquirida após um primeiro estágio de aquecimento até 50 °C, com o objetivo de minimizar interferências relacionadas à história térmica do material. A temperatura foi escolhida de forma a não permitir que uma grande quantidade de reticulações dificultasse a análise da curva, impendendo, por exemplo, a identificação da T_g .

A figura 11.10 mostra a curva DSC obtida para PMAPhos parcialmente reticulado indicando uma T_g alargada em -8 °C. Como já foi discutido na Parte II deste trabalho, se a diferença entre T_g *on-set* e T_g *end-set* for superior à 11 °C há uma indicação, na maioria das vezes, de uma sobreposição de fenômenos térmicos. No caso de PMAPhos, a forma desse sinal provavelmente foi influenciada pela reticulação parcial.

A reação de reticulação pôde ser indentificada na curva DSC através de um pico exotérmico, cuja temperatura “*on-set*” é 75 °C e que tem seu máximo em 117 °C. Em 175 °C tem-se a temperatura “*end-set*”, que coincide com a temperatura na qual foram observadas as principais modificações pelo experimento de aquecimento monitorado por FTIR. Dessa forma, obviamente resguardando as diferenças entre os tratamentos térmicos realizados nas duas medidas, pode-se relacionar os resultados obtidos pelos dois experimentos.

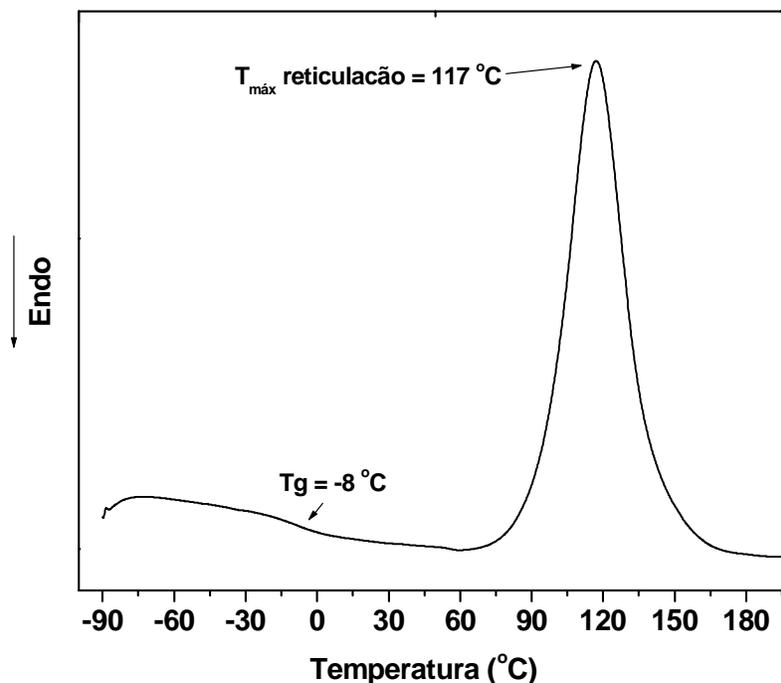


Figura 11.10 - Curva DSC obtida para o polímero PMAPhos parcialmente reticulado.

A análise termogravimétrica foi conduzida sob atmosfera de nitrogênio e com aquecimento até 700 °C. A figura 11.11 mostra a curva termogravimétrica bem como a curva dTG obtida para PMAPhos parcialmente reticulado.

A perda de massa mais significativa, aproximadamente 30%, ocorre à temperatura de 261 °C, que é a temperatura máxima de decomposição. Como essa perda de massa se mostra muito mais significativa em relação às outras menores, consideramos a decomposição do material como possuindo apenas um estágio.

A 159 °C a curva dTG mostra uma pequena perda de massa que corresponde a aproximadamente 4%. Essa temperatura corresponde ao ponto de ebulição do ácido metacrílico que está na faixa de 159 - 161 °C, o que confirma a disponibilidade desse reagente para a formação das ramificações na cadeia polifosfazeno.

O sal metacrilato de sódio, que foi um dos reagentes utilizados, pode ser convertido em ácido metacrílico pela presença de água e sob aquecimento, o que pode explicar a primeira perda indicada pela dTG . Após 261 °C, observa-se ainda duas pequenas perdas de massa, de acordo com a dTG .

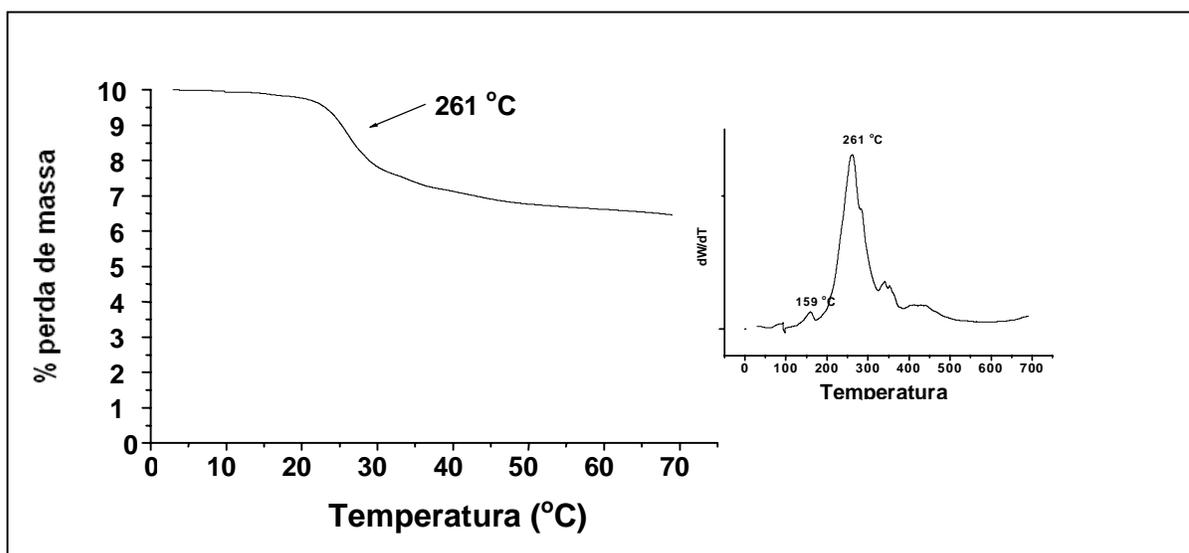


Figura 1.11 - Curva termogravimétrica e termogravimétrica diferencial do polímero PMAFhos.

Um dos mecanismos de decomposição dos polifosfazenos envolve reações de reticulação entre a cadeia principal e os grupos laterais^{4, 11, 123}. Essas reticulações produzem como resíduo um material que não se decompõe facilmente com a temperatura. Como pode ser conferido na curva termogravimétrica, após o principal estágio de decomposição, a curva tende a uma constante que se estende até 700 °C, nesse ponto o resíduo é de 64%.

11.2.5 Caracterização térmica do hidrogel por DSC

O hidrogel obtido após aquecimento à 70 °C, bem foi submetido à análise DSC nas formas hidratada e desidratada. O objetivo foi observar eventos térmicos que pudessem indicar se o material responde à mudanças de temperatura através de alterações no volume, o que são os materiais chamados termo-responsivos, ou seja, materiais que respondem de alguma forma a um estímulo térmico externo. Os materiais que apresentam resposta a um estímulo externo fazem parte dos mais estudados hoje em dia para diversas aplicações como biomateriais, óptica, fotônica, etc^{61, 117, 118}.

A figura 11.12 a mostra a curva DSC obtida para o hidrogel previamente expandido em água deionizada. Foram encontrados dois fenômenos endotérmicos principais em 45 °C e 64 °C e um terceiro evento menos pronunciado em 58 °C. Esses eventos revelam mudanças na estrutura do hidrogel provocadas pela variação da temperatura. Eventos endotérmicos são observados para materiais que respondem à variações de temperatura com um colapso no volume^{52, 119-121}. Isto é, um aumento na temperatura provocou um colapso na estrutura do material diminuindo seu volume.

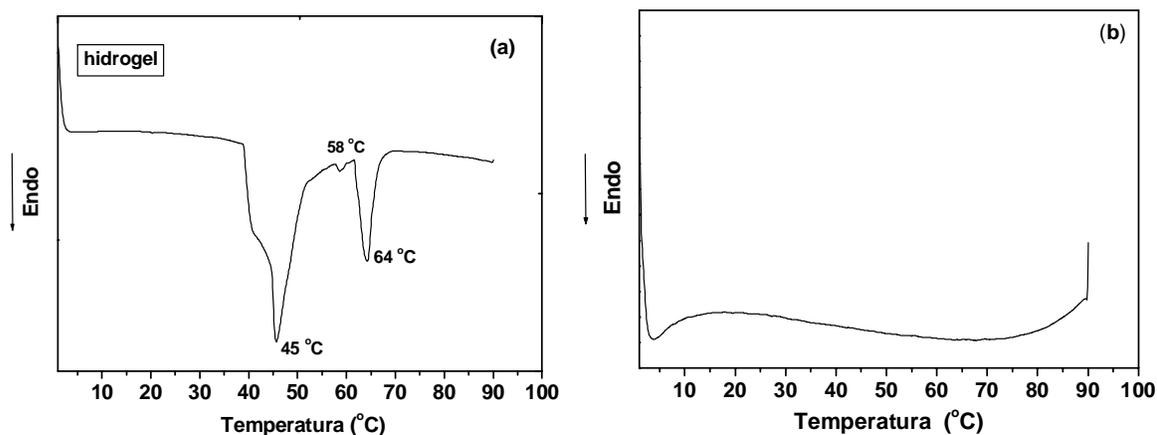


Figura 11.12 - Curvas DSC obtidas para o hidrogel formado pelo polímero PMAPhos (a) e o material totalmente reticulado desidratado (b).

Geralmente, géis homopoliméricos sensíveis à mudanças na temperatura apresentam apenas um evento endotérmico observável pela DSC convencional^{52, 122}. Os materiais que apresentam dois ou mais fenômenos são co-polímeros, IPN's ou semi-IPN's.

Polifosfazenos contendo diferentes grupos laterais também apresentam resposta à estímulos externos, inclusive variações na temperatura^{51, 52, 63}.

O hidrogel desidratado também foi analisado para a confirmação de que os eventos térmicos observados estão relacionados ao hidrogel e não são apenas características térmicas da rede polimérica. Como pode ser observado na figura 11.12-b (pág. 120), o material polimérico reticulado desidratado não apresenta eventos térmicos observáveis por esta técnica.

Para a confirmação das transições observadas através da DSC, foi feito um experimento para a avaliação do grau de expansão do material, quando submetido às temperaturas nas quais foram observados os fenômenos térmicos. O comportamento do hidrogel submetido às temperaturas anterior e posterior aos fenômenos térmicos observados pela DSC, também foi analisado. Assim, o hidrogel foi colocado em um tubo contendo água destilada e expandido à temperatura de 30 °C. Após a estabilização do sistema à temperatura desejada, o excesso de água foi retirado com o auxílio de papel de filtro e o gel foi pesado. O mesmo procedimento foi conduzido nas temperaturas 45 °C, 64 °C e 75 °C. O resultado obtido pode ser conferido na curva apresentada na figura 11.13 (pág. 122).

O grau de expansão do gel em diferentes temperaturas foi calculado da seguinte forma:

$$\mathbf{GE = (M_{exp} - M_s)/M_s \times 100}$$

Onde M_{exp} é a massa do polímero após ser expandido em meio aquoso e M_s é a massa do material seco.

