



THIAGO DO CARMO RUFINO

**COMPORTAMENTO DE FASES DE BLENDS DE POLI(L-LACTÍDEO) E
POLI(ÓXIDO DE ETILENO)**

**CAMPINAS
2013**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

THIAGO DO CARMO RUFINO

**COMPORTAMENTO DE FASES DE BLENDA DE POLI(L-LACTÍDEO) E
POLI(ÓXIDO DE ETILENO)**

ORIENTADOR: PROFA. DRA. MARIA ISABEL FESLISBERTI

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
AO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM QUÍMICA NA
ÁREA DE FÍSICO-QUÍMICA.**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA
POR THIAGO DO CARMO RUFINO, E ORIENTADA PELA PROFA.DRA. MARIA ISABEL
FELISBERTI.**

Assinatura do Orientador

**CAMPINAS
2013**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

R838c	Rufino, Thiago do Carmo (1988-). Comportamento de fases de blendas de poli(L-lactídeo) e poli(óxido de etileno) / Thiago do Carmo Rufino. – Campinas, SP: [s.n.], 2013. Orientadora: Maria Isabel Felisberti. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. 1. PLLA. 2. PEO. 3. Blendas. 4. Comportamento de fases. 5. DSC. I. Felisberti, Maria Isabel. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.
-------	--

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Phase behavior of blends based on poly(L-lactide) and poly(ethylene oxide)

Palavras-chave em inglês:

PLLA
PEO
Blend
Phase behavior
DSC

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora:

Maria Isabel Felisberti [Orientadora]
Eliana Aparecida de Rezende Duek
Maria do Carmo Gonçalves

Data de defesa: 25/02/2013

Programa de pós-graduação: Química

Dedicatória

“Jesus respondeu: Vocês erram porque não conhecem as Escrituras nem o poder de Deus!” (Mateus 22:29)

“A pergunta correta é: as evidências apontam para qual direção? A uma cosmovisão mecanicista naturalista ou a uma cosmovisão teísta?” (Prof. Dr. John Lennox - Oxford University)

Não se trata de religião, mas de uma evolução necessária para a comunidade científica. O modelo *meccanicista naturalista* de pensamento proporcionou um bom desenvolvimento à Ciência. Porém, com o avanço científico, percebemos que para continuar a crescer como cientistas precisamos adotar o modelo de pensamento *complexo*, onde não ficamos presos ao segmentalismo oriundo dos ideais de René Descartes, tampouco às dicotomias criadas sobre “Ciência *versus* Religião”. O novo modelo traz luz a várias questões da atualidade e valoriza a relação entre as diferentes áreas de estudo, pois o mundo é único – física, química, biologia e ação divina ocorrem simultaneamente – e o que afeta nossas vidas são exatamente as relações entre as diversas disciplinas. Sendo assim, olhar para Bíblia a luz da Ciência deve ser um exercício constante tanto para os que acreditam quanto para os que não acreditam em seu conteúdo. Só assim será eliminado o senso comum de “Ciência *versus* Religião”, das críticas sem fundamento de pessoas biblicamente ignorantes e a “fé cega” de quem acredita sem saber o porquê.

“Portanto, quer comais, quer bebais ou façais outra coisa qualquer, fazei tudo para a glória de Deus” (I Cor. 10:31)

Com isso, dedico este trabalho à Deus.

Agradecimentos

- **Agradeço a Deus** por ter criado um mundo tão interessante e com leis que nós, cientistas, podemos desbravar diariamente, mantendo sempre a nossa curiosidade e emoção para as novas descobertas - o que motiva nosso trabalho, nossa vida. A Ti, Senhor, digo: “Muito obrigado pelas condições e capacitações que tenho. Sem você este trabalho não seria o mesmo! ”
- **Agradeço aos meus pais**, Euclides Rufino e Suelene Cristina do Carmo Rufino, por todo o apoio e incentivo que recebi durante esta dura jornada, que é conhecer um *novo* universo: a academia. A vocês eu só posso dizer: “Só cheguei até aqui porque vocês, com a ajuda de Deus, educaram-me e ensinaram-me a ser o que sou hoje. Eu amo vocês! ”
- **Agradeço à minha futura esposa**, Natália Cristina Borges de Faria (Rufino), sem a qual eu não teria trilhado o caminho do conhecimento, não sairia do mundo da informação e senso comum. A você eu digo: “Muito obrigado por abrir a minha mente a novas experiências, sugerindo que eu fizesse o mestrado. Hoje, sou uma pessoa melhor e continuarei evoluindo para lhe oferecer o meu melhor. Amo muito você! 1,0 mol de beijos! ”
- **Agradeço à minha orientadora**, Prof^a. Dr^a. Maria Isabel Felisberti, pela

formação pessoal e profissional que adquiri em apenas 2 anos. A você: “Muito obrigado por ser minha mentora, psicóloga, professora e amiga. Amo você! ”

- **Agradeço aos meus amigos**, que me ajudaram durante todo o mestrado (desde a recepção até a defesa). A vocês: “Muito obrigado. Amo todos vocês! ”
- **Agradeço ao Prof^o.Dr. André Luiz Barbosa Formiga e seus alunos**, Ms. Sérgio Jannuzzi e Ms. Pedro Rollo, que me auxiliaram na utilização do Kile ($\text{L}^{\text{A}}\text{T}_{\text{E}}\text{X} 2_{\varepsilon}$) e Gnuplot – que foram as principais ferramentas aplicadas na redação desta dissertação de mestrado. A vocês: “Viva o Linux!”

Curriculum Vitae

Dados Pessoais	
Nome	Thiago do Carmo Rufino
Nascimento	13/01/1988 - Campinas/SP - Brasil
e-mail	t_rufino@hotmail.com
Formação Acadêmica/Titulação	
2011 - atual	Mestrado em Química Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Título: Comportamento de fases de blendas de poli(L-lactídeo) e poli(óxido de etileno). Orientador: Dra. Maria Isabel Felisberti
2007 - 2010	Bacharel em Química Industrial Universidade Metodista de Piracicaba – UNIMEP. Trabalho de Graduação: Substituição de Solvente Tera- togênico em <i>Thinner</i> para <i>Base-Coat</i> a base de Solventes Orgânicos. Orientador: Dra. Adriana Mendes Aleixo
2004 - 2006	Técnico em Química Escola Técnica Estadual Conselheiro Antônio Prado ETECAP
Atuação Profissional	
2007 - 2011	PPG Industrial do Brasil Ltda. - PPG Vínculo: CLT , Função: Técnico Químico
jan/2006 - jun/2006	Galena Química e Farmacêutica - GALENA Vínculo: Estagiário , Função: Auxiliar de LCQ
Idiomas	
Inglês	Compreende Bem , Fala Bem, Escreve Bem, Lê Bem
Congressos	
2012	Simpósio Latino Americano de Polímeros - Exposição Oral
Prêmios e Títulos	
2011	Prêmio Lavoisier – Conselho Regional de Química – CRQ-IV
2009	Reconhecimento Interno, General Manager - PPG Industrial do Brasil
Conhecimentos	
Informática	MiniTab v.16 Gnuplot Kile (L ^A T _E X 2 _ε)
Cursos	ISO/IEC 17025 ISO/TS 16949:2002 <i>Business Process Improvement</i> (BPI)
Extracurricular	Música - Teclado (concluído), Piano (2 anos)

Resumo

Blendas de poli(*L*-Lactídeo) (PLLA) e poli(óxido de etileno) (PEO) têm sido amplamente estudadas devido às características destes polímeros tais como a biocompatibilidade e a biodegradabilidade e ao potencial de aplicação destas blendas nas áreas médica e farmacológica. Além disso, combinam um polímero hidrofóbico e quebradiço (PLLA) com um polímero hidrofílico/hidrossolúvel e flexível (PEO). A literatura apresenta estas blendas como sendo miscíveis na fase amorfa com base na depressão da temperatura de fusão dos componentes, porém não consideram possíveis efeitos morfológicos sobre a fusão e estes resultados são restritos a determinada faixa de massa molar. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar **se** e **como** as propriedades térmicas e morfológicas de blendas PLLA/PEO são influenciadas pela composição e pela massa molar. Blendas com diferentes composições foram obtidas por criodessecação de soluções dos polímeros, com massas molares variando em ampla faixa, em benzeno. As blendas constituídas por PEO ($M_w = 5,0 \mapsto 163,0 \text{ kDa}$) e PLLA ($M_w = 11,0 \mapsto 199,0 \text{ kDa}$) mostraram-se imiscíveis na faixa de composição de $20 \mapsto 80\%$ de PEO. Blendas contendo 20% de PEO apresentaram comportamento de fusão e cristalização anômalo, atribuído a fatores de natureza cinética e morfológica. A cristalização fracionada do PEO nestas blendas sugere que o processo ocorreu sob confinamento. Para as demais composições a cristalização do PEO ocorreu sobre os esferulitos de PLLA, que atuou como um *template* para os cristalitos de PEO.

Abstract

Blends of poly(l-lactic acid) (PLLA) and polyethylene oxide (PEO) have been studied by several authors, mainly due to the biocompatibility and biodegradability characteristics of these polymers, and to the potential application of their blends in medical and pharmacological areas. Besides, these blends combine a brittle and hydrophobic polymer (PLLA) with a flexible and hydrophilic one (PEO). The current bibliography assumes the miscibility of these blends in the amorphous state based on the melting point depression. However, morphological effects on the melting characteristics of the polymers are not considered and the results are restricted to a narrow molar mass range for both polymers. In this context, this work aims to evaluate **if** and **how** molar mass and compound ratio affect the thermal properties and the morphology of these blends. The blends were prepared by freeze-drying of polymer solution in benzene. The results showed that the blends of PEO ($M_w = 5,0 \mapsto 163,0 \text{ kDa}$) and PLLA ($M_w = 11,0 \mapsto 199,0 \text{ kDa}$) are immiscible in the composition of 20 $\mapsto$ 80% of PEO. Blends containing 20% of PEO presented anomalous melting and fusion behavior as consequence of confined fractioned crystallization, resulting in kinetic and morphological changes. The crystallization of PEO phase in blend during cooling from the melting state occurred on the PLLA crystallites, which acted as template.

Sumário

Abreviaturas, Acrônimos e Símbolos	xix
Lista de Tabelas	xxv
Lista de Figuras	xxxv
1 Introdução	1
1.1 Blenda Polimérica	1
1.2 Miscibilidade	3
1.2.1 Teoria de <i>Flory-Huggins</i>	4
1.2.2 Impacto da Miscibilidade sobre as Propriedades de Blendas	6
1.3 Blendas PLLA/PEO	11
2 Objetivo	21
3 Experimental	23
3.1 Materiais e Métodos	23
3.1.1 Materiais	24
3.1.2 Metodologia	24

4	Resultados e Discussão	31
4.1	Síntese dos Homopolímeros	31
4.2	Método de Preparo das Blendas	32
4.3	Caracterização térmica dos homopolímeros	34
4.4	Caracterização das Blendas	37
5	Conclusão	71
6	Trabalhos Futuros	73
6.1	Cinética de Cristalização	73
6.2	Experimentos de Espalhamento de Raio-X de Baixo Ângulo - SAXS	74
	Referências Bibliográficas	75
A	Apêndice	87
A.1	História Térmica	87
A.2	Definição do Método de DSC	88
A.3	Curvas de DSC	89
A.4	Informações obtidas das curvas de DSC	102
A.5	Tratamento Matemático	115
A.6	Blenda em Solução	116

Abreviaturas, Acrônimos e Símbolos

DMTA	<i>Dynamic Mechanical Thermal Analysis</i> Análise Dinâmico-mecânica
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> Calorimetria Diferencial Exploratória
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> Espectroscopia de Infravermelho
GPC	<i>Gel Permeation Chromatography</i> Cromatografia de Permeação em Gel
PA-6	<i>Polyamide 6</i> Poliamida 6
PBA	<i>Poly(Butylene Aadipate)</i> Poli(Adipato de Butileno)
P(BA-co-BT)	<i>Poly(Butylene Adipate-co-Butylene Terephthalate)</i> Poli(Adipato de Butileno-co-Tereftalato de Butileno)
PBS	<i>Poly(Butylene Succinate)</i> Poli(Succinato de Butileno)
PBTP	<i>Poly(Butylene Terephthalate)</i> Poli(Tereftalato de Butileno)

PCL	<i>Poly(ε-Caprolactone)</i> Poli(ε -Caprolactona)
PDI	<i>Polydispersity Index</i> Índice de Polidispersidade
PEG	<i>Polyethylene Glycol</i> Poliétileno Glicol
PEO	<i>Poly(Ethylene Oxide)</i> Poli(Óxido de Etileno)
PES	<i>Polyethersulfone</i> Polietersulfona
PESeb	<i>Poly(Ethylene Sebacate)</i> Poli(Sebacato de Etileno)
PESu	<i>Poly(Ethylene Succinate)</i> Poli(Succinato de Etileno)
PHB	<i>Polyhydroxybutyrate</i> Polihidroxibutirato
PLLA	<i>Poly(L-Lactide)</i> Poli(L-Lactídeo)
PMBPO	<i>Poly(2-Methyl-6-Benzyl-1,4-Phenylene Oxide)</i> Poli(Óxido de 2-Metil-6-Benzil-1,4-Fenileno)
PMMA	<i>Poly(Methyl-Methacrylate)</i> Poli(Metacrilato de Metila)

POM	<i>Polarized Optical Microscopy</i> Microscopia Óptica com Luz Polarizada
PPO	<i>Poly(p-Phenylene Oxide)</i> Poli(Óxido de Fenileno)
PS	<i>Polystyrene</i> Poliestireno
PVDF	<i>Poly(Vinylidene Fluoride)</i> Poli(Fluoreto de Vinilideno)
PVAc	<i>Poly(Vinyl Acetate)</i> Poli(Acetato de Vinila)
PVME	<i>Poly(Vinyl Methyl Ether)</i> Poli(Vinil Metil Éter)
PMBPO	<i>Poly(2-Methyl-6-Benzyl-1,4-Phenylene Oxide)</i> Poli(Óxido de 2-metil-6-benzil-1,4-Fenileno)
P4VP	<i>Poly(4-Vinyl Phenol)</i> Poli(4-Vinil Fenol)
ROP	<i>Ring-Opening Polymerization</i> Polimerização por abertura de anel
SAN	<i>Poly(Styrene-co-Acrylonitrile)</i> Poli(Estireno-co-Acrilonitrila)
SAXS	<i>Small Angle X-Ray Scattering</i> Espalhamento de Raio-X de Baixo Ângulo

THF	<i>Tetrahydrofuran</i>
	Tetraidrofurano
G	Taxa de Crescimento do Esferulito
j	Indicação de um componente genérico
J	Número <u>total</u> de componentes de um sistema
l	Espessura de Lamela
$M_j^\star$	Massa Molar Crítica do componente j
M_{N_j}	Massa Molar Ponderal Média do componente j
M_{p_j}	Massa Molar tomada no pico do cromatograma do componente j
M_{W_j}	Massa Molar Ponderal Média do componente j
T_{c_j}	Temperatura de Cristalização do componente j
T_{Conset_j}	Temperatura de Início de Cristalização do componente j
T_{g_j}	Temperatura de Transição Vítreia do componente j
T_{m_j}	Temperatura de Fusão do componente j
R	Rendimento da Reação
X_j	Grau de Cristalização do componente j
α_j	Grau de Cristalinidade do componente j
ΔG_{mix}	Energia Livre de Gibbs de Mistura
ΔH_{c_j}	Entalpia de Cristalização do componente j
ΔH_{m_j}	Entalpia de Fusão do componente j
$\Delta H_{m_j}^\star$	Entalpia de Fusão do componente j puro
$\Delta H_{m_j}^\varnothing$	Entalpia de Fusão no Equilíbrio do componente j
ΔH_{mix}	Entalpia de Mistura

ΔS_{mix}	Entropia de Mistura
$\Delta T_{h/2_j}$	Largura à meia altura do Pico de Transição do componente j
μ^l	Potencial Químico da fase Líquida
χ_j	Fração Mássica do componente j

Lista de Tabelas

3.1	Matriz de testes. Massas molares dos componentes e composições das blendas.	23
3.2	Método empregado nas análises de DSC	26
4.1	Atribuição das bandas dos espectros de infravermelho.	33
4.2	Massas Molares dos Homopolímeros.	33
A.1	Dados de DSC obtidos para o componente PEO. Tabela de propriedades do 1º aquecimento.	103
A.2	Dados de DSC obtidos para o componente PLLA. Tabela de propriedades do 1º aquecimento.	105
A.3	Dados de DSC obtidos para o componente PEO. Tabela de propriedades do resfriamento.	107
A.4	Dados de DSC obtidos para o componente PEO. Tabela de propriedades do resfriamento.	109
A.5	Dados de DSC obtidos para o componente PEO. Tabela de propriedades do resfriamento.	111
A.6	Dados de DSC obtidos para o componente PEO. Tabela de propriedades do resfriamento.	113

Lista de Figuras

1.1	Número de publicações relacionadas à palavra-chave “ <i>Polymer Blend</i> ” considerando décadas a partir de 1964 à 2013. As bases de dados utilizadas para pesquisa de artigos e patentes foram <i>Web of Science</i> [®] e <i>Derwent Innovations Index</i> SM , respectivamente.	2
1.2	Modelo de Retículo aplicado para três tipos de mistura: (a) solvente “X”-solvente “O”, (b) solvente “X”-polímero “unidades O” e (c) polímero “unidades X”-polímero “unidades O”.	5
1.3	Representação da molécula de poli(L-lactídeo).	13
1.4	Representação da molécula de poli(óxido de etileno).	14
1.5	Representação gráfica do cenário atual do estudo de blendas PLLA/PEO. (a) Região explorada na literatura e (b) comparação da região explorada na literatura com a deste trabalho, destacado pelo retângulo azul com os marcadores “Nosso”.	19
3.1	Sistema de criodessecação utilizado para obtenção das blendas. .	26
3.2	Representação gráfica do preparo de amostras para análises de DSC.	27

4.1	Espectros na região do infravermelho do L-Lactídeo e seus homopolímeros. (a) Espectro completo e (b) <i>zoom</i> na região de interesse.	32
4.2	Curvas de DSC referentes ao (a) 1 ^o e 2 ^o aquecimento e (b) resfriamento dos PLLAs estudados.	34
4.3	Curvas de DSC referentes ao (a) 1 ^o e 2 ^o aquecimento e (b) resfriamento dos PEOs estudados.	36
4.4	Curvas de DSC referentes ao 1 ^o e 2 ^o aquecimento para os PEO's. As setas destacam a temperatura de transição vítrea aproximada.	37
4.5	Evolução do comportamento térmico das blendas. Curvas de DSC para as blendas PLLA-11k/PEO-5k: (a) 1 ^o Aquecimento, (b) resfriamento e (c) 2 ^o Aquecimento.	39
4.6	Entalpia de cristalização do PLLA em função da massa molar do PLLA e composição da blenda. (a) Blenda com PEO-5k, vista tridimensional; (b) blenda com PEO-5k, vista topográfica; (c) blenda com PEO-51k, vista topográfica; (d) blenda com PEO-163k, vista topográfica. Dados referentes às curvas de resfriamento obtidas por DSC.	41
4.7	Micrografias obtidas a 30° C por POM de amostras submetidas a resfriamento a taxa de 10° C <i>min</i> ⁻¹ . (a) PLLA-87k puro e (b) blenda PLLA-87k/PEO-51k 80/20. Vídeo do experimento referente a blenda PLLA-87k/PEO-51k disponível em http://www.youtube.com/watch?v=EH3eZrKut4s	42

4.8	Temperatura <i>onset</i> de cristalização do PLLA em função da massa molar do PLLA e composição da blenda. (a) blenda com PEO-5k, vista tridimensional; (b) blenda com PEO-5k, vista topográfica; (c) blenda com PEO-51k, vista topográfica; (d) blenda com PEO-163k, vista topográfica. Dados referentes às curvas de resfriamento obtidas por DSC.	44
4.9	Temperatura de fusão do PLLA em função da massa molar do PLLA e composição da blenda. (a) PLLA/PEO-5k, vista tridimensional; (b) PLLA/PEO-51k, vista tridimensional; (c) PLLA/PEO-163k, vista tridimensional; (d) PLLA/PEO 80/20, vista tridimensional. Dados referentes às curvas de 2 ^o aquecimento obtidas por DSC.	45
4.10	Largura a meia altura do pico de fusão do PLLA em função da massa molar do PLLA e composição da blenda. (a) PLLA/PEO-5k, vista tridimensional; (b) PLLA/PEO-51k, vista tridimensional; (c) PLLA/PEO-163k, vista tridimensional. Dados referentes às curvas de 2 ^o aquecimento obtidas por DSC.	46
4.11	Temperatura de cristalização do PEO em função da massa molar do PLLA e composição da blenda. (a) PEO-5k, vista tridimensional; (b) PEO-51k, vista tridimensional; (c) PEO-163k, vista tridimensional. Dados referentes às curvas de resfriamento obtidas por DSC.	48

4.12	Curvas de DSC referentes ao resfriamento das blendas PLLA/PEO 80/20. (a) Curvas completas e (b) ampliação na faixa de temperatura de cristalização do PEO	50
4.13	(a) Módulo de Armazenamento E' e (b) Módulo de Perda E'' em função da temperatura.	52
4.14	Temperatura de fusão do PEO em função da massa molar do PLLA e composição da blenda. (a) PEO-5k, vista tridimensional; (b) PEO-5k, vista topográfica; (c) PEO-51k, vista topográfica; (d) PEO-163k, vista topográfica. Dados referentes às curvas de 2º aquecimento obtidas por DSC.	54
4.15	Temperatura de fusão do PEO em função da massa molar do PLLA e da massa molar do PEO para blendas PLLA/PEO 80/20.(a) Vista tridimensional e (b) vista topográfica. Dados referentes às curvas de 2º aquecimento obtidas por DSC.	55
4.16	Largura a meia altura do pico de fusão do PEO em função da massa molar do PLLA e composição da blenda. (a) PLLA/PEO-5k, vista tridimensional; (b) PLLA/PEO-51k, vista tridimensional; (c) PLLA/PEO-163k, vista tridimensional. Dados referentes às curvas de 2º aquecimento obtidas por DSC.	56
4.17	Entalpia de fusão do PEO em função da massa molar do PLLA e composição da blenda. (a) PEO-5k, vista tridimensional; (b) PEO-5k, vista topográfica; (c) PEO-51k, vista topográfica; (d) PEO-163k, vista topográfica. Dados referentes às curvas de 2º aquecimento obtidas por DSC.	57

4.18	Micrografias das blendas PLLA/PEO 20/80 em diferentes estágios de cristalização sob resfriamento a taxa de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. (a) PLLA-11k/PEO-5k a 50°C , (b) PLLA-11k/PEO-5k a 30°C , (c) PLLA-46k/PEO-51k a 50°C , (d) PLLA-46k/PEO-51k a 30°C , (e) PLLA-199k/PEO-163k a 50°C , (f) PLLA-199k/PEO-163k a 30°C	59
4.19	Micrografias extraídas do vídeo de cristalização do PEO-51k na blenda PLLA-46k/PEO-51k 20/80 obtido por POM a taxa de resfriamento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. (a) 37°C , (b) 36°C e (c) 35°C . Este vídeo está disponível em http://www.youtube.com/watch?v=-Ms_v1F85f-8	61
4.20	Micrografias extraídas do vídeo de fusão do PEO-51k na blenda PLLA-46k/PEO-51k 60/40 obtido por POM. Micrografia obtida (a) com polarizador cruzado e (b) sem polarizador cruzado. . . .	62
4.21	Micrografias das blendas PLLA-46k/PEO-51k 60/40 tomadas durante o 2 ^o aquecimento à taxa de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. (a) 30°C , (b) 46°C , (c) 71°C , (d) 78°C , (e) 96°C e (f) 132°C . Este vídeo está disponível em http://www.youtube.com/watch?v=3eNIhu2Rds4	63
4.22	Micrografia (e) da figura 4.21 destacando a fase líquida da blenda PLLA-46k/PEO-51k 60/40, tomada durante o 2 ^o aquecimento à taxa de 10°C/min . (e) 96°C com o <i>zoom</i> em destaque na caixa vermelha.	64

- 4.23 Micrografias das blendas PLLA/PEO 40/60 em diferentes estágios de cristalização sob resfriamento a taxa de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. (a) PLLA-11k/PEO-5k a 50°C , (b) PLLA-11k/PEO-5k a 30°C , (c) PLLA-46k/PEO-51k a 50°C , (d) PLLA-46k/PEO-51k a 30°C , (e) PLLA-199k/PEO-163k a 50°C , (f) PLLA-199k/PEO-163k a 30°C . Este vídeo está disponível em <http://www.youtube.com/watch?v=uNdwX0C5H04>. 65
- 4.24 Micrografias dos esferulitos de PLLA das blendas PLLA-11k/PEO-5k a 50°C antes da cristalização do PEO. (a) 20/80, (b) 40/60, (c) 60/40, (d) 80/20. 66
- 4.25 Micrografias das blendas PLLA/PEO 80/20 em diferentes estágios de cristalização sob resfriamento a taxa de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. (a) PLLA-11k/PEO-5k a 50°C , (b) PLLA-11k/PEO-5k a 30°C , (c) PLLA-46k/PEO-51k a 50°C , (d) PLLA-46k/PEO-51k a 30°C , (e) PLLA-87k/PEO-51k a 50°C , (f) PLLA-87k/PEO-51k a 30°C . 68
- 4.26 Micrografias referentes à cristalização isotérmica do PLLA a 120°C seguida da cristalização do PEO a temperatura ambiente blendas PLLA/PEO 20/80 antes e depois da cristalização do PEO. (a) PLLA-11k/PEO-5k 50°C , (b) PLLA-11k/PEO-5k 30°C , (c) PLLA-46k/PEO-51k 50°C , (d) PLLA-46k/PEO-51k 30°C 69

A.1	Curvas de DSC referente ao 1 ^o aquecimento. Comparação entre as amostras recém obtidas por <i>freeze-drying</i> com as que foram submetidas às condições ambiente (27° C), ao freezer (−10° C) e ao <i>biofreezer</i> (−80° C) por diversos intervalos de tempo.	88
A.2	Curvas de DSC referentes a (a) 3 aquecimentos a taxa de 10° C <i>min</i> ^{−1} e (b) 2 resfriamentos a taxa de 10° C <i>min</i> ^{−1}	89
A.3	Curvas de DSC referentes ao aquecimento das blendas PLLA-11k/PEO-5k. (a) 1 ^o aquecimento e (b) 2 ^o aquecimento.	90
A.4	Curvas de DSC referentes ao resfriamento das blendas PLLA-11k/PEO-5k.	90
A.5	Curvas de DSC referentes ao aquecimento das blendas PLLA-46k/PEO-5k. (a) 1 ^o aquecimento e (b) 2 ^o aquecimento.	91
A.6	Curvas de DSC referentes ao resfriamento das blendas PLLA-46k/PEO-5k.	91
A.7	Curvas de DSC referentes ao aquecimento das blendas PLLA-87k/PEO-5k. (a) 1 ^o aquecimento e (b) 2 ^o aquecimento.	92
A.8	Curvas de DSC referentes ao resfriamento das blendas PLLA-87k/PEO-5k.	92
A.9	Curvas de DSC referentes ao aquecimento das blendas PLLA-199k/PEO-5k. (a) 1 ^o aquecimento e (b) 2 ^o aquecimento.	93
A.10	Curvas de DSC referentes ao resfriamento das blendas PLLA-199k/PEO-5k.	93
A.11	Curvas de DSC referentes ao aquecimento das blendas PLLA-11k/PEO-51k. (a) 1 ^o aquecimento e (b) 2 ^o aquecimento.	94

A.12	Curvas de DSC referentes ao resfriamento das blendas PLLA-11k/PEO-51k.	94
A.13	Curvas de DSC referentes ao aquecimento das blendas PLLA-46k/PEO-51k. (a) 1 ^o aquecimento e (b) 2 ^o aquecimento.	95
A.14	Curvas de DSC referentes ao resfriamento das blendas PLLA-46k/PEO-51k.	95
A.15	Curvas de DSC referentes ao aquecimento das blendas PLLA-87k/PEO-51k. (a) 1 ^o aquecimento e (b) 2 ^o aquecimento.	96
A.16	Curvas de DSC referentes ao resfriamento das blendas PLLA-87k/PEO-51k.	96
A.17	Curvas de DSC referentes ao aquecimento das blendas PLLA-199k/PEO-51k. (a) 1 ^o aquecimento e (b) 2 ^o aquecimento.	97
A.18	Curvas de DSC referentes ao resfriamento das blendas PLLA-199k/PEO-51k.	97
A.19	Curvas de DSC referentes ao aquecimento das blendas PLLA-11k/PEO-163k. (a) 1 ^o aquecimento e (b) 2 ^o aquecimento.	98
A.20	Curvas de DSC referentes ao resfriamento das blendas PLLA-11k/PEO-163k.	98
A.21	Curvas de DSC referentes ao aquecimento das blendas PLLA-46k/PEO-163k. (a) 1 ^o aquecimento e (b) 2 ^o aquecimento.	99
A.22	Curvas de DSC referentes ao resfriamento das blendas PLLA-46k/PEO-163k.	99
A.23	Curvas de DSC referentes ao aquecimento das blendas PLLA-87k/PEO-163k. (a) 1 ^o aquecimento e (b) 2 ^o aquecimento.	100

A.24	Curvas de DSC referentes ao resfriamento das blendas PLLA-87k/PEO-163k.	100
A.25	Curvas de DSC referentes ao aquecimento das blendas PLLA-199k/PEO-163k. (a) 1 ^o aquecimento e (b) 2 ^o aquecimento. . . .	101
A.26	Curvas de DSC referentes ao resfriamento das blendas PLLA-199k/PEO-163k.	101
A.27	Curvas de DSC das soluções de PLLA e PEO referentes ao resfriamento a taxa de 20° C <i>min</i> ⁻¹ . (a) curvas completas e (b) <i>zoom</i> na região de separação sólido-líquido.	116

Capítulo 1

Introdução

1.1 Blenda Polimérica

Por definição, blenda polimérica é uma mistura macroscopicamente homogênea de duas ou mais espécies de polímeros. A condição necessária para que um dado material seja uma blenda é que ele seja constituído por pelo menos dois polímeros, enquanto que a condição suficiente é que seja *uma mistura macroscopicamente homogênea*. Ainda mais, não é imposta nenhuma condição de miscibilidade para que uma mistura seja denominada blenda. Assim, tem-se blendas que podem ser miscíveis ou imiscíveis.¹

Atualmente, existe uma gama de polímeros sintéticos oriundos de diferentes fontes e obtidos por diferentes rotas, com propriedades variadas para atender a diversas demandas. Entretanto, as propriedades desejadas, para muitas aplicações, não são alcançadas por um único polímero na maioria dos casos. Sendo assim, uma alternativa tecnologicamente importante é a combinação de polímeros na forma de misturas físicas denominadas blendas poliméricas. Na figura 1.1, pode-se observar a evolução do interesse nestes materiais no de-

correr das décadas com base no número de publicações de artigos e patentes, o que mostra a importância deste tema tanto para a academia, quanto para a indústria. Ao se misturar dois ou mais polímeros tem-se como objetivo a combinação das diferentes propriedades de cada componente. Em geral, as características desejadas para uma blenda polimérica podem ser delineadas pela escolha de seus componentes, proporções entre eles e formas de mistura.

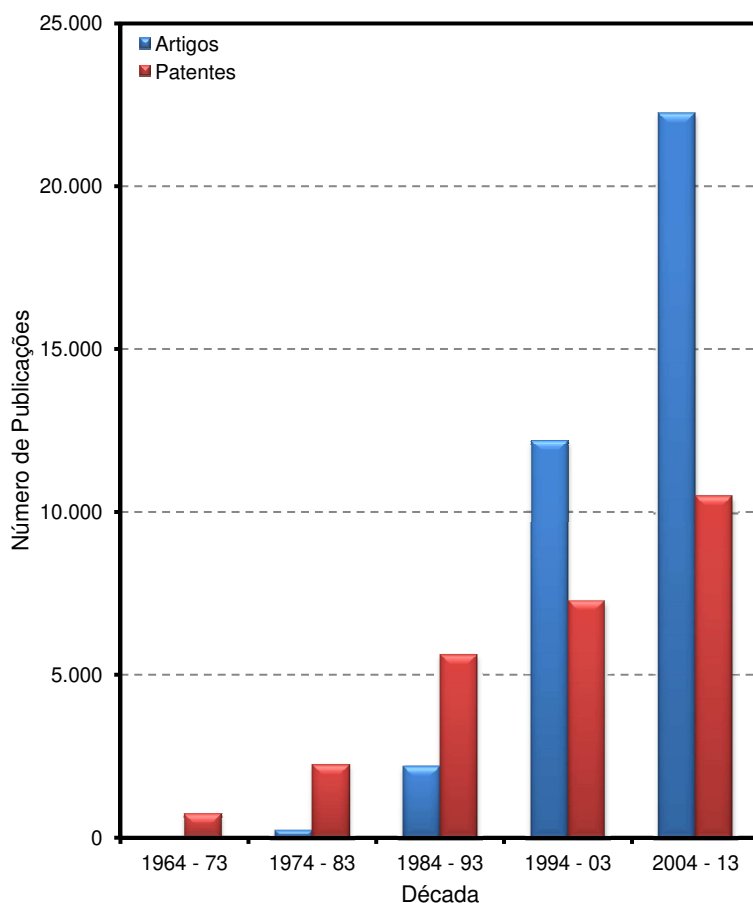


Figura 1.1: Número de publicações relacionadas à palavra-chave “*Polymer Blend**” considerando décadas a partir de 1964 à 2013. As bases de dados utilizadas para pesquisa de artigos e patentes foram *Web of Science*[®] e *Derwent Innovations Index*SM, respectivamente.

1.2 Miscibilidade

Miscibilidade e solubilidade são termos relacionados a capacidade de uma mistura apresentar uma única fase sob determinada faixa de temperatura (T), pressão (p) e composição (ϕ_j).¹ Logo, a miscibilidade é expressa pelas propriedades termodinâmicas da mistura, à qual se aplica a equação de Energia Livre de Gibbs

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (1.1)$$

Sendo que ΔG_{mix} é a energia livre de mistura^a, ΔH_{mix} é a entalpia de mistura e ΔS_{mix} é a entropia de mistura. Assim, para que uma mistura entre J componentes seja miscível é necessário, porém não suficiente, que $\Delta G_{mix} < 0$. Atendendo a condição necessária, a condição suficiente para que o equilíbrio estável, ou metaestável, de uma única fase seja alcançado é

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_{mix}}{\partial \phi_j^2} \right)_{T,p} > 0. \quad (1.2)$$

Note que a Eq.(1.2) é a condição matemática de um **ponto de mínimo**, ou seja, qualquer alteração na composição do sistema resultará em aumento da

^aIndicada pelo subíndice “mix”

energia livre e, portanto, implica em aumento de potencial químico (μ_j).

1.2.1 Teoria de *Flory-Huggins*

Este é a teoria mais simples e é vastamente utilizada para descrever qualitativamente^b o comportamento de soluções poliméricas e o balanço entre as contribuições entrópicas e entálpicas à energia livre de mistura. A figura 1.2 representa o modelo de retículo utilizado por *P.J. Flory e M. L. Huggins*² para descrever diferentes soluções. Cada sítio do retículo apresenta dimensões similares às das moléculas de solvente, sendo o retículo como um todo ponderado pela espécie de menor tamanho. No caso da mistura solvente-polímero, a macromolécula é dimensionada com base na molécula de solvente; cada sítio do retículo é ocupado por uma única molécula de solvente, enquanto que o polímero preenche cada sítio com um segmento de cadeia de tamanho similar ao da molécula de solvente. No caso de mistura polímero-polímero, o tamanho da célula, ou sítio, pode ser determinado pela menor unidade repetitiva ou pela média dos tamanhos de unidades repetitivas de cada polímero.

O modelo de retículo permite verificar que a contribuição da componente entrópica para a energia livre de misturas constituídas por moléculas de baixa massa molar é consideravelmente maior, em virtude dos graus de liberdade provenientes das moléculas “pequenas” de solvente, em comparação à mistura polímero-polímero. Para esta última, a contribuição da componente entálpica torna-se predominante, sendo o termo relacionado à entropia desconsiderado como uma primeira aproximação. Isto deve-se às ligações covalentes existentes

^bEm algumas situações, uma boa aproximação quantitativa.

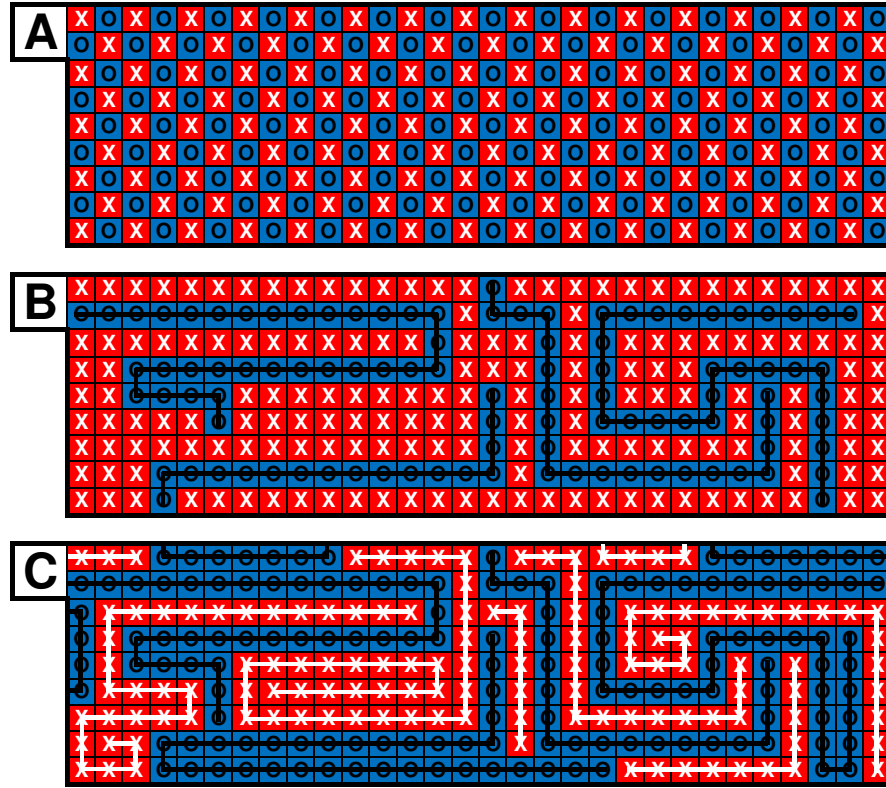


Figura 1.2: Modelo de Retículo aplicado para três tipos de mistura: (a) solvente “X”-solvente “O”, (b) solvente “X”-polímero “unidades O” e (c) polímero “unidades X”-polímero “unidades O”.

entre as unidades do retículo, que restringem os graus de liberdade (redução da entropia). Deste modo, retomando a Eq.(1.1) onde $\Delta S_{mix} \mapsto 0$, para uma solução polímero-polímero tem-se que

$$\Delta G_{mix} < 0 \implies \Delta H_{mix} < 0. \quad (1.3)$$

Portanto, para uma blenda ser miscível é necessário que

$$\Delta H_{mix} < 0 \quad e \quad \left(\frac{\partial^2 \Delta G_{mix}}{\partial \phi_j^2} \right)_{T,p} > 0.$$

1.2.2 Impacto da Miscibilidade sobre as Propriedades de Blendas

As propriedades físico-químicas dos materiais – tais como: a temperatura de ebulição (T_e), a temperatura de cristalização (T_c) e a temperatura de fusão (T_m) – refletem o grau de interação intermolecular. Sendo assim, quando se misturam diferentes entidades químicas é esperada a alteração destas propriedades, como consequência das interações intermoleculares^c. Portanto, é fundamental reconhecer os efeitos da miscibilidade sobre as propriedades dos componentes na mistura.

Depressão do Ponto de Fusão

A depressão da T_m é observada para misturas miscíveis, nas quais há a redução do potencial químico do componente passível de cristalização na fase líquida (μ^l). Esta propriedade coligativa também é observada em soluções de macromoléculas. A depressão do ponto de fusão depende da concentração do diluente e da interação polímero-polímero, cuja magnitude é dimensionada pelo parâmetro de interação de Flory, ou parâmetro χ . Para misturas poliméricas miscíveis^d, observa-se a depressão contínua do ponto de fusão com o aumento da concentração do diluente. A determinação experimental destes dois parâmetros (T_m e concentração do diluente) permite o cálculo de χ . A depressão do ponto

^cPor exemplo, Ligação Hidrogênio e interações de Van der Waals).

^dou soluções

de fusão é observada para blendas poliméricas miscíveis na fase amorfa^e como, por exemplo, blendas PVDF/PMMA³ e PESeb/P4VP.⁴

Por outro lado, soluções imiscíveis não devem apresentar o fenômeno de depressão do ponto de fusão. Entretanto, o comportamento de fusão de um polímero é fortemente dependente das condições de cristalização, que será tratada em mais detalhes em seguida (Cristalização Fracionada, pág. 9). Resumidamente, a temperatura de cristalização determina a espessura de lamela, que por sua vez determina a temperatura de fusão. Assim, a taxa de cristalização e a faixa de temperatura em que a cristalização ocorre na mistura (mesmo que heterogênea) refletem-se na morfologia dos cristais. Desta forma, a depressão do ponto de fusão pode não ser um fenômeno de natureza termodinâmica, mas somente um reflexo da cinética de cristalização e, portanto, da morfologia da fase cristalina.⁵

Pelo exposto, conclui-se que a simples observação da depressão do ponto de fusão não é critério suficiente para concluir-se sobre a miscibilidade. Há métodos experimentais, como o proposto por Hoffman e Weeks, para a determinação da temperatura de fusão no equilíbrio que, em princípio, estaria isenta de efeitos morfológicos.⁵⁻⁷

Transição Vítreia

Os polímeros podem se cristalizar quando apresentarem (1) ordem estrutural (p. ex. taticidade), (2) linearidade e (3) fortes interações intermoleculares.⁶ Os polímeros que não atendem estes pré-requisitos solidificam-se através

^eOu líquida

da **transição vítrea**. Por definição, a transição vítrea é uma transição termodinâmica de *pseudo*-2^a ordem associada ao ganho ou perda de mobilidade molecular, dependendo se o material está sendo aquecido ou resfriado, respectivamente. Esta transição é observada nas curvas de calorimetria diferencial exploratória (DSC^f) como um degrau, e nas curvas de análise dinâmico-mecânica (DMTA^g) , mais especificamente nas curvas de módulo de perda (E''), como um pico.

Assim, a temperatura de transição vítrea (T_g) representa a temperatura média na qual o material adquire energia térmica suficiente para conferir mobilidade às moléculas da fase amorfa.⁸ A avaliação da dependência da T_g com a composição de blendas é um dos principais critérios para caracterizar a miscibilidade de blendas.⁵

No caso de uma blenda imiscível, cada componente j apresenta a sua T_{g_j} na mesma faixa de temperatura que seria observado para o componente puro, sem que haja algum deslocamento desta transição.⁵ É o caso das blendas de PLLA/PHB,⁹ PLLA/PESu,¹⁰ PLLA/PCL,¹¹ PEO/PCL¹² e PEO/P(BA-co-BT).¹³ Já para blendas miscíveis é observado uma única transição a temperatura T_{g_a} intermediária aos valores dos homopolímeros puros em questão ($T_{g_1} < T_{g_a} < T_{g_2}$).⁵ É o caso das blendas de PEO/PMMA,^{14,15} PEO/PVAc,^{16,17} PVDF/PBA¹⁸ e PPO/PMBPO.¹⁹

Ainda sob a ótica do comportamento da T_g com a composição das blendas, alguns autores classificam as blendas como parcialmente miscíveis quando se observa mais de uma transição vítrea (indicando a existência de diferentes fases),

^f*Differential Scanning Calorimetry* (Calorimetria Diferencial Exploratória)

^g*Dynamic Mechanical Thermal Analysis* (Análise Dinâmico-Mecânica)

porém a temperaturas deslocadas em relação à T_g de cada componente puro (indicando que cada fase é uma mistura miscível). Este fenômeno ocorre quando os polímeros apresentam uma janela de miscibilidade, ou seja, são miscíveis em uma determinada faixa de composição em condições definidas de temperatura e pressão. As blendas de PMMA/SAN apresentam janela de miscibilidade que varia com a composição do copolímero SAN, por exemplo.²⁰

Cristalização Fracionada

Existem diversos modelos para descrever a cristalização em polímeros. Dentre eles, o modelo de Lauritzen-Hoffman é, atualmente, o mais utilizado na interpretação do processo de formação da fase cristalina. Resumidamente, este modelo divide a cristalização em três etapas:

1. **Nucleação Primária:** formação de um núcleo cristalino em meio ao polímero fundido. Isto se dá homogeneamente por flutuações estatísticas de energia interna do sistema, associadas à probabilidade de ocorrer o alinhamento de segmentos de cadeias no *bulk*; ou heterogeneamente pela presença de impurezas insolúveis, ou nucleantes – geralmente a formação dos núcleos cristalinos em polímeros se dá por esta última forma.
2. **Crescimento:** uma vez que o núcleo está formado, inicia-se o processo de reptação das macromoléculas em direção à superfície do núcleo, onde ocorre a deposição paralela das cadeias que se dobram ao longo do substrato no sentido longitudinal. O comprimento entre dobras de cadeias é denominado espessura de lamela (l), a qual é definida na formação do núcleo.

3. **Nucleação Secundária:** assim como na primária, marca a origem de uma nova frente de crescimento do cristal. Ocorre na superfície cristalina previamente formada, aumentando as dimensões da superestrutura em formação. É nesta etapa que se define o tamanho do cristalito bem como os defeitos presentes no cristalito.

Ainda mais, a cristalização é influenciada pela configuração da cadeia (estereorregularidade, linearidade), massa molar (viscosidade, taxa de difusão), temperatura, pressão e a probabilidade de um segmento de cadeia estar emparelhado com outro (teor do componente na mistura). Com isso, a cristalização de polímeros pode ocorrer de diversas formas levando a morfologias distintas.²¹

Uma forma na qual a cristalização pode ocorrer em blendas é denominada **cristalização fracionada**. Por DSC, este fenômeno é observado como uma sucessão de picos exotérmicos durante o resfriamento a partir do estado fundido.²²⁻²⁵ De acordo com Yong He et al., a cristalização fracionada pode ocorrer em blendas miscíveis de polímeros semicristalinos. Os autores assumiram que o Polímero 1 possui temperaturas de cristalização (T_{c1}) e fusão (T_{m1}) inferiores às do Polímero 2 e, então, são propostas as seguintes condições:²⁶

1. O Polímero 1 está dividido pelas lamelas, fibrilas e esferulitos do Polímero 2 em micro ou nano-domínios com a cristalização de 2.
2. O Polímero 2 não induz a cristalização do Polímero 1.
3. O número de heterogeneidades na blenda não é muito alto. Isto é, com o Polímero 2 cristalizando a partir das heterogeneidades do meio, o Polímero 1 se cristalizaria por um mecanismo de nucleação homogênea.

4. A T_g do Polímero 2 não é alta o suficiente para impedir a cristalização do Polímero 1.

A cristalização fracionada é observada para blendas de PEO/PHB,²³ PEO/PBS²⁶ e PEO/PES²⁴ – todas miscíveis. Contudo, é importante ressaltar que a cristalização fracionada também é observada em blendas imiscíveis, como PVDF/PA-6, PVDF/PBTP,²² entre outras.²⁵ Em todos os exemplos relatados na literatura, a cristalização fracionada ocorre para um dado componente na fração mássica igual a 0,2. O baixo teor^h do componente que sofre cristalização fracionada é explicado pelo confinamento deste em meio ao segundo componente, em uma mistura heterogênea – por vezes é utilizado o termo **cristalização confinada e fracionada** na literatura.^{22–26} Como consequência, são observados vários picos exotérmicos que, geralmente, correspondem a cristalização em condições de super-resfriamento mais acentuados (menores temperaturas) em relação ao observado para o componente puro. Ou seja, é um efeito gerado pelas condições de contorno e não deve ser considerado decisivo no julgamento de (i)miscibilidade de misturas poliméricas.

1.3 Blendas PLLA/PEO

Uma blenda polimérica que se tornou importante nos últimos anos é a blenda poli(L-Lactídeo)(PLLA)/ poli(óxido de etileno)(PEO). Dadas as suas aplicações, principalmente na área da saúde (p.ex. sistema de liberação controlada de ativos, suturas, implantes),^{27–30} é necessário conhecer o comportamento de fases

^hem torno de 20% em massa.

das blendas PLLA/PEO para controlar as características desta mistura binária. O objetivo de se misturar dois polímeros distintos é a obtenção de materiais que combinem as propriedades desses componentes. Assim, é necessário conhecer os polímeros de partida antes de se realizar as blendas deles.

O poli(L-Lactídeo)(PLLA)(figura 1.3) é um poliéster semicristalino obtido, principalmente, por polimerização de abertura de anel (ROPⁱ), devido à maior conversão do lactídeo^j.^{29–33} Também pode ser obtido por policondensação do ácido láctico^k, originado da fermentação láctica do açúcar proveniente de fontes como milho, cana-de-açúcar, tapioca, cevada, soro de leite ou soro sacarino.^{30,31} O lactídeo possui dois carbonos quirais, portanto existem duas formas enantioméricas de seu respectivo polímero: o poli(*L*-lactídeo) (PLLA) e o poli(*D*-lactídeo) (PDLA),^{31,34} além do racêmico poli(*D,L*-lactídeo) (PDLLA). Algumas propriedades destes polímeros são: biocompatibilidade, alta resistência mecânica, hidrofobicidade e biodegradabilidade.^{29,30,32–36} O PLLA possui T_g em torno de 60 °C e T_m em torno de 180 °C.³¹ As propriedades citadas (T_g , T_m) variam de acordo com a massa molar do PLLA e, por isso, são encontrados na literatura valores de T_g que podem variar de 40 °C a 60 °C.^{37,38} Quanto à T_m , os autores relatam valores entre 145 °C e 190 °C.^{29,35,39} Tal variação poderia ser atribuída à rota sintética do PLLA, uma vez que a estereorregulatividade afeta a T_m – além do efeito da massa molar. Por exemplo, a presença de isômero d-lactídeo^l no PLLA reduz a T_m para 130 °C a 135 °C, de acordo com E.

ⁱRing-Opening Polymerization

^jDímero cíclico do ácido láctico

^kO polilactídeo também é conhecido como poli(ácido láctico). A nomenclatura para o polímero está relacionada com o monômero de partida.

^l6,2% deste isômero.

Piorkowska et al.³⁷

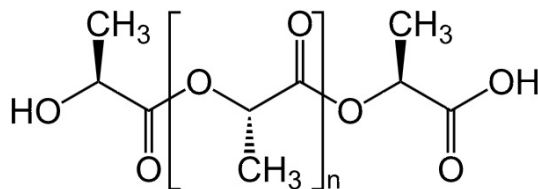


Figura 1.3: Representação da molécula de poli(L-lactídeo).

O PLLA é um polímero interessante dos pontos de vista ecológico, médico e da engenharia de materiais. Nanocápsulas,⁴⁰ implantes cirúrgicos^{38,41} são alguns exemplos de aplicações, sendo a área da saúde o principal alvo uma vez que o PLLA é biodegradável, biocompatível e biorreabsorvível.^{29,30,32–36,42} De modo geral, Yasuyuki Agari et al. cita aplicações do PLLA³⁰ em sistemas de liberação de ativos (p. ex. fertilizantes, drogas para o controle de câncer), como materiais para reparos cirúrgicos (p. ex. implantes).

O poli(óxido de etileno)(PEO) (figura 1.4) é um poliéter semicristalino que pode ser obtido através da polimerização aniônica do óxido de etileno, sendo iniciada por um alcóxido.⁴³ É importante ressaltar que o poli(óxido de etileno)(PEO) e o poli(etileno glicol)(PEG) são constituídos por segmentos quimicamente iguais. A nomenclatura PEG é utilizada para oligômeros com massa molar menor ou igual a $20.000 \text{ g mol}^{-1}$ – acima desta faixa de massa molar convencionou-se chamá-lo de PEO.⁴⁴ Em massas molares inferiores a 1.000 g mol^{-1} , o polímero possui aspecto líquido, incolor e viscoso. Quando em altas massas molares, apresenta-se como sólido branco opaco.⁴⁵ Tal como foi observado para o PLLA, a T_g e a T_m desta classe de polímeros varia com a massa molar, porém, na faixa de -54°C^{15} a -56°C^{14} e de 57°C^{44} a 74°C^{15} , respectivamente. Já a T_m aumenta à medida que se aumenta a massa molar do

polímero^m. O PEO pode ser sintetizado com variados grupos terminais, como *hidroxilas*, *metilas* e *aminas*.^{14, 44, 46} Esses grupos interferem em propriedades como, por exemplo, miscibilidade com outros polímeros, taxa de cristalização isotérmica e no desenvolvimento dos esferulitos.

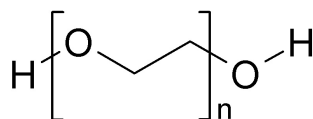


Figura 1.4: Representação da molécula de poli(óxido de etileno).

Em linhas gerais, o PEO apresenta estabilidade química, é solúvel tanto em meio aquoso e em meio não-aquoso, é atóxico, é biocompatível, apresenta baixa imunogenicidade, antigenicidade e pode formar dendrímeros.^{29, 35, 46} Por isso, é um material amplamente utilizado na área odontológica (p. ex. como doador de hidrogênios para reações fotoiniciadas),²⁷ área farmacêutica (p. ex. sistemas de liberação controlada de drogas)²⁸ e é também utilizado no ramo de tensoativos⁴⁷ e em implantes cirúrgicos.⁴⁸

Com isso, blendas de PLLA e PEO vem sendo estudadas por vários grupos de pesquisa por apresentar particularidades importantes:

1. ambos os polímeros são semicristalinos;
2. ambos os polímeros são biocompatíveis e biodegradáveis;⁴⁴
3. o PLLA é hidrofóbico, enquanto o PEO é hidrofílico;
4. o PLLA é rígido e quebradiço, enquanto as propriedades do PEO variam de material ceroso (PEG) a termoplástico flexível (elevada massa molar).

^mMassa molar maior resulta em cristalitos com maior espessura de lamela e, portanto, a T_m aumenta com a massa molar de PEO.

As características comuns (biodegradabilidade e biocompatibilidade) associadas às características complementares (hidrofilicidade e propriedades mecânicas) explicam o interesse pelas blendas PLLA e PEO. A miscibilidade de blendas PLLA/PEO é um dos temas de estudo, pois todas as propriedades dependem do grau de mistura.

Uma série de estudos apresentados na literatura destacam a miscibilidade do PLLA com PEO.^{7, 14, 15, 30, 35–37, 39, 49–52} Wei-Chi Lai et al.⁷ estudaram blendas obtidas por *casting*, a partir de soluções em clorofórmio, de PLLA ($M_{W_{PLLA}} = 200.000 \text{ g mol}^{-1}$) com PEO ($M_{W_{PEO}} = 2.000 \text{ g mol}^{-1}$) utilizando PEO com diferentes grupos terminais (dois grupos metila terminais ($2(-CH_3)$), grupos metila e hidroxila terminais ($(-CH_3; -OH)$) e dois grupos hidroxila terminais ($2(-OH)$)). Neste estudo, foi relatado a depressão da temperatura de fusão do PLLA em função do teor de PEO na mistura. Além disso, observou-se a seguinte ordem para a depressão da $T_{m_{PLLA}}$ com relação aos grupos terminais:

$$PEG_{(2-CH_3)}/PLLA > PEG_{(-CH_3; -OH)}/PLLA > PEG_{(2-OH)}/PLLA$$

Este resultado indica que o parâmetro de interação χ entre o par polimérico segue a ordem:

$$\chi_{PEG_{(2-CH_3)}/PLLA} < \chi_{PEG_{(-CH_3; -OH)}/PLLA} < \chi_{PEG_{(2-OH)}/PLLA}$$

Além da modificação do PEG influenciar a miscibilidade, os autores também observaram uma alteração na taxa de crescimento de esferulitos de PLLA sob condição isotérmica, sendo a ordem decrescente:

$$PEG_{(2-OH)}/PLLA > PEG_{(-CH_3; -OH)}/PLLA > PEG_{(2-CH_3)}/PLLA$$

Embora façam a avaliação da taxa de cristalização por experimentos de POM, os autores não mostram as micrografias. Também não consideram a

possibilidade de ocorrer a depressão da $T_{m_{PLLA}}$ devido a efeitos morfológicos e cinéticos. Entretanto, concluem que o sistema é miscível no estado fundido para todas as formulações estudadas com base na depressão da $T_{m_{PLLA}}$.

Porém, outros autores não observam a depressão da $T_{m_{PLLA}}$ em função do teor de PEO. É o caso de Mihir Sheth et al.,³⁶ que estudaram blendas de PLLA ($M_{W_{PLLA}} = 140.000 \text{ g mol}^{-1}$) com PEO ($M_{W_{PEO}} = 20.000 \text{ g mol}^{-1}$), obtidas por extrusão, em diversas composições. Por outro lado, relatam a depressão da $T_{m_{PEO}}$ em função do teor de PLLA na mistura. Ainda mais, seus estudos de POM mostram que o PLLA puro apresenta esferulitos com a **cruz de malta**, mas quando em blenda com PEO o padrão de birrefração da cruz de malta não é observado, além de os esferulitos serem maiores. Apesar das mudanças morfológicas constatadas, os autores atribuem a depressão da $T_{m_{PEO}}$ à miscibilidade dos componentes na fase amorfa, para blendas com teor de PEO até 50% em massa.

Nijenhuis A. J. et al.¹⁵ reportaram a miscibilidade do PLLA ($M_W = 8 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$) e PEO ($M_W = 4 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ e $M_W = 2 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$) na fase amorfa para todas as formulações estudadas. As blendas preparadas por *solvent casting*, com até 20% em massa de PEO, se mostraram completamente amorfas, apresentando transições vítreas a temperaturas intermediárias em relação às T_g dos homopolímeros puros, quando as blendas são submetidas a um *quenching*.

Chitoshi Nakafuku,^{39,52} observou que a temperatura de *casting* pode modificar as características morfológicas do PLLA,⁵² sendo o único trabalho encontrado na pesquisa realizada, utilizando a base de dados do *Web of Sci-*

ence[®], que explorou uma ampla faixa de massas molares viscosimétricas (M_η) de ambos os polímeros, $M_{\eta_{PLLA}} = 2 \times 10^3; 66 \times 10^3; 152 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ e $M_{\eta_{PEO}} = 3 \times 10^3; 100 \times 10^3; 5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$. O autor também observou que o PLLA puro não forma esferulitos anelados (*ringed-spherulites*), mas apresenta anéis quando em combinação com PEO.⁵² Também relata a influência da pressão sobre a cristalização do PLLA, no qual demonstrou que o PLLA não se cristaliza sob pressão superior a 100 MPa , além da mudança morfológica de materiais cristalizados sob diferentes pressões a partir do estado fundido.³⁹ Em ambos os trabalhos, o autor mostra que ocorre a depressão da $T_{m_{PLLA}}$ em função da pressão e em função do teor de PEO, donde conclui que a blenda PLLA/PEO é miscível na fase amorfa – ignorando a mudança morfológica, registrada por POM, como uma possível causa desta depressão. Além disso, o autor mostra como a $T_{g_{PLLA}}$ é deslocada para temperaturas inferiores com o teor de PEO.⁵²

Um dos trabalhos mais citados sobre blendas PLLA/PEO é de Hani Younes e Daniel Cohn.⁵³ Os autores utilizaram PLLA de $M_W = 28 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ e PEO de $M_W = 1,5 \times 10^3; 3,4 \times 10^3; 6 \times 10^3 \text{ e } 35 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$, misturados por *casting* de soluções em clorofórmio. Eles observaram a depressão da $T_{m_{PLLA}}$ somente para blendas contendo 20% de PEO (em massa) e que o grau de cristalinidade do PEO diminui com o teor de PLLA na mistura. É um dos primeiros artigos sobre estas blendas e já relatam a dificuldade de se observar a transição vítrea do PLLA por causa da sobreposição de eventos em torno de 60° C : $T_{g_{PLLA}}$ e $T_{m_{PEO}}$. Eles consideram que o sistema pode ser parcialmente miscível, mas em virtude de existirem duas fases cristalinas, os autores também concluem o trabalho mencionando a micro separação de fases que pode ocorrer neste sistema.

Dos artigos sobre misturas PLLA/PEO, nota-se que o comportamento de fases não está definido e que a janela de miscibilidade não está estabelecida – caso ela exista. Os autores relatam diferentes proporções PLLA/PEO para as quais a blenda é miscível (p. ex. 10%, 20% e 50% de PEO na blenda^{7, 14, 36, 39, 49, 53}) e, ainda mais, há artigos que inferem a miscibilidade no estado fundido com base em experimentos de Microscopia Óptica de Luz Polarizada (POMⁿ).^{29, 35}

De modo geral, estas blendas são exploradas por POM e DSC^o. O cenário atual está representado na figura 1.5, que mostra a região explorada relatada na literatura. Existe uma lacuna em comum dentre todos estes artigos: nenhum deles relata uma blenda de PLLA de baixa massa molar combinado com PEO de alta massa molar – no máximo, as massas molares dos componentes são similares. Outro ponto não considerado nas discussões sobre depressão de T_m é o possível efeito morfológico sobre esta propriedade, proveniente da possível redução da espessura de lamela – alterando a morfologia e reduzindo o valor de T_m .

Diante deste cenário, a necessidade de sistematizar a avaliação do comportamento de fases de PLLA e PEO nas blendas é suprida por este trabalho, o qual explora diversas propriedades térmicas em função da (1) massa molar dos constituintes e (2) composição das blendas, bem como o impacto destes dois fatores sobre a morfologia das fases.

ⁿ*Polararized Optical Microscopy* (Microscopia Óptica com Luz Polarizada)

^oEsta técnica é utilizada em 100% dos artigos sobre blendas PLLA/PEO. Os experimentos, em sua maioria, são conduzidos a taxa de $10^\circ \text{C min}^{-1}$.

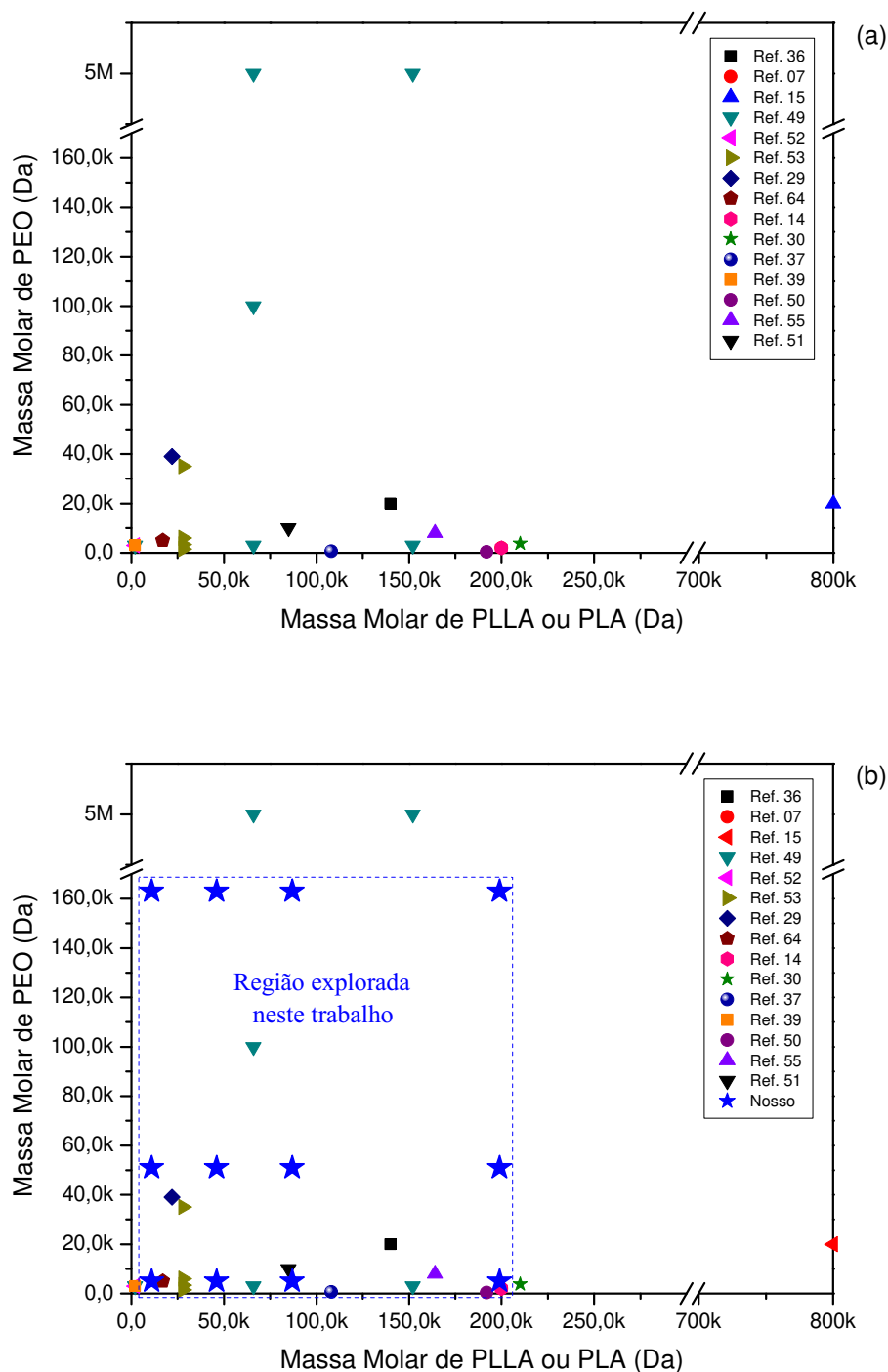


Figura 1.5: Representação gráfica do cenário atual do estudo de blendas PLLA/PEO. (a) Região explorada na literatura e (b) comparação da região explorada na literatura com a deste trabalho, destacado pelo retângulo azul com os marcadores “Nosso”.

Capítulo 2

Objetivo

O objetivo deste trabalho é estudar o comportamento de fases de blendas poli(L-Lactídeo)/poli(óxido de etileno) em função da massa molar e composição das soluções, assim como determinar a **janela de miscibilidade**, se ela existir.

O comportamento de fases de blendas, em geral, pode ser estabelecido pela avaliação de propriedades térmicas, como as temperaturas de transição vítrea (T_g) e fusão (T_m), por exemplo, em função da composição das misturas. A técnica usual para a determinação destas propriedades é a Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC). Neste estudo, adotou-se a seguinte estratégia:

- Síntese de PLLA com diferentes massas molares;
- Preparo de blendas de PLLA com PEO, ambos com diferentes massas molares;
- Estudo do efeito da (1) massa molar e (2) da composição da blenda sobre o comportamento de fases por DSC, POM e DMTA.

Capítulo 3

Experimental

3.1 Materiais e Métodos

PLLA e PEO (ambos) de variadas massas molares foram utilizados para preparar misturas binárias de PLLA/PEO nas proporções mássicas de 100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80 e 0/100. A tabela 3.1 mostra a matriz de composição das blendas utilizadas na avaliação do comportamento de fases em função da massa molar de cada componente e da composição das soluções binárias.

Tabela 3.1: Matriz de testes. Massas molares dos componentes e composições das blendas.