Observa-se que a 30 °C o material apresenta grau de expansão razoavelmente alto, 1.233% em relação à amostra seca . Ao se aquecer o sistema até 45 °C há uma queda aguda nesse valor, o que significa uma diminuição na quantidade de água absorvida pelo material e, conseqüentemente em seu volume. À 64 °C, o material apresenta maior absorção de água do que a 45 °C mas, ainda não atinge o valor inicial encontrado a 30 °C. A 75 °C o material continua a expandir-se, porém de forma mais suave.

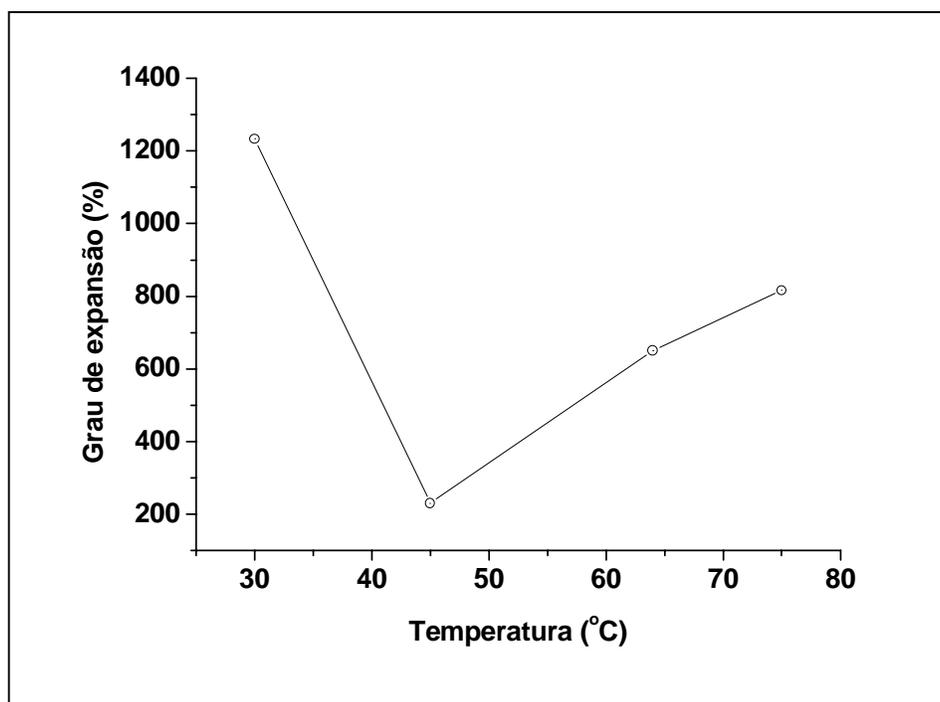


Figura 3.13 - Grau de expansão do hidrogel em função da temperatura

Os resultados apresentados confirmam que o fenômeno a 45 °C, observado pela DSC, está relacionado a um colapso no volume do material. Já o fenômeno observado 64

°C não pode ser relacionado a um colapso da estrutura, de acordo com os resultados do experimento de expansão do hidrogel. Assim, esse fenômeno poderia ser relacionado ao rompimento de ligações de hidrogênio dentro da estrutura do hidrogel, uma vez que a rede polimérica é também formada por ramificações de ácido metacrílico, o que fornece uma grande quantidade de grupos hidroxila ao material. Outra hipótese para esse sinal, seria evaporação da água desprendida à 45 °C uma vez que o cadinho utilizado no experimento não foi hermeticamente fechado.

11.2.6 *Caracterização Morfológica*

O hidrogel desidratado foi estudado do ponto de vista morfológico pela microscopia eletrônica de varredura (MEV), analisando a superfície e a área de fratura. As imagens apresentadas na figura 3.14 (pág.124) mostram que o material apresenta-se homogêneo, sendo que pequenos defeitos na área de fratura podem ser entendidos como bolhas formadas na secagem do filme na preparação da amostra. As partículas observadas na área superficial também podem ser atribuídas à defeitos provocados pela preparação do filme.

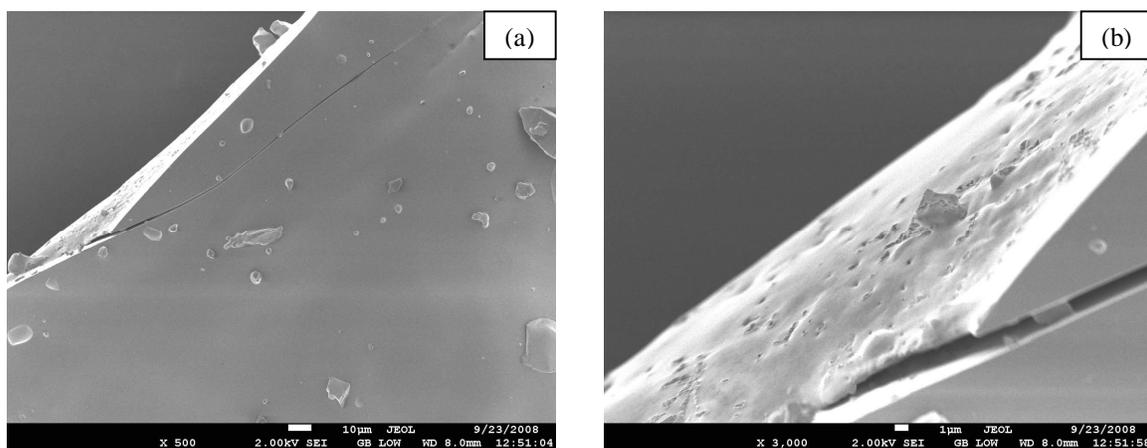


Figura 3.14 - Imagens SEM adquiridas para o hidrogel desidratado: superfície do material (a) e área de fratura (b)

11.2.7 *Comportamento do material submetido à variações no pH*

Uma vez que os polímeros poli(ácido metacrílico) - PMA (também poli(metacrilato de sódio)) respondem a mudanças de pH, a capacidade do hidrogel de responder à esse estímulo foi testada. O teste consiste na expansão do gel em soluções de diferentes pHs e posterior pesagem, comparando-se a massa do material inicial com a massa do hidrogel. Esse método é largamente utilizado na literatura como primeira aproximação do comportamento do material frente a estímulos externos¹¹⁹.

O grau de expansão do gel em diferentes pHs foi calculado da mesma maneira como foi calculado para diferentes temperaturas utilizando-se a expressão:

$$GE = (M_{exp} - M_s) / M_s \times 100$$

onde M_{exp} é a massa do polímero após ser expandido em meio aquoso e M_s é a massa do material seco.

A massa do hidrogel foi medida recolhendo-o com o auxílio de uma pinça e deixando-o por cerca de 2 minutos em contato com papel de filtro para a absorção da água em excesso. O mesmo procedimento foi estritamente seguido para todas as amostras, para evitar erros maiores. O resultado pode ser observado na figura 3.15.

O grau de expansão de 3.000% encontrado para o material expandido em solução de pH 8 é considerado excelente, sendo comparado ao grau de expansão de alguns hidrogéis formados por PAA-PNIPA^{110, 121, 124}(poli(ácido acrílico)-*co*-poli(isopropilacrilamida)), que consiste em um típico exemplo de alto grau de expansão.

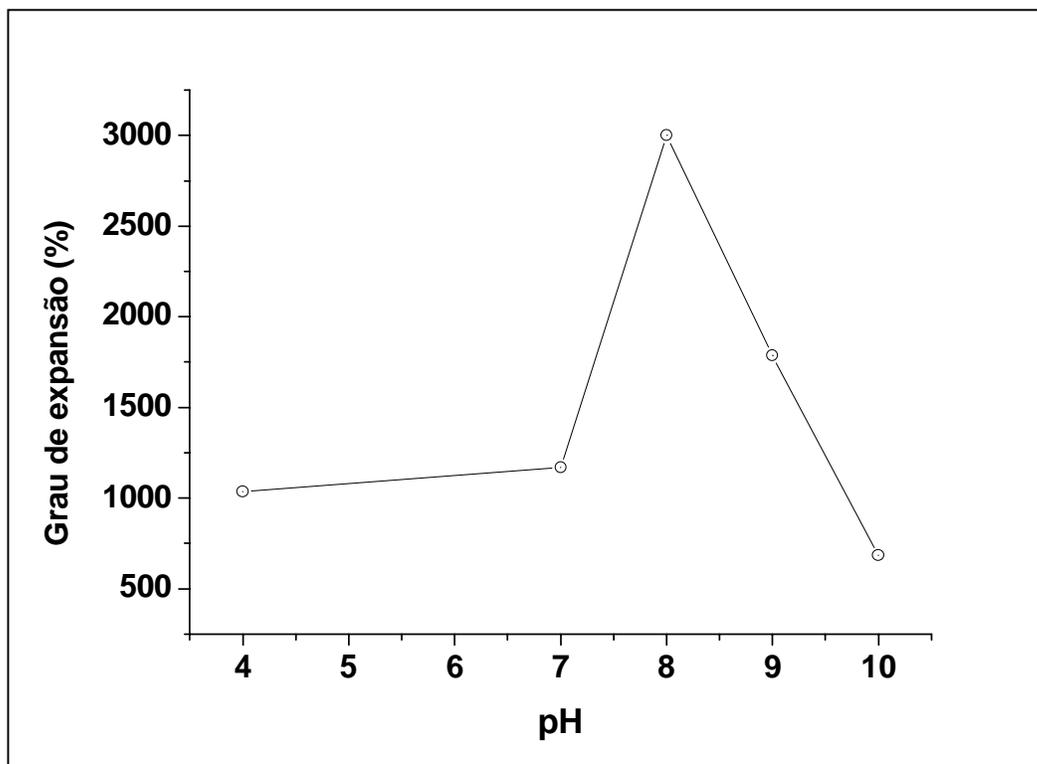


Figura 11.15 - Grau de expansão do hidrogel hidratado em função do pH da solução, à 25 °C.

Na literatura estudos mostram que a faixa de maior expansão de hidrogéis formados por poli(ácido metacrílico) - PMA está entre os pHs 7 e 10¹²⁵, o que coincide com os resultados encontrados nesse experimento.

Para redes poliméricas aniônicas, como é o caso de PMA a ionização do grupo carboxila ocorre sempre que o pH do meio é elevado acima do pKa do ácido. Assim, a cadeia polimérica se torna mais hidrofílica e, com isso, observa-se um fenômeno de expansão do material devido à forças eletrostáticas repulsivas entre os grupos ionizados pendentes. Uma vez mais expandida pela repulsão, e ainda se tornando mais hidrofílica, a estrutura do hidrogel pode interagir mais efetivamente com uma quantidade maior de moléculas de água. No caso de ácidos, as ligações de hidrogênio desempenham um papel importante em pHs mais baixos, conferindo um certo grau de expansão ao material¹²⁶.

Para um grande número de géis aniônicos, quando o ácido presente na cadeia polimérica apresenta-se em sua forma ionizada, ou seja, valores de pH mais altos (>pKa), o fenômeno de expansão continua crescente uma vez que cargas ainda estão presentes no material contribuindo para as interações com as moléculas de água. Entretanto, no caso de alguns materiais, incluindo os géis de poli(ácido metacrílico) - PMA e poli(ácido acrílico) - PAA esse comportamento não é observado^{125, 127}. Nesses casos, e como pode ser também observado na curva da figura 11.15, o grau de expansão atinge um máximo e, a pHs mais altos, o polímero sofre um colapso em sua estrutura.

Geralmente, o grau de expansão de hidrogéis depende da interação entre grupos iônicos dentro da estrutura da rede polimérica e de sua afinidade pela água. De acordo com o equilíbrio da pressão osmótica de Donnan¹²⁸, um aumento na concentração de contra-íons com alta mobilidade leva a um decréscimo na pressão osmótica dentro da estrutura do gel, causando o seu colapso^{119, 127, 129}. O aumento do pH pela adição de NaOH, aumenta

significativamente a concentração de NaCl na solução, o que de acordo com a teoria de Donnan, fará com que o gel sofra um colapso em sua estrutura, mesmo contendo grupos ionizados.

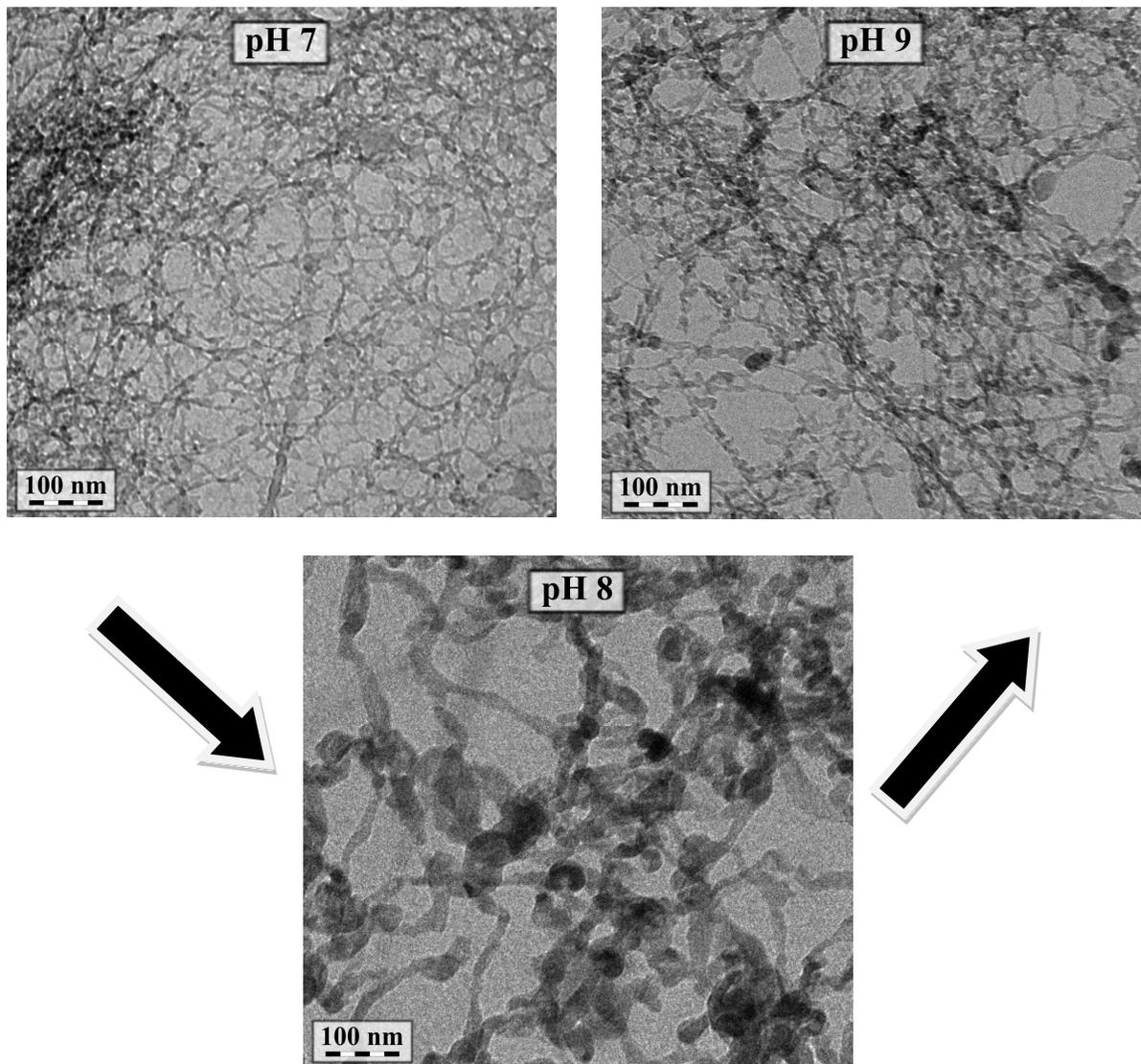


Figura 11.16 - Imagens Cryo-MET adquiridas para os hidrogéis expandidos em soluções de pHs 7, 8 e 9.

Imagens dos hidrogéis em soluções de pHs 7, 8 e 9 foram obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, utilizando-se o método de Cryo-MET, onde os hidrogéis são vitrificados e têm a água presente em estrutura sublimada a $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Detalhes do procedimento podem ser conferidos na seção Parte Experimental/Parte II.

Os valores de pH foram escolhidos de maneira a representar as amostras antes e depois da expansão do material e no seu maior grau de expansão.

As imagens possuem a mesma magnificação e foram adquiridas em regiões típicas das amostras. Pode-se observar que as três amostras são formadas por uma rede aleatória. Nas amostras expandidas em pH 7 e 9 têm-se a rede mais compacta e as imagens mostram que os materiais nessas condições apresentam estruturas semelhantes. A imagem do material expandido em pH 8 mostra claramente o fenômeno da expansão através do alargamento da estrutura fibrilar que forma a rede polimérica. Essas imagens confirmam o comportamento observado na curva de grau de expansão em função do pH da solução (figura 3.15, pág. 125).

11.3 Poli[bis(L-lisinato de etila) fosfazeno]-PLysP e Poli[(L- 4 - hidroxiprolinato de etila)fosfazeno]-PPrP

11.3.1 Características gerais dos polímeros

PLysP - O produto final foi obtido como um sólido pastoso de cor amarelada, solúvel apenas em misturas de solventes como por exemplo, THF/etanol ou DMF/água.

PPrP - O produto final foi obtido como um sólido pastoso de cor amarelo/alaranjado. O material apresenta absorção no espectro ultravioleta e fluorescência. O material é solúvel em etanol e metanol e parcialmente solúvel em água.

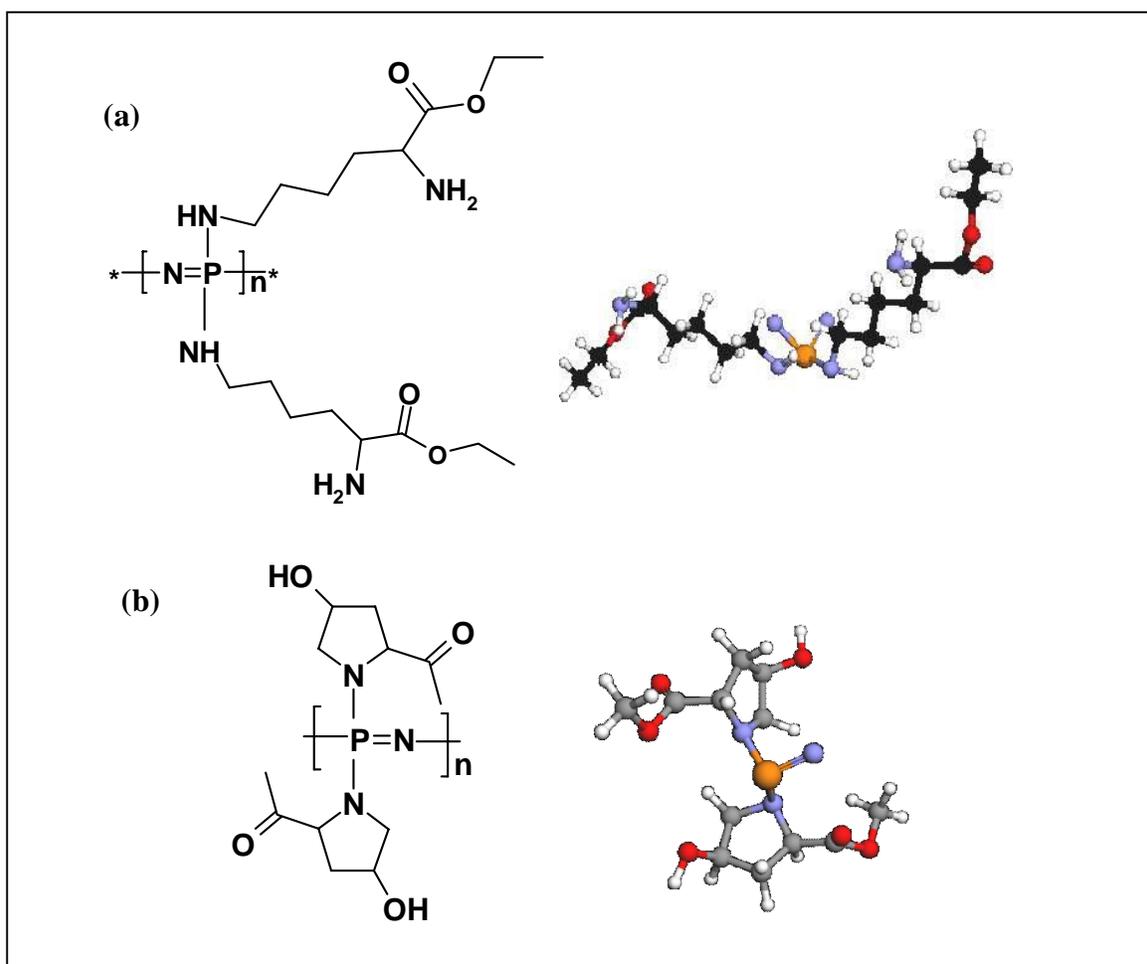


Figura 11.17 - Estruturas planas e tridimensionais das unidades monoméricas dos polímeros PLysP (a) e PPrP (b)

11.3.2 Caracterização estrutural

a) PPrP

O espectro RMN ^{31}P de PPrP (Figura 11.18) apresentou dois grupos de multipletos o que se assemelha aos resultados encontrados por Allcock, correspondentes a uma substituição parcial de cerca de 70% dos átomos de cloro de poli(diclorofosfazeno) quando o nucleófilo é dietilamina⁶⁷. Apesar de as aminas secundárias apresentarem basicidade maior do que as primárias, deve-se levar em conta o impedimento estéreo para a substituição total de PDCP por grupos dietilamino e assim, para a substituição por grupos 4-hidróxi-prolinato de metila. A substituição de átomos de cloro por um átomo nucleófilo que faz parte de um heterociclo já foi relatada na literatura envolvendo grupos piperidínio. Nesse caso a substituição foi completa, apesar de se tratar de um grupo volumoso. Isto mostra que os fatores basicidade e impedimento estéreo não podem ser levados em conta separadamente. A substituição envolvendo anéis como por exemplo, *o*-cresol é relatada como lenta exigindo o procedimento de refluxo para que o material seja totalmente substituído⁶⁷.

No caso do grupo 4-hidróxi-prolinato de metila deve-se levar em conta que este possui dois estereocentros, o que pode provocar mudanças no espectro ^{31}P esperado, por exemplo, aumentando o número de sinais.