Homopolímeros	PLLA-11k	PLLA-46k	PLLA-87k	PLLA-199k
PEO-5k	20/80 ; 40/60	20/80 ; 40/60	20/80 ; 40/60	20/80 ; 40/60
	60/40 ; 80/20	60/40 ; 80/20	60/40 ; 80/20	60/40 ; 80/20
PEO-51k	20/80 ; 40/60	20/80 ; 40/60	20/80 ; 40/60	20/80 ; 40/60
	60/40 ; 80/20	60/40 ; 80/20	60/40 ; 80/20	60/40 ; 80/20
PEO-163k	20/80 ; 40/60	20/80 ; 40/60	20/80 ; 40/60	20/80 ; 40/60
	60/40 ; 80/20	60/40 ; 80/20	60/40 ; 80/20	60/40 ; 80/20

3.1.1 Materiais

PEO com diferentes massas molares foi obtido da Sigma-Aldrich, bem como o PLLA 199 kDa. Os demais homopolímeros (PLLA 11, 46, e 87 kDa) foram sintetizados por polimerização de abertura de anel (ROP^a) de l-latídeo (LLA^b)[Sigma-Aldrich] catalisada por octanoato de estanho [Sigma-Aldrich] a 0,05% em relação a massa de monômero. A metodologia adotada é bem estabelecida na literatura.^{32,33} O iniciador utilizado foi etileno-glicol (EG) [Sigma-Aldrich] na razão molar iniciador/monômero de 0,0286/1 e 0,00286/1 para obtenção de PLLA-4kDa e do PLLA-40kDa, respectivamente. Tolueno foi utilizado como meio reacional sob refluxo a 110° C, na proporção 10 mL : 1 g de monômero. A polimerização foi conduzida por 44 h. Obteve-se o polímero ($R \approx 90\%^c$) sólido após precipitação em éter-etílico (não-solvente) e posterior secagem a 40° C sob vácuo por 24 h. Os polímeros foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e cromatografia de permeação em gel (GPC).

3.1.2 Metodologia

Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros do monômero e dos polilactídeos sintetizados foram obtidos utilizando o espectrofotômetro Bomem B102 - MB Series com resolução de 4 cm^{-1} e 16 acumulações na faixa de 4000 à 600 cm^{-1} . As amostras foram

^aRing Opening Polymerization

^bDímero cíclico do ácido láctico

^c R = Rendimento Total do Processo em termos de massa de material produzido. $R = \frac{m_{obtida}(g)}{m_{planejada}(g)}$

previamente solubilizadas em diclorometano e, em seguida, algumas gotas foram espalhadas sobre uma janela de NaCl e submetidas a evaporação a fim de se produzir filmes para análise.

Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A massa molar dos homopolímeros utilizados foram determinadas por GPC em um Cromatógrafo Viscotek modelo GPC Max, utilizando detector de índice de refração modelo VE3580. As análises foram realizadas em tetraidrofurano (THF) a 40° C sob fluxo de 1 mL/min, utilizando soluções dos polímeros a concentrações de, aproximadamente, 6 mg/mL. A curva de calibração para massa molar foi construída com padrões de poliestireno (PS) em uma faixa de massa molar (M_p^d) compreendida entre 1,1 kDa e 3,8 MDa.

Preparo das Blendas via *Freeze-Drying*

Freeze-drying (ou criodessecação) consiste na sublimação do solvente. Assim, partindo-se de soluções-estoque dos homopolímeros em benzeno a 5% (m/v), fez-se a mistura destas de modo a obter as diferentes formulações estudadas no projeto e, então, homogeneizou-se por 24 h a 60° C. Após este período, as soluções foram transferidas para o sistema de liofilização (método *freeze-drying* figura 3.1), sendo congeladas em nitrogênio líquido e, em seguida, submetidas a vácuo por 6 h. Ao término, todas as amostras secas foram mantidas à temperatura de -80° C.

^dMassa molar tomada no pico do cromatograma

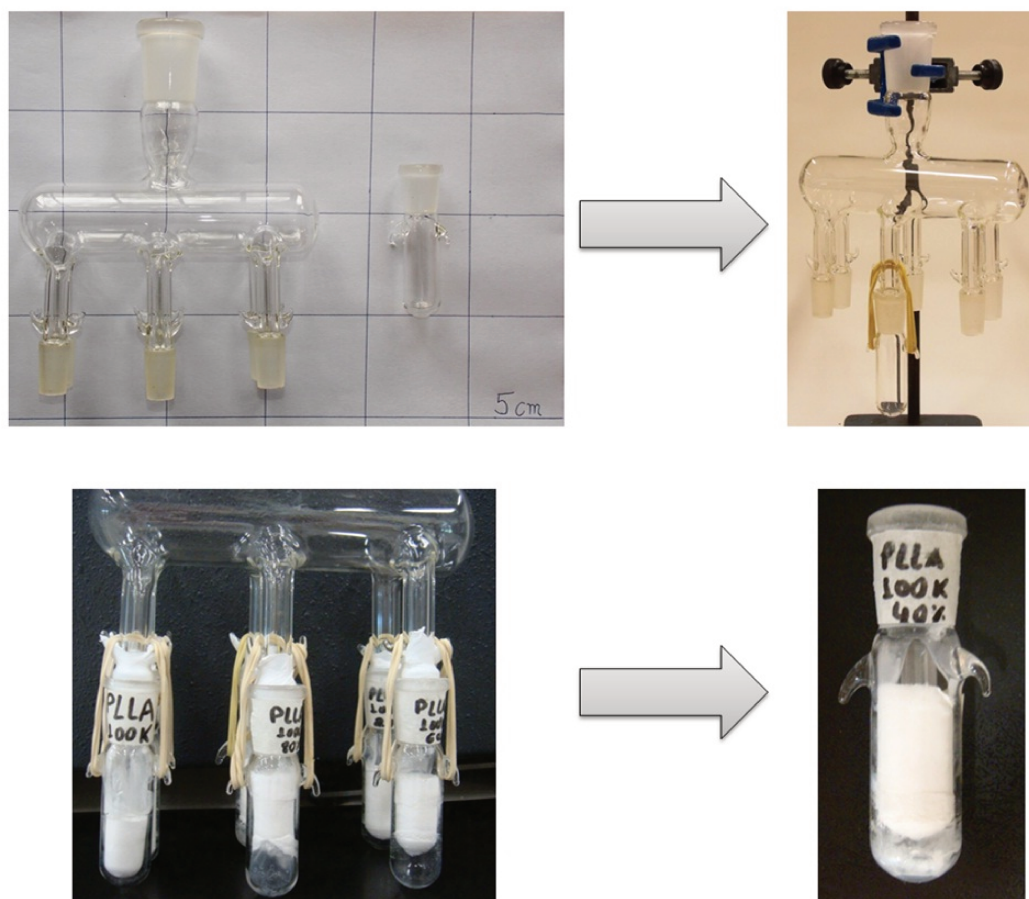


Figura 3.1: Sistema de criodessecação utilizado para obtenção das blendas.

Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Foi utilizado o equipamento MDSC 2910-TA *Instruments* para a determinação das propriedades térmicas das blendas e dos homopolímeros. O programa de análise utilizado está sumarizado na tabela 3.2.

Tabela 3.2: Método empregado nas análises de DSC

DSC	1° Aquecimento	Resfriamento	2° Aquecimento
Taxa ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	10	-10	10
T_{inicial} ($^{\circ}\text{C}$)	-100	200	-100
T_{final} ($^{\circ}\text{C}$)	200	-100	200
Isoterma (min)	3	5	—

Este procedimento permitiu a determinação de temperaturas de transição

vítrea (T_g), cristalização (T_c) e fusão (T_m), bem como a entalpias de fusão (ΔH_m) e de cristalização (ΔH_c) – ambas normalizadas pela massa do componente em questão – e a largura à meia altura do pico da transição^e ($\Delta T_{h/2}$). Para cada análise foram utilizadas cerca de 7 *mg* de amostra, que foram colocadas em porta-amostras de alumínio (figura 3.2) e, então, pesadas.



Figura 3.2: Representação gráfica do preparo de amostras para análises de DSC.

A fim de evitar alteração na história de formação das blendas, as amostras foram armazenadas em biofreezer (-80°C) e, além disso, foram mantidas em freezer (-10°C) sempre que manuseadas durante o período de análises. Este procedimento preservou as amostras, conforme o discutido no Apêndice A.1. Para as análises de DSC, foram preparados filmes, à temperatura ambiente^f, com espessura de $\approx 0,33\text{ mm}$ por moldagem por compressão utilizando-se 7 *ton* de pressão em uma prensa hidráulica Marconi, modelo MA 098. Destes filmes foram recortados círculos de diâmetro ligeiramente inferior ao do porta-amostra de alumínio (figura 3.2). Além disso, a tampa do porta-amostra foi posicionada na posição invertida (figura 3.2) de forma a comprimir o filme no interior do porta-amostra, garantindo o máximo de contato térmico da amostra com o porta-amostra, com forno do DSC e com o sensor.

^eque pode ser uma Fusão ou uma Cristalização.

^f $\approx 27^\circ\text{C}$

Microscopia Óptica de Transmissão de Luz Polarizada (POM)

A morfologia das blendas foi analisada por microscopia de transmissão de luz polarizada^g em um microscópio Nikon Eclipse 80i. Para a observação dos fenômenos térmicos, foi utilizado o *hot-stage* Linkam CSS450 operando sempre a taxa de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, seja no aquecimento ou no resfriamento. A aquisição das imagens foi feita com o software NIS Elements AR.

As amostras, retiradas do biofreezer, foram prensadas da mesma forma que se procedeu no preparo das amostras de DSC e, após a obtenção dos filmes, as amostras foram posicionadas no interior do *hot-stage* e aquecidas até 200°C por 3 min . Os experimentos de cristalização^h dinâmica foram registrados em vídeos, os quais são compostos por capturas de imagens a cada 9 segundos. Alguns desses vídeos estão disponíveis no *Youtube* na categoria de *links não listados*, desta forma somente é possível o acesso por meio dos *links* registrados neste trabalho.

Os experimentos de POM referentes à cristalização isotérmica do PLLA foram preparados de modo semelhante ao descrito acima. Os filmes foram colocados entre duas lamínulas de vidro e, então, fundidos a 190°C por 3 min em uma chapa de aquecida. Em seguida, o “sanduícheⁱ” foi realocado na superfície de uma segunda chapa à temperatura fixa de 120°C por 30 min , para a cristalização. Após este procedimento, a amostra foi posicionada no *hot-stage* previamente aquecido a 120°C e as imagens foram tomadas. O próximo passo

^gA luz da fonte luminosa atravessa o sistema na seguinte ordem: (1) polarizador, (2) amostra e (3) polarizador. Trata-se de um sistema de polarizador cruzado.

^hA partir do estado fundido a 200°C .

ⁱLamínula-blenda-Lamínula

foi deixar o “sanduíche” resfriar-se até temperatura ambiente, temperatura na qual foram registradas as últimas imagens deste experimento.

Análise Dinâmico-Mecânica

Foi utilizado o equipamento DMTA V Rheometric Scientific no modo tensão, sob frequência de 1 Hz , com amplitude de deformação de $0,05\%$ e taxa de aquecimento de 2°C min^{-1} , entre -80°C e 200°C . Filmes de dimensões aproximadas de $5,0 \times 15,0 \times 0,33\text{ mm}$ foram moldados por compressão, à temperatura ambiente^j, sob pressão de 7 ton em uma prensa hidráulica Marconi, modelo MA 098.

^j25 $\mapsto$ 30° C

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Serão brevemente apresentados os resultados referentes à caracterização dos homopolímeros e à técnica empregada no preparo das blendas e, na sequência, será discutido o comportamento de fases das blendas.

4.1 Síntese dos Homopolímeros

A figura 4.1 mostra os espectros infravermelho para o monômero (LLA) e para o polímero (PLLA). A tabela 4.1 apresenta as principais bandas dos espectros para estes materiais. As atribuições das bandas foram feitas com base na literatura,⁵⁴ donde comprovou-se o sucesso na obtenção dos homopolímeros de LLA.

A análise de GPC delineou a janela de massas molares investigada. Os parâmetros de Massa Molar Numérica Média (M_N), Massa Molar Ponderal Média (M_W) e o Índice de Polidispersidade ($\frac{M_W}{M_N}$) estão apresentados na tabela 4.2.

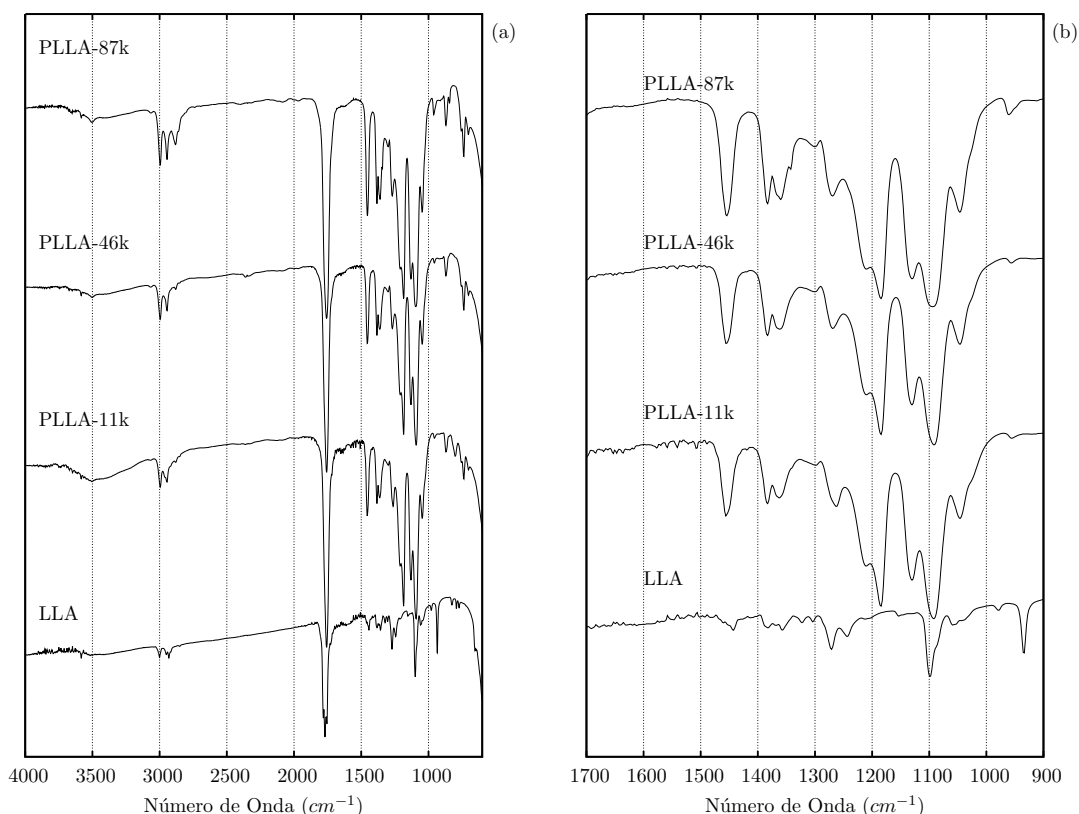


Figura 4.1: Espectros na região do infravermelho do L-Lactídeo e seus homopolímeros. (a) Espectro completo e (b) *zoom* na região de interesse.

4.2 Método de Preparo das Blendas

Na literatura estão descritas duas principais metodologias de preparo de blendas de PLLA e PEO:

- Mistura mecânica no estado fluido ou plastificado;^{36,44,55,56}
- *Solvent Casting* utilizando clorofórmio como solvente;^{7,15,29,30,34,35,39,49–53,57,58}

O método *solvent casting*^a se mostrou inadequado para a obtenção de filmes macroscopicamente homogêneos – principalmente para misturas de PLLA de menor massa molar. Ao contrário, alguns filmes resultantes apresentaram fases

^aOu *casting*

Tabela 4.1: Atribuição das bandas dos espectros de infravermelho.

Número de Onda (cm^{-1})	Atribuição de acordo com a Ref. 54
930	Vibração do tipo <i>breathing mode</i> do grupo COO presente no anel do LLA, mas ausente nos polímeros
1270	Estiramento assimétrico do grupo C-O-C da lactona (monômero)
1184	Estiramento assimétrico do grupo C-O-C presente no polímero
3100 - 3700	Estiramento do grupo O-H da água condensada na durante a formação do filme sobre a janela de <i>NaCl</i>
1770	Estiramento do grupo éster presente na dilactona cíclica (monômero)
1757	Estiramento do grupo éster alifático presente nos polímeros
2948 - 2997	Estiramento simétrico e assimétrico do grupo C-H
2881	Estiramento simétrico do grupo C-H proveniente do CH_3

Tabela 4.2: Massas Molares dos Homopolímeros.

GPC	$M_N(kDa)$	$M_W(kDa)$	$\frac{M_W}{M_N}$
PLLA-11k	8,5	11	1,3
PLLA-46k	33	46	1,4
PLLA-87k	45	87	1,9
PLLA-199k	85	199	2,3
PEO-5k	5,2	5,5	1,1
PEO-51k	45	51	1,1
PEO-163k	40	163	4,0

visíveis a olho nu (separação de fases macroscópica) . Isto pode ter ocorrido devido a solvatação preferencial do clorofórmio por um dos componentes, levando a separação de fases e produzindo filmes heterogêneos - efeito previamente relatado na literatura para outras blendas, como a de PS e PVME.⁵⁹

Por este motivo optou-se pelo método *freeze-drying* (ver figura 3.1, pág. 26), técnica esta que proporcionou blendas na forma de espumas densas e macroscopicamente homogêneas . Como a temperatura de transição vítrea do PEO é

$\approx -50^\circ\text{C}$, as blendas foram armazenadas a -80°C para evitar o envelhecimento físico das blendas. O envelhecimento físico de fato ocorre nas blendas sob outras condições de armazenamento, conforme dados apresentados no apêndice A.1.^b

4.3 Caracterização térmica dos homopolímeros

As curvas de DSC para os PLLA's referentes ao 1º aquecimento (curvas em **vermelho** na figura 4.2.a) refletem a história de secagem e de armazenamento dos polímeros e nelas são observados picos de fusão e cristalização, bem como a transição vítrea.

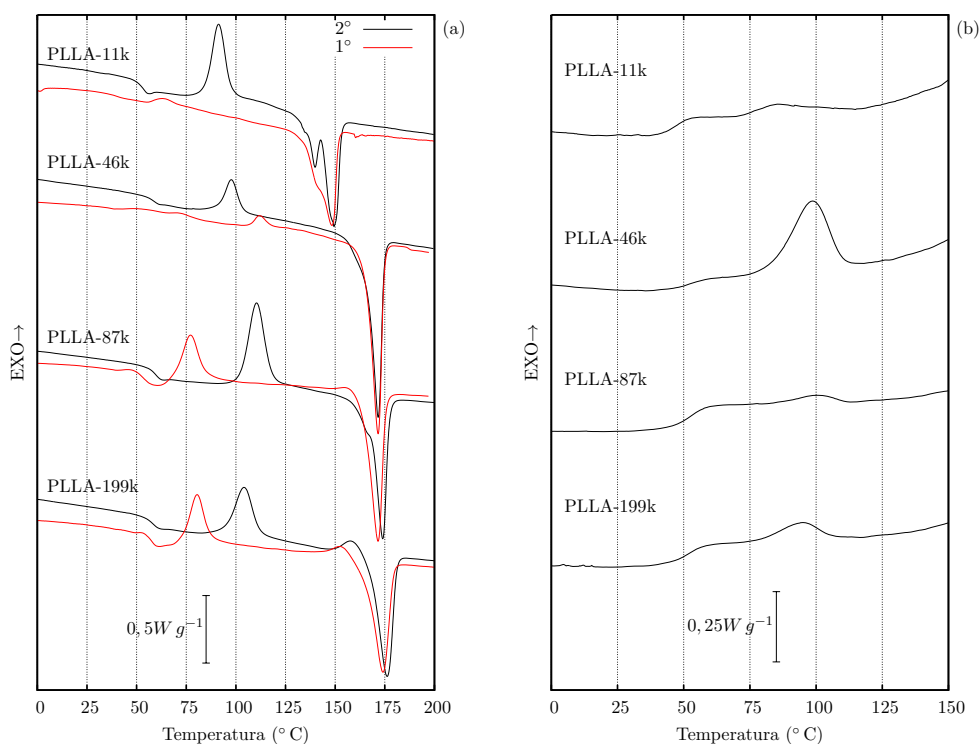


Figura 4.2: Curvas de DSC referentes ao (a) 1º e 2º aquecimento e (b) resfriamento dos PLLAs estudados.

^b *envelhecimento físico* é o fenômeno que resulta no aumento da densidade de um material amorfo ou do grau de cristalinidade de um polímeros semicristalino – ambos consequência das relaxações moleculares.

Já as curvas referentes ao 2º aquecimento refletem a história térmica do material, dada a condição de resfriamento das amostras ($\frac{dT}{dt} = 10^\circ \text{C min}^{-1}$) a partir do estado fundido. As curvas do 2º aquecimento (curvas em preto na figura 4.2.a) mostram a transição vítrea (desnível em $\approx 60^\circ \text{C}$), a cristalização (pico exotérmico na faixa de $75 \mapsto 125^\circ \text{C}$ – dependendo da massa molar) e a fusão ($150 \mapsto 190^\circ \text{C}$ – dependendo da massa molar). Para o PLLA de menor massa molar ($M_{w_{PLLA}} = 11 \text{ kDa}$) observam-se dois picos de fusão, atribuídos à recristalização: o pico a menor temperatura refere-se a fusão de cristais constituídos por lamelas mais finas, enquanto o segundo pico, a temperaturas maiores, refere-se a fusão de cristais com lamelas mais espessas formadas durante o aquecimento. O fenômeno de recristalização é corriqueiro para polímeros e tem sido relatado para o PLLA.^{32,34,50,58} O aumento da massa molar do PLLA resulta em diminuição da área do 1º pico de fusão.

As curvas de resfriamento apresentadas na figura 4.2.b mostram a transição vítrea e a cristalização dos diferentes PLLA's. De modo geral, o PLLA tende a cristalizar-se parcialmente no resfriamento e preferencialmente durante o aquecimento em vez do resfriamento.

A figura 4.3 mostra o comportamento térmico dos homopolímeros de PEO. O PEO-5k apresenta, nitidamente, recristalização durante o 2º aquecimento. As curvas de DSC para os demais apresentam um único pico de fusão e não se observam diferenças entre o 1º e o 2º aquecimento. A temperatura de fusão (T_m), tomada no mínimo dos picos endotérmicos – figura 4.3.a – desloca-se para valores maiores com o aumento da massa molar do PEO, um efeito já esperado.⁶⁰

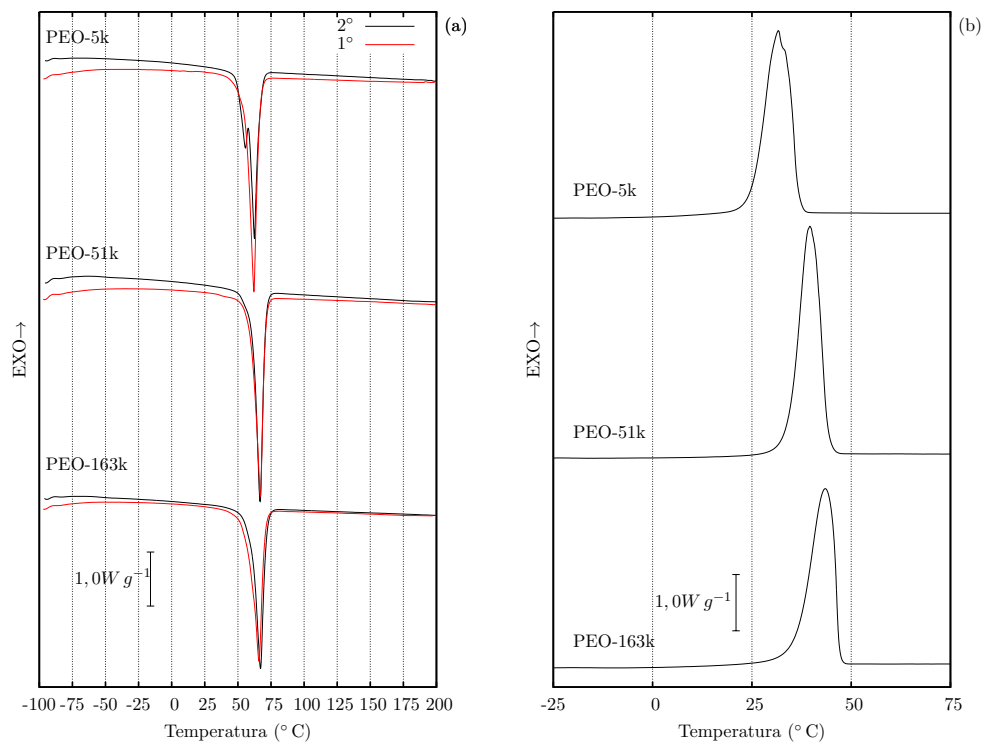


Figura 4.3: Curvas de DSC referentes ao (a) 1^o e 2^o aquecimento e (b) resfriamento dos PEOs estudados.

A transição vítrea pode ser observada na figura 4.4 (pág.37) em -46°C , -49°C e -52°C para o PEO 5 *kDa*, 51 *kDa* e 163 *kDa* respectivamente – curvas referentes ao 2^o aquecimento.

A respeito das curvas de resfriamento dos diferentes PEO's, figura 4.3.b, nota-se o aumento da temperatura de cristalização (T_c – tomada no ponto de máximo do pico) conforme aumenta-se a massa molar. Além disso, o PEO-5k apresenta um ombro no pico de cristalização que indica a formação de diferentes famílias de cristalitos de diferentes espessuras de lamela. Como uma provável consequência, ocorre a recristalização durante o 2^o aquecimento (conforme a figura 4.3.a) mostra.

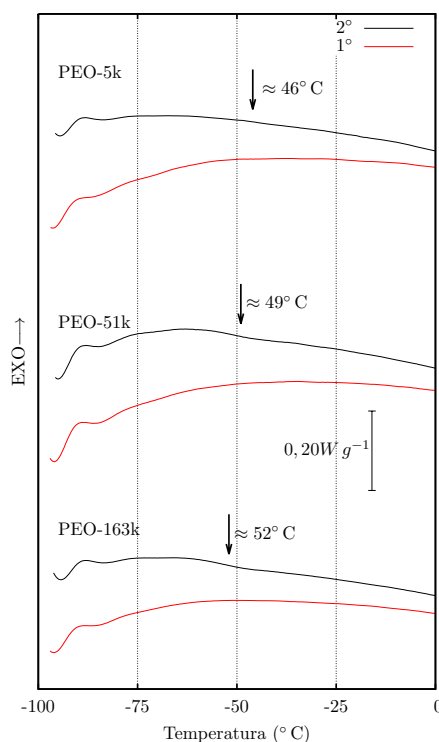


Figura 4.4: Curvas de DSC referentes ao 1º e 2º aquecimento para os PEO's. As setas destacam a temperatura de transição vítrea aproximada.

4.4 Caracterização das Blendas

Os resultados de DSC foram tratados de modo a ressaltar o efeito dos fatores massa molar e teor dos componentes sobre o comportamento de fases das blendas. Como as blendas foram preparadas por criodessecação, a primeira questão que surge na análise das curvas de DSC é se as condições de preparo interferem nos resultados. A primeira rampa de aquecimento reflete a história de formação da blendas e pode não representar o comportamento de fases das blendas. O segundo aquecimento reflete a história referente a etapa de resfriamento da amostra e, dependendo das características dos polímeros, das blendas e das próprias condições analíticas, ainda pode não representar um material em equilíbrio de fases. Para responder a esta questão, a blenda PLLA-199k/PEO/163k 60/40

foi submetida a dois ciclos de aquecimento e resfriamento, além do 1º aquecimento. Os resultados estão apresentados no apêndice A.2. As curvas de DSC referentes ao 2º e 3º aquecimentos são idênticas entre si, demonstrando que as condições experimentais adotadas (1º e 2º aquecimentos) para os experimentos de DSC estão adequadas para se avaliar o comportamento de fases das blendas PLLA/PEO.

Em geral, as curvas de DSC para todas as blendas apresentam o mesmo perfil, salvo algumas particularidades que serão discutidas. Desta forma, apenas as curvas de DSC referentes às blendas PLLA-11k/PEO-5k serão apresentadas no texto. As curvas para as demais blendas estão apresentadas no apêndice A.3. Os dados coletados destas curvas, como temperaturas de cristalização e fusão, entalpia, etc., encontram-se sumarizados no apêndice A.4. Estes dados serão apresentados na forma gráfica, seja em gráficos tridimensionais ou vistas topográficas. As superfícies apresentadas nos gráficos tridimensionais foram geradas pelo programa Gnuplot, conforme apresentado no apêndice A.5.

As curvas de DSC para o conjunto de blendas PLLA-11k/PEO-5k estão apresentadas na figura 4.5. Nestas curvas de DSC não é possível detectar a transição vítrea com clareza. Desta forma, o comportamento de fases das blendas será avaliado com base no comportamento de fusão e de cristalização.

Todas as blendas apresentam 2 fusões: a que ocorre em torno de 60° C deve-se à fase cristalina do PEO, enquanto a que ocorre em torno de 150° C deve-se à fase cristalina do PLLA. No caso da fase PEO, observa-se o fenômeno da recristalização no 2º aquecimento, indicando que a condição de resfriamento das blendas a partir do estado fundido, a taxa de 10° C min^{-1} , resulta em cristais

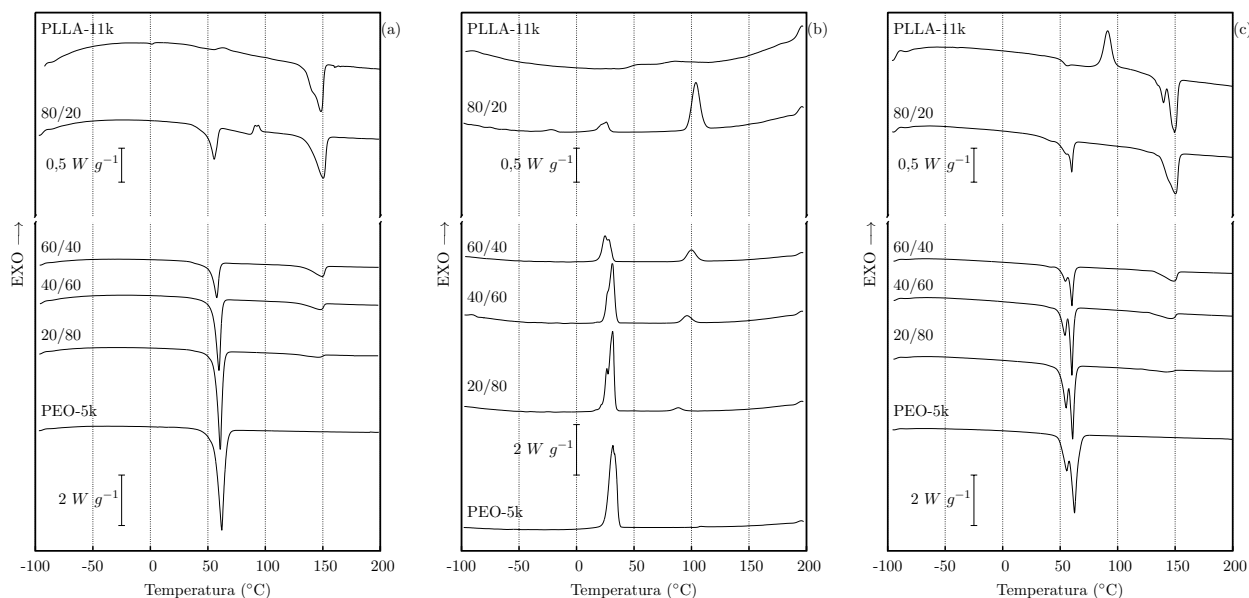


Figura 4.5: Evolução do comportamento térmico das blends. Curvas de DSC para as blends PLLA-11k/PEO-5k: (a) 1º Aquecimento, (b) resfriamento e (c) 2º Aquecimento.

com lamelas menos espessas do que os cristais oriundos do processo *freeze-drying*. Já a fase PLLA é menos afetada pela história térmica. Nota-se também que, independente da composição da blenda, os componentes apresentam a fusão em uma faixa de temperatura similar a dos homopolímeros.

É importante ressaltar que o processo *freeze-drying* se inicia com o congelamento da solução ternária e isso não impede a cristalização dos polímeros. Este resultado sugere que a solução dos polímeros em benzeno apresenta separação de fases sólido-líquido a baixas temperaturas. Isto de fato pôde ser comprovado conduzindo-se experimentos de DSC com as soluções dos polímeros em benzeno, conforme apresentado e discutido no apêndice A.6.

Nas curvas referentes ao resfriamento (figura 4.5.b), pode-se observar que

o PLLA cristaliza parcialmente quando puro, e totalmente^c quando em presença de PEO. Fenômeno similar tem sido relatado na literatura para blendas PLLA/PEO preparadas por *casting*.³⁵ A figura 4.6 apresenta a dependência da entalpia de cristalização^d do PLLA com a massa molar do PLLA e com a composição da blenda. Observa-se que o PLLA puro ($\chi_{PLLA} = 1$, região azul no gráfico) apresenta baixo valor de entalpia de cristalização ($\Delta H_{c_{PLLA}}$), comparativamente aos valores apresentados pelas blendas ($\chi_{PLLA} \leq 0,8$, região vermelha no gráfico). Importante ressaltar que os valores de entalpia, seja de cristalização ou de fusão, apresentadas neste trabalho estão normalizados com respeito à massa dos componentes nas blendas.

Lembrando que os valores de entalpia de cristalização estão relacionados com a formação da fase cristalina de materiais poliméricos, o que se observa, de fato, é o aumento da fração cristalina do PLLA nas blendas – logo, aumenta-se o grau de cristalização^e e o grau de cristalinidade^f do componente PLLA.

Fazendo um paralelo com a microscopia, as micrografias da figura 4.7 representam o comportamento geral da fase PLLA em misturas binárias PLLA/PEO. Para o PLLA-87k puro, cristalizado sob resfriamento a taxa de $10^\circ \text{C min}^{-1}$, notam-se diversos esferulitos de raio (r_{PLLA}) $\approx 20,0 \mu\text{m}$ embebidos na fase amorfa (região cinza da figura 4.7). Com a adição de 20% de PEO-51k, observa-

^cO termo **totalmente**, neste contexto, refere-se ao grau de cristalização do PLLA.

^dQue corresponde a área do pico de cristalização observado por DSC.

^e $X_j = \frac{\Delta H_{m_j}}{\Delta H_{m_j}^\star}$, onde $\Delta H_{m_j}^\star$ é o valor para o polímero puro. Em outros termos, X_j representa o quanto a fase cristalina evolui em relação ao quanto ela pode evoluir.