Apesar de a obtenção de apenas um sinal no espectro RMN ^{31}P ser a principal indicação de que o polímero sofreu substituição completa, no caso de 4-hidróxi-prolinato de metila essa observação é dificultada pela presença desses estereocentros. Assim, a completa substituição pode ter sido alcançada, mas mesmo quando multipletos são observados no espectro ^{31}P porém, mais estudos serão necessários para a sua confirmação.

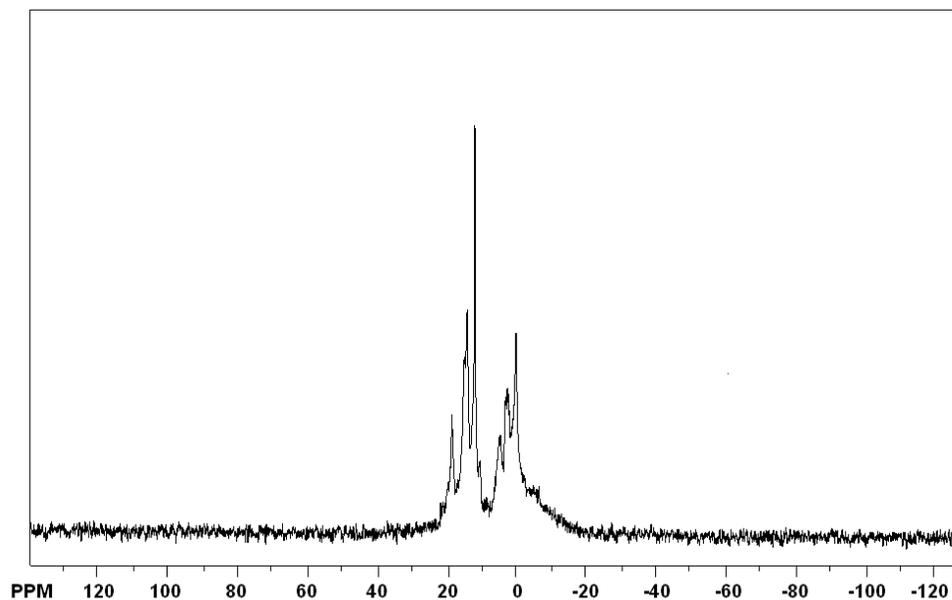


Figura 11.18 - Espectro RMN ^{31}P (600 MHz) de PPrP, em D_2O , com desacoplamento de hidrogênio e H_3PO_4 85% m/m em tubo capilar coaxial como referência externa.

O espectro RMN ^1H de PPrP é apresentado na figura 11.18 mostrando diversos desdobramento que podem ser devidos aos carbonos assimétricos na molécula.

Os sinais referentes ao hidrogênio α puderam ser encontrados a 4,50 e 4,56 ppm. Dois singletos a 3,73 e 3,22 ppm correspondem, respectivamente, ao hidrogênios metílicos do grupo éster e à hidroxila ligada ao carbono γ . Os hidrogênios dos carbonos β ($-\text{CH}_2$) apresentam uma série de sinais entre 2,04 e 2,40 ppm. Este conjunto de sinais se deve à localização desse grupo entre dois estereocentros.

Uma série de sinais entre 4,55 e 4,52 foi associada ao hidrogênio γ . Os hidrogênios do carbono δ foram associados a um multipletto a 3,63 ppm.

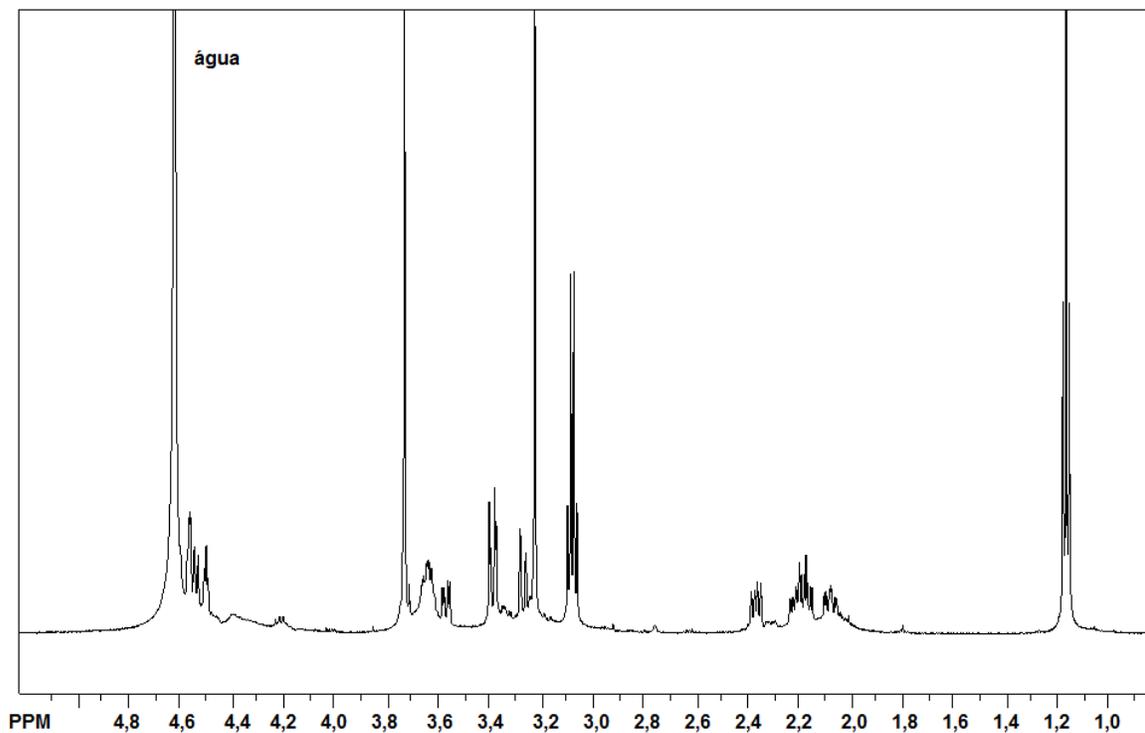


Figura 11.19 - Espectro RMN ^1H (600 MHz) desacoplado de PPrP em D_2O , expandido na região de interesse.

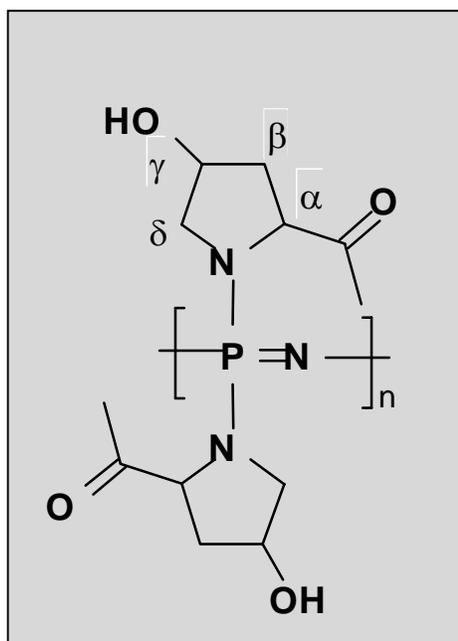


Figura 11.20 - Unidade monomérica de PPrP indicando os hidrogênios alfa, beta e gama.

O espectro FTIR obtido para PPrP pelo método ATR bem como as principais das bandas é apresentado na figura 11.21. O espectro não apresenta sinais da banda relativa à ligação P-Cl indicando a substituição dos átomos de cloro pelos grupos L-4-hidróxi-prolinato de metila. Não foi observada uma segunda banda referente ao estiramento C=O (1.738 cm^{-1}), além da banda relativa ao éster, o que mostra que a hidrólise do grupo éster não havia começado até o momento dessa análise ou que a quantidade de material hidrolisado não era ainda suficiente para ser observado por essa técnica.

Pode-se observar que a banda relativa ao estiramento -OH (3.321 cm^{-1}) apresenta-se bastante aguda o que, de acordo com a literatura, indica fortes ligações de hidrogênio intramoleculares que poderiam fornecer certa organização à macromolécula^{130, 131}.

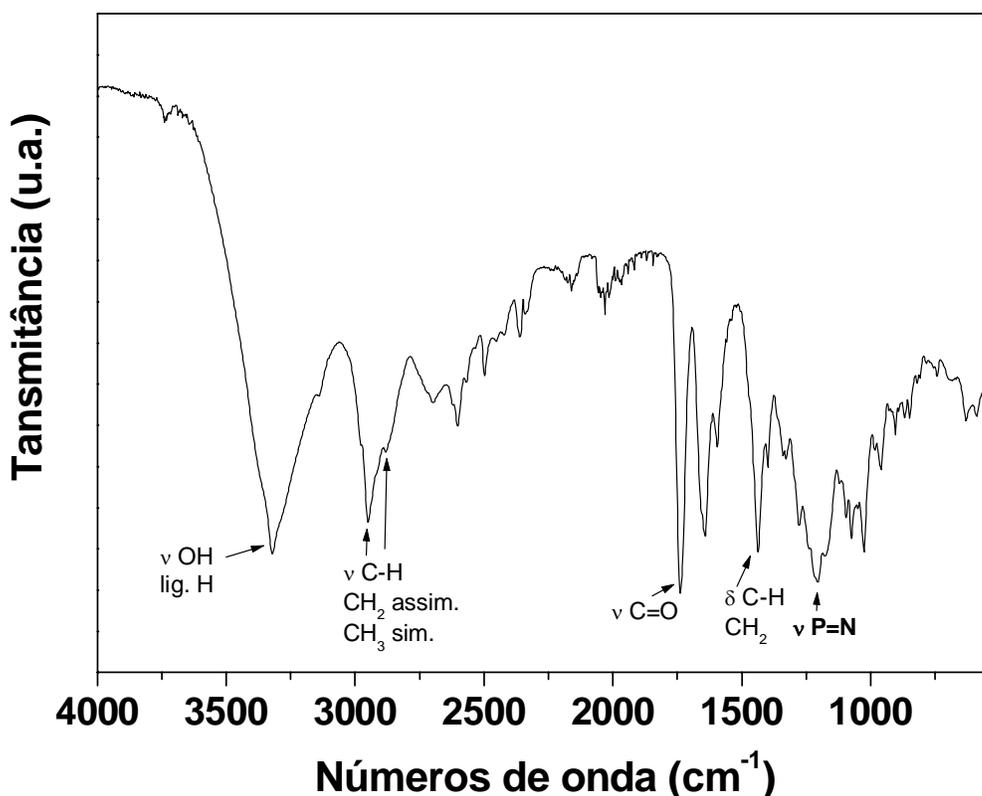


Figura 11.21 - Espectro FTIR-ATR de PPrP.

O aminoácido prolina está presente no colágeno também na forma de hidróxi-prolina conferindo maior estabilidade à sua estrutura quaternária formada por três grupos de cadeias protéicas em uma tripla hélice. Esta estabilidade é devida às ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila e ligações químicas entre resíduos de lisina modificados. O colágeno é a matriz protéica onde as células ósseas (osteoblastos) estão localizadas. O colágeno representa 25% das proteínas presentes no corpo humano, se contarmos com todos os tipos de colágeno. O fato de 4-hidróxi-prolinato de metila substituída em uma cadeia polifosfazeno ainda apresentar ligações de hidrogênio intensas é um resultado animador na tentativa de produzir um biomaterial que possa imitar as funções do colágeno como por exemplo, ser o suporte para a nucleação e crescimento de hidroxiapatita que é o material inorgânico do tecido ósseo.