^f $\alpha_j = \frac{\Delta H_{m_j}}{\Delta H_{m_j}^\varnothing}$, onde $\Delta H_{m_j}^\varnothing$ é o valor de entalpia de fusão no equilíbrio para o polímero puro e 100% cristalino, onde seus cristais são cristais moleculares. Em outros termos, α_j representa fração cristalina do polímero considerando uma referência ideal ($\alpha_j = 1$).

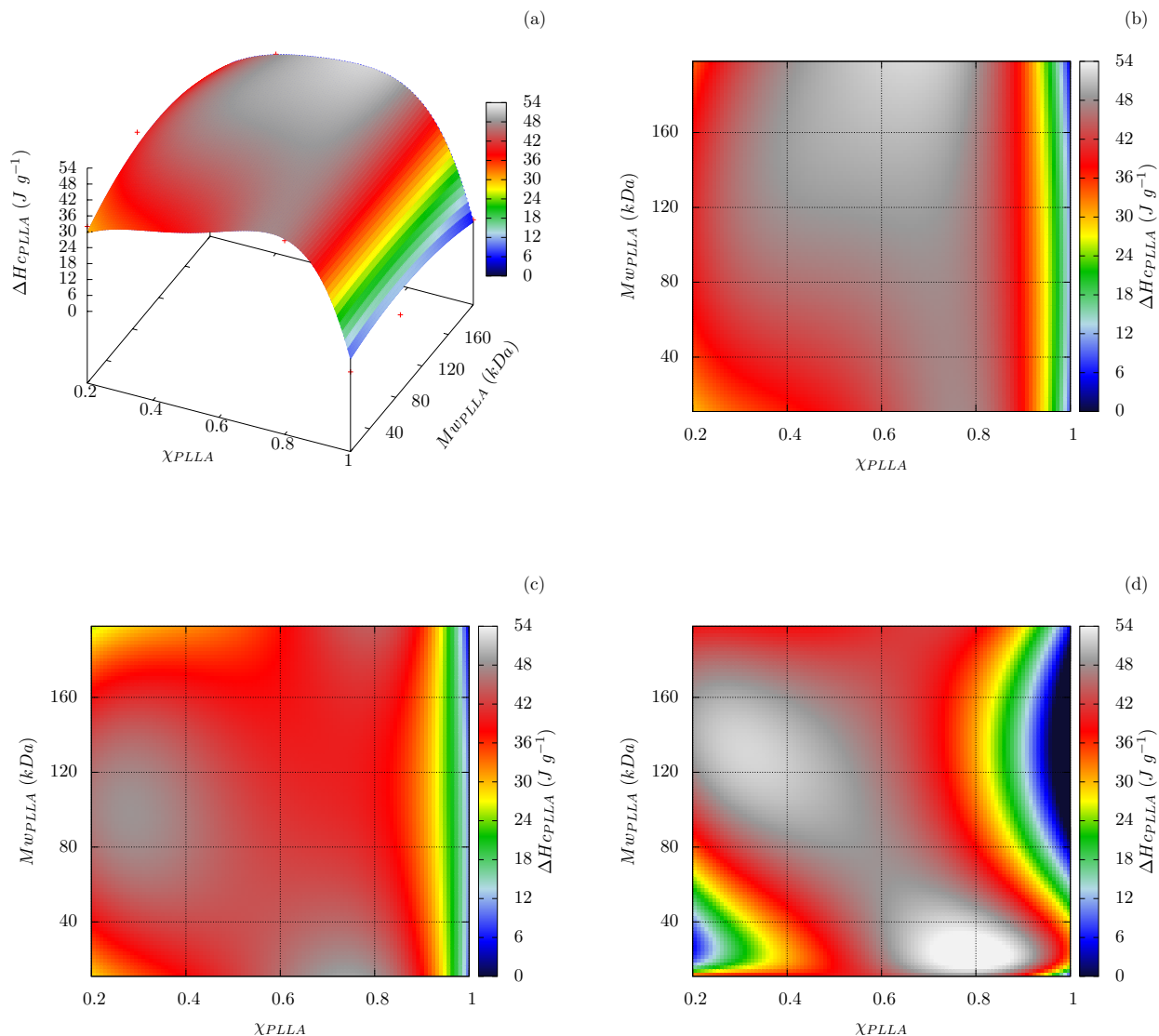


Figura 4.6: Entalpia de cristalização do PLLA em função da massa molar do PLLA e composição da blenda. (a) Blenda com PEO-5k, vista tridimensional; (b) blenda com PEO-5k, vista topográfica; (c) blenda com PEO-51k, vista topográfica; (d) blenda com PEO-163k, vista topográfica. Dados referentes às curvas de resfriamento obtidas por DSC.

se um menor número de esferulitos de PLLA-87k e, além disso, os esferulitos são maiores e possuem $r_{PLLA} \approx 80,0 \mu m$ (mantendo-se as mesmas condições de resfriamento e cristalização). Mesmo com o aumento da concentração de PEO nas blendas a fase cristalina do PLLA distribui-se por todo o material, não se

observando a fase amorfa (tal como se observa para o PLLA puro, conforme será mostrado e discutido adiante – por exemplo, figura 4.24 (pág. 66)).

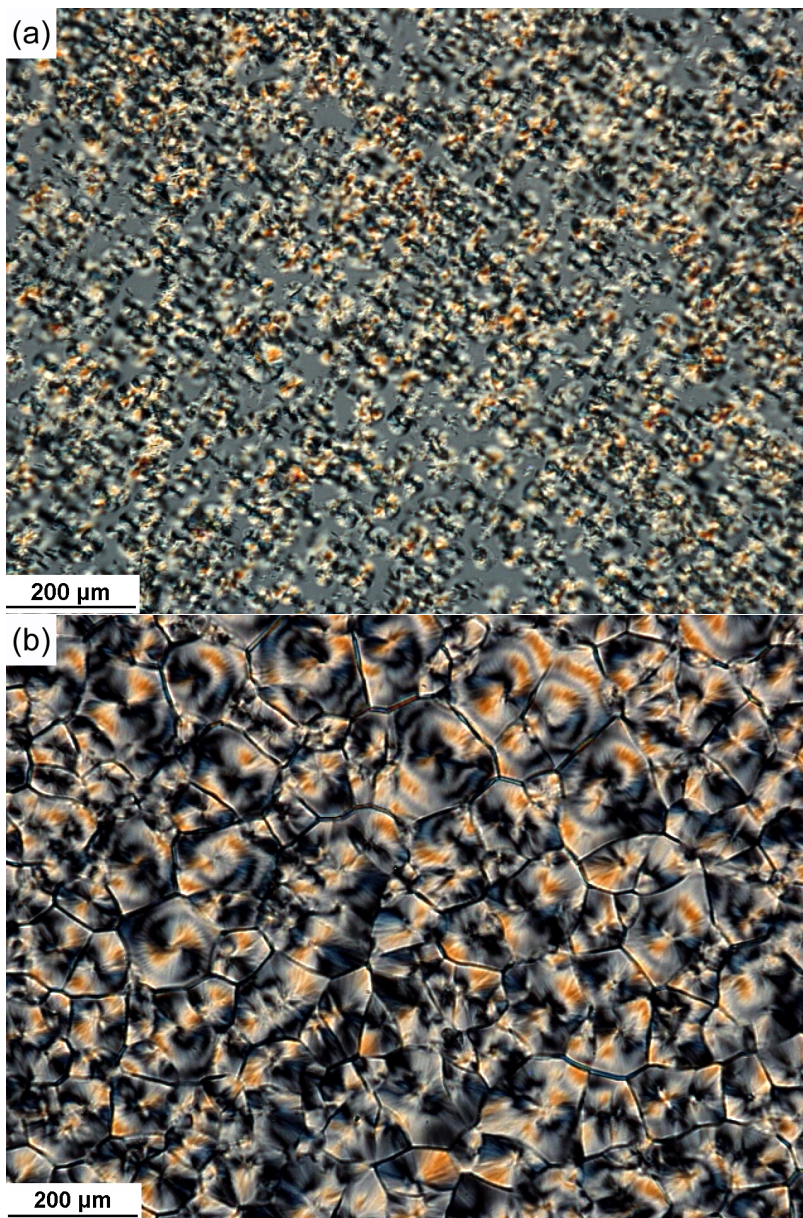


Figura 4.7: Micrografias obtidas a 30° C por POM de amostras submetidas a resfriamento a taxa de 10° C min^{-1} . (a) PLLA-87k puro e (b) blenda PLLA-87k/PEO-51k 80/20. Vídeo do experimento referente a blenda PLLA-87k/PEO-51k disponível em <http://www.youtube.com/watch?v=EH3eZrKut4s>.

Interessante notar que a temperatura de cristalização para o PLLA, $T_{c_{onset_{PLLA}}}$, tomada como a temperatura de início de cristalização, aumenta com a adição

de 20% de PEO, indicando um efeito de nucleação (figura 4.8). Este efeito de nucleação é mais pronunciado (maior $T_{c_{onset_{PLLA}}}$) para blendas constituídas por PEO de menor massa molar e PLLA de maior massa molar (figura 4.8.a). Acima de 20% de PEO, a $T_{c_{onset_{PLLA}}}$ tende a diminuir para blendas constituídas por PLLA de massa molar inferior a $46kDa$.

A figura 4.9 mostra que a temperatura de fusão do PLLA ($T_{m_{PLLA}}$) não depende da composição das blendas. Em outras palavras, não há evidências de que a fase cristalina do PLLA tenha suas propriedades termodinâmicas afetadas pelo PEO. De fato, o que se observa é a dependência de $T_{m_{PLLA}}$ com a massa molar do PLLA: tomando-se o plano a $\chi_{PLLA} = 1$, figura 4.9.a, observa-se o comportamento assintótico de $T_{m_{PLLA}}$ em função da massa molar do PLLA. Tal efeito foi previamente relatado por Flory e Fox,⁶¹ que propuseram uma *massa molar crítica* ($M^\star$) acima da qual não há alteração significativa das propriedades do polímero. O mesmo se verifica para as blendas PLLA/PEO, como destacado na figura 4.9.d para a blenda 80/20, o que demonstra que o PLLA nestas blendas apresenta um comportamento de fusão tal como o PLLA puro.

Outra propriedade analisada para as curvas do 2º aquecimento é a largura à meia altura do pico de fusão ($\Delta T_{h/2_j}$). A largura do pico de fusão reflete a distribuição de espessura de lamela dos cristalitos: quanto maior $\Delta T_{h/2_j}$, mais ampla é a distribuição de espessura de lamelas. A análise deste parâmetro permite avaliar como os componentes da blenda afetam a estrutura cristalina um do outro.

A figura 4.10 mostra o comportamento do $\Delta T_{h/2_{PLLA}}$ para todas as blendas

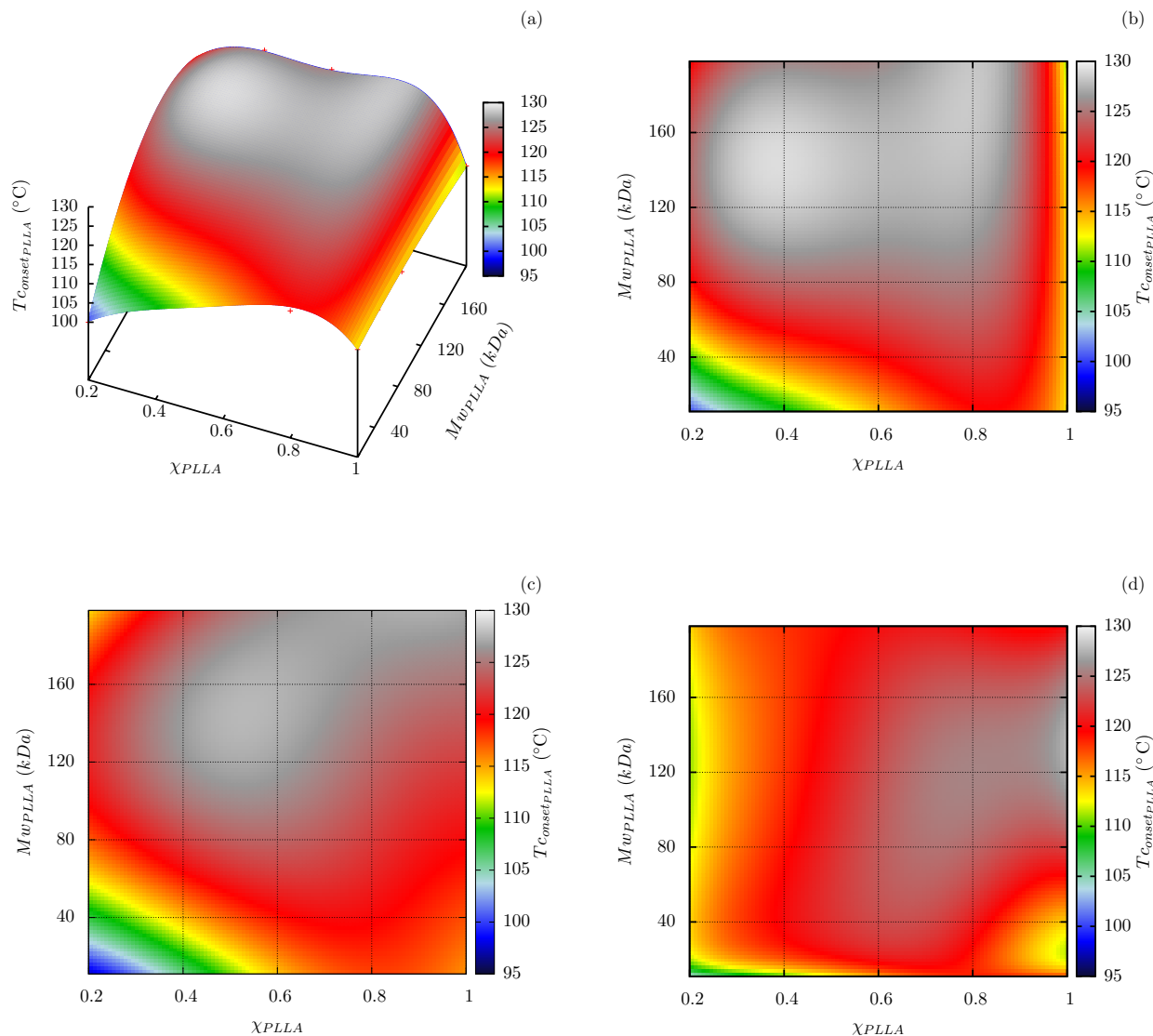


Figura 4.8: Temperatura *onset* de cristalização do PLLA em função da massa molar do PLLA e composição da blenda. (a) blenda com PEO-5k, vista tridimensional; (b) blenda com PEO-5k, vista topográfica; (c) blenda com PEO-51k, vista topográfica; (d) blenda com PEO-163k, vista topográfica. Dados referentes às curvas de resfriamento obtidas por DSC.

estudadas. Pode-se observar que para massas molares acima de 46 *kDa* não há mudanças significativas da distribuição de espessura de lamela dos esferulitos de PLLA - isto é válido para qualquer composição e para qualquer massa molar de PEO. Já para o PLLA de massa molar 11 *kDa* observa-se o alargamento

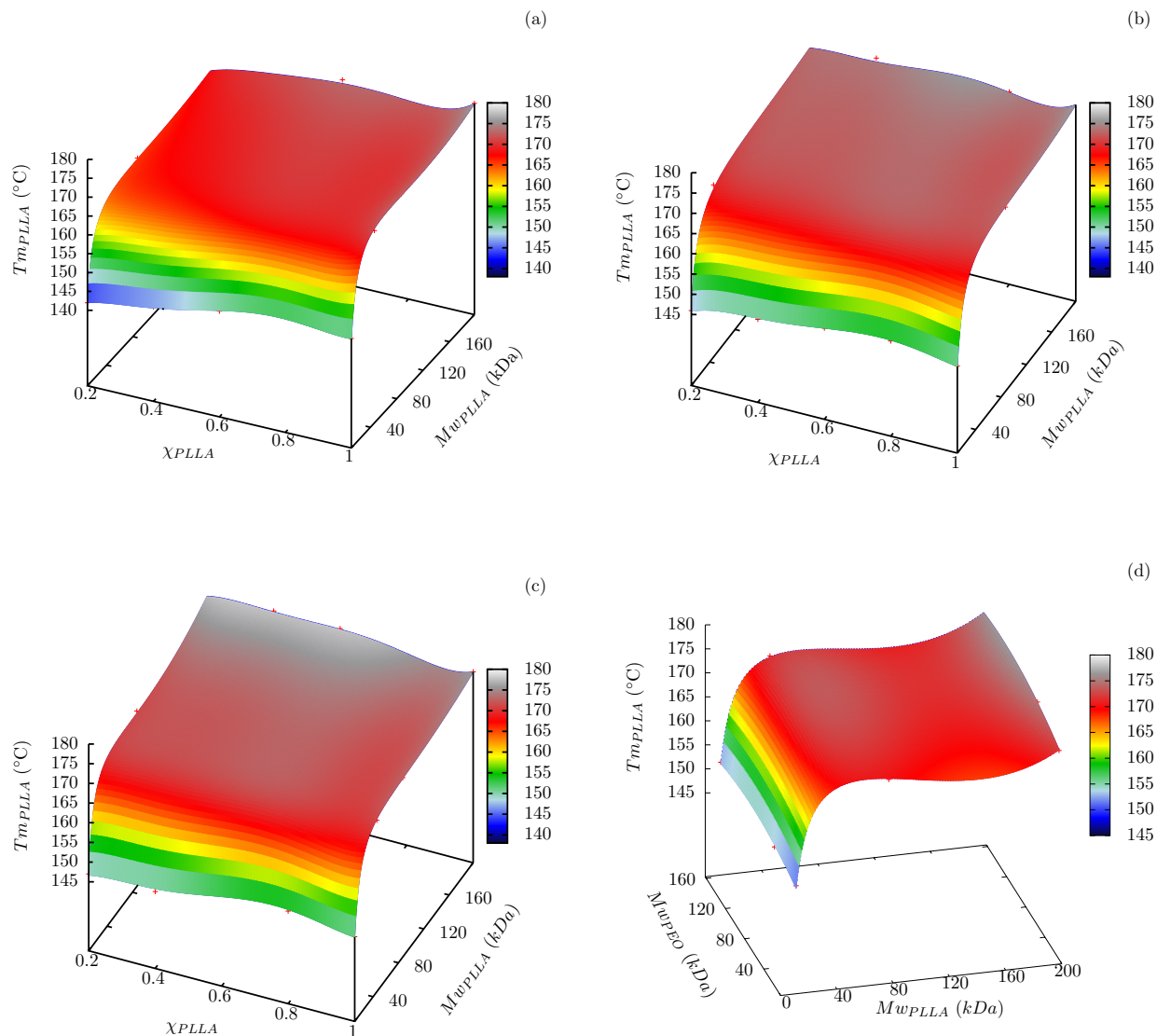


Figura 4.9: Temperatura de fusão do PLLA em função da massa molar do PLLA e composição da blenda. (a) PLLA/PEO-5k, vista tridimensional; (b) PLLA/PEO-51k, vista tridimensional; (c) PLLA/PEO-163k, vista tridimensional; (d) PLLA/PEO 80/20, vista tridimensional. Dados referentes às curvas de 2^o aquecimento obtidas por DSC.

da distribuição de espessura de lamelas do PLLA conforme é adicionado PEO^g à mistura. Este alargamento é uma evidência do “efeito de diluição” do PEO sobre o PLLA, uma vez que $\Delta T_{h/2_{PLL A}}$ aumenta (linearmente) com o aumento

^gDe qualquer massa molar.

do teor de PEO na blenda.

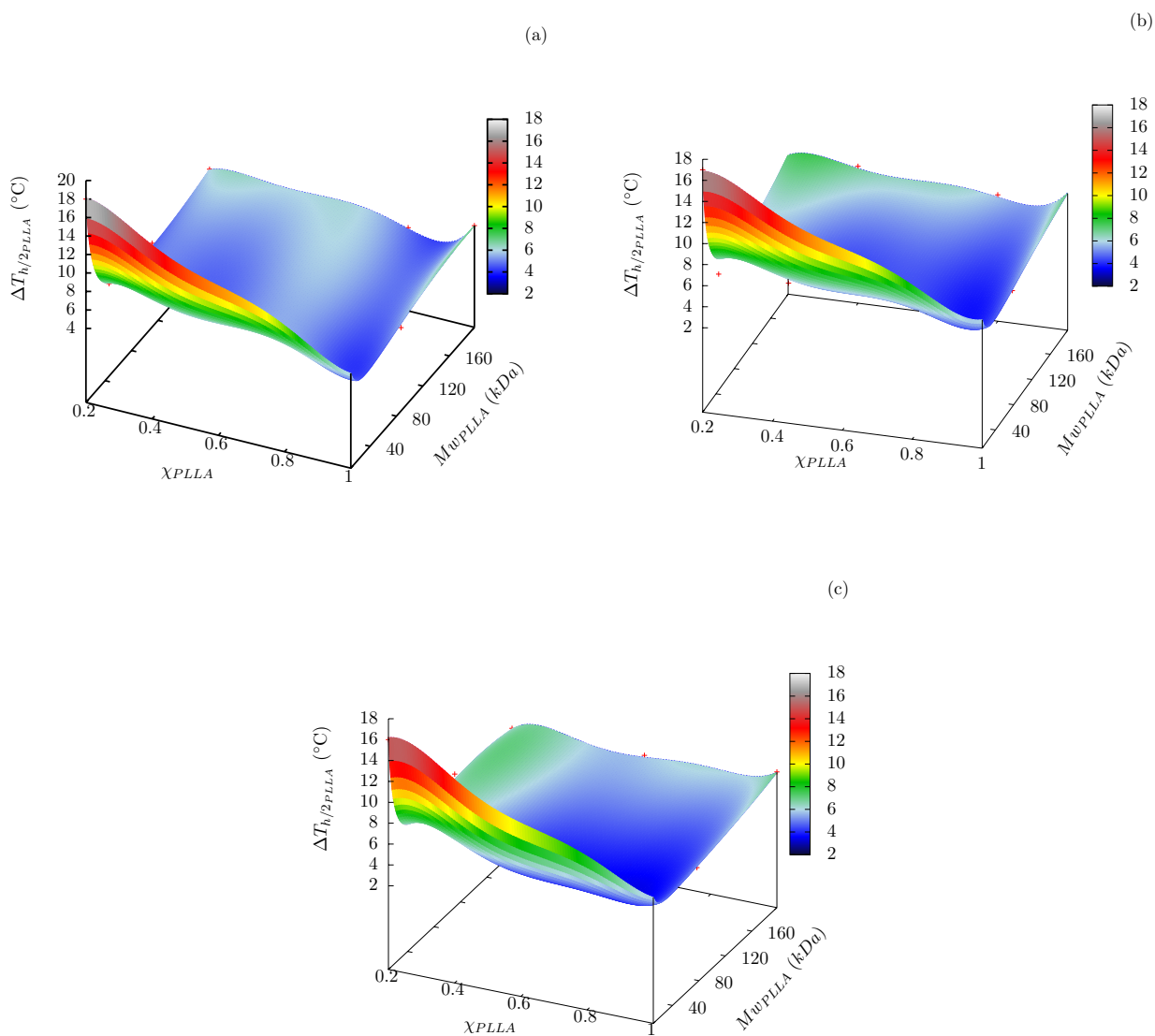


Figura 4.10: Largura a meia altura do pico de fusão do PLLA em função da massa molar do PLLA e composição da blenda. (a) PLLA/PEO-5k, vista tridimensional; (b) PLLA/PEO-51k, vista tridimensional; (c) PLLA/PEO-163k, vista tridimensional. Dados referentes às curvas de 2º aquecimento obtidas por DSC.

Se as blendas fossem miscíveis, este efeito de diluição seria óbvio e refletiria a difusão de cadeias de PLLA para a formação de núcleos e para o crescimento dos cristalitos. No caso de misturas imiscíveis, este efeito pode estar associado

à morfologia das blendas, compreendida como a forma e as dimensões das fases.

Da análise do comportamento de fusão e de cristalização do PLLA nas blendas, constata-se que, do ponto de vista termodinâmico, este não difere do observado para o PLLA puro. Portanto, já é possível concluir que as blendas PLLA/PEO são imiscíveis na faixa de massa molar analisada: as blendas apresentam uma fase que comporta-se como PLLA puro. Alterações sutis de comportamento discutidas neste texto estão atrelados, provavelmente, a efeitos cinéticos e morfológicos. Esta conclusão concorda com a literatura,^{7,14} que relata a influência do PEO na cinética cristalização do PLLA no sentido de diminuir a barreira energética para o processo. Entretanto, é importante avaliar o comportamento da(s) outra(s) fase(s) presente(s) nas blendas para a definição da condição de imiscibilidade ou de miscibilidade parcial.

Iniciando pela cristalização do PEO em blendas sob resfriamento a partir do estado fundido, a figura 4.5.b (pág. 39) apresenta as curvas de DSC para as blendas PLA-11k/PEO-5k. O comportamento de cristalização da fase PEO nas demais blendas (apêndice A.3) é similar ao observado para as blendas PLLA-11k/PEO5k.

Resumidamente, seguindo a própria tendência do PEO, a cristalização deste nas blendas se manifesta nas curvas de DSC como picos exotérmicos que apresentam ombros. Isto vale para todas as blendas, exceto para aquelas contendo 20% de PEO (em massa), que serão discutidas em um segundo momento.

A figura 4.11 apresenta a temperatura de cristalização do PEO, $T_{c_{onset_{PEO}}}$, tomada como a temperatura de início de cristalização, em função da composição das blendas e massas molares de PEO e PLLA. Nota-se que ocorre a redução

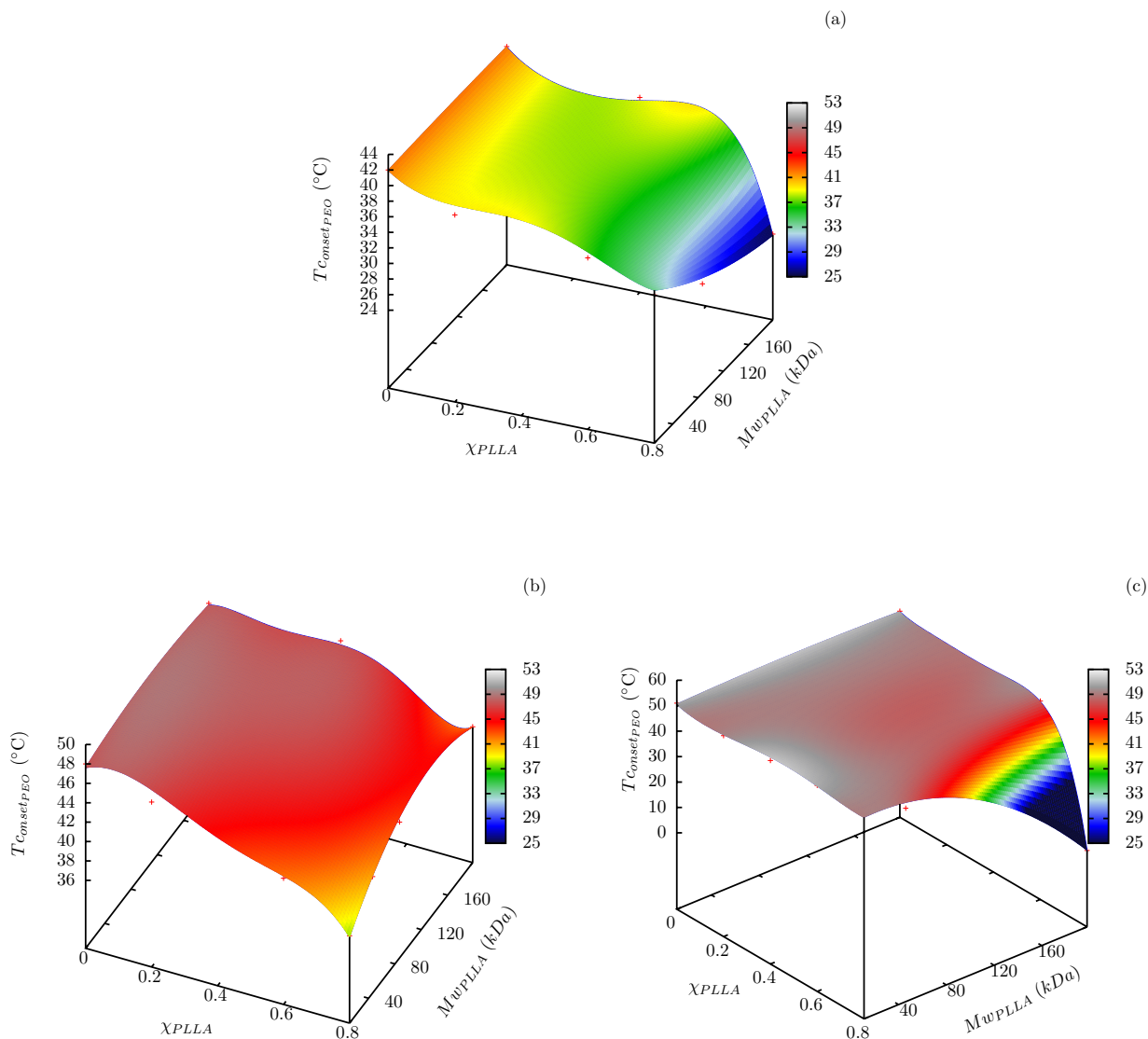


Figura 4.11: Temperatura de cristalização do PEO em função da massa molar do PLLA e composição da blenda. (a) PEO-5k, vista tridimensional; (b) PEO-51k, vista tridimensional; (c) PEO-163k, vista tridimensional. Dados referentes às curvas de resfriamento obtidas por DSC.

da $T_{c_{onset_{PEO}}}$ conforme é aumentado o teor de PLLA nas blendas, sendo que o grau redução de $T_{c_{onset_{PEO}}}$ é inversamente proporcional a massa molar do PEO. Isto é, quanto menor a massa molar do PEO, maior a depressão de $T_{c_{onset_{PEO}}}$ – sendo que esta depressão é mínima para o PEO-163k.

A cristalização do PEO em blendas contendo 20% deste polímero manifesta-se como múltiplos picos exotérmicos, conforme mostrado na figura 4.12. Estes múltiplos picos indicam a cristalização fracionada do PEO. Este fenômeno ainda não foi relatado na literatura para as blendas PLLA/PEO. O fato da cristalização da fase PEO ser fracionada pode sugerir algum grau de interação entre as fases PLLA e PEO no estado líquido, a semelhança do que ocorre para a blenda miscível PEO/PHB com teor de PEO abaixo de 30% em massa.^{23,26} Como já foi comprovada a existência de uma fase PLLA nas blendas, uma hipótese para explicar este fenômeno seria as blendas PLLA/PEO 80/20 serem parcialmente miscíveis e constituídas por uma fase PLLA e outra fase, que seria uma mistura rica em PEO. A cristalização do PEO na mistura PLLA/PEO ocorreria a menor temperatura como consequência da diminuição do potencial químico do PEO (μ_{PEO}), se esta fosse miscível. Entretanto, há ainda uma segunda hipótese de que a cristalização do PEO ocorreria em condições de confinamento inter e intralamelar da fase PLLA. Considerando a blenda imiscível, na etapa de resfriamento a partir do estado fundido, o PLLA se cristaliza antes do PEO, contraindo e exercendo pressão sobre a esta fase. Assim, a cristalização do PEO pode ocorrer em um ambiente confinado sob maior pressão, o que resultaria em um deslocamento deste processo para menores temperaturas. A literatura mostra que a T_m do PLLA é reduzida com o aumento da pressão.⁴⁹ Como é sabido, menor T_m está atrelada a menor T_c , em outras palavras, o aumento da pressão em sistemas sob cristalização acarreta em diminuição de T_c . Além disso, o efeito do confinamento gera os picos exotérmicos sempre a temperaturas inferiores as do polímero puro, tal como relatado para as blendas imiscíveis de

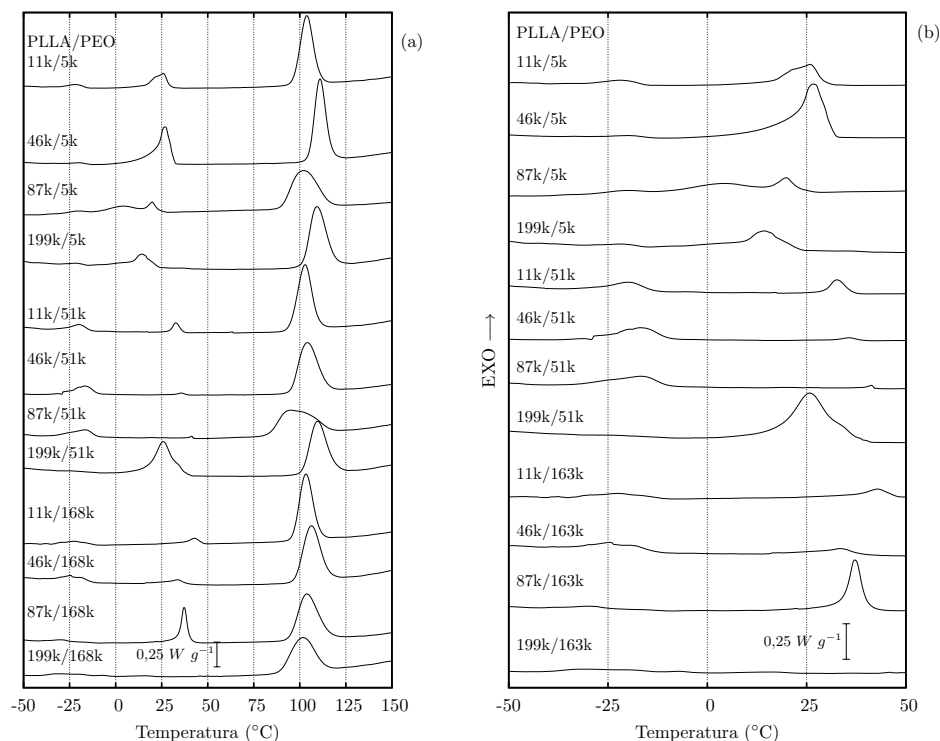
PVDF/PA-6 e ABS/PA-6.^{22,25}

Figura 4.12: Curvas de DSC referentes ao resfriamento das blendas PLLA/PEO 80/20. (a) Curvas completas e (b) ampliação na faixa de temperatura de cristalização do PEO

Certamente este impasse sobre a miscibilidade parcial poderia ser esclarecido analisando-se a fase amorfa das blendas, por exemplo determinando-se a sua T_g . Como já comentado, a transição vítrea nas curvas de DSC das blendas não pode ser definida de forma inequívoca devido a dois fatores preponderantes: elevado grau de cristalinidade dos polímeros e sobreposição da fusão do PEO à transição vítrea do PLLA.

Assim, foram realizados ensaios por DMTA para algumas blendas, visando a fase amorfa das mesmas. A figura 4.13.a mostra as curvas do módulo de armazenamento (E' - gráfico (a)) e o módulo de perda (E'' - gráfico (b)) em função da temperatura. As curvas de $E' \times T$ para as blendas PLLA-199k/PEO-

163k apresentam duas quedas principais a $50 \pm 10^\circ \text{C}$ e $175 \pm 10^\circ \text{C}$, atribuídas à fusão do PEO e do PLLA, respectivamente. Ainda para este conjunto de blendas, a magnitude da queda de E' referente a estas transições é proporcional à concentração do respectivo polímero. Importante ressaltar que para a blenda que contém 20% de PLLA, o módulo diminui três ordens de grandeza entre 50°C e 100°C , como consequência da fusão do PEO, e mantém-se na faixa de 10^6 Pa até a fusão do componente minoritário (PLLA). Este comportamento do módulo E' entre 75°C e 150°C indica que a fase cristalina do PLLA “sustenta” as propriedades mecânicas da blendas. Este fenômeno está atrelado à morfologia da blenda, e o comportamento do módulo E' com a temperatura sugere que o PLLA está distribuído por todo o material, como que formando uma rede cristalina contínua. De fato, esta hipótese será comprovada mais adiante pelas micrografias apresentadas nas figuras 4.18, 4.23 e 4.24.

Os resultados de DSC apontam para a existência de uma fase PLLA nas blendas, entretanto esta fase não deve se apresentar como domínios dispersos na matriz da blendas PLLA-199k/PEO-163k 20/80, conforme os resultados de DMTA.

A fase amorfa e suas transições podem ser melhor analisadas utilizando-se as curvas de módulo de perda, $E'' \times T$ (figura 4.13.b). Estas curvas apresentam um pico entre -50°C e 0°C , atribuído à transição vítrea do PEO. No caso das blendas com 80% de PLLA, este pico está mais deslocado para temperaturas menores devido a sobreposição com a relaxação β do PLLA,⁶² que se torna mais importante à medida que aumenta a concentração deste polímero na blenda. Entre 25°C e 100°C observa-se outro pico e um ombro. A magnitude relativa

destes varia com a composição da blenda, indicando que estes estão associados a relaxações dos dois polímeros. Por exemplo, a intensidade relativa do pico centrado em 50°C e do ombro centrado em 75°C é maior para a blenda contendo 80% de PEO. Portanto, o pico centrado a 50°C é atribuído à fusão do PEO e o ombro à transição vítrea do PLLA.

A blenda PLLA-46k/PEO-51k 80/20 apresenta comportamento similar ao observado para a blenda PLLA-199k/PEO-163k 80/20, exceto pelo ligeiro aumento de E' e E'' em torno de 120°C , que deve-se à cristalização do PLLA (também verificado nos ensaios de DSC, apêndice A.3).

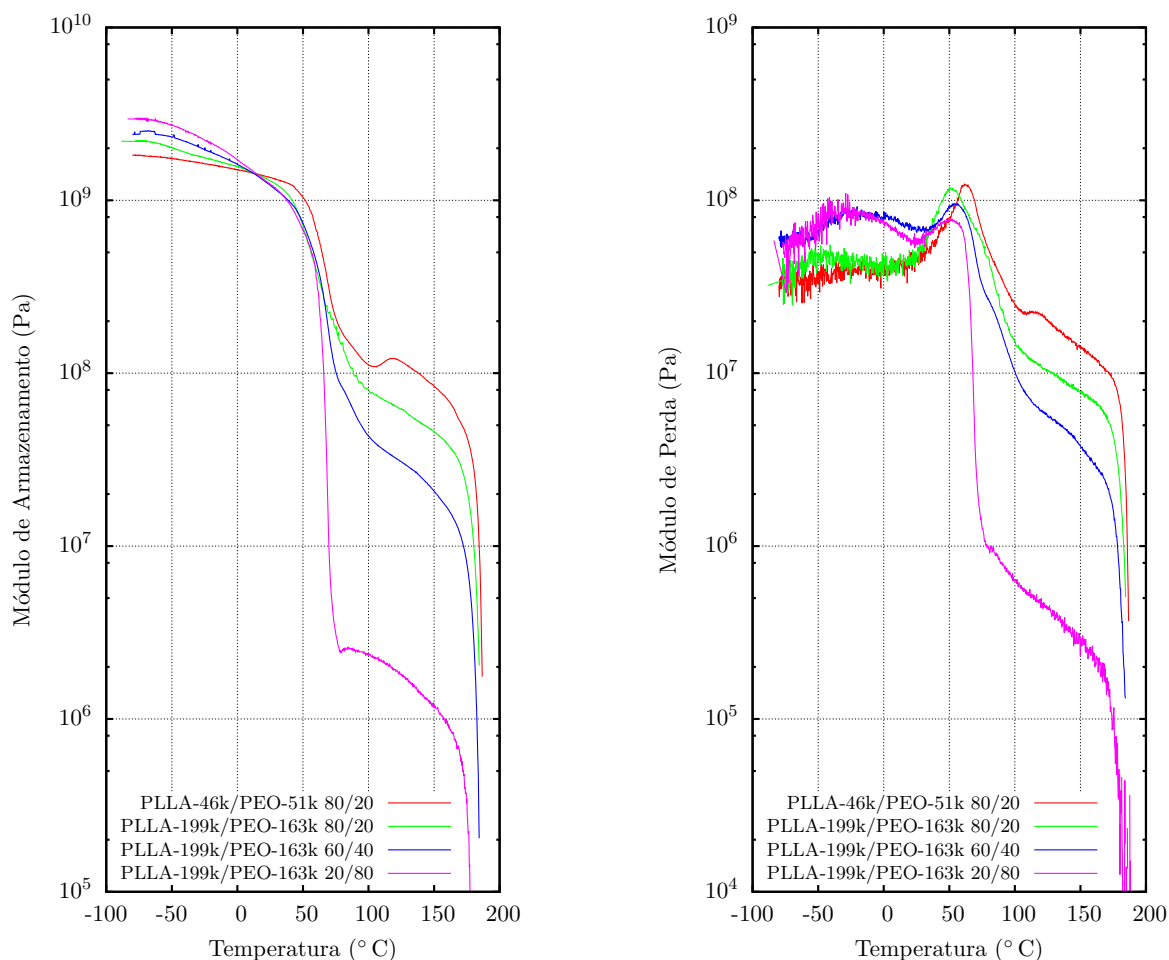


Figura 4.13: (a) Módulo de Armazenamento E' e (b) Módulo de Perda E'' em função da temperatura.

De modo geral, não há um deslocamento significativo das T_g 's em função da massa molar e/ou composição das blendas analisadas. Assim, em conjunto com os dados de DSC, tem-se mais uma evidência de que o sistema é imiscível. Na figura 4.14 é apresentada a temperatura de fusão da fase PEO, $T_{m_{PEO}}$, tomada no pico endotérmico de fusão, em função da composição da blenda e das massas molares dos polímeros. A $T_{m_{PEO}}$ não varia com a massa molar do PLLA, nem com a composição das blendas, excetuando-se aquelas contendo 20% de PEO. Com relação a massa molar do PEO^h, a $T_{m_{PEO}}$ aumenta com a sua massa molar de forma assintótica, tal como observado para o PLLA e previsto por Flory e Fox.⁶¹

A figura 4.15 mostra $T_{m_{PEO}}$, para blendas contendo 20% de PEO, em função da massa molar do PEO e do PLLA. Neste caso, não se observa a dependência assintótica em $T_{m_{PEO}} \times M_{W_{PEO}}$. De fato o que se verifica é um comportamento anômalo da fusão do PEO nestas blendas. A depressão $T_{m_{PEO}}$ destas blendas é o reflexo da cristalização fracionada e não reflete uma diminuição de potencial do PEO por consequência de sua miscibilidade com o PLLA.

De modo geral, a literatura baseia-se no comportamento da T_g em função da composição para julgamento da miscibilidade de um sistema. Porém, é fundamental recordar que a miscibilidade é um fator termodinâmico e, como tal, deve alterar todas as características de uma mistura miscível. Ou seja, a análise do comportamento das fases cristalinas de uma mistura binária permite inferir sobre (i) miscibilidade. Nesta linha de raciocínio, há alguns artigos que sustentam que as fases PLLA e PEO são parcialmente miscíveis no estado amorfo baseados

^hExceto para as blendas com 20% de PEO

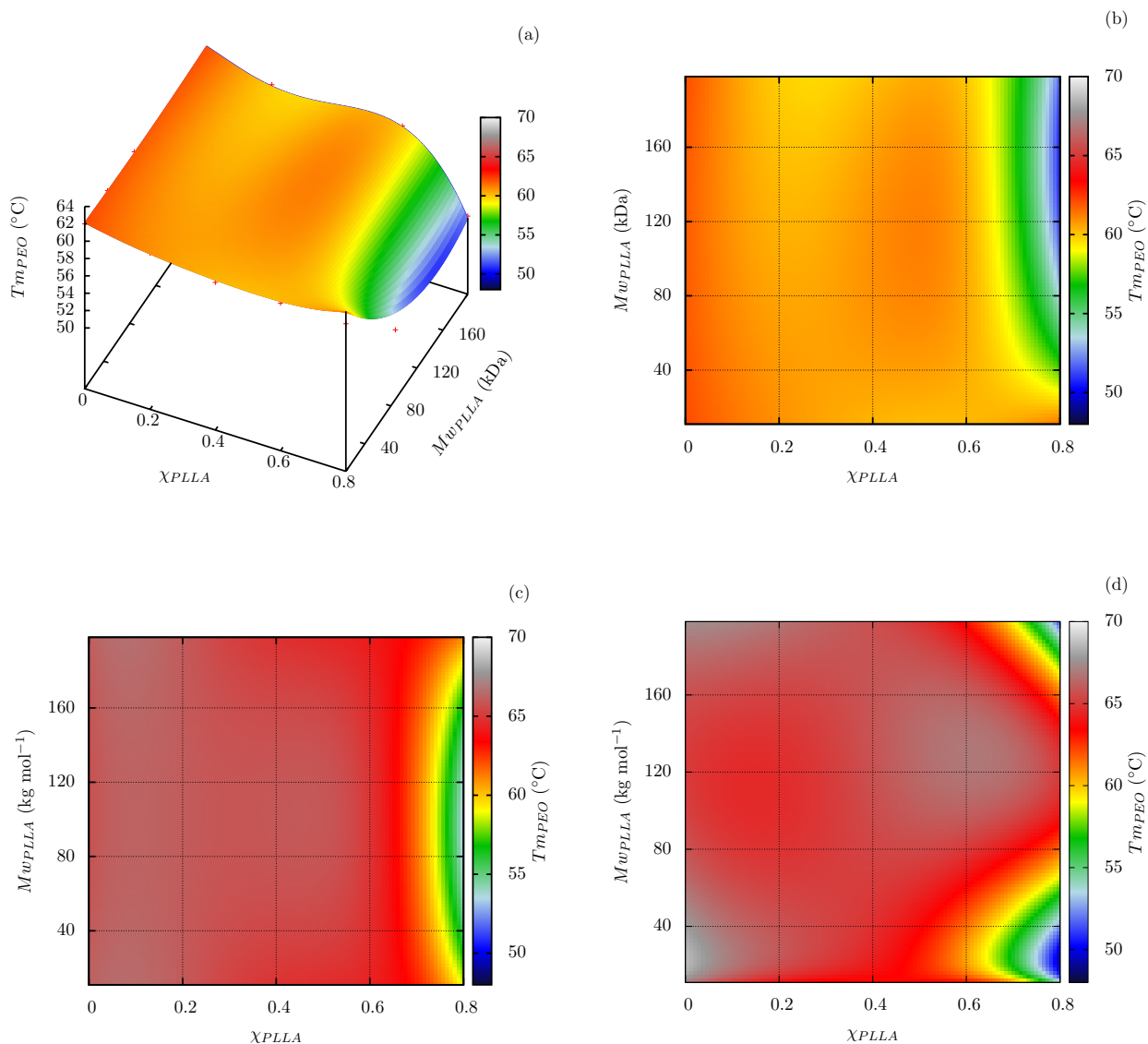


Figura 4.14: Temperatura de fusão do PEO em função da massa molar do PLLA e composição da blenda. (a) PEO-5k, vista tridimensional; (b) PEO-5k, vista topográfica; (c) PEO-51k, vista topográfica; (d) PEO-163k, vista topográfica. Dados referentes às curvas de 2º aquecimento obtidas por DSC.

na depressão da temperatura de fusão (T_m) das fases,^{7,14,29,35,53} porém estes artigos não mencionam a possibilidade de a depressão da T_m ser decorrente da formação de esferulitos de menor espessura de lamela, ou seja, ser decorrente de efeitos de natureza cinética e morfológica.

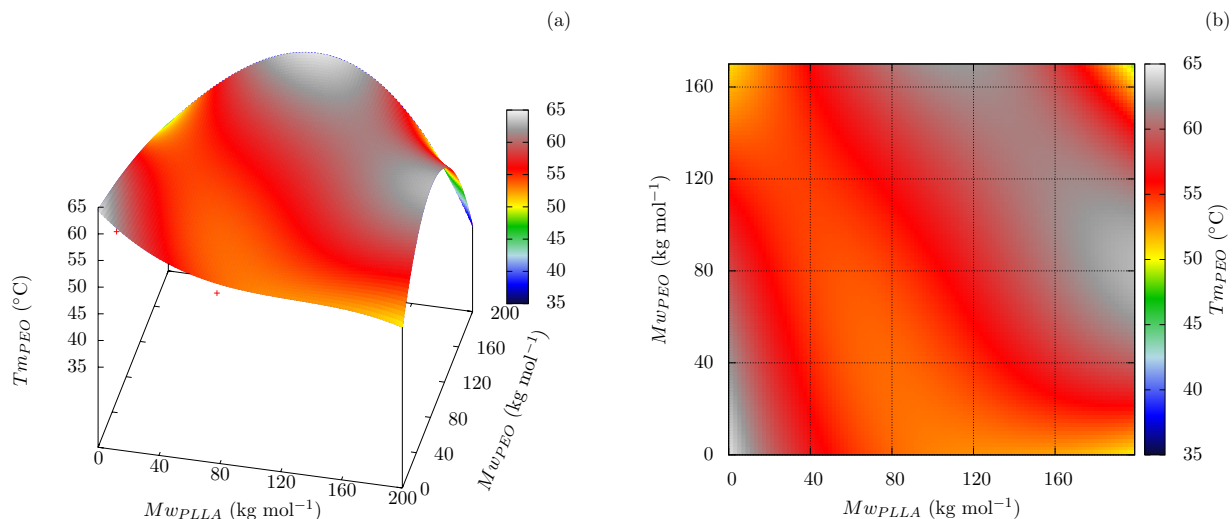


Figura 4.15: Temperatura de fusão do PEO em função da massa molar do PLLA e da massa molar do PEO para blendas PLLA/PEO 80/20. (a) Vista tridimensional e (b) vista topográfica. Dados referentes às curvas de 2º aquecimento obtidas por DSC.

A figura 4.16 revela algumas características morfológicas da fase PEO (de diferentes massas molares) em função da massa molar e do teor de PLLA nas blendas, através do comportamento de $\Delta T_{h/2_{PEO}}$. De modo geral, o $\Delta T_{h/2_{PEO}}$ não apresenta variações significativas para $0,2 \leq \chi_{PLLA} \leq 0,6$, ao contrário do que se observa para blendas com $\chi_{PLLA} = 0,8$, para as quais a distribuição de espessura de lamela é mais larga. Isto é mais uma consequência da cristalização fracionada, que origina lamelas com ampla distribuição de espessuras. Há, portanto, evidências de que há alterações de natureza morfológica nas blendas.

A figura 4.17 mostra a entalpia de fusãoⁱ do PEO ($\Delta H_{m_{PEO}}$) referente ao 2º aquecimento. Em comparação com a figura 4.14, nota-se certa correlação entre as superfícies de resposta e, novamente, observa-se um comportamento distinto para blendas contendo 20% em massa de PEO. Os dados indicam que além do

ⁱÁrea do pico de fusão.

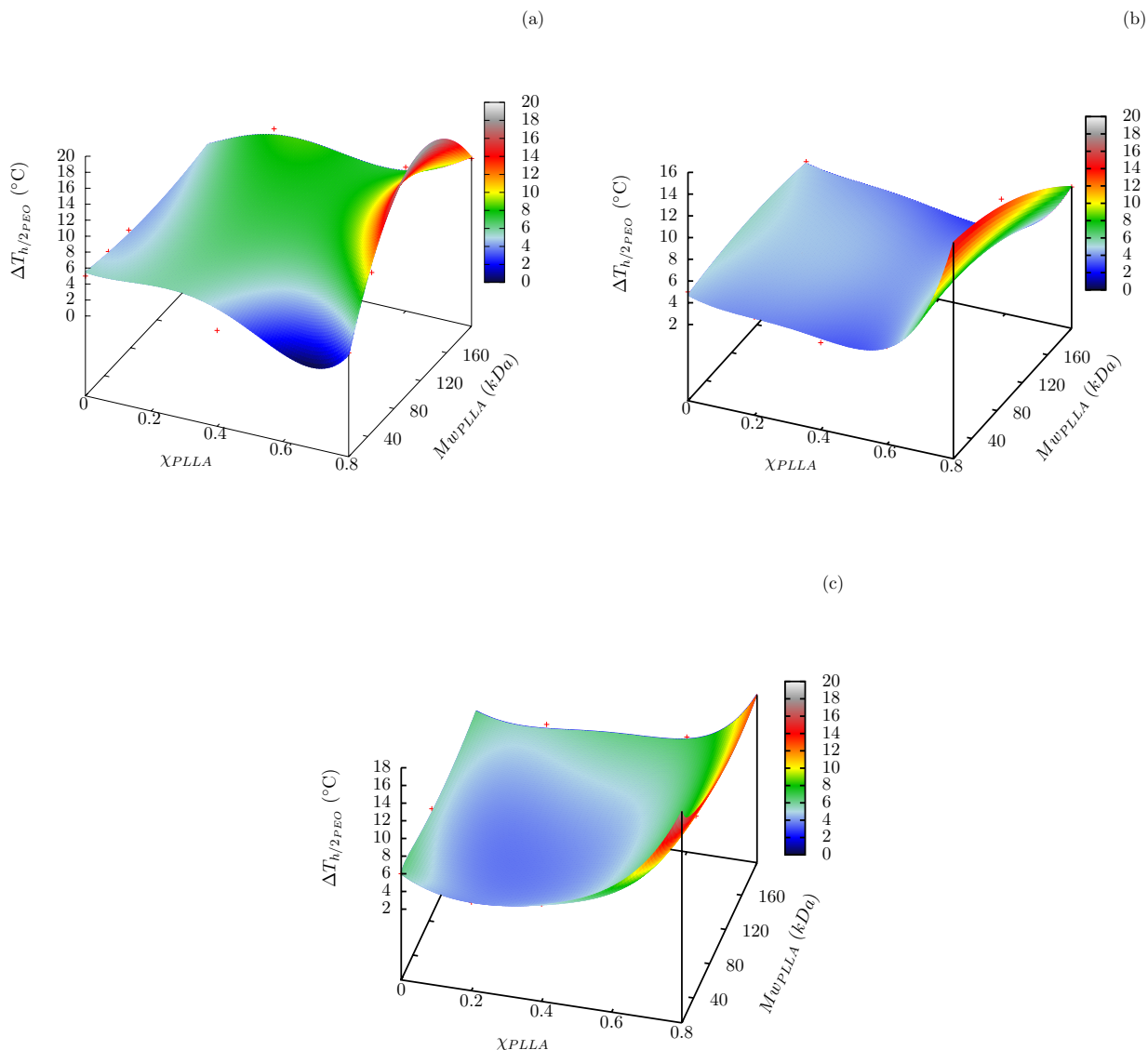


Figura 4.16: Largura a meia altura do pico de fusão do PEO em função da massa molar do PLLA e composição da blenda. (a) PLLA/PEO-5k, vista tridimensional; (b) PLLA/PEO-51k, vista tridimensional; (c) PLLA/PEO-163k, vista tridimensional. Dados referentes às curvas de 2º aquecimento obtidas por DSC.

abaixamento da $T_{m_{PEO}}$ (figura 4.14) também ocorre a diminuição da entalpia de fusão e, portanto, do grau de cristalização do PEO (X_{PEO}) independente da massa molar dos componentes. Este comportamento corrobora a hipótese de a cristalização do PEO em condições de confinamento sob alta pressão, uma vez

que o aumento de pressão inibe a cristalização de um polímero.⁴⁹

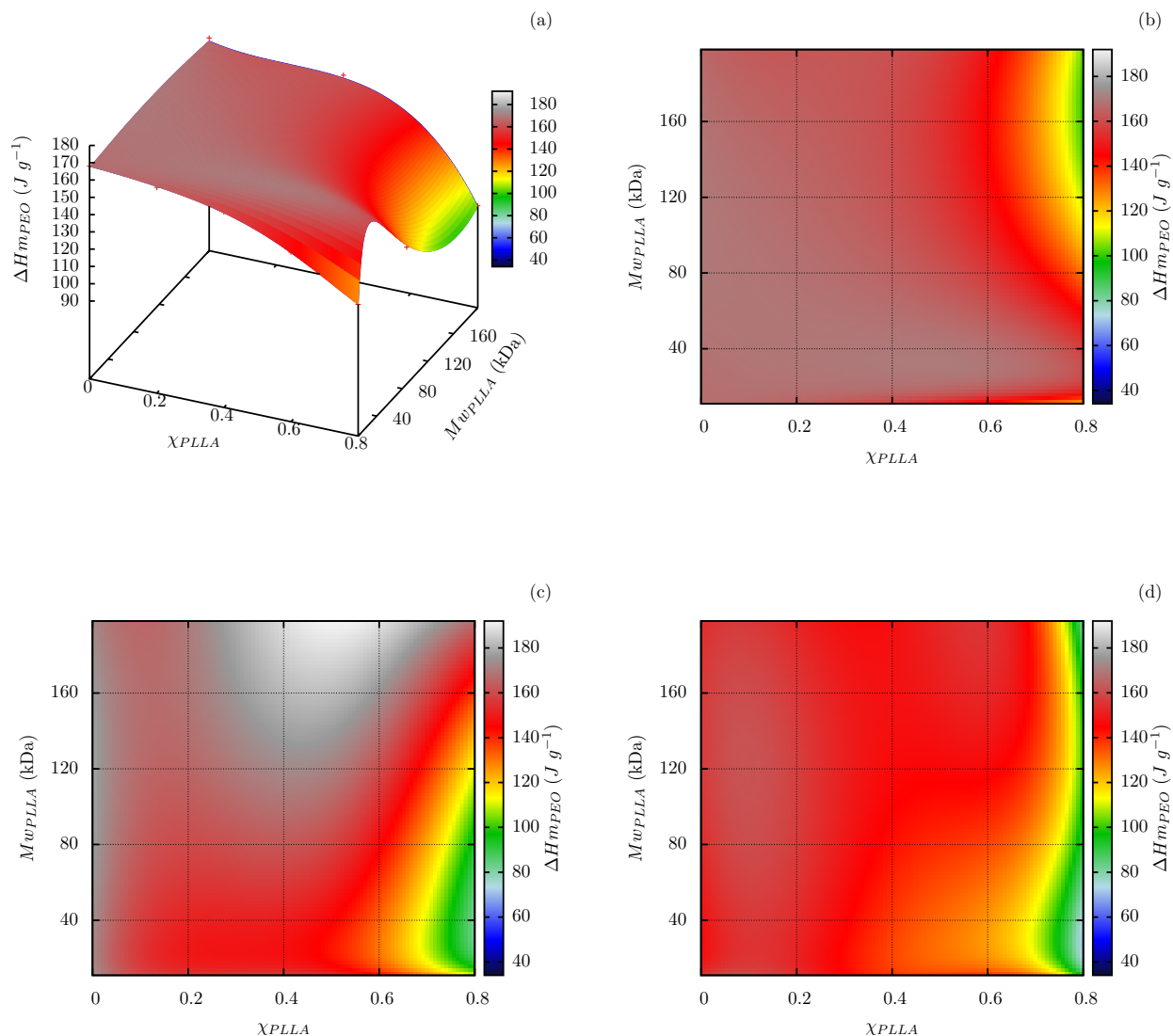


Figura 4.17: Entalpia de fusão do PEO em função da massa molar do PLLA e composição da blenda. (a) PEO-5k, vista tridimensional; (b) PEO-5k, vista topográfica; (c) PEO-51k, vista topográfica; (d) PEO-163k, vista topográfica. Dados referentes às curvas de 2º aquecimento obtidas por DSC.

Contudo, uma questão precisa ser respondida. Retomando as imagens obtidas por POM (figura 4.7, pág. 42), nota-se que os esferulitos de PLLA ocupam toda a área da amostra, o que leva à questão: os dados de DSC mostram que o

componente PEO é cristalizável, portanto, onde estão situados os cristalitos de PEO nas misturas PLLA/PEO? A resposta a esta pergunta se encontra na figura 4.18. Nesta figura, são mostradas as micrografias das blendas PLLA/PEO 20/80, constituídas por polímeros de diferentes massas molares, obtidas em diferentes estágios de cristalização: a 50° C há somente o PLLA cristalizado; a 30° C ambos os componentes estão cristalizados. As micrografias foram obtidas durante um experimento de cristalização dinâmica conduzida a taxa de resfriamento de 10° C min^{-1} a partir de 200° C.

Destas imagens, pode-se inferir que o PLLA se cristaliza por toda a extensão da amostra, mesmo sendo o componente minoritário, e seus esferulitos possuem uma menor densidade de lamelas empacotadas - justificado pelo menor contraste resultante da interação do material com a luz polarizada (esferulitos em *preto e branco*). A mistura, ao atingir a faixa de temperatura de cristalização do PEO (que até o momento se encontrava no estado líquido), apresenta uma nítida transformação registrada nas micrografias (b), (d) e (f) da figura 4.18, nas quais os esferulitos tornam-se mais nítidos e definidos. Além disso, observa-se a aparição de regiões mais escuras, predominantemente, na região interfacial dos esferulitos. Ou seja, os esferulitos de PLLA são formados em meio a fase líquida de PEO e, dada a faixa de temperatura, o componente PEO se cristaliza sobre a superfície e entre os esferulitos de PLLA.

Ainda mais, comparando-se verticalmente as micrografias da figura 4.18, nota-se que quanto maior é a massa molar de PLLA, menor é o raio de seus esferulitos. Isto resulta do balanço entre as taxas de nucleação e crescimento dos esferulitos, grandezas estas influenciadas pela massa molar. No caso, como

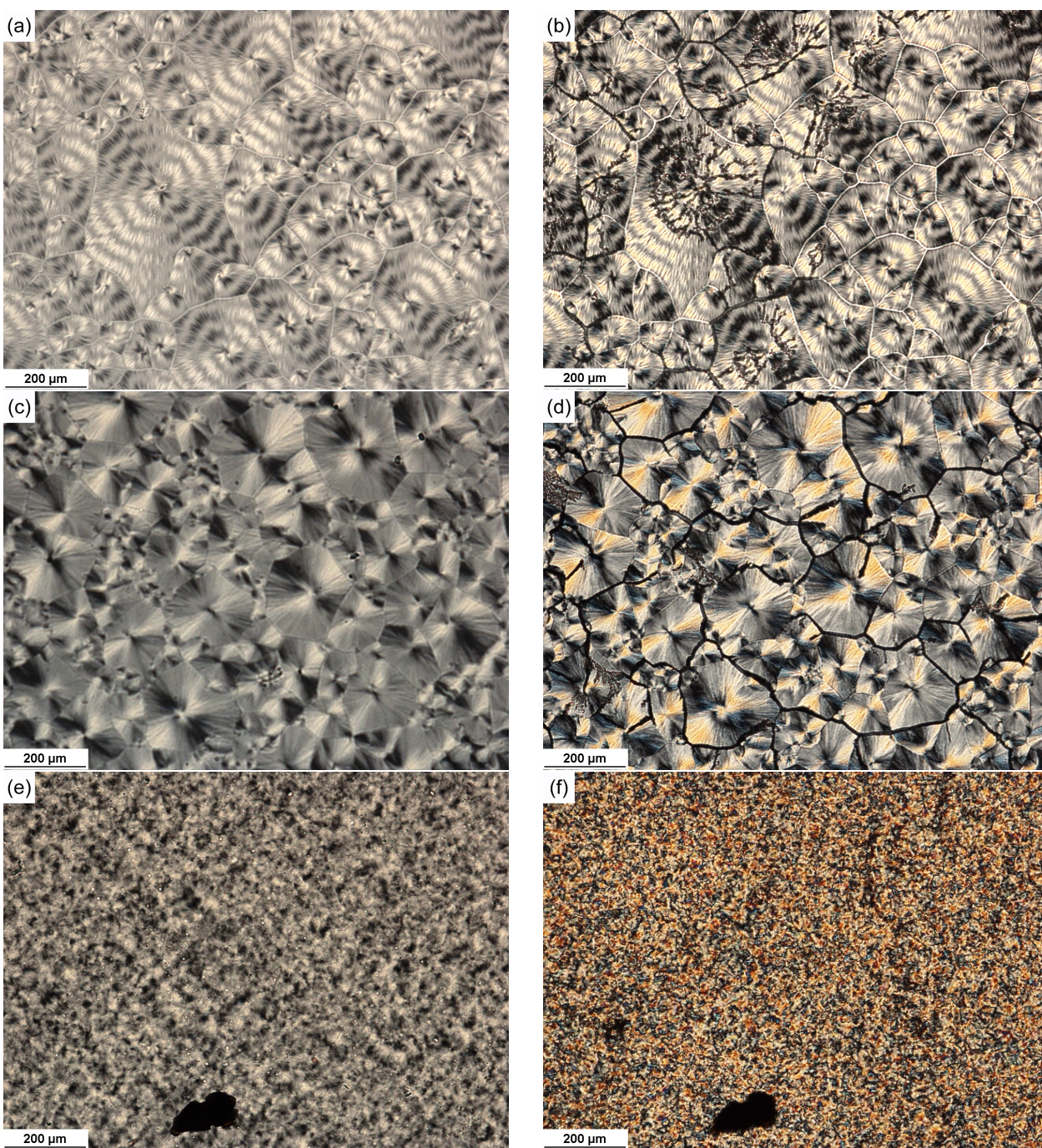


Figura 4.18: Micrografias das blendas PLLA/PEO 20/80 em diferentes estágios de cristalização sob resfriamento a taxa de $10^{\circ} \text{C min}^{-1}$. (a) PLLA-11k/PEO-5k a 50°C , (b) PLLA-11k/PEO-5k a 30°C , (c) PLLA-46k/PEO-51k a 50°C , (d) PLLA-46k/PEO-51k a 30°C , (e) PLLA-199k/PEO-163k a 50°C , (f) PLLA-199k/PEO-163k a 30°C .

o PLLA cristaliza primeiro (em condições de resfriamento a partir do estado fundido), é sua massa molar que determina a morfologia. Assim, o PLLA de

menor massa molar resulta em maiores esferulitos como consequência da menor viscosidade. Um aumento de massa molar resulta no aumento de viscosidade do *bulk*. Tal incremento de viscosidade aumenta a barreira energética envolvida nos processos de reptação das cadeias de PLLA, o que diminui a taxa de difusão das macromoléculas em direção a frente de crescimento do esferulito, resultando em um cristal de menor tamanho.

A figura 4.19 mostra como a “onda de cristalização” do PEO foi observada durante os experimentos de cristalização dinâmica por POM. Essa onda foi observada para blendas com diferentes composições e constituídas por polímeros de diferentes massas molares – um exemplo do que foi observado está disponível no *link* http://www.youtube.com/watch?v=Ms_v1F85f-8.

Com isso, tem-se uma evidência de que o componente PEO “utiliza” os esferulitos de PLLA como substrato,⁶³ pois o padrão gerado pelas lamelas de PLLA não é perdido após a cristalização do PEO, pelo contrário, a orientação das lamelas de PEO segue o mesmo plano das lamelas de PLLA - o que explica o porquê do aumento do contraste observado por POM.