A banda referente ao estiramento P=N, que é a mais característica de polifosfazenos, pode ser observada em 1.205 cm^{-1} . Na região dos estiramentos C-H, pode-se observar as bandas referentes ao modo assimétrico de $-\text{CH}_2$ e simétrico de $-\text{CH}_3$. Os modos simétrico referente à $-\text{CH}_2$ e assimétrico referente a $-\text{CH}_3$ parecem estar encobertos pelas demais vibrações.

A banda referente ao estiramento P-N-C pode ser encontrada em 917 cm^{-1} . A banda larga que geralmente é encontrada cobrindo a área entre 3.300 e 2.600 cm^{-1} , relativa a sais de amônio, pode ser vagamente observada nesse espectro, indicando ainda a presença de materiais de partida.

b) *PLysP*

O espectro RMN ^{31}P de *PLysP* (Figura 3.22) mostrou apenas um pico significativo a 4,2 ppm. Esse valor assemelha-se aos valores encontrados na literatura para polifosfazenos contendo grupos amino com quatro átomos de carbono lineares ligados ao nitrogênio o que corresponde ao resíduo de aminoácido da molécula de L-lisina etil éster. O pico alargado é característico de materiais poliméricos. Não foram encontrados picos relativos à espécies cíclicas (20 ppm) e ao poli(diclorofosfazeno) (-17,5 ppm).

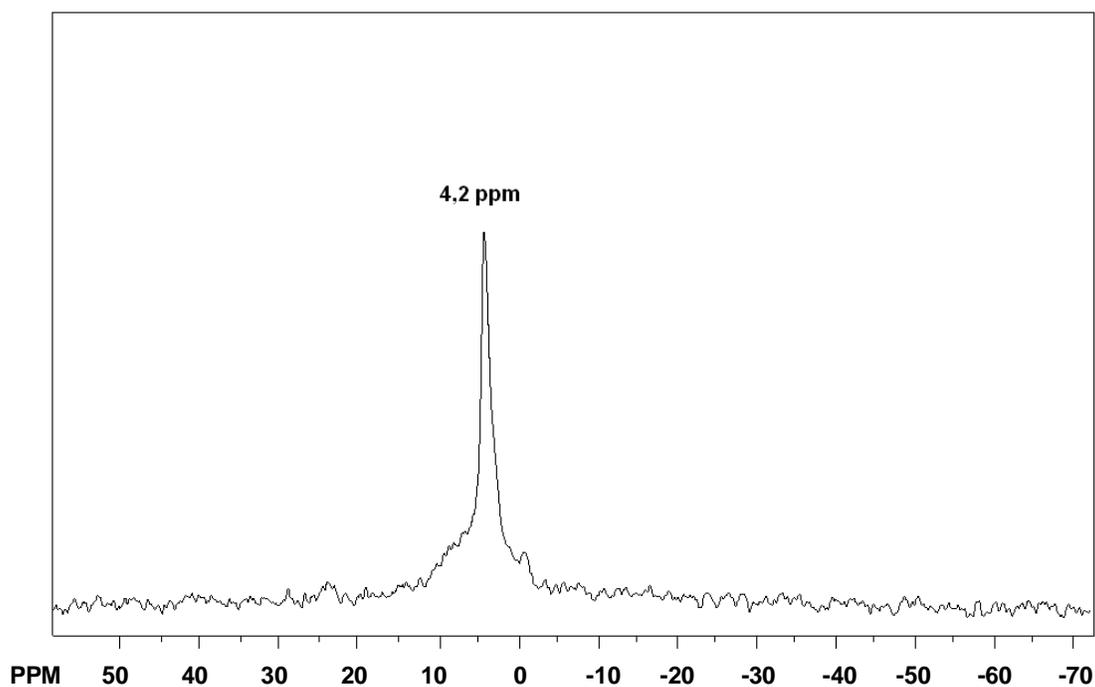


Figura 11.22 - Espectro RMN ^{31}P (600 MHz) de *PLysP* com desacoplamento de hidrogênio e H_3PO_4 85% m/m em tubo capilar coaxial como referência externa.

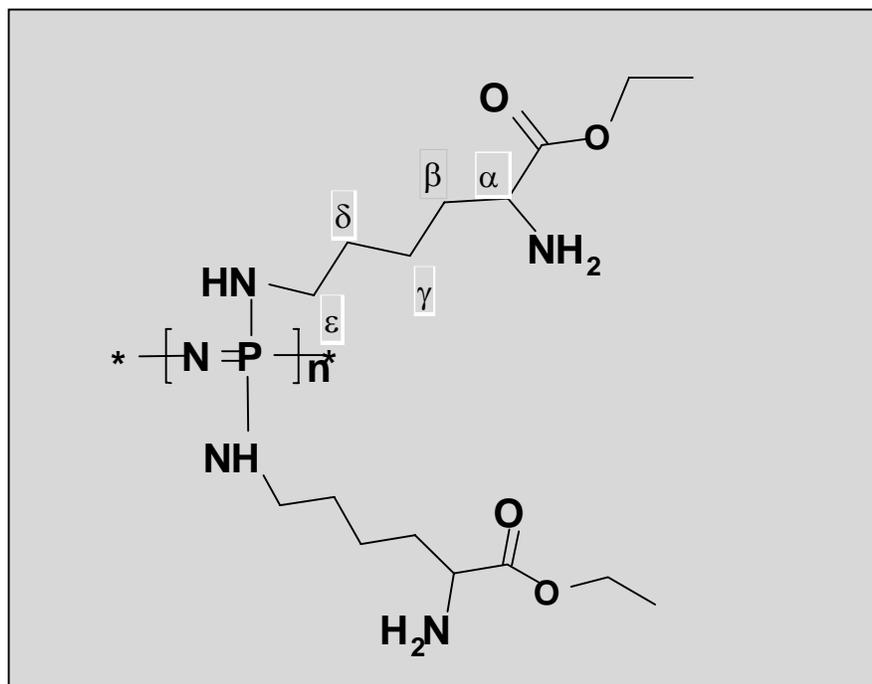


Figura 11.23 - Unidade monomérica de PLysP destacando os hidrogênios alfa, beta e gama, delta e epsilon.

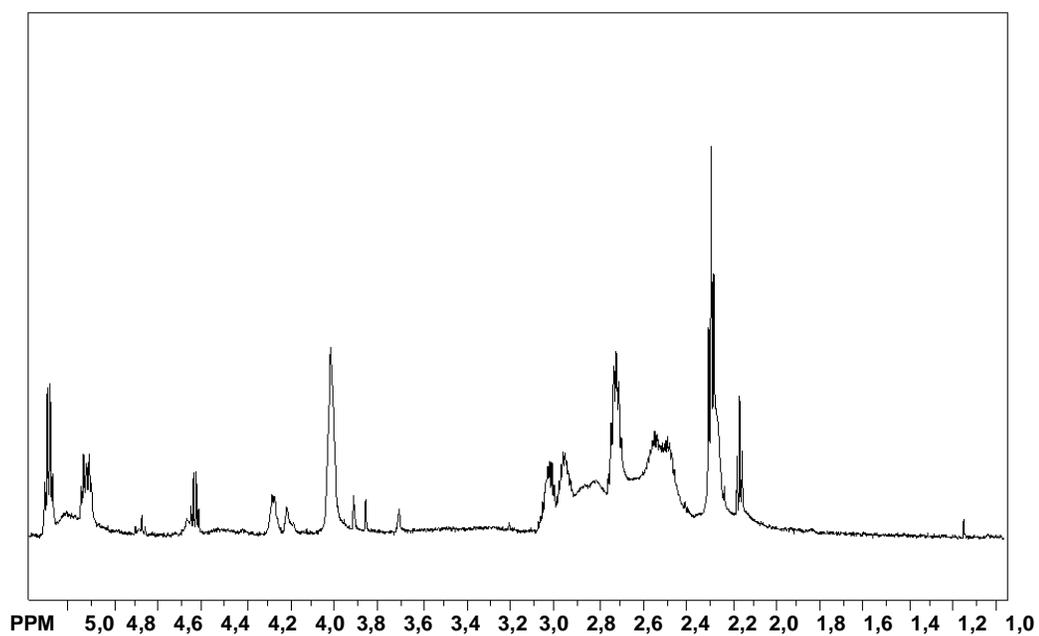


Figura 11.24 - Espectro RMN ¹H (600 MHz) desacoplado de PLysP em D₂O, expandido na região de interesse.

De acordo com o espectro RMN ^1H (Figura 11.24), o hidrogênio α apresentou um sinal a 4,35 ppm que corresponde ao encontrado na literatura para este aminoácido que é 4,36 ppm¹³⁰. O grupo etil éster apresentou sinais em 3,53 ppm ($-\text{CH}_2-$) e 1,1 ppm ($-\text{CH}_3$). Dois sinais a 2,83 e a 2,82 ppm correspondem aos hidrogênios β . Em 1,37 ppm um sinal bastante alargado pode ser atribuído aos hidrogênios γ . Um sinal a 2,90 ppm foi atribuído ao hidrogênio ϵ que está ligado ao carbono imediatamente após o átomo de nitrogênio ligado ao fósforo. O hidrogênios do grupo NH_3^+ foram associados ao deslocamento químico a 7,36 ppm.

O espectro FTIR adquirido para PLysP mostrou as bandas características de polifosfazenos como o estiramento $\text{P}=\text{N}$ em 1.203 cm^{-1} e o estiramento $\text{P}-\text{N}-\text{C}$ em aproximadamente 960 cm^{-1} . Também podem ser encontrados os sinais das deformações assimétrica e simétrica do resíduo do aminoácido protonado em, respectivamente, 1.631 e 1.529 cm^{-1} , em aminas primárias. A protonação do nitrogênio também é confirmada através da banda larga que se estende desde 3.500 a 2.500 cm^{-1} , essa característica é típica dos espectros de aminoácidos carregados positivamente. A banda referente ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ da carbonila do grupo éster está presente em 1.736 cm^{-1} . A figura 11.25 mostra o espectro FTIR e suas atribuições mais importantes.

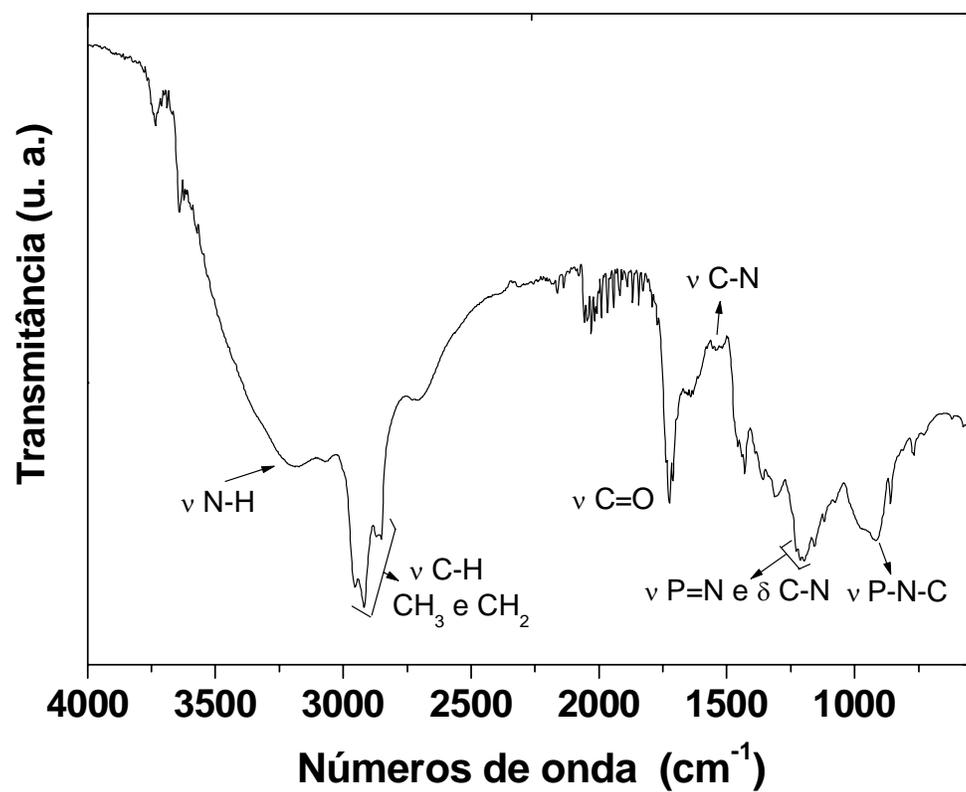


Figura 11.25 - Espectro FTIR-ATR de PLysP.