Atribui-se as regiões negras das imagens ao acúmulo de lamelas (de PEO), o que impede a transmissão da luz nestas regiões. Para comprovar esta hipótese, foi realizado o aquecimento a taxa de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ da blendas PLLA-46k/PEO-51k 60/40 a partir de 30°C (este experimento foi registrado em vídeo). A figura 4.20 mostra a região de PEO cristalino obtida por microscopia utilizando, ou não, polarizador na temperatura inicial de 30°C , antes do início do experimento, e a figura 4.21 mostra como esta região desaparece durante o aquecimento na faixa de temperatura de fusão do PEO, sendo cada micrografia referente a

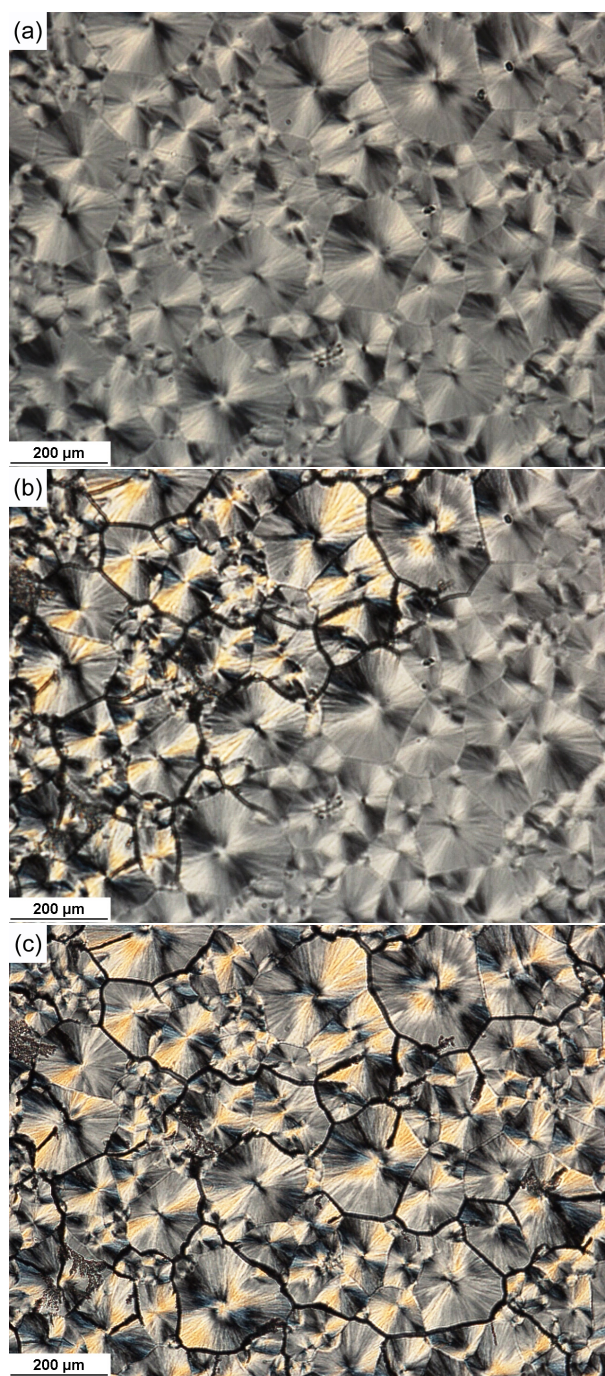


Figura 4.19: Micrografias extraídas do vídeo de cristalização do PEO-51k na blenda PLLA-46k/PEO-51k 20/80 obtido por POM a taxa de resfriamento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. (a) 37°C , (b) 36°C e (c) 35°C . Este vídeo está disponível em http://www.youtube.com/watch?v=Ms_v1F85f-8.

um instante (uma temperatura). Nestas micrografias, nota-se o surgimento de uma fase líquida a partir de 71°C (figuras 4.21.c e 4.22) como pequenas gotas

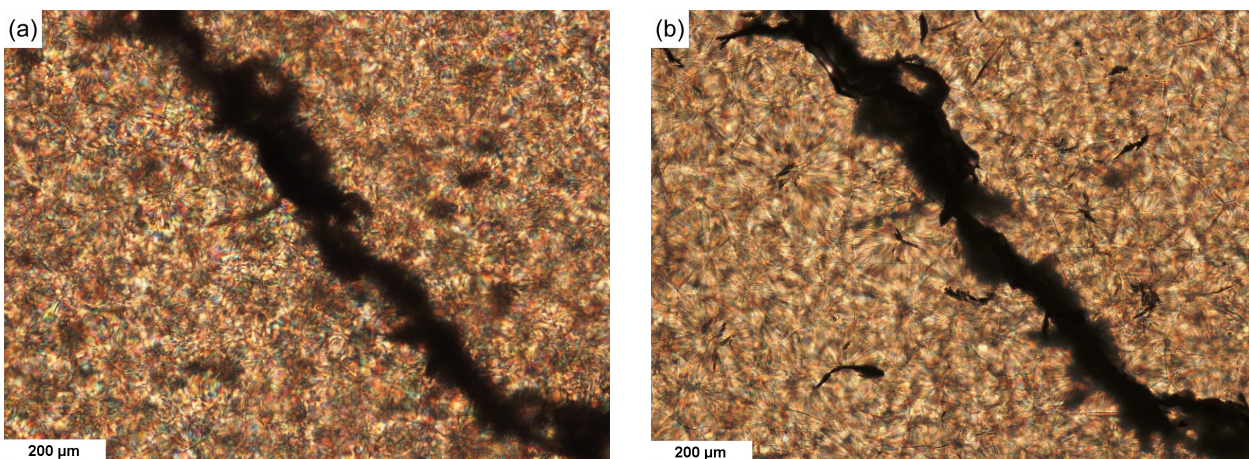


Figura 4.20: Micrografias extraídas do vídeo de fusão do PEO-51k na blenda PLLA-46k/PEO-51k 60/40 obtido por POM. Micrografia obtida (a) com polarizador cruzado e (b) sem polarizador cruzado.

atribuídas ao PEO. Com o incremento de temperatura as gotas aumentam de tamanho até coalescerem: formarem um filme líquido entre a superfície dos esferulitos de PLLA e a lâmina de vidro^j. A fase líquida mencionada está destacada na figura 4.22.

A figura 4.23, referente as blendas PLLA/PEO 40/60, mostra certa semelhança com o que ocorre com as blendas 20/80 (figura 4.18) sob as mesmas condições experimentais citadas, apenas diferindo nas rachaduras que o PLLA-11k apresentou para a blenda 40/60. Assim, é interessante avaliar como o PLLA-11k se comporta nas blendas em função do seu teor.

As micrografias apresentadas na figura 4.24 mostram a morfologia da fase PLLA em função da composição das blendas PLLA-11k/PEO-5k. Quanto maior é o teor de PLLA-11k na blenda, maior é o contraste da imagem. As imagens nas quais o PLLA é o componente minoritário chama a atenção por ser diferente das imagens reportadas na literatura. Para situações onde $\chi_{PLLA} < 0,4$ é relatada a formação de esferulitos de PLLA isolados e, com o subsequente res-

^jAs amostras ficam alocadas entre duas lâminas de vidro do *hot-stage*.

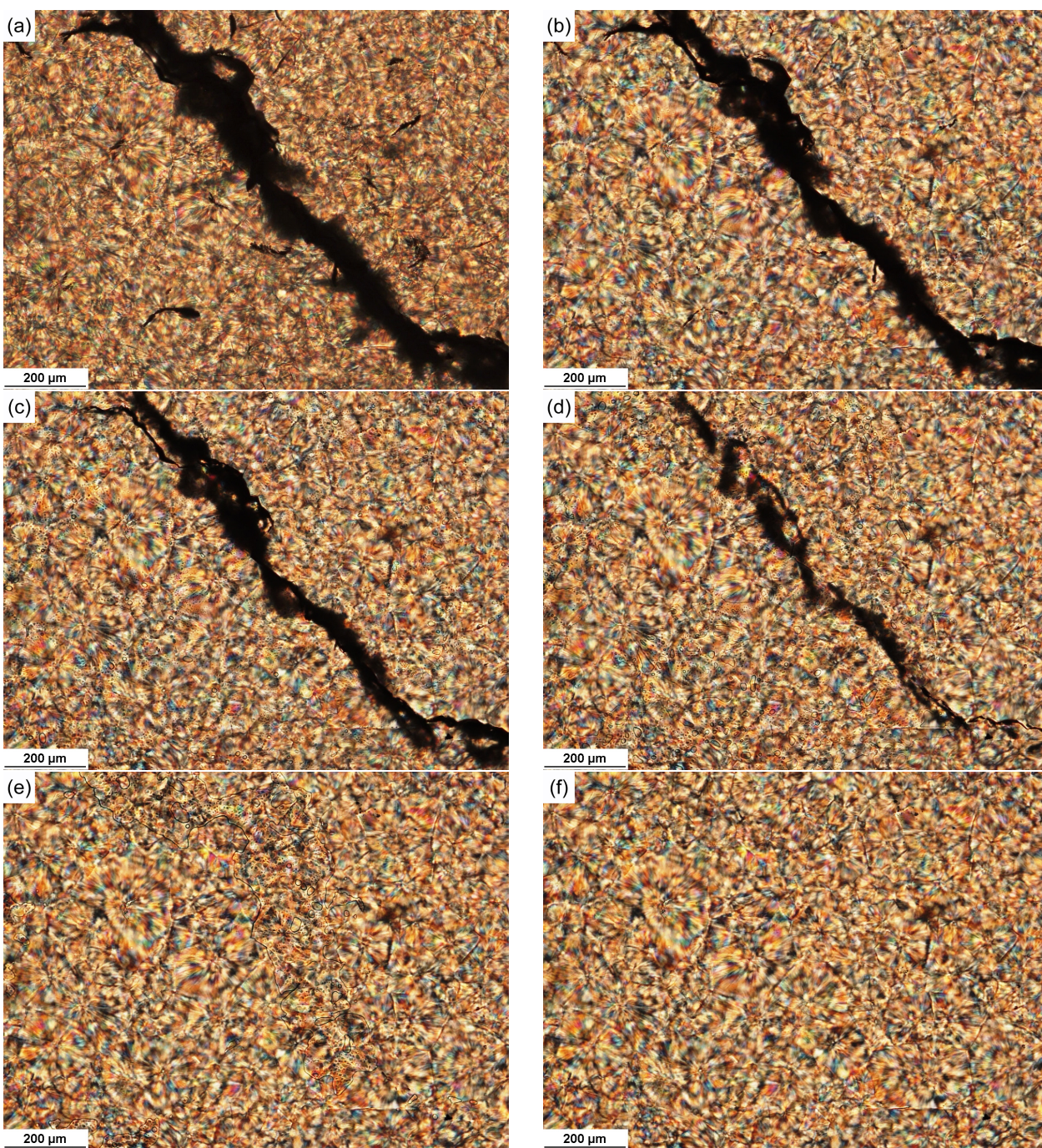


Figura 4.21: Micrografias das blendas PLLA-46k/PEO-51k 60/40 tomadas durante o 2º aquecimento à taxa de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. (a) 30°C, (b) 46°C, (c) 71°C, (d) 78°C, (e) 96°C e (f) 132°C. Este vídeo está disponível em <http://www.youtube.com/watch?v=3eNIhu2Rds4>.

friamento, formam-se esferulitos de PEO.⁶³ Porém, não é o que se observa no presente estudo – conforme as figuras 4.18, 4.23 e 4.24. Isto pode ser explicado

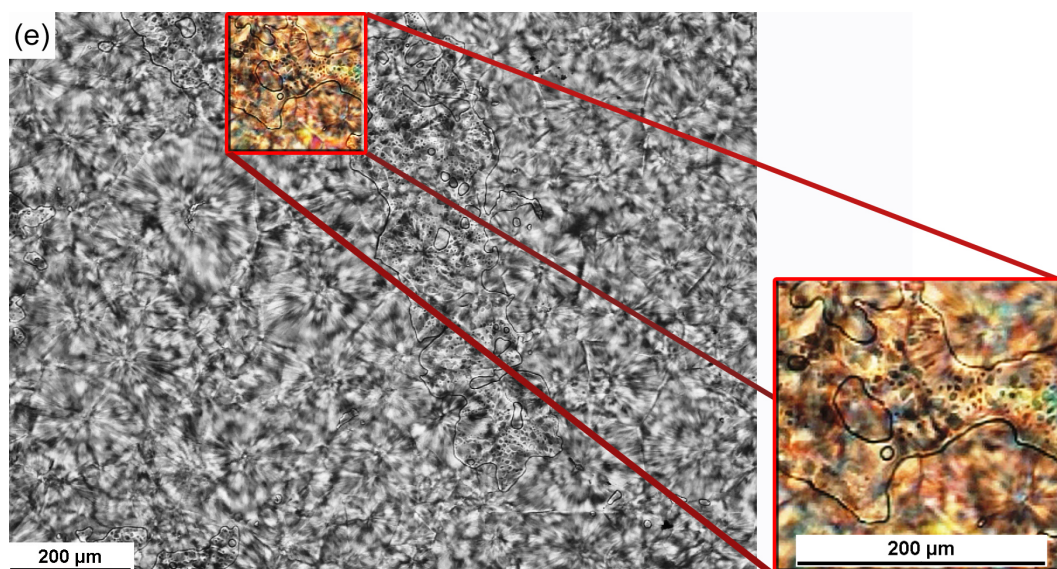


Figura 4.22: Micrografia (e) da figura 4.21 destacando a fase líquida da blenda PLLA-46k/PEO-51k 60/40, tomada durante o 2º aquecimento à taxa de 10°C/min. (e) 96°C com o *zoom* em destaque na caixa vermelha.

pelo método de cristalização empregado, isto é, no presente trabalho a cristalização se deu de forma dinâmica ($\frac{dT}{dt} \neq 0$), enquanto que os dados da literatura apenas reportam experimentos isotérmicos ($\frac{dT}{dt} = 0$).^{7, 14, 29, 34–37, 39, 49, 51, 52, 55, 58, 64} Além disso, essa diferença de metodologia também explica a diversidade de tamanho dos esferulitos observada neste trabalho – enquanto que os esferulitos obtidos por processamento isotérmico são de tamanhos mais uniformes.

A figura 4.25 mostra as micrografias para blendas PLLA/PEO 80/20 obtidas por cristalização dinâmica sob resfriamento a taxa de 10° C min^{-1} . Comparando-se as micrografias das blendas com 20%, 40% e 80% de PLLA apresentadas nas figuras 4.18, 4.23 e 4.25, respectivamente, pode-se observar o aumento de contraste das imagens em função do aumento do teor de PLLA nas blendas – tal qual o apresentado na figura 4.24. É interessante notar, também, que não há uma mudança acentuada de contraste entre os materiais a 50° C, antes da cris-

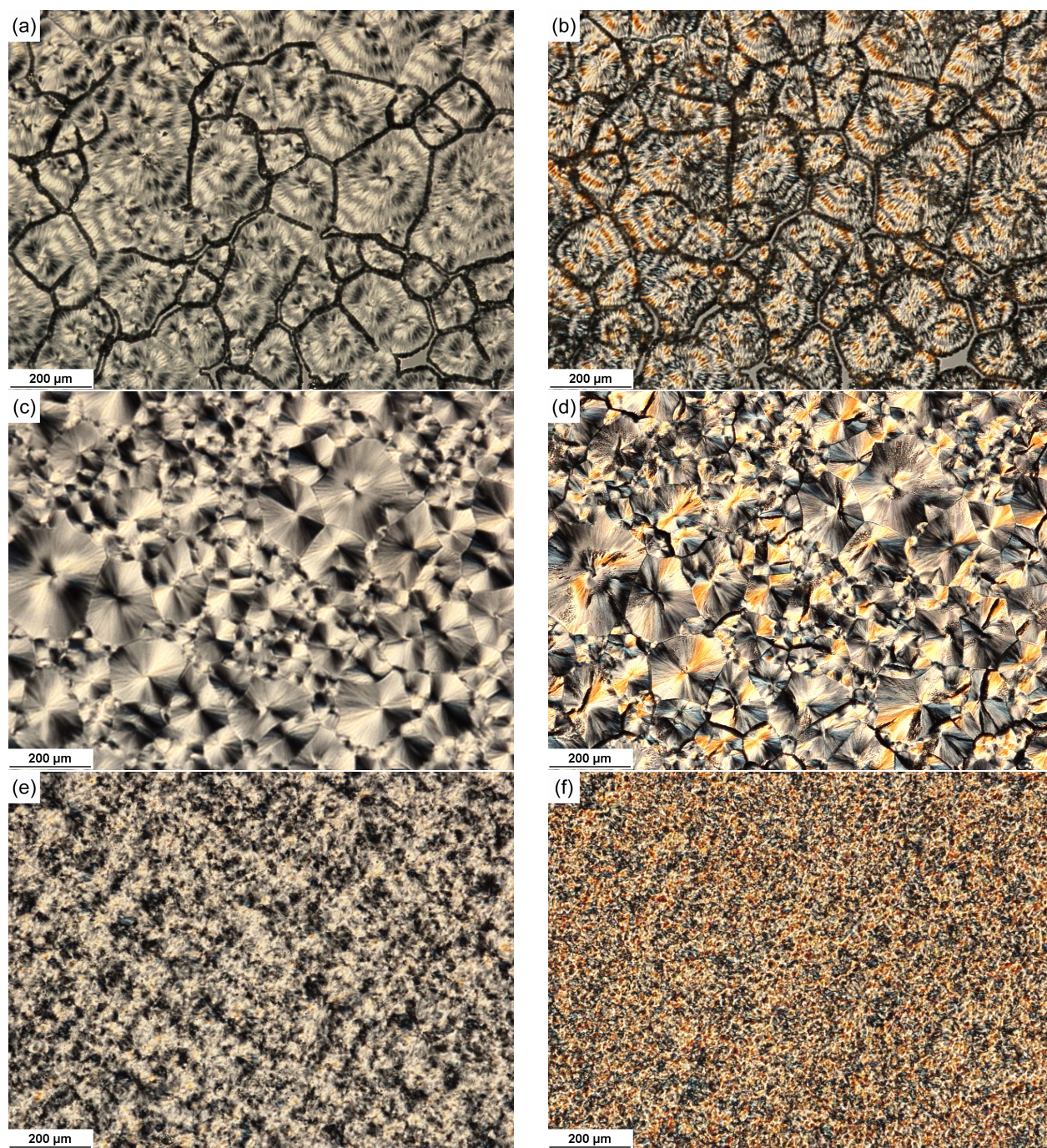


Figura 4.23: Micrografias das blendas PLLA/PEO 40/60 em diferentes estágios de cristalização sob resfriamento a taxa de $10^{\circ} \text{C min}^{-1}$. (a) PLLA-11k/PEO-5k a 50°C , (b) PLLA-11k/PEO-5k a 30°C , (c) PLLA-46k/PEO-51k a 50°C , (d) PLLA-46k/PEO-51k a 30°C , (e) PLLA-199k/PEO-163k a 50°C , (f) PLLA-199k/PEO-163k a 30°C . Este vídeo está disponível em <http://www.youtube.com/watch?v=uNdwX0C5H04>.

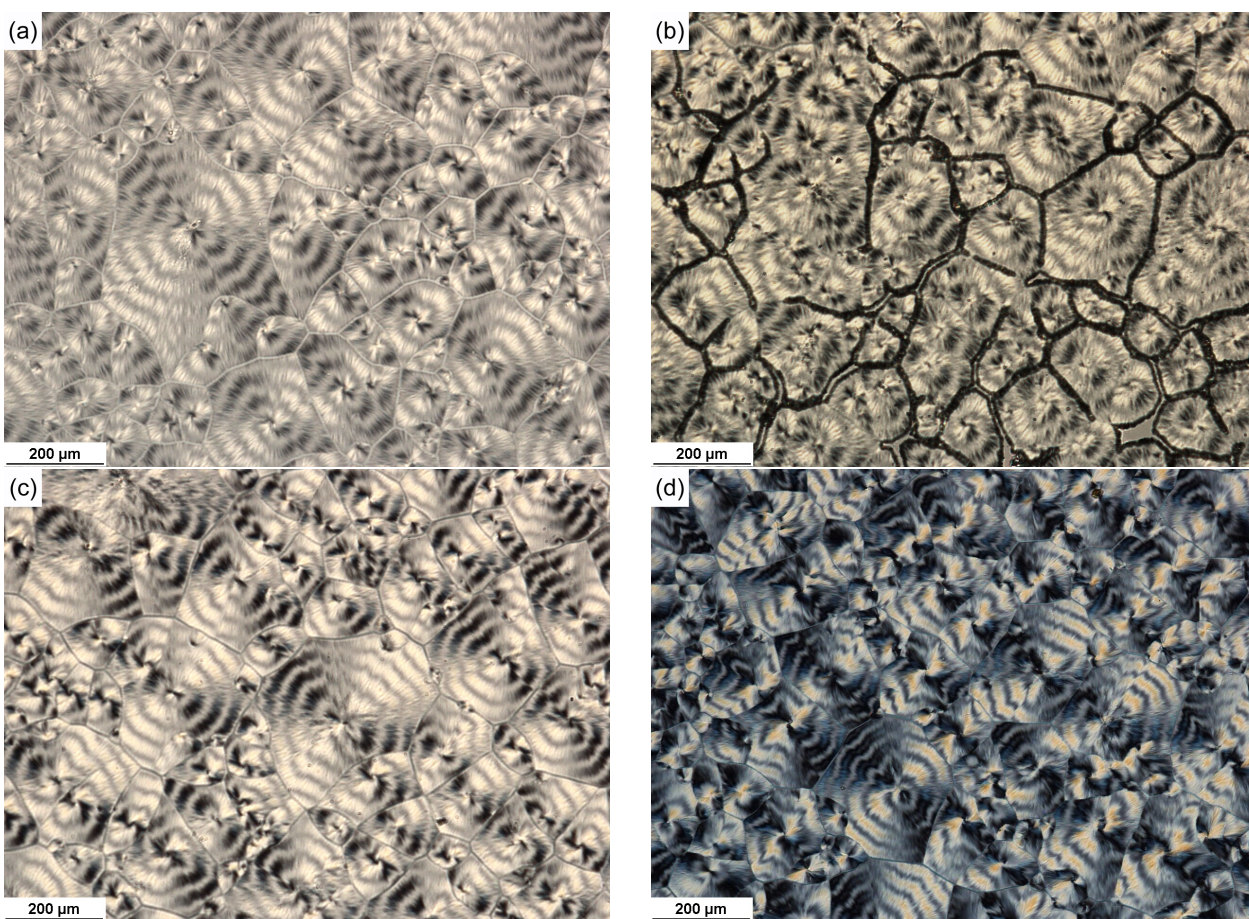


Figura 4.24: Micrografias dos esferulitos de PLLA das blendas PLLA-11k/PEO-5k a 50° C antes da cristalização do PEO. (a) 20/80, (b) 40/60, (c) 60/40, (d) 80/20.

talização do PEO (micrografias (a), (c) e (e) da figura 4.25), e a 30° C, depois da cristalização do PEO (micrografias (b), (d) e (f) da figura 4.25). Além disso, nestas últimas micrografias, nota-se uma região mais escura entre os esferulitos, como o observado para as demais composições. Entretanto, não se observa mudanças nos esferulitos (propriamente ditos) com a cristalização do PEO, tal como observado para blendas mais ricas em PEO, nas quais os esferulitos se tornam mais nítidos e definidos. Como discutido nestes casos, a melhor definição dos esferulitos é atribuída à cristalização do PEO sobre os esferulitos de PLLA pré-formados. A não observância deste fenômeno no caso das blendas

PLLA/PEO 80/20 reforça a hipótese de que o PEO cristaliza em condições de confinamento inter e intralamelar da fase PLLA, ou seja, entre os esferulitos e, talvez, entre as lamelas de PLLA.

Além da cristalização dinâmica, foram realizados alguns ensaios de cristalização isotérmica a 120° C^k. O resultado obtido é apresentado na figura 4.26 e também está disponível um vídeo com uma visão panorâmica^l no link <http://www.youtube.com/watch?v=VYBj1chSO9A>. Estes experimentos foram conduzidos de forma isotérmica para o componente PLLA (120° C), condição em que as primeiras micrografias ((a) e (c), figura 4.26) foram obtidas. Em seguida, deixou-se a lâmina, contendo a amostra, resfriar-se até temperatura ambiente^m, após a qual foram obtidas as micrografias (b) e (d).

A micrografia (a) (figura 4.26) revela que o PLLA-11k, a 20% com o PEO-5k, não forma uma rede por toda a extensão da amostra, sendo observados alguns espaços vaziosⁿ entre os cristalitos de PLLA, que por sua vez possuem uma morfologia bem distinta dos que foram obtidos por um método dinâmico (figuras 4.18.a, 4.23.a). A micrografia 4.26.c, referente ao PLLA-46k nas mesmas condições experimentais, também mostrou uma morfologia distinta em relação ao que é obtido por um método de cristalização dinâmico (figuras 4.18.c, 4.23.c), sendo seus cristalitos de tamanho bem reduzido - o que dificulta afirmar sobre a morfologia deles. Contudo, é observada a fase cristalina de PLLA por toda a extensão da amostra, o que indica que nesta condição de cristalização o PLLA-

^kTemperatura intermediária de cristalização isotérmica. No geral, os artigos trabalham na faixa de 110 → 130° C

^lAumento de 40× no microscópio.

^mNeste caso, 23 ± 2° C.

ⁿsem cristalitos de PLLA.

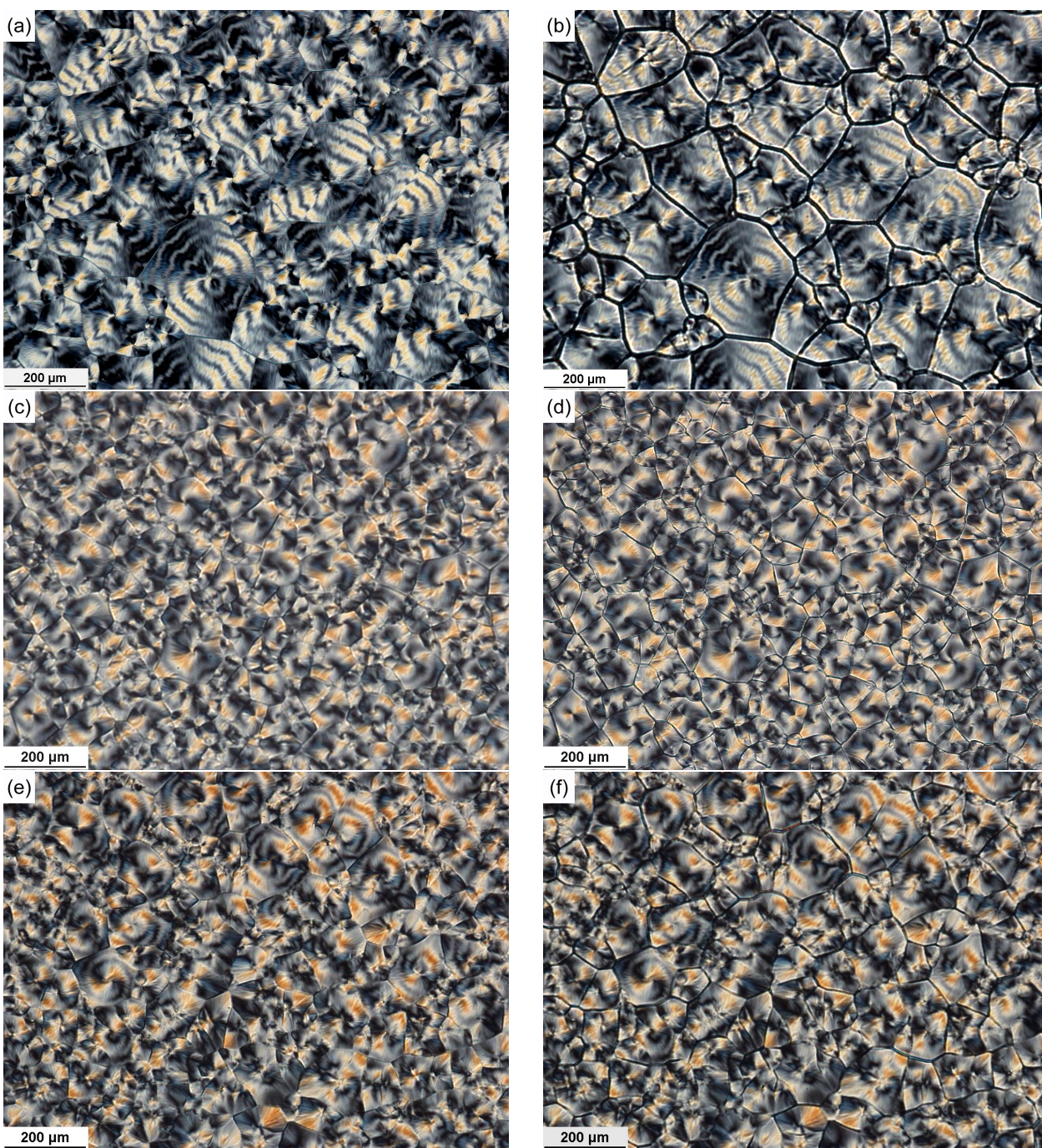


Figura 4.25: Micrografias das blendas PLLA/PEO 80/20 em diferentes estágios de cristalização sob resfriamento a taxa de $10^{\circ} \text{C min}^{-1}$. (a) PLLA-11k/PEO-5k a 50°C , (b) PLLA-11k/PEO-5k a 30°C , (c) PLLA-46k/PEO-51k a 50°C , (d) PLLA-46k/PEO-51k a 30°C , (e) PLLA-87k/PEO-51k a 50°C , (f) PLLA-87k/PEO-51k a 30°C .

46k também forma uma rede cristalina ao longo da amostra.

Embora a morfologia da fase PLLA seja alterada conforme a condição do

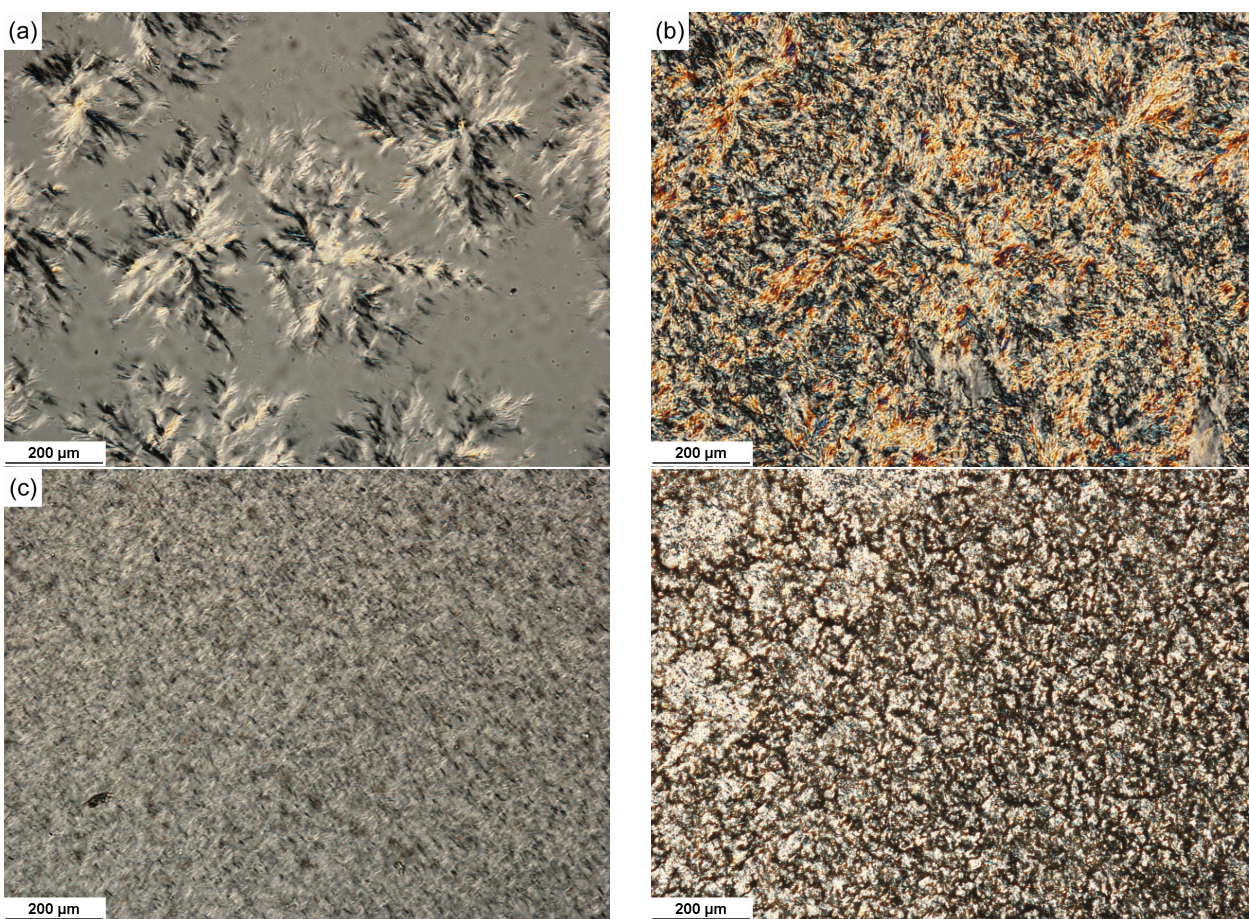


Figura 4.26: Micrografias referentes à cristalização isotérmica do PLLA a 120° C seguida da cristalização do PEO a temperatura ambiente blends PLLA/PEO 20/80 antes e depois da cristalização do PEO. (a) PLLA-11k/PEO-5k 50° C, (b) PLLA-11k/PEO-5k 30° C, (c) PLLA-46k/PEO-51k 50° C, (d) PLLA-46k/PEO-51k 30° C.

processo de cristalização, é fato que: a cristalização da fase PEO continua ocorrendo, e sobre os esferulitos de PLLA. As micrografias 4.26.b e 4.26.d foram registradas a 30° C, após a cristalização do PEO. Nota-se em ambas que ocorre o aumento de contraste, além do padrão criado pelos esferulitos de PLLA ser mantido. Logo, seja por cristalização isotérmica ou por dinâmica, tem-se mais um indício de que existem duas fases com comportamentos distintos.

Capítulo 5

Conclusão

Com base nos dados de DSC, DMTA e POM, concluimos que as blendas PLLA/PEO apresentam duas fases que se comportam de forma similar aos componentes puros. Portanto, as blendas PLLA/PEO são imiscíveis considerando as faixas de massa molar e composição estudadas.

Apesar de serem imiscíveis, as blendas contendo 20% de PEO apresentam propriedades que se desviam do observado para as demais composições, tal fato é atribuído a mudanças morfológicas imprimidas pela **cristalização confinada e fracionada**, que conduz à formação de cristalitos com menor espessura de lamela e com distribuição de espessura de lamela mais larga. Este fenômeno não foi relatado, até o momento, na literatura para blendas PLLA/PEO.

Na cristalização dos componentes das blendas contendo mais que 20% de PEO a partir do estado fundido, os esferulitos de PLLA atuam como um *template* para a cristalização do PEO – outro fenômeno não relatado na literatura.

Capítulo 6

Trabalhos Futuros

6.1 Cinética de Cristalização

A partir dos vídeos que foram feitos sobre a cristalização do PLLA nas blendas, pode-se explorar qualitativamente a cinética de cristalização. De acordo com a literatura, uma mudança na taxa de crescimento ($G = \left(\frac{dr}{dt}\right)_T$) pode ser um indício de miscibilidade dos componentes, isto é, toda mistura de J polímeros cristalizáveis e miscíveis entre si apresenta alteração em G_j , porém nem toda alteração em G_j reflete a miscibilidade do sistema.

Os experimentos de cristalização dinâmica poderão ser analisados empregando-se o método proposto por Maria Laura Di Lorenzo,⁶⁵ que permite determinar a taxa de crescimento dos esferulitos. Ainda mais, utilizando a equação de Hoffman e Lauritzen, pode-se determinar o regime de cristalização e a energia de dobra de cadeia.

6.2 Experimentos de Espalhamento de Raio-X de Baixo Ângulo - SAXS

Para saber se há inclusão de segmentos de PEO nos esferulitos de PLLA, ou não, é necessário realizar experimentos de SAXS – a inclusão de segmentos de cadeia na superestrutura cristalina confere mudanças morfológicas ao material.

Referências Bibliográficas

- [1] B. Kosata M. Nic, J. Jirat. *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology – the Gold Book*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 2nd edition, 2012.
- [2] Paul John Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University, Ithaca, Nova York, 1st edition, 1953.
- [3] T. Nishi and T. T. Wang. Melting point depression and kinetic effects of cooling on crystallization in poly(vinylidene fluoride)-poly(methyl methacrylate) mixtures. *Macromolecules*, 8(6):909–915, 1975.
- [4] George Z. Papageorgiou, Dimitrios N. Bikiaris, and Costas G. Panayiotou. Novel miscible poly(ethylene sebacate)/poly(4-vinyl phenol) blends: Miscibility, melting behavior and crystallization study. *Polymer*, 52(20):4553 – 4561, 2011.
- [5] Olagoke Olabisi, Montgomery T. Shaw, Lloyd M. Robeson. *Polymer-Polymer Miscibility*. Artliber Editora Ltda., São Paulo, 2nd edition, 1979.
- [6] Leo Mandelkern. *Crystallization of Polymers: Equilibrium Concepts*. Cambridge University Press, Nova York, 2nd edition, 2002.

- [7] Wei-Chi Lai, Wen-Bin Liao, and Tai-Tso Lin. The effect of end groups of PEG on the crystallization behaviors of binary crystalline polymer blends PEG/PLLA. *Polymer*, 45(9):3073–3080, April 2004.
- [8] Leslie H. Sperling. *Introduction to Physical Polymer Science*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 4th edition, nov 2005.
- [9] Ahmed Mohamed El-hadi. Effect of Processing Conditions on the Development of Morphological Features of Banded or Nonbanded Spherulites of Poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and Polylactic Acid (PLLA) Blends. *Polymer Engineering and Science*, 51(11):2191–2202, 2011.
- [10] Eamor M. Woo, Ya-ting Hsieh, Wei-ting Chen, Nai-tzu Kuo, and Lai-yen Wang. Immiscibility–Miscibility Phase Transformation in Blends of Poly(ethylene succinate) with Poly(L-lactic acid)s of Different Molecular Weights. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 48:1135–1147, 2010.
- [11] V. Vilay, M. Mariatti, Zulkifli Ahmad, K. Pasomsouk, and Mitsugu Todo. Improvement of microstructures and properties of biodegradable PLLA and PCL blends compatibilized with a triblock copolymer. *Materials Science and Engineering: A*, 527(26):6930–6937, October 2010.
- [12] Zhaobin Qiu, Takayuki Ikehara, and Toshio Nishi. Miscibility and crystallization of poly(ethylene oxide) and poly(ϵ -caprolactone) blends. *Polymer*, 44(10):3101–3106, May 2003.

- [13] Bayar Hexig, Yong He, Naoki Asakawa, and Yoshio Inoue. Diphenol miscibility effect on the immiscible polyester/polyether binary blends through intermolecular hydrogen-bonding interaction. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 42(16):2971–2982, August 2004.
- [14] Wei-chi Lai, Wen-bin Liao, and Ling-yueh Yang. The Effect of Ionic Interaction on the Miscibility and Crystallization Behaviors of Poly (ethylene glycol)/ Poly (L -lactic acid) Blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 110:3616–3623, 2008.
- [15] A J Nijenhuis, E Colstee, and D W Grijpma. High molecular weight and poly (ethylene oxide) blends : thermal characterization and physical properties. *Polymer*, 37(26):5849–5857, 1996.
- [16] George Zardalidis and George Floudas. Pressure Effects on the Dynamic Heterogeneity of Miscible Poly(vinyl acetate)/Poly(ethylene oxide) Blends. *Macromolecules*, 45(15):6272–6280, August 2012.
- [17] Ezio Martuscew, Clara Silvestre, and Carla Gismondi. Morphology, crystallization and thermal behaviour of poly(ethylene oxide)/poly(vinyl acetate) blends. *Makromolecular Chemistry*, 186:2161–2176, 1985.
- [18] Siti Nurkhamidah and Eamor M Woo. Phase Separation and Lamellae Assembly below UCST in Poly(L-lactic acid)/Poly(1,4-butylene adipate) Blend Induced by Crystallization. *Macromolecules*, 45:3094–3103, 2012.

- [19] A R Shultz and B M Gendron. Thermo-Optical Analyses of Poly(2-Methyl-6-Benzyl-1,4-Phenylene Oxide)-Poly(2,6- diMethyl-1,4 Phenylene Oxide) Blends. *Journal of Polymer Science*, 43:89–96, 1973.
- [20] Loyd M. Robeson. *Polymer Blends: a comprehensive review*. Hanser Gardner Publications, Inc., Cincinnati, 1st edition, 2007.
- [21] Sebastião Vicente Canevarolo Júnior. *Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. Artliber Editora Ltda., São Paulo, 2nd edition, 2006.
- [22] H. Frensch and B. J. Jungnickel. Some novel crystallization kinetic peculiarities in finely dispersing polymer blends. *Colloid & Polymer Science*, 267(1):16–27, January 1989.
- [23] Li Zhao, Weihua Kai, Yong He, Bo Zhu, and Yoshio Inoue. Effect of aging on fractional crystallization of poly(ethylene oxide) component in poly(ethylene oxide)/poly(3-hydroxybutyrate) blends. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 43(19):2665–2676, October 2005.
- [24] Haijun Wang, Tingshan Zhao, Xuechuan Wang, Peiying Guo, Longfang Ren, Taotao Qiang, Xiaomin Luo, and Xihuai Qiang. Effects of crystallization condition of poly(ethylene succinate) on the crystallization of poly(ethylene oxide) in their blends. *Polymer Bulletin*, 69(8):955–965, July 2012.
- [25] Suryasarathi Bose, Arup R. Bhattacharyya, Pravin V. Kodgire, and Ashok Misra. Fractionated crystallization in PA6/ABS blends: Influence of a re-

- active compatibilizer and multiwall carbon nanotubes. *Polymer*, 48(1):356–362, January 2007.
- [26] Yong He, Bo Zhu, Weihua Kai, and Yoshio Inoue. Nanoscale-Confined and Fractional Crystallization of Poly(ethylene oxide) in the Interlamellar Region of Poly(butylene succinate). *Macromolecules*, 37(9):3337–3345, May 2004.
- [27] M. Atilla Tasdelen, Norbert Moszner, and Yusuf Yagci. The use of poly(ethylene oxide) as hydrogen donor in type II photoinitiated free radical polymerization. *Polymer Bulletin*, 63(2):173–183, April 2009.
- [28] Ping Zhou, Zhongyu Li, and Ying Chau. Synthesis, characterization, and in vivo evaluation of poly(ethylene oxide-co-glycidol)-platinate conjugate. *European Journal of Pharmaceutical Sciences : official journal of the European Federation for Pharmaceutical Sciences*, 41(3-4):464–72, November 2010.
- [29] Dongseok Shin, Kyusoon Shin, Khaled A Aamer, Gregory N Tew, Thomas P Russell, Jun Hyup Lee, and Jae Young Jho. A Morphological Study of a Semicrystalline Poly (L-lactic acid-b-ethylene oxide-b-L-lactic acid) Triblock Copolymer. *Macromolecules*, 38:104–109, 2005.
- [30] Yasuyuki Agari, Kiyofumi Sakai, Yosikazu Kano, and Ryoki Nomura. Preparation and Properties of the Biodegradable Graded Blend of Poly (L-lactic acid) and Poly (ethylene oxide). *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 45:2972–2981, 2007.

- [31] Selke E. M. S. Tsuji H. Auras R., Lim L. T. *Poly(acid lactic): synthesis, structures, properties, processing, and application*. Wiley, Hoboken, 1st edition, 2010.
- [32] Michael P. Shaver and Donald J a Cameron. Tacticity control in the synthesis of poly(lactic acid) polymer stars with dipentaerythritol cores. *Biomacromolecules*, 11(12):3673–3679, December 2010.
- [33] Ya-Liu Peng, Yong Huang, Hui-Ju Chuang, Chen-Yuan Kuo, and Chu-Chieh Lin. Synthesis and characterization of biodegradable polylactides and polylactide-block-poly(Z-lysine) copolymers. *Polymer*, 51(19):4329–4335, September 2010.
- [34] Pengju Pan, Zhichao Liang, Bo Zhu, Tungalag Dong, and Yoshio Inoue. Blending Effects on Polymorphic Crystallization of Poly (L -lactide). *Macromolecules*, 42:3374–3380, 2009.
- [35] Fang-chyou Chiu, Chin-yu Kan, and Jen-chang Yang. The Effects of Melt Annealing and Counterpart’s Molecular Weight on the Thermal Properties and Phase Morphology of Poly (L-lactide)-Based Blends. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 47:1497–1510, 2009.
- [36] Mihir Sheth, R.Ananda Kumar, Vipul Davé, Richard A. Gross, and Stephen P. McCarthy. Biodegradable polymer blends of poly(lactic acid) and poly(ethylene glycol). *Journal of Applied Polymer Science*, 66:1495–1505, 1997.

- [37] E. Piorkowska, Z. Kulinski, A. Galeski, and R. Masirek. Plasticization of semicrystalline poly(l-lactide) with poly(propylene glycol). *Polymer*, 47(20):7178–7188, September 2006.
- [38] Andrew J. Ro, Samuel J. Huang, and R.a. Weiss. Synthesis and thermal properties of telechelic poly(lactic acid) ionomers. *Polymer*, 49(2):422–431, January 2008.
- [39] Chitoshi Nakafuku and Mitoshi Sakoda. Melting and Crystallization of Poly(L-lactic acid) and Poly(ethylene oxide) Binary Mixture. *Polymer Journal*, 25(9):909–917, 1993.
- [40] Rosa A. H. Fraceto L. F. DiasS Fo N. L. Paul E. Araújo D. R. Melo N. F. S., Grillo R. Desenvolvimento e caracterização de nanocápsulas de poli(l-lactídeo) contendo benzocaína. *Química Nova*, 33:65–69, 2010.
- [41] Simões M.S. Desenvolvimento e estudo in vitro de implante biorreabsorvível em poli(ácido l-lático) (plla) para artrodese de coluna lombar. Dissertação de mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2007.
- [42] Walker S. Drumond, Shu Hui Wang, and Cheila G. Mothé. Síntese e caracterização do copolímero poli (ácido láctico-b-glicol etilênico). *Polímeros*, 14:74 – 79, 06 2004.
- [43] Chantal Rufier, Andre Collet, Michel Viguier, Julian Oberdisse, and Serge Mora. Asymmetric End-Capped Poly(ethylene oxide). Synthesis and Rhe-

- ological Behavior in Aqueous Solution. *Macromolecules*, 41(15):5854–5862, August 2008.
- [44] Nataša Stipanelov Vrandečić, Matko Erceg, Miće Jakić, and Ivka Klarić. Kinetic analysis of thermal degradation of poly(ethylene glycol) and poly(ethylene oxide)s of different molecular weight. *Thermochimica Acta*, 498(1-2):71–80, January 2010.
- [45] Harris J. M. *Poly(ethylene glycol) chemistry: biotechnical and biomedical applications*. Plenum Press, New York, 1st edition, 1992.
- [46] Xiaoshuang Feng, Daniel Taton, Elliot L. Chaikof, and Yves Gnanou. Fast Access to Dendrimer-like Poly(ethylene oxide)s through Anionic Ring-Opening Polymerization of Ethylene Oxide and Use of Nonprotected Glycidol as Branching Agent. *Macromolecules*, 42(19):7292–7298, October 2009.
- [47] Claudia R. E. Mansur, Elizabete F. Lucas, Carlos R. N. Pacheco, and Gaspar González. Interação tensoativo/hidrótropo em sistemas aquosos, utilizando ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C . *Química Nova*, 24:47 – 54, 02 2001.
- [48] Coraca D. C. *Osteointegração de implantes de Poli (L-acido lático) PLLA e da blenda de Poli (L-acido lático) PLLA/Poli (óxido de etileno) PEO na tibia de ratos*. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Instituto de Biologia, Campinas, SP, Fevereiro 2002.

- [49] Chitoshi Nakafuku. High Pressure Crystallization of Poly(l-lactide) in a Binary Mixture with Poly(ethylene oxide). *Polymer Journal*, 26(6):680–687, 1994.
- [50] Koji Nakane, Yoshihiro Hata, Keisuke Morita, Takashi Ogihara, and Nobuo Ogata. Porous poly(L-lactic acid)/poly(ethylene glycol) blend films. *Journal of Applied Polymer Science*, 94(3):965–970, nov 2004.
- [51] J-M Yang, H-L Chen, J-W You, and J C Hwang. Miscibility and crystallization of poly(L-lactide) poly(ethylene glycol) and poly(L-lactide)poly(epsilon-caprolactone) blends. *Polymer Journal*, 29(8):657–662, 1997.
- [52] Chitoshi Nakafuku. Effects of molecular weight on the melting and crystallization of poly(L-lactic acid) in a mixture with poly(ethylene oxide). *Polymer Journal*, 28(7):568–575, 1996.
- [53] Hani Younes and Daniel Cohn. Phase separation in poly(ethylene glycol)/poly(lactic acid) blends. *European Polymer Journal*, 24(8):765–773, 1988.
- [54] Ivan S. Ristić, Ljiljana Tanasić, Ljubiša B. Nikolić, Suzana M. Cakić, Olivera Z. Ilić, Radmila Ž. Radičević, and Jaroslava K. Budinski-Simendić. The Properties of Poly(l-Lactide) Prepared by Different Synthesis Procedure. *Journal of Polymers and the Environment*, 19(2):419–430, March 2011.

- [55] Y. Hu, M. Rogunova, V. Topolkaraev, A. Hiltner, and E. Baer. Aging of poly(lactide)/poly(ethylene glycol) blends. Part 1. Poly(lactide) with low stereoregularity. *Polymer*, 44(19):5701–5710, September 2003.
- [56] Nadia Ljungberg and Bengt Wesslén. Tributyl citrate oligomers as plasticizers for poly (lactic acid): thermo-mechanical film properties and aging. *Polymer*, 44(25):7679–7688, December 2003.
- [57] Seung-yeol Lee, In-joo Chin, and Jin-soo Jung. Crystallization behavior of poly (L -lactide) -poly (ethylene glycol) multiblock copolymers. *European Polymer Journal*, 35:2147–2153, 1999.
- [58] Jun Xu, Bao-Hua Guo, Jian-Jun Zhou, Lin Li, Jing Wu, and Marek Kowalczyk. Observation of banded spherulites in pure poly(l-lactide) and its miscible blends with amorphous polymers. *Polymer*, 46(21):9176–9185, October 2005.
- [59] M Bank, J Leffingwell, and C Thies. The Influence of Solvent upon the Compatibility of Polystyrene and Poly (vinyl methyl ether). *Macromolecules*, 126(I):43–46, 1971.
- [60] De-zhu Ma Yi-ping Huang, Xiang Xu, Xiao-lie Luo. Molecular Weight Dependence of the Melting Behavior of Poly(e-Caprolactone). *Chinese Journal of Polymer Science*, 20(1):45–51, 2002.
- [61] TG Fox and PJ Flory. 2nd-order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. 1. Influence of Molecular Weight. *Journal of Applied Physics*, 21(6):581–591, 1950.

- [62] Ana Rita Elias Brás. *Influence of Constraining and Confinement in the Molecular Mobility of Low Molecular Weight Materials*. PhD thesis, Universidade Nova Lisboa, 2009.
- [63] Ya-Ting Hsieh, Siti Nurkhamidah, and Eamor M Woo. Lamellar orientation and interlamellar cracks in co-crystallized poly(ethylene oxide)/poly(L-lactic acid) blend. *Polymer Journal*, 43:762–769 ST – Lamellar orientation and interlamell, 2011.
- [64] F von Burkersroda, R Gref, and A Göpferich. Erosion of biodegradable block copolymers made of poly(D,L-lactic acid) and poly(ethylene glycol). *Biomaterials*, 18(24):1599–607, December 1997.
- [65] Maria Laura Di Lorenzo. Spherulite growth rates in binary polymer blends. *Progress in Polymer Science*, 28(4):663–689, April 2003.

Apêndice A

Apêndice

O conteúdo está disponibilizado neste apêndice conforme a ordem de citação no corpo desta dissertação.

A.1 História Térmica

Um cuidado que se teve no manuseamento dos materiais foi o armazenamento a temperaturas abaixo da $T_{g_{PEO}}$, a fim de evitar o envelhecimento térmico das blendas. Para isso, foi utilizado um *biofreezer* que mantém temperaturas de -80°C . As curvas de DSC apresentadas na figura A.1 dizem respeito à blenda PLLA-87k/PEO-5k 60/40, a qual foi separada em 2 partes: uma mantida à temperatura ambiente (27°C) e outra, em *biofreezer*. Foram feitos, como referência, o DSC da blenda recém obtida por criodessecação e após uma noite em um freezer comum (-10°C).

Para as condições ambientes, nota-se o deslocamento do pico de fusão do componente PEO para temperatura superiores em relação ao apresentado pelo material na hora zero. Isto indica que, o componente PEO estando acima da

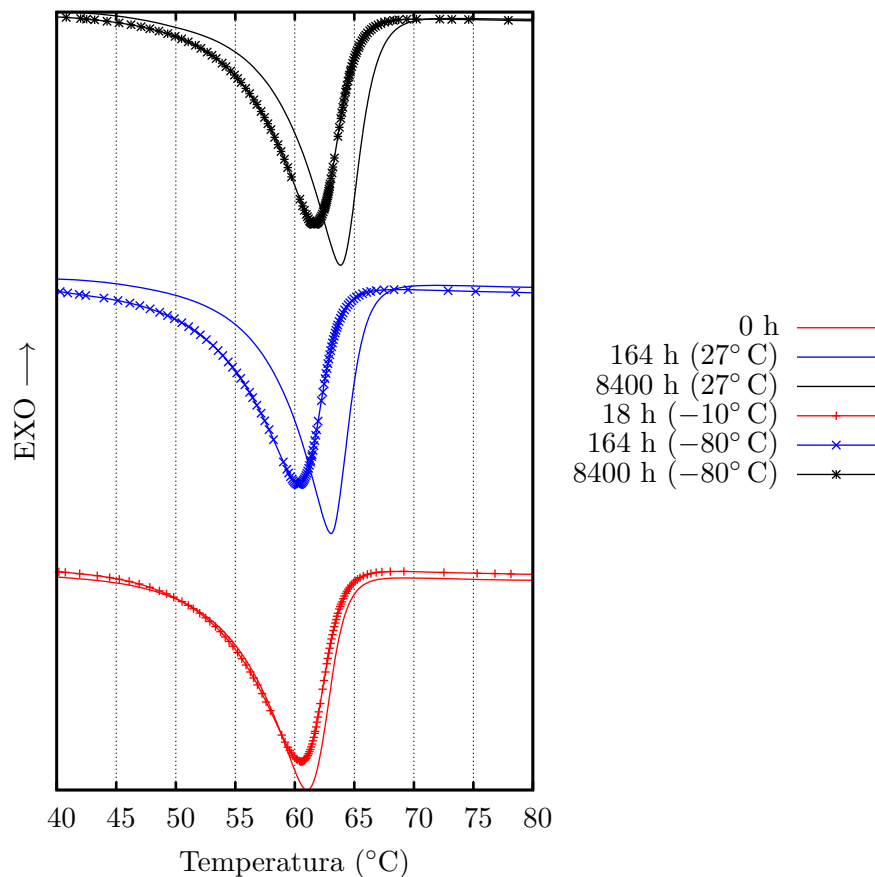


Figura A.1: Curvas de DSC referente ao 1º aquecimento. Comparação entre as amostras recém obtidas por *freeze-drying* com as que foram submetidas às condições ambiente (27°C), ao freezer (-10°C) e ao *biofreezer* (-80°C) por diversos intervalos de tempo.

sua T_g , ocorrem relaxações na fase PEO de modo a formar cristalitos com maior espessura de lamela, além de ser notório o aumento da intensidade do pico – o que indica maior grau de cristalinidade.

A.2 Definição do Método de DSC

O método de DSC empregado na avaliação do comportamento térmico das blendas, e respectivos homopolímeros, foi previamente definido conforme a figura A.2. Nesta figura, são apresentados três aquecimentos e, como é observado,

as curvas do 2º e 3º aquecimento se sobrepõem. Portanto, é necessário apenas o 1º aquecimento tanto para eliminar a história térmica das blendas quanto para permitir que estas cheguem a condição mais próxima do equilíbrio^a.

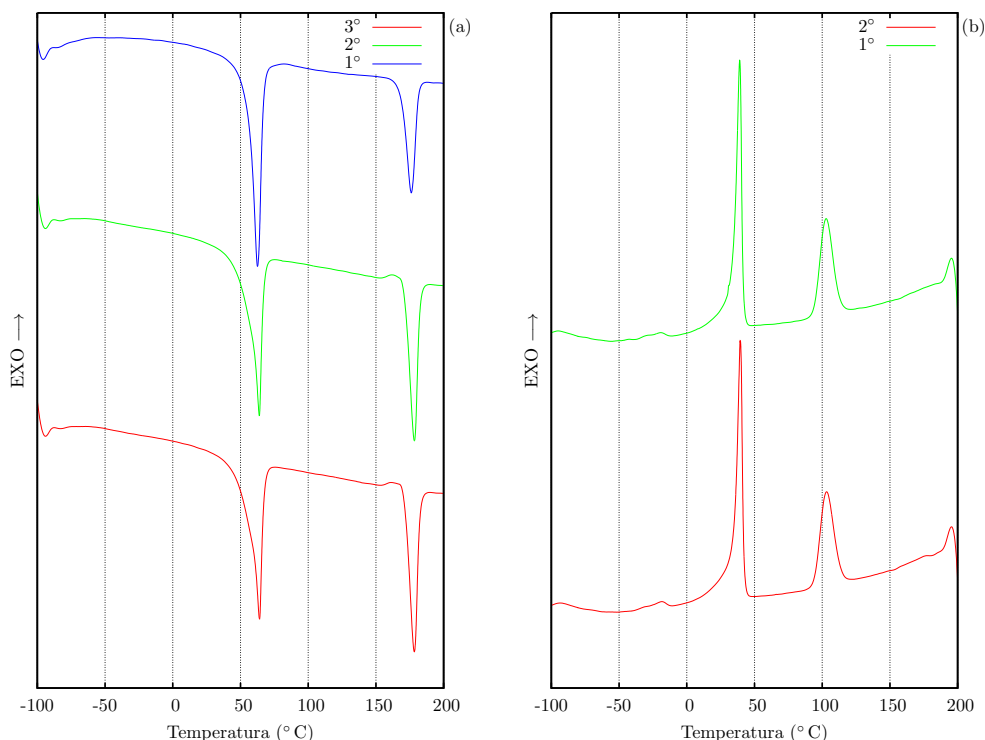


Figura A.2: Curvas de DSC referentes a (a) 3 aquecimentos a taxa de $10^{\circ} \text{C min}^{-1}$ e (b) 2 resfriamentos a taxa de $10^{\circ} \text{C min}^{-1}$.

A.3 Curvas de DSC

Todos os dados de DSC discutidos no corpo deste documento têm sua origem nas curvas a seguir. As propriedades térmicas dos polímeros referentes ao 1º aquecimento, ao resfriamento e ao 2º aquecimento são apresentadas na sessão “Tabelas de DSC” (pág.102).

^aLembrando que o termo “equilíbrio”, aqui mencionado, faz menção ao estado macroscopicamente estacionário observado, isto é, não há variação das transições (fusão e cristalização) sofridas pelos polímeros.

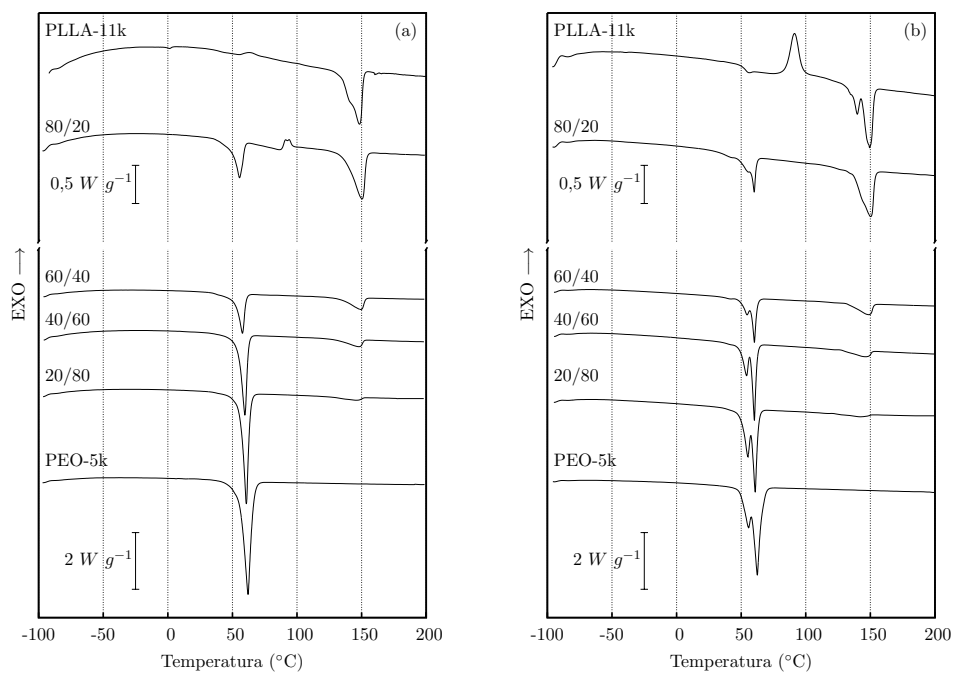


Figura A.3: Curvas de DSC referentes ao aquecimento das blendas PLLA-11k/PEO-5k. (a) 1^o aquecimento e (b) 2^o aquecimento.

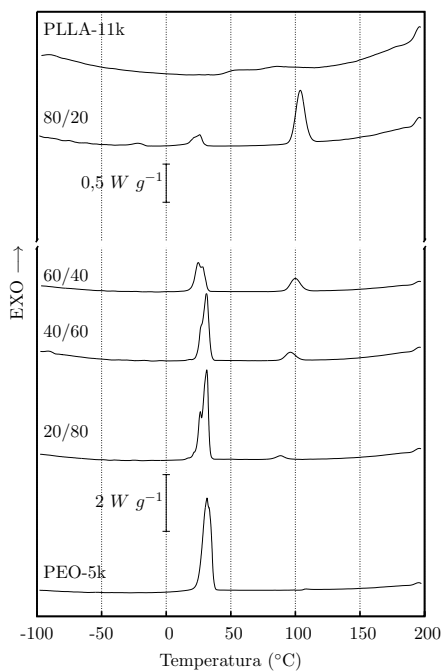


Figura A.4: Curvas de DSC referentes ao resfriamento das blendas PLLA-11k/PEO-5k.

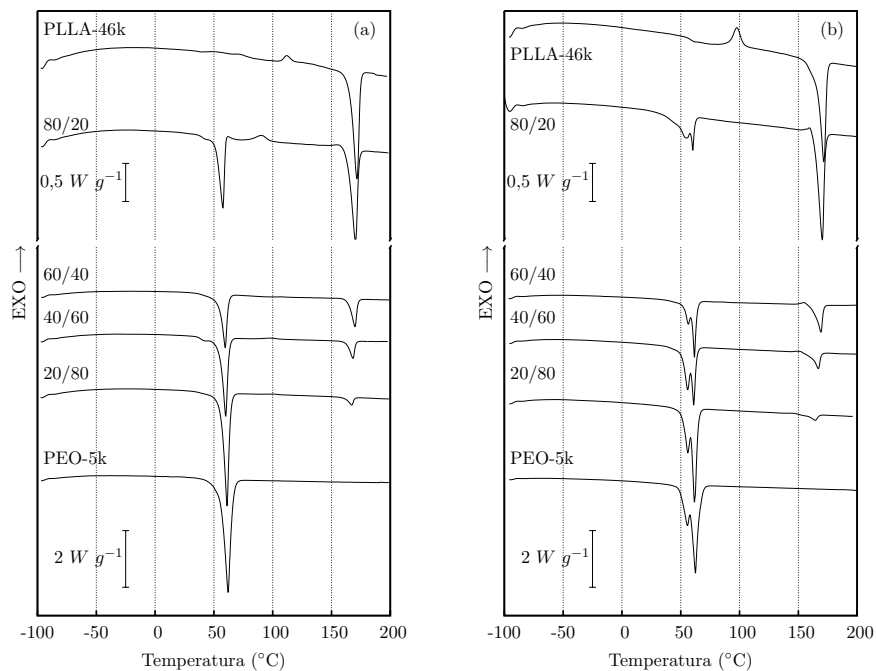


Figura A.5: Curvas de DSC referentes ao aquecimento das blendas PLLA-46k/PEO-5k. (a) 1^o aquecimento e (b) 2^o aquecimento.

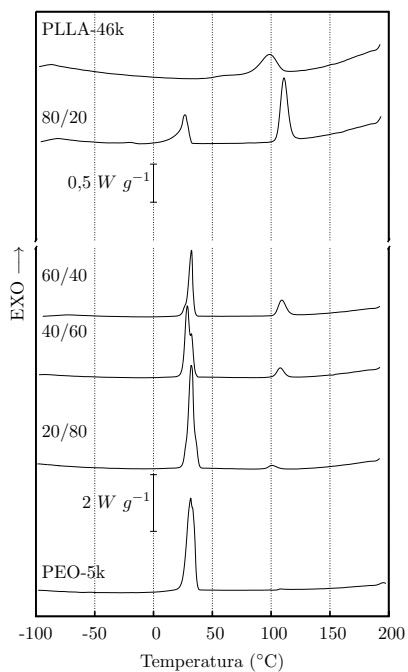


Figura A.6: Curvas de DSC referentes ao resfriamento das blendas PLLA-46k/PEO-5k.

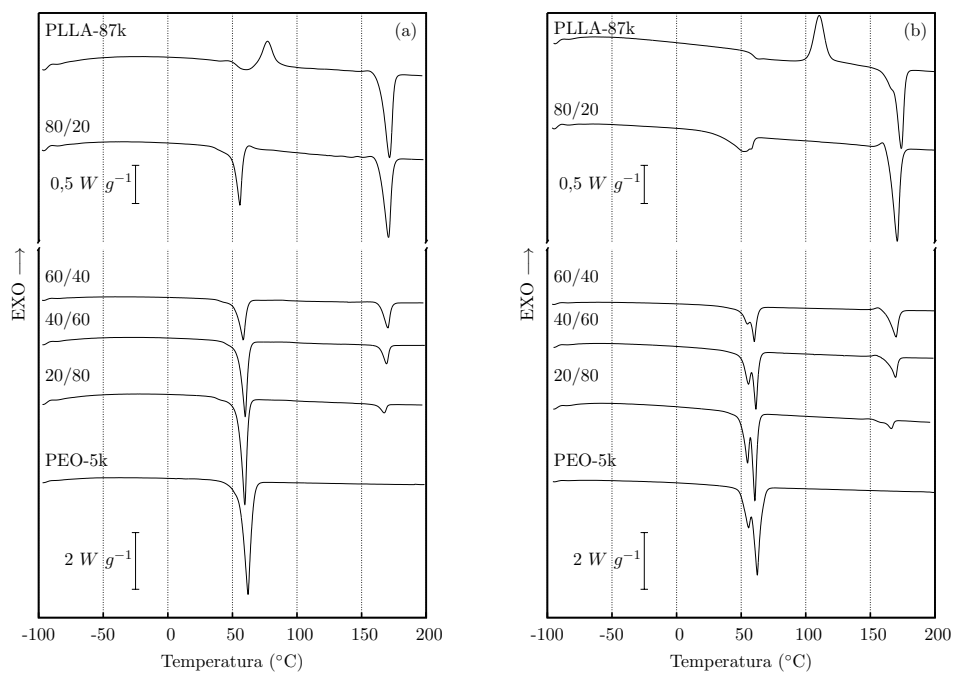


Figura A.7: Curvas de DSC referentes ao aquecimento das blendas PLLA-87k/PEO-5k. (a) 1^o aquecimento e (b) 2^o aquecimento.

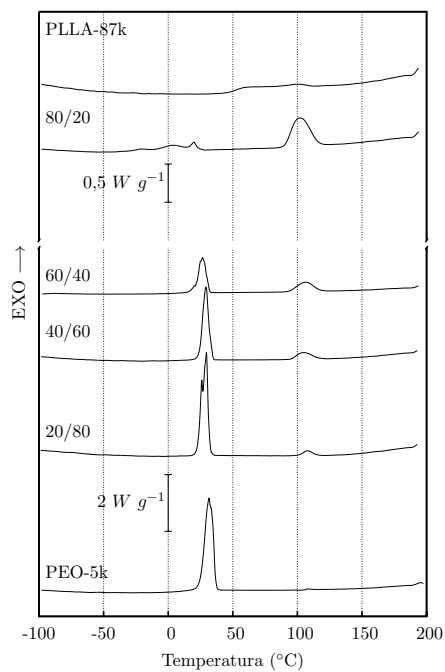


Figura A.8: Curvas de DSC referentes ao resfriamento das blendas PLLA-87k/PEO-5k.