11.3.3 Caracterização Térmica

Os polímeros foram caracterizados termicamente por DSC e TGA. As T_g s foram encontradas por extrapolação das linhas de base, uma vez que o sinal não foi facilmente encontrado por simples inspeção.

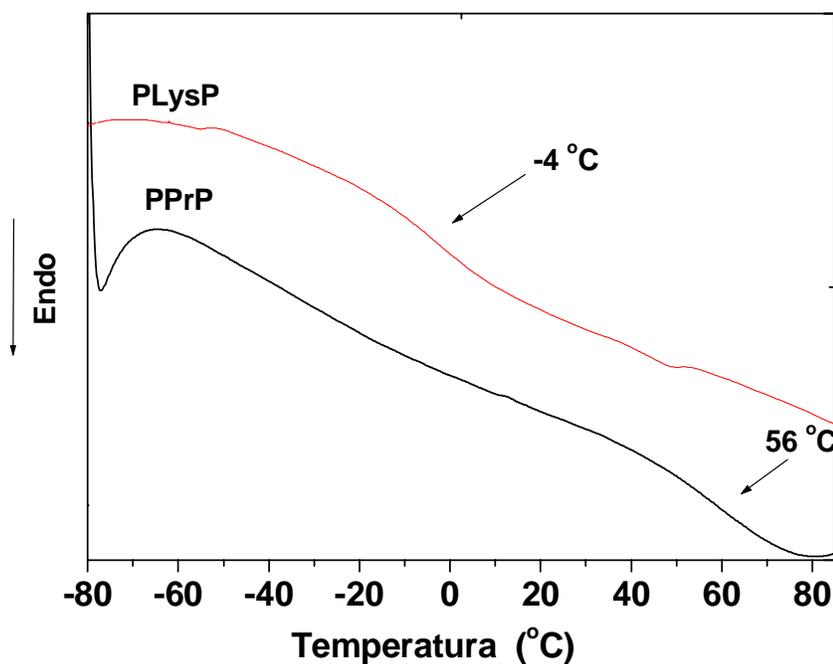


Figura 11.26 - Curva DSC obtida para os polímeros PPrP e PLysP, na região da T_g .

As T_g s relativamente altas eram esperadas e são devidas às fortes interações intermoleculares presentes entre os ésteres de aminoácidos substituídos na cadeia polimérica, especialmente em 4-hidróxi-prolinato de metila que apresenta o grupo hidroxila. Allcock relata que resíduos de aminoácidos com grupos volumosos, como por exemplo o grupo *tert*-butila, impedem a compactação desses grupos e logo, não permitem a organização que suportaria a cristalinidade do material. O mesmo pôde ser observado para

PPrP. O volume do anel impede a organização apesar das ligações de hidrogênio. Com isso não se observa sinais de fusão na curva do material. Já em PLysP a cadeia com cinco carbonos lineares após o átomo de nitrogênio ligado ao fósforo, confere maior mobilidade diminuindo a T_g . Também é relatado na literatura valores maiores de T_g para grupos éster de metila do que ésteres de etila ou butila, isso porque os grupos de cadeia mais longa também neste ponto confeririam maior flexibilidade à cadeia do aminoácido.

As curvas termogravimétricas obtidas para PPrP e PLysP são apresentadas nas figuras 11.27 e 11.28, respectivamente. Pela complexidade das curvas, os primeiros estágios de decomposição não podem ser relacionados apenas à perda de grupos laterais. A literatura mostra a mesma complexidade na decomposição térmica de outros polifosfazenos substituídos com ésteres de aminoácidos.

A quantidade de resíduo formado é compatível com o fato de que polifosfazenos se decompõe através de diversas reações de reticulação envolvendo os grupos laterais. Caso toda a parte orgânica fosse primeiramente decomposta, os resíduos seriam de 12% para PLysP e de 14% para PPrP, entretanto os valores são 28% e 43%, respectivamente, confirmando a participação dos grupos laterais na formação do resíduo.

Para serem testados como biomateriais, esses polímeros devem passar por processos de esterilização que não poderão ser conduzidos à temperaturas superiores à 100 °C, devido à baixa estabilidade térmica apresentada por ambos os materiais. Dessa forma, outros tipos de tratamentos devem ser utilizados para posteriores testes *in vitro*.

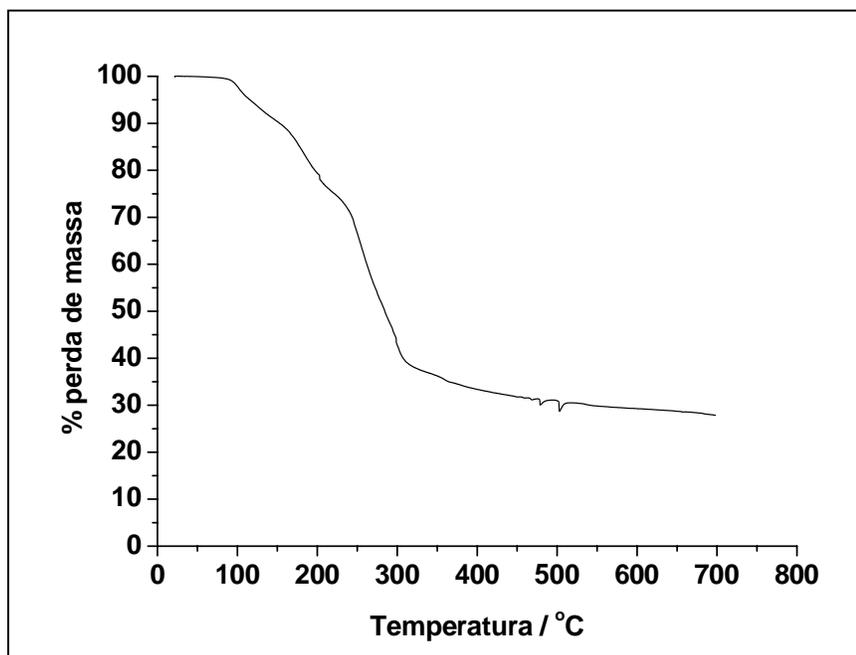


Figura 11.27 - Curva termogravimétrica obtida de PPrP

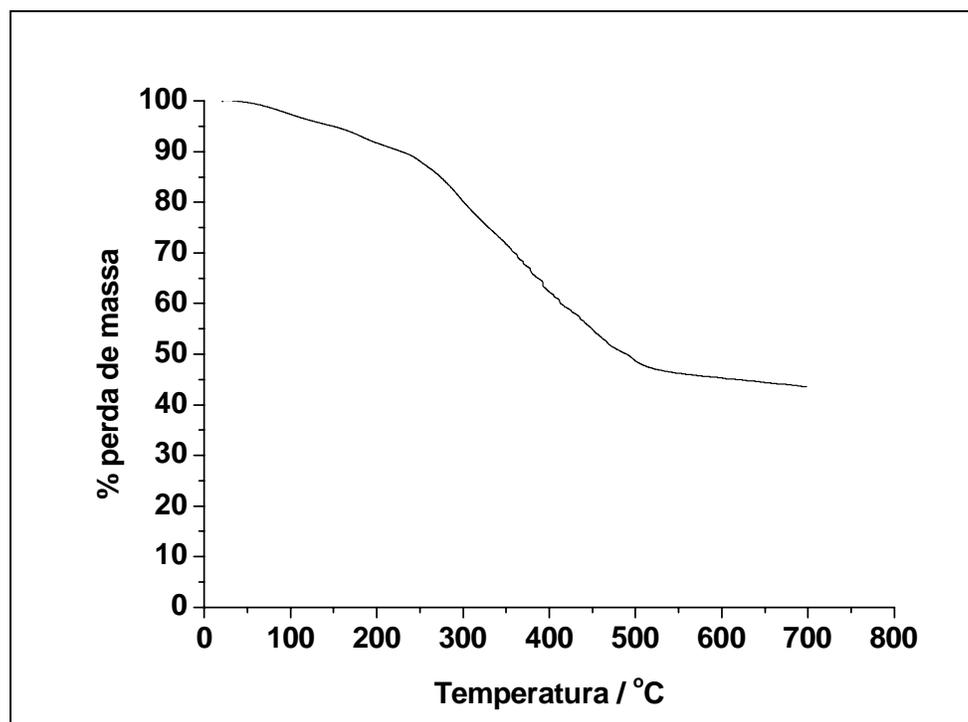


Figura 3.28 - Curva termogravimétrica obtida de PLysP

Conclusões

O objetivo principal deste trabalho foi explorar o estudo de polifosfazenos baseado nas diversas aplicações e nos interessantes aspectos teóricos relacionados à estrutura e propriedades dessa classe de polímeros. De acordo com o banco de teses da Capes/CNPq, esta é a primeira tese sobre polifosfazenos apresentada no Brasil.

12.1 Conclusões Parte II

O estudo das blendas MEEP/POE mostrou que todas as blendas formadas apresentaram duas temperaturas de transição vítrea (T_g), observáveis pela MDSC. As fases encontradas não foram formadas por segregação entre os polímeros, mas por fases mais ou menos abundantes em um deles. A blenda 87,5% m/m MEEP apresentou um excesso de entalpia de fusão, o que indicou a formação de novas estruturas organizadas baseadas em interações entre as cadeias poliméricas de POE e os grupos laterais de MEEP.

A análise por difração de raios-X mostrou a formação de uma estrutura lamelar mais bem definida na blenda 12,5% m/m MEEP em relação do POE puro, o que pôde também ser confirmado pelas imagens obtidas por AFM. Novos picos encontrados nos difratogramas dos sistemas contendo uma quantidade maior de MEEP confirmaram o surgimento de outras espécies cristalinas na formação das blendas. Os picos característicos de POE também foram deslocados para valores menores de 2θ grau, confirmando modificações em sua estrutura cristalina com a adição de MEEP.

As imagens AFM mostraram que as lamelas longitudinais encontradas na blenda 12,5% m/m de MEEP adquirem uma forma modificada nas blendas 37,5% e 50,0%, onde estas apresentam-se menores e com um padrão circular.

Os resultados apresentados por todas as técnicas levaram à conclusão de que as cadeias de POE interagem com os grupos laterais de MEEP não apenas formando fases

amorfos miscíveis ou parcialmente miscíveis, mas a formação dessas blendas também origina estruturas cristalinas (ou organizadas) formadas por cristais de POE intercalados por cadeias laterais de MEEP.

12.2 Conclusões Parte III

A segunda parte do trabalho de doutorado, realizada na Universidade Tecnológica de Helsinki, consistiu na síntese de novos polifosfatos projetados para aplicações biomédicas. Assim, foram sintetizados três novos polímeros que foram chamados: PMAFos, PLysP e PPrP.

O PMAFos possui metacrilatos como grupos laterais, que podem ser reticulados através da reação entre as ligações duplas vinílicas. A síntese foi bem sucedida e o material foi reticulado termicamente para a formação de uma rede polimérica que deu origem a um hidrogel, em meio aquoso. Esta reticulação foi acompanhada por FTIR recolhendo-se espectros em função da temperatura. As temperaturas onde as modificações nos espectros foram identificadas como advindas de reticulações puderam ser relacionadas às temperaturas encontradas na análise DSC, onde um pico referente à reticulação foi observado à temperatura de 117 °C.

O hidrogel obtido mostrou respostas a ambos os estímulos, temperatura e pH, devido à reticulação entre cadeias fosfato, através dos grupos metacrilato, e devido às ramificações formadas por oligômeros de PMA. A transição entre os estados expandido e contraído foi observada a 45 °C, através da DSC. O experimento de expansão a diferentes temperaturas confirmou essa transição mostrando a variação do grau de expansão de 1.100% para 300% quando a temperatura foi elevada de 30 °C a 45 °C. Um segundo

fenômeno observado à 64 °C foi associado, principalmente, ao rompimento de ligações de hidrogênio intramoleculares.

O maior grau de expansão do hidrogel, 3.000%, foi obtido nos experimentos variando-se o pH da solução, em pH 8. Em soluções com valores de pH mais baixos, o material apresentou-se em estado contraído como esperado e o mesmo comportamento foi surpreendentemente observado em pHs mais altos, onde as ramificações formadas por oligômeros de PMA adquirem sua forma iônica e, conseqüentemente, são mais hidrofílicas. Este fenômeno foi explicado pelo equilíbrio da pressão osmótica de Donnan. Imagens dos hidrogéis em estado expandido e contraído foram obtidas por MET - microscopia eletrônica de transmissão e confirmaram os resultados encontrados no experimento de expansão em diferentes pHs.

Os polímeros PPrP e PLysP foram sintetizados e estudos preliminares foram conduzidos, tais como FTIR-ATR, RMN, TGA e DSC. As caracterizações estruturais mostraram uma completa substituição dos átomos de cloro em PLysP, entretanto devido à impedimentos estéreos, apenas cerca de 70% de substituição dos átomos de cloro foram obtidos da síntese de PPrP, em uma primeira aproximação. Entretanto, investigações futuras devem ser conduzidas para se avaliar a influência da quiralidade do grupo lateral no espectro RMN ³¹P de PPrP. É também de muita relevância a elucidação da fluorescência apresentada pelo material.

Os materiais apresentaram temperaturas de transição vítrea relativamente altas (*T_g*) devido às intensas interações intermoleculares e intramoleculares presentes em suas estruturas. A estabilidade térmica apresentada foi baixa como era esperado de acordo com a literatura.

Referências

1. Allcock, H. R. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* **2006**, 16, (4), 277-294.
2. Flory, P. J., *Principles of polymer chemistry*. Cornell University Press: Itacha, New York, 1953.
3. Allcock, H. R. *Sci.Prog.Oxf.* **1980**, 66, 355.
4. Allcock, H. R., *Chemistry and applications of polyphosphazenes*. Wiley-Interscience Ed: New Jersey, 2003.
5. Gleria, M., De Jager, R. *Topics in Current Chemistry* **2005**, 250, 165-251.
6. Allcock, H. R., *in Inorganic and organometallic polymers/macromolecules containing silicon, phosphorus and other inorganic elements*
American Chemical Society: Washington DC, USA, 1998.
7. Archer, R. D., *Inorganic and Organometallic polymers*. John Wiley & Sons Inc: Georgia, USA, 2001.
8. Stokes, H. N. *American Chemistry Journal* **1897**, 19, 782.
9. Allcock, H. R.; Kugel, R. L.; Valan, K. J. *Inorg. Chem.* **1966**, 5, (10), 1709-1715.
10. Singler, R. E. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* **2006**, 16, (4), 307-309.
11. De Jaeger, R.; Gleria, M. *Progress in Polymer Science* **1998**, 23, (2), 179-276.
12. Craig, D. P.; Paddock, N. L. *Nature* **1958**, 181, 1052.
13. Sperling, L. H., *Introduction to Physical Polymer Science*
3rd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Pennsylvania, EUA, 2001.
14. Callister, W. D., *Materials science and engineering/An introduction*. 5th ed.; John Wiley & Sons: New York, 1999.
15. Yamaki, S. B.; Pedroso, A. G.; Atvars, T. D. Z. *Quimica Nova* **2002**, 25, (2), 330-334.
16. Elias, H.-G., *Macromolecules 2/Synthesis, materials and technology*. 2nd ed.; Plenum Press: New York, 1984.
17. Craig, D. P.; Paddock, N. L., *in Non benzenoid aromatics II*. 1st ed.; Academic Press: New York, 1971; p 273-356.
18. Allcock, H. R.; Tollefson, N. M.; Arcus, R. A.; Whittle, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, (18), 5166-5177.
19. Dewar, M. J. S.; Lucken, E. A. C.; Whitehead, M. A. *Journal of Chemical Society* **1960**, 2423-2428.
20. Allcock, H. R.; Arcus, R. A. *Macromolecules* **1979**, 12, (6), 1130-1136.
21. Chatani, Y.; Yatsuyanagi, K. *Macromolecules* **1987**, 20, (5), 1042-1045.
22. Dake, L. S.; Baer, D. R.; Ferris, K. F.; Friedrich, D. M. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1990**, 51, 439-457.
23. Chen-Yang, Y. W.; Hwang, J. J.; Chang, F. H. *Macromolecules* **1997**, 30, (13), 3825-3831.
24. Allcock, H. R.; Gardner, J. E.; Smeltz, K. M. *Macromolecules* **1975**, 8, (1), 36-42.
25. Allcock, H. R.; Cook, W. J.; Mack, D. P. *Inorg. Chem.* **1972**, 11, (11), 2584-2590.
26. Allcock, H. R.; Austin, P. E.; Neenan, T. X.; Sisko, J. T.; Blonsky, P. M.; Shriver, D. F. *Macromolecules* **1986**, 19, (6), 1508-1512.
27. Corradi, E.; Gallazzi, M. C.; Allegra, G.; Meille, S. V. *Polymer* **2002**, 43, (10), 3093-3099.
28. Gray, F. M., *Solid Polymer Electrolytes/Fundamentals and technological applications*. 1st ed.; VCH Publishers, Inc.: Cambridge, 1991.
29. Armand, M. B.; Chabagno, J. M.; Duclot, J. M. In Second International Conference on Solid Electrolyte: St. Andrews, Scotland, 1978.
30. Peter, V. W. *British Polymer Journal* **1975**, 7, (5), 319-327.
31. Wright, P. V. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1976**, 14, (5), 955-957.
32. Silva, V. P. R.; Caliman, V.; Silva, G. G. *Polímeros* **2005**, 15, 249-255.
33. Allcock, H. R.; Napierala, M. E.; Olmeijer, D. L.; Cameron, C. G.; Kuharcik, S. E.; Reed, C. S.; O'Connor, S. J. M. *Electrochimica Acta* **1998**, 43, (10-11), 1145-1150.
34. Allcock, H. R.; Napierala, M. E.; Cameron, C. G.; O'Connor, S. J. M. *Macromolecules* **1996**, 29, (6), 1951-1956.
35. Nazri, G.; MacArthur, D. M.; Ogara, J. F. *Chem. Mater.* **1989**, 1, (3), 370-374.

36. Nekoomanesh, M. H.; Wilson, D. J.; Booth, C.; Owen, J. R. *Journal of Materials Chemistry* **1994**, 4, (12), 1785-1791.
37. Allcock, H. R.; O'Connor, S. J. M.; Olmeijer, D. L.; Napierala, M. E.; Cameron, C. G. *Macromolecules* **1996**, 29, (23), 7544-7552.
38. Chen-Yang, Y. W.; Hwang, J. J.; Huang, A. Y. *Macromolecules* **2000**, 33, (4), 1237-1244.
39. Ratner, D. R.; Hoffman, A. S.; Schoen, F. J.; Lemons, J. E., *Biomaterials Science*. 2^a ed.; Elsevier Academic Press: California, USA, 2004.
40. Vert, M. *Progress in Polymer Science* **2007**, 32, (8-9), 755-761.
41. Park, J. B.; Bronzino, J. D., *Biomaterials: principles and applications*. CRC Press: Boca Raton, USA, 2002.
42. Nair, L. S.; Laurencin, C. T. *Progress in Polymer Science* **2007**, 32, (8-9), 762-798.
43. El-Amin, S. F.; Kwon, M. S.; Starnes, T.; Allcock, H. R.; Laurencin, C. T. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* **2006**, 16, (4), 387-396.
44. Kumbar, S. G.; Bhattacharyya, S.; Nukavarapu, S. P.; Khan, Y. M.; Nair, L. S.; Laurencin, C. T. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* **2006**, 16, (4), 365-385.
45. Nair, L. S.; Bhattacharyya, S.; Bender, J. D.; Greish, Y. E.; Brown, P. W.; Allcock, H. R.; Laurencin, C. T. *Biomacromolecules* **2004**, 5, (6), 2212-2220.
46. Allcock, H. R.; Chang, J. Y. *Macromolecules* **1991**, 24, (5), 993-999.
47. Heyde, M.; Moens, M.; Van Vaeck, L.; Shakesheff, K. M.; Davies, M. C.; Schacht, E. H. *Biomacromolecules* **2007**, 8, (5), 1436-1445.
48. Nair, L. S.; Lee, D. A.; Bender, J. D.; Barrett, E. W.; Greish, Y. E.; Brown, P. W.; Allcock, H. R.; Laurencin, C. T. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* **2006**, 76A, (1), 206-213.
49. Allcock, H. R.; Singh, A.; Ambrosio, A. M. A.; Laredo, W. R. *Biomacromolecules* **2003**, 4, (6), 1646-1653.
50. Nukavarapu, S. P.; Kumbar, S. G.; Brown, J. L.; Krogman, N. R.; Weikel, A. L.; Hindenlang, M. D.; Nair, L. S.; Allcock, H. R.; Laurencin, C. T. *Biomacromolecules* **2008**, 9, 1818-1825.
51. Allcock, H. R.; Ambrosio, A., Synthesis and characterization of pH-responsive poly(organophosphazene) hydrogels. In *Polymer Gels: Fundamentals and Applications*, Amer Chemical Soc: Washington, 2003; Vol. 833, pp 82-101.
52. Bae Hoon Lee, Y. M. L. Y. S. S. S.-C. S. *Polymer International* **2002**, 51, (7), 658-660.
53. Allcock, H. R.; Kwon, S.; Riding, G. H.; Fitzpatrick, R. J.; Bennett, J. L. *Biomaterials* **1988**, 9, (6), 509-513.
54. Seong, J. Y.; Jun, Y. J.; Kim, B. M.; Park, Y. M.; Sohn, Y. S. *International Journal of Pharmaceutics* **2006**, 314, (1), 90-96.
55. Orme, C. J.; Harrup, M. K.; Luther, T. A.; Lash, R. P.; Houston, K. S.; Weinkauff, D. H.; Stewart, F. F. *Journal of Membrane Science* **2001**, 186, (2), 249-256.
56. Allcock, H. R.; Nelson, C. J.; Coggio, W. D.; Manners, I.; Koros, W. J.; Walker, D. R. B.; Pessan, L. A. *Macromolecules* **1993**, 26, (7), 1493-1502.
57. Patrício, P. S. O.; de Sales, J. A.; Silva, G. G.; Windmüller, D.; Machado, J. C. *Journal of Membrane Science* **2006**, 271, (1-2), 177-185.
58. Chang, Y.; Lee, S. C.; Kim, K. T.; Kim, C.; Reeves, S. D.; Allcock, H. R. *Macromolecules* **2001**, 34, (2), 269-274.
59. Qiu, L. Y.; Zhang, J. X.; Yan, M. Q.; Jin, Y.; Zhu, K. J. *Nanotechnology* **2007**, 18, (47).
60. Allcock, H. R.; Ambrosio, A. M. A. *Biomaterials* **1996**, 17, (23), 2295-2302.
61. Ahn, S. K.; Kasi, R. M.; Kim, S. C.; Sharma, N.; Zhou, Y. X. *Soft Matter* **2008**, 4, (6), 1151-1157.
62. Osada, Y.; Gong, J. P. *Advanced Materials* **1998**, 10, (11), 827-837.
63. Allcock, H. R. *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **2006**, 10, (5-6), 231-240.
64. Vandorpe, J.; Schacht, E.; Dunn, S.; Hawley, A.; Stolnik, S.; Davis, S. S.; Garnett, M. C.; Davies, M. C.; Illum, L. *Biomaterials* **1997**, 18, (17), 1147-1152.
65. Xialing Wu, C. Q. Y. *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, 108, (3), 1582-1590.
66. Carey S. Reed, J. P. T. K. S. G. M. M. C. H. R. A. *Polymer Engineering & Science* **2000**, 40, (2), 465-472.
67. Allcock, H. R., *Chemistry and Applications of Polyphosphazenes*. Wiley-Interscience Ed: New Jersey, 2003.
68. Lu, S.; Hamerton, I. *Progress in Polymer Science* **2002**, 27, (8), 1661-1712.

69. Teng Zhang, Q. C. D.-Z. W. R.-G. J. *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, 95, (4), 880-889.
70. Ralston, J.; Larson, I.; Rutland, M. W.; Feiler, A. A.; Kleijn, M. *Pure and Applied Chemistry* **2005**, 77, (12), 2149-2170.
71. Shafai, C.; Thomson, D. J.; Simardnormandin, M.; Mattiussi, G.; Scanlon, P. J. *Applied Physics Letters* **1994**, 64, (3), 342-344.
72. Pearce, R.; Vancso, G. J. *Macromolecules* **1997**, 30, (19), 5843-5848.
73. Pearce, R.; Vancso, G. J. *Polymer* **1998**, 39, (5), 1237-1242.
74. Li, L.; Chan, C. M.; Yeung, K. L.; Li, J. X.; Ng, K. M.; Lei, Y. *Macromolecules* **2001**, 34, (2), 316-325.
75. Snetivy, D.; Vancso, G. J.; Rutledge, G. C. *Macromolecules* **1992**, 25, (25), 7037-7042.
76. Williams, D. B.; Carter, C. B., *Transmission Electron Microscopy: I Basics*. Plenum Press: New York, 1996.
77. Williams, D. B.; Carter, C. B., *Transmission Electron Microscopy: III Imaging*. Plenum Press: New York, 1996.
78. Williams, D. B.; Carter, C. B., *Transmission Electron Microscopy: IV Spectrometry*. Plenum Press: New York, 1996.
79. Dubochet, J.; Adrian, M.; Chang, J. J.; Homo, J. C.; Lepault, J.; McDowell, A. W.; Schultz, P. *Quarterly Reviews of Biophysics* **1988**, 21, (2), 129-228.
80. Breiner, U.; Krappe, U.; Thomas, E. L.; Stadler, R. *Macromolecules* **1998**, 31, (1), 135-141.
81. Sawyer, L. C.; Grubb, D. T., *Polymer microscopy*. Second ed.; Chapman and Hall: Oxford, 1996.
82. Jinnai, H.; Nishikawa, Y.; Ikehara, T.; Nishi, T. *Nmr - 3d Analysis - Photopolymerization* **2004**, 170, 115-167.
83. Engelhardt, P. *Encyclopedia of Analytical Chemistry* **2000**, 6, 4948-4984.
84. Hatakeyama, T.; Quinn, F. X., *Thermal Analysis/Fundamentals and applications to polymer science*. 1st ed.; John Wiley & Sons Inc.: New York, 1994.
85. Reading, M.; Luget, A.; Wilson, R. *Thermochemica Acta* **1994**, 238, 295-307.
86. Silva, V. P. R.; Silva, G. G.; Caliman, V.; Rieumont, J.; de Miranda-Pinto, C. O. B.; Archanjo, B. S.; Neves, B. R. A. *European Polymer Journal* **2007**, 43, (8), 3283-3291.
87. Silva, G. G.; Rocha, P. M. D.; de Oliveira, P. S.; Neves, B. R. A. *Applied Surface Science* **2004**, 238, (1-4), 64-72.
88. Kammer, H. W.; Kressler, J.; Kummerloewe, C. *Advances in Polymer Science* **1993**, 106, 31-85.
89. Pak, J.; Pyda, M.; Wunderlich, B. *Macromolecules* **2003**, 36, (2), 495-499.
90. Folkes, M. S.; Hope, P. S., *Polymer blends and alloys*. 1st ed.; Academic & Professional: London, 1993.
91. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. In 2nd ed.; John Wiley & Sons: New York, 1990; Vol. 6.
92. Allcock, H. R.; Olmeijer, D. L.; O'Connor, S. J. M. *Macromolecules* **1998**, 31, (3), 753-759.
93. Craig, D. Q. M.; Newton, J. M. *International Journal of Pharmaceutics* **1991**, 74, (1), 33-41.
94. Gu, F.; Bu, H.; Zhang, Z. *Polymer* **2000**, 41, (21), 7605-7609.
95. Murakami, S.; Ueda, K.; Kitade, T.; Ikeda, Y.; Kohjiya, S. *Solid State Ionics* **2002**, 154, 399-406.
96. Cheng, S. Z. D.; Wunderlich, B. *Macromolecules* **1989**, 22, (4), 1866-1873.
97. Chen, E.-Q.; Jing, A. J.; Weng, X.; Huang, P.; Lee, S.-W.; Cheng, S. Z. D.; Hsiao, B. S.; Yeh, F. *Polymer* **2003**, 44, (19), 6051-6058.
98. Fenton, D. E.; Parker, J. M.; Wright, P. V. *Polymer* **1973**, 14, (11), 589-589.
99. Gleria, M.; De Jaeger, R. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers* **2001**, 11, (1), 1-45.
100. Abraham, K. M.; Alamgir, M. *Journal of Power Sources* **1993**, 43, (1-3), 195-208.
101. Fan, J.; Cooper, E. I.; Angell, C. A. *Journal of Physical Chemistry* **1994**, 98, (37), 9345-9349.
102. Donth, E. J., *Relaxation and thermodynamics in polymers glass transition*. 1st ed.; Akademie Verlag: Berlin, 1992.
103. Nayak, S.; Lyon, L. A. *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, 44, (47), 7686-7708.
104. Mano, J. F. *Advanced Engineering Materials* **2008**, 10, (6), 515-527.

105. Kopecek, J. *Biomaterials* **2007**, 28, (34), 5185-5192.
106. Kopecek, J.; Yang, J. Y. *Polymer International* **2007**, 56, (9), 1078-1098.
107. Mather, P. T. *Nature Materials* **2007**, 6, (2), 93-94.
108. Barakat, I.; Dubois, P.; Jerome, R.; Teyssie, P.; Goethals, E. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **1994**, 32, (11), 2099-2110.
109. Zhang, J.; Chu, L. Y.; Cheng, C. J.; Mi, D. F.; Zhou, M. Y.; Ju, X. J. *Polymer* **2008**, 49, (10), 2595-2603.
110. David Myung, D. W. M. W. P.-E. D. J. N. C. N. T. C. W. F. *Polymers for Advanced Technologies* **2008**, 19, (6), 647-657.
111. Allcock, H. R.; Visscher, K. B.; Manners, I. *Chem. Mater.* **1992**, 4, (6), 1188-1192.
112. Sohn, Y. S.; Cho, Y. H.; Baek, H.; Jung, O. S. *Macromolecules* **1995**, 28, (22), 7566-7568.
113. Silva, V. P. R. Preparação e caracterização de poli[bis(metoxi etoxietoxi)fosfazeno], blenda e eletrólito polimérico. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004.
114. Allcock, H. R. *Chem. Mater.* **1994**, 6, (9), 1476-1491.
115. Allcock, H. R.; Kellam, E. C.; Morford, R. V. *Solid State Ionics* **2001**, 143, (3-4), 297-308.
116. Allcock, H. R.; Visscher, K. B.; Kim, Y. B. *Macromolecules* **1996**, 29, (8), 2721-2728.
117. Einaga, Y. *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews* **2006**, 7, (2-3), 69-88.
118. Alarcon, C. D. H.; Pennadam, S.; Alexander, C. *Chemical Society Reviews* **2005**, 34, (3), 276-285.
119. Seon Jeong Kim, S. G. Y. S. I. K. *Polymer International* **2005**, 54, (1), 149-152.
120. García, D. M.; Escobar, J. L.; Bada, N.; Casquero, J.; Hernández, E.; Katime, I. *European Polymer Journal* **2004**, 40, (8), 1637-1643.
121. Nykanen, A.; Nuopponen, M.; Laukkanen, A.; Hirvonen, S. P.; Rytela, M.; Turunen, O.; Tenhu, H.; Mezzenga, R.; Ikkala, O.; Ruokolainen, J. *Macromolecules* **2007**, 40, (16), 5827-5834.
122. Heijl, J. M. D.; Du Prez, F. E. *Polymer* **2004**, 45, (20), 6771-6778.
123. Bowmer, T. N.; Haddon, R. C.; Chichester-Hicks, S.; Gomez, M. A.; Marco, C.; Fatou, J. G. *Macromolecules* **1991**, 24, (17), 4827-4833.
124. Nykänen, A.; Nuopponen, M.; Hiekkataipale, P.; Hirvonen, S.-P.; Soininen, A.; Tenhu, H.; Ikkala, O.; Mezzenga, R.; Ruokolainen, J. *Macromolecules* **2008**, 41, (9), 3243-3249.
125. Seno, M.; Lin, M. L.; Iwamoto, K. *Colloid and Polymer Science* **1991**, 269, (9), 873-879.
126. Eva Díez-Peña, I. Q.-G. J. M. B.-R. I. S. H. W. S. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2004**, 205, (4), 430-437.
127. Khare, A. R.; Peppas, N. A. *Biomaterials* **1995**, 16, (7), 559-567.
128. Siegel, R. A. *Advances in Polymer Science* **1993**, 109, 233-267.
129. Eichenbaum, G. M.; Kiser, P. F.; Simon, S. A.; Needham, D. *Macromolecules* **1998**, 31, (15), 5084-5093.
130. Socrates, G., *Infrared and Raman characteristics group frequencies*. 3^a ed.; John Wiley & Sons Inc.: Chichester, 2001.
131. Silverstein, R. M.; Webster, F. X., *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 6^a ed.; LTC: Rio de Janeiro, 1998.