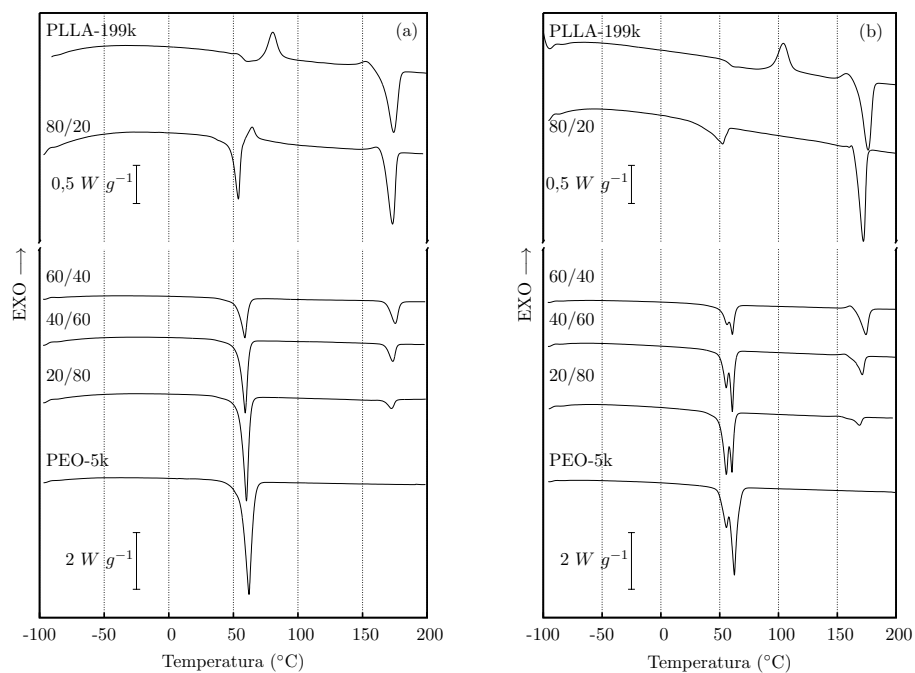


Figura A.9: Curvas de DSC referentes ao aquecimento das blendas PLLA-199k/PEO-5k. (a) 1^o aquecimento e (b) 2^o aquecimento.

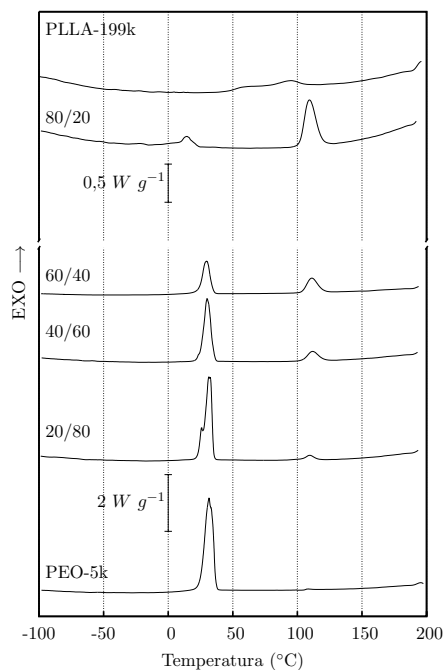


Figura A.10: Curvas de DSC referentes ao resfriamento das blendas PLLA-199k/PEO-5k.

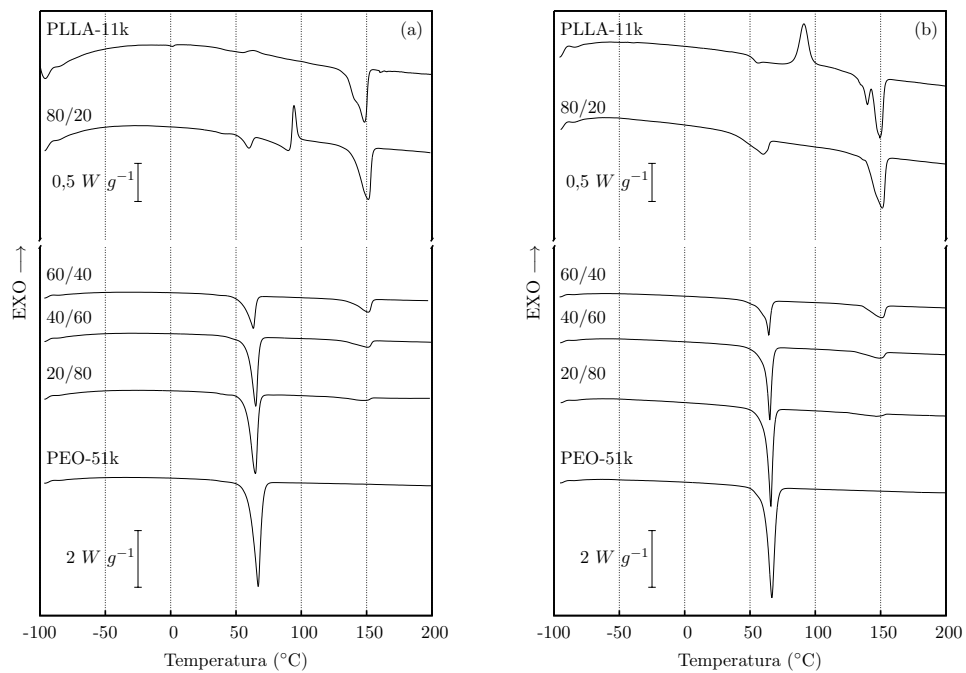


Figura A.11: Curvas de DSC referentes ao aquecimento das blendas PLLA-11k/PEO-51k. (a) 1^o aquecimento e (b) 2^o aquecimento.

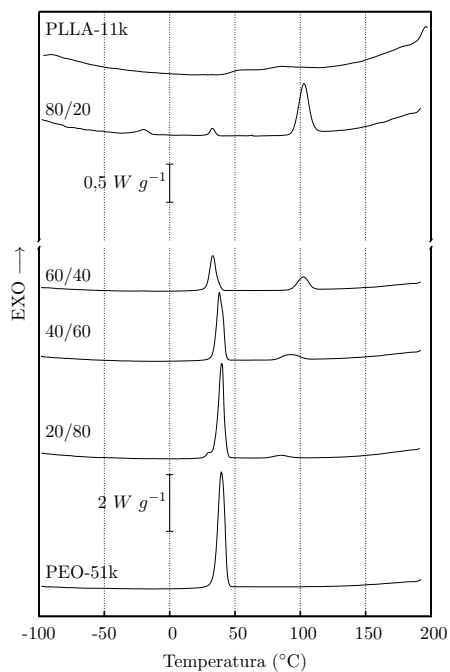


Figura A.12: Curvas de DSC referentes ao resfriamento das blendas PLLA-11k/PEO-51k.

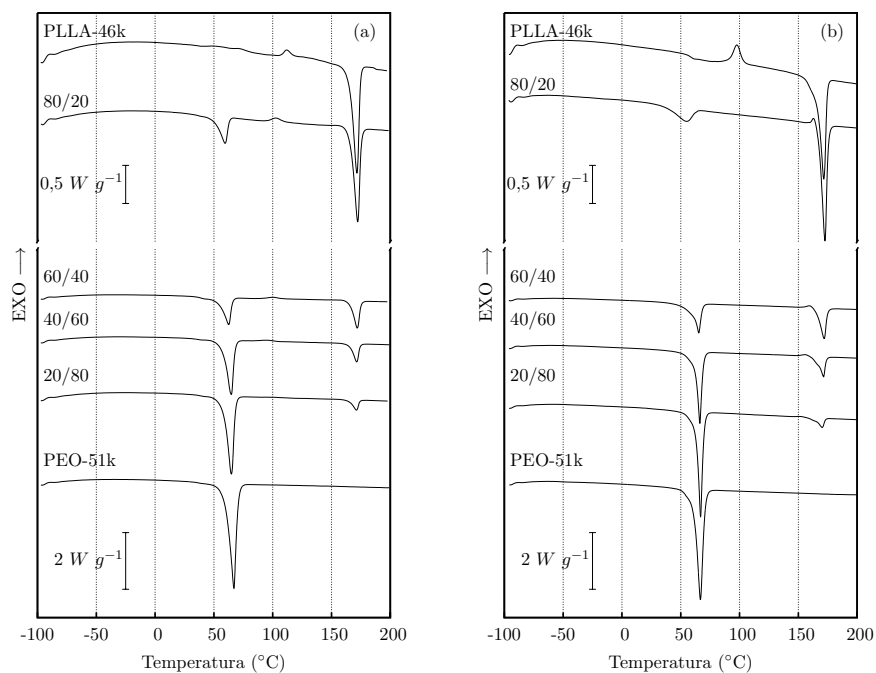


Figura A.13: Curvas de DSC referentes ao aquecimento das blendas PLLA-46k/PEO-51k. (a) 1^o aquecimento e (b) 2^o aquecimento.

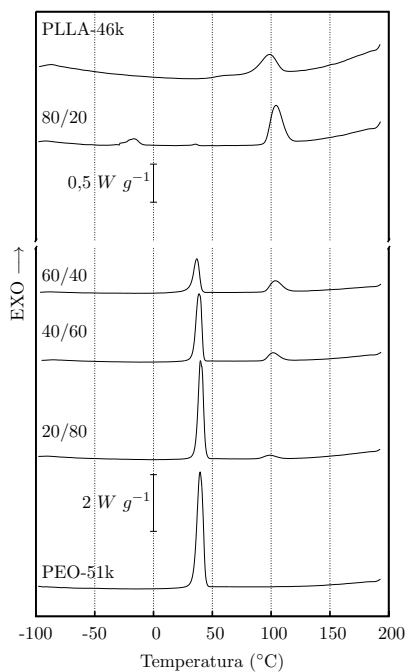


Figura A.14: Curvas de DSC referentes ao resfriamento das blendas PLLA-46k/PEO-51k.

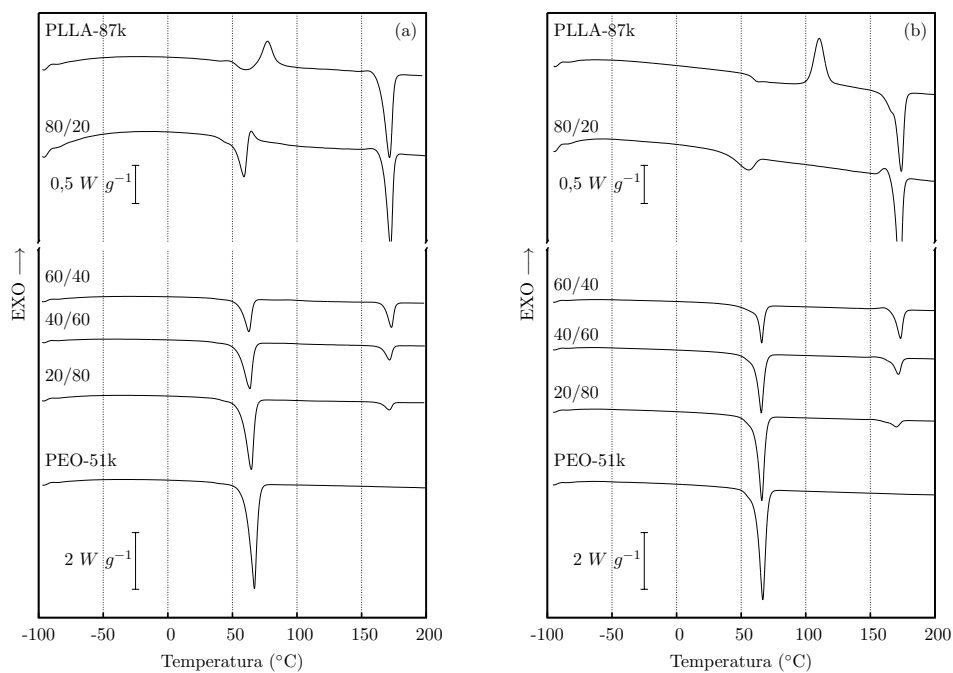


Figura A.15: Curvas de DSC referentes ao aquecimento das blendas PLLA-87k/PEO-51k. (a) 1^o aquecimento e (b) 2^o aquecimento.

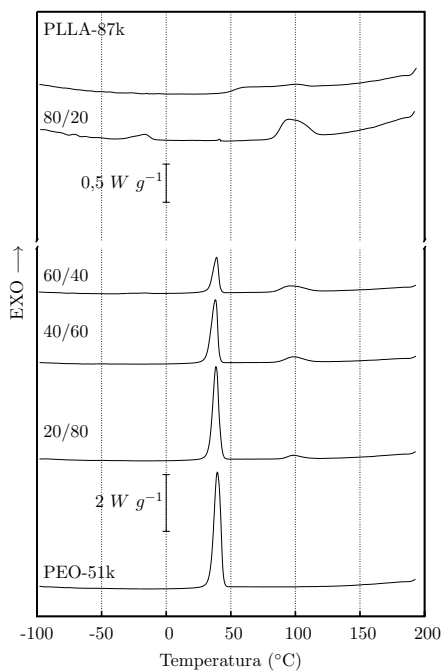


Figura A.16: Curvas de DSC referentes ao resfriamento das blendas PLLA-87k/PEO-51k.

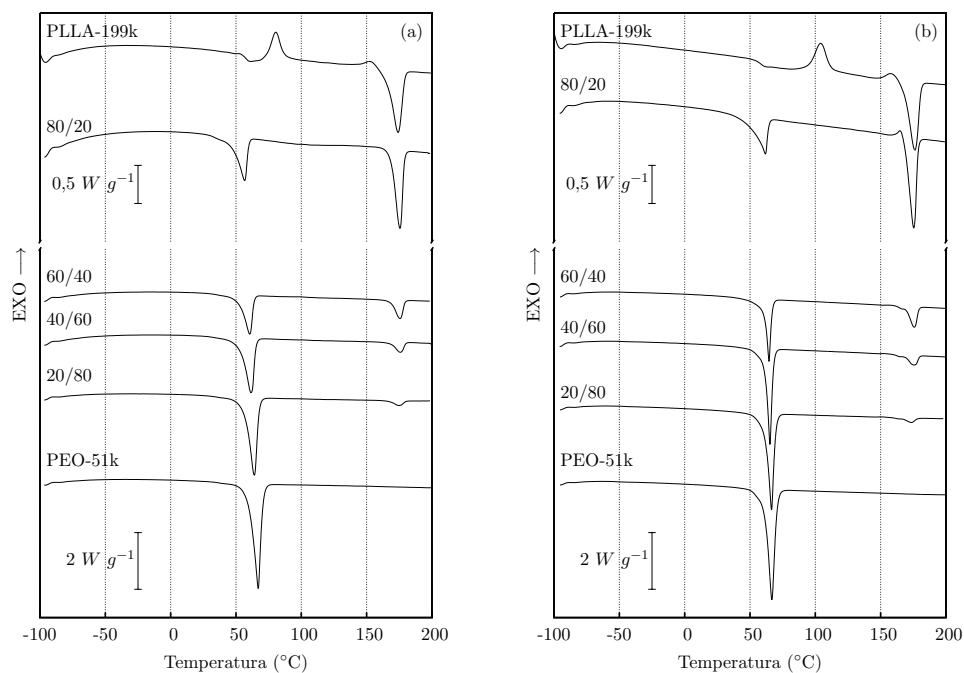


Figura A.17: Curvas de DSC referentes ao aquecimento das blendas PLLA-199k/PEO-51k. (a) 1^o aquecimento e (b) 2^o aquecimento.

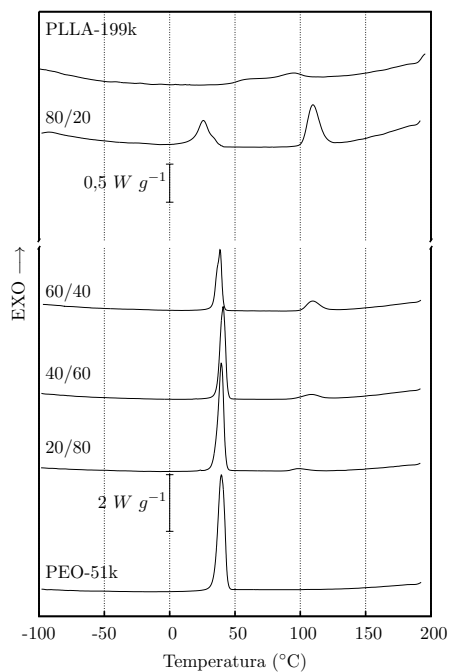


Figura A.18: Curvas de DSC referentes ao resfriamento das blendas PLLA-199k/PEO-51k.

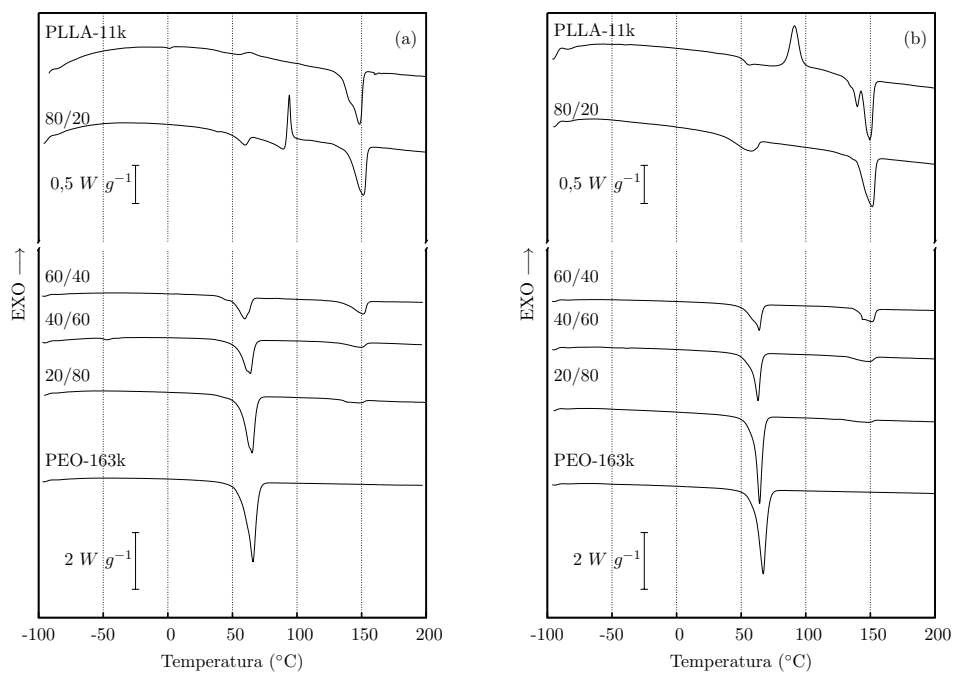


Figura A.19: Curvas de DSC referentes ao aquecimento das blendas PLLA-11k/PEO-163k. (a) 1^o aquecimento e (b) 2^o aquecimento.

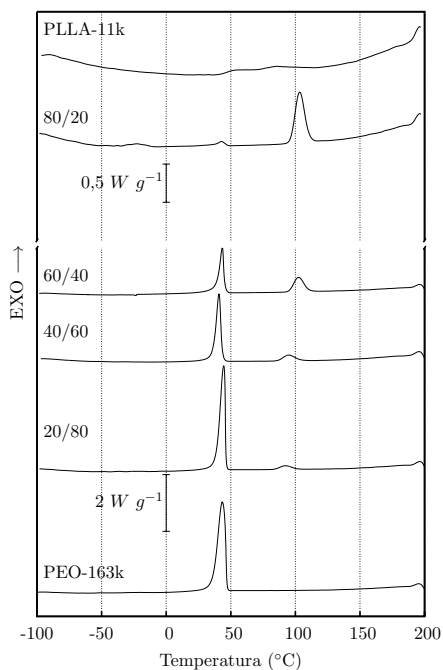


Figura A.20: Curvas de DSC referentes ao resfriamento das blendas PLLA-11k/PEO-163k.

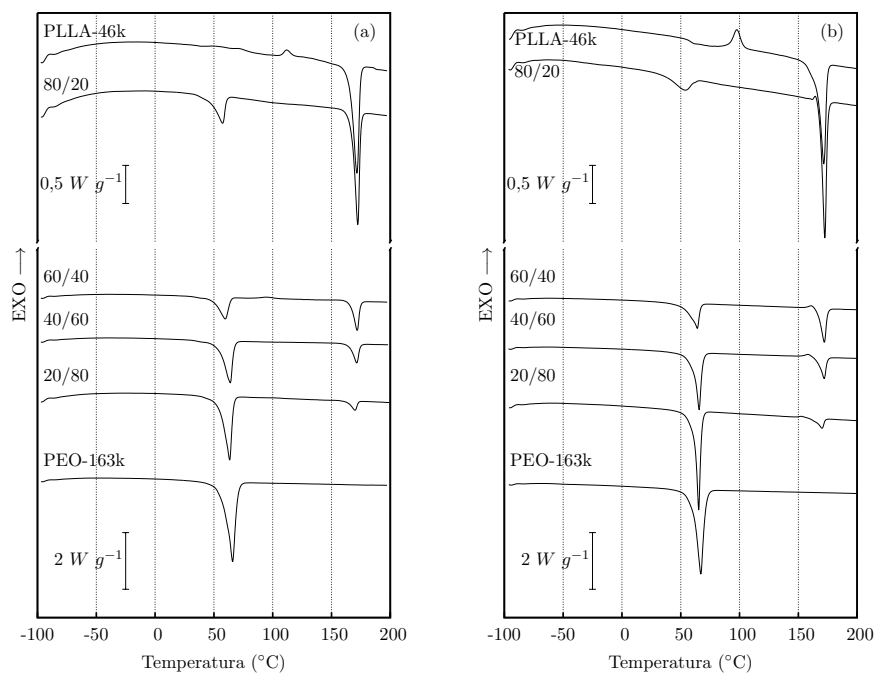


Figura A.21: Curvas de DSC referentes ao aquecimento das blendas PLLA-46k/PEO-163k. (a) 1^o aquecimento e (b) 2^o aquecimento.

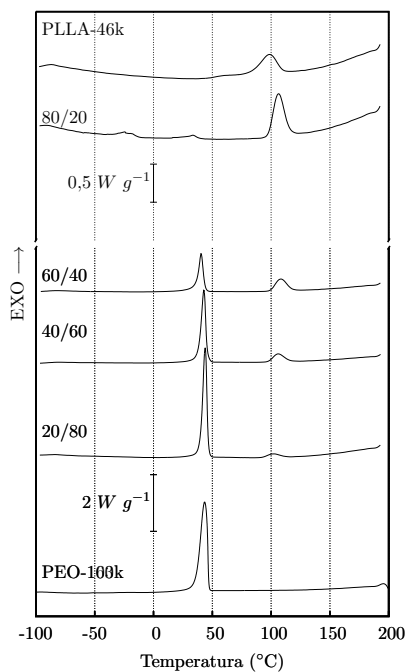


Figura A.22: Curvas de DSC referentes ao resfriamento das blendas PLLA-46k/PEO-163k.

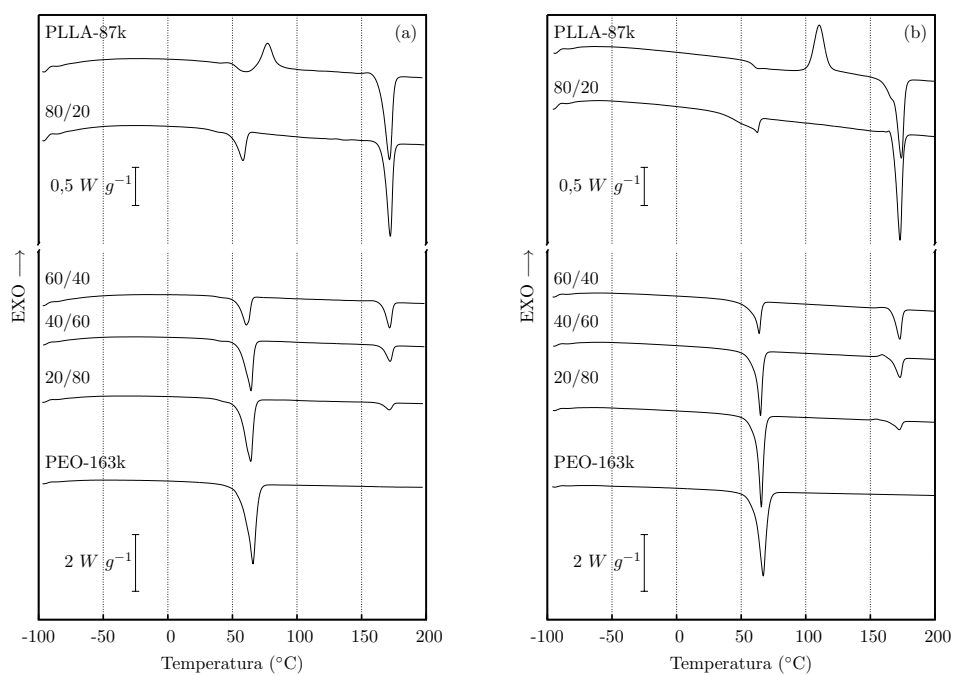


Figura A.23: Curvas de DSC referentes ao aquecimento das blendas PLLA-87k/PEO-163k. (a) 1^o aquecimento e (b) 2^o aquecimento.

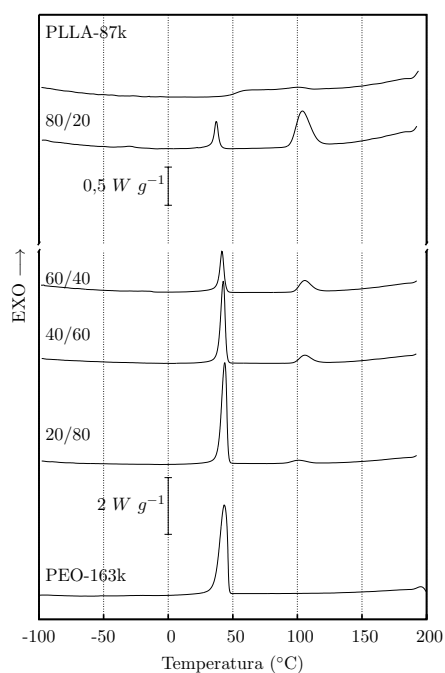


Figura A.24: Curvas de DSC referentes ao resfriamento das blendas PLLA-87k/PEO-163k.

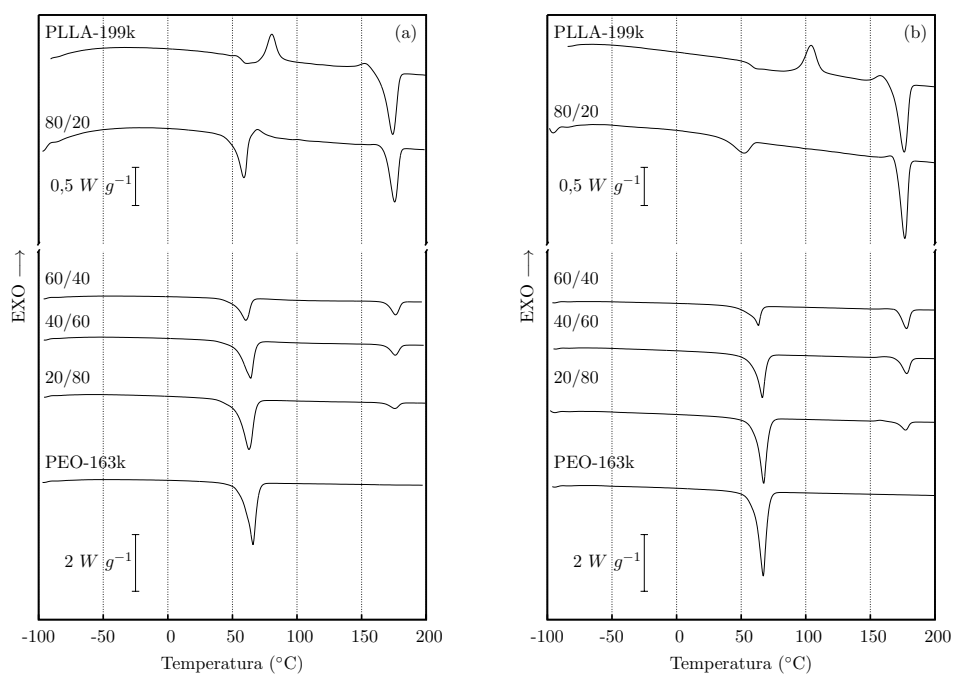


Figura A.25: Curvas de DSC referentes ao aquecimento das blendas PLLA-199k/PEO-163k. (a) 1º aquecimento e (b) 2º aquecimento.

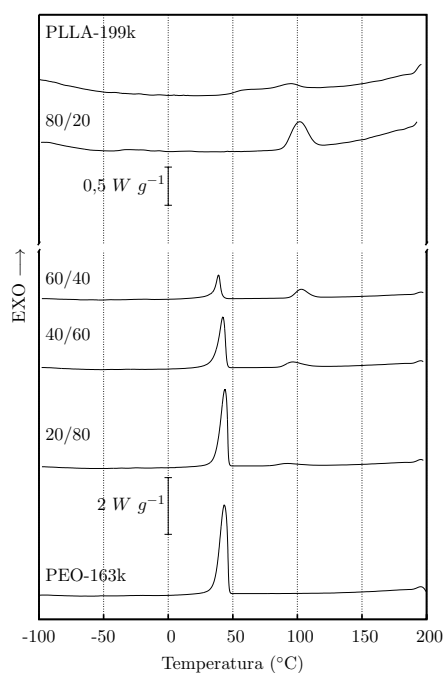


Figura A.26: Curvas de DSC referentes ao resfriamento das blendas PLLA-199k/PEO-163k.

A.4 Informações obtidas das curvas de DSC

Dos gráficos anteriormente apresentados, foram tabelados os valores das propriedades dos materiais de acordo com duas categorias: homopolímeros (PLLA e PEO) e momento da análise via DSC (1º aquecimento, Resfriamento e 2º Aquecimento). Assim, a seguir estão 6 tabelas contendo todos os dados utilizados na construção deste trabalho.

Tabela A.1: Dados de DSC obtidos para o componente PEO. Tabela de propriedades do 1º aquecimento.

χ_{PLLA} (%)	$M_{W_{PLLA}}$ (kDa)	$M_{W_{PEO}}$ (kDa)	T_m (° C)	$\Delta T_{(h/2)}$ (° C)	ΔH_m (J/g)
0	11,038	5,475	62,1	5,9	191,3
0	46,38	5,475	62,1	5,9	191,3
0	87,147	5,475	62,1	5,9	191,3
0	198,962	5,475	62,1	5,9	191,3
0	11,038	50,908	67,1	6,1	179,8
0	46,38	50,908	67,1	6,1	179,8
0	87,147	50,908	67,1	6,1	179,8
0	198,962	50,908	67,1	6,1	179,8
0	11,038	162,585	65,9	7,6	165,1
0	46,38	162,585	65,9	7,6	165,1
0	87,147	162,585	65,9	7,6	165,1
0	198,962	162,585	65,9	7,6	165,1
20	11,038	5,475	60,7	4,4	178,6
20	46,38	5,475	61,2	4,6	185,5
20	87,147	5,475	59,6	4,6	176,8
20	198,962	5,475	60,1	4,7	179,0
20	11,038	50,908	64,8	5,9	161,6
20	46,38	50,908	64,8	6,0	158,1
20	87,147	50,908	64,6	6,8	166,8
20	198,962	50,908	64,0	6,5	175,3
20	11,038	162,585	65,2	8,0	158,4
20	46,38	162,585	63,4	6,7	141,3
20	87,147	162,585	64,2	7,2	148,8
20	198,962	162,585	62,8	9,2	155,1
40	11,038	5,475	60,0	4,6	180,5
40	46,38	5,475	60,0	4,6	184,0
40	87,147	5,475	59,9	4,8	177,3
40	198,962	5,475	59,1	4,8	168,7
40	11,038	50,908	65,1	5,2	178,3
40	46,38	50,908	64,8	6,2	153,7
40	87,147	50,908	63,5	7,6	163,0
40	198,962	50,908	61,5	7,2	180,2

40	11,038	162,585	63,7	8,8	134,5
40	46,38	162,585	63,9	7,4	141,3
40	87,147	162,585	64,4	6,6	150,2
40	198,962	162,585	64,1	9,1	153,2
60	11,038	5,475	57,7	5,0	159,0
60	46,38	5,475	59,6	4,6	182,6
60	87,147	5,475	58,4	5,6	166,5
60	198,962	5,475	58,9	5,6	156,6
60	11,038	50,908	63,3	6,5	155,6
60	46,38	50,908	62,6	6,9	133,3
60	87,147	50,908	62,6	6,5	153,4
60	198,962	50,908	60,5	6,8	189,7
60	11,038	162,585	59,5	9,9	134,3
60	46,38	162,585	59,6	8,7	127,6
60	87,147	162,585	60,8	7,3	133,5
60	198,962	162,585	60,3	8,9	156,3
80	11,038	5,475	55,4	6,4	122,8
80	46,38	5,475	57,7	4,8	172,4
80	87,147	5,475	55,8	4,9	165,5
80	198,962	5,475	53,9	4,7	155,9
80	11,038	50,908	59,6	6,4	34,7
80	46,38	50,908	59,4	7,3	95,6
80	87,147	50,908	58,8	6,9	149,5
80	198,962	50,908	56,5	7,5	168,7
80	11,038	162,585	59,2	8,2	35,0
80	46,38	162,585	57,4	8,4	114,9
80	87,147	162,585	58,1	7,0	104,6
80	198,962	162,585	58,8	7,5	173,0

Tabela A.2: Dados de DSC obtidos para o componente PLLA. Tabela de propriedades do 1º aquecimento.

χ_{PLLA} (%)	$M_{W_{PLLA}}$ (kDa)	$M_{W_{PEO}}$ (kDa)	T_m (° C)	$\Delta T_{(h/2)}$ (° C)	ΔH_m (J/g)
20	11,038	5,475	145,2	16,0	48,0
20	46,38	5,475	167,1	4,5	38,9
20	87,147	5,475	167,5	4,7	48,5
20	198,962	5,475	172,4	5,4	53,5
20	11,038	50,908	146,4	15,5	48,4
20	46,38	50,908	171,2	5,2	67,6
20	87,147	50,908	171,2	6,1	57,0
20	198,962	50,908	174,5	7,7	42,3
20	11,038	162,585	138,8	16,1	56,5
20	46,38	162,585	169,9	5,4	62,0
20	87,147	162,585	171,3	6,3	53,0
20	198,962	162,585	175,6	7,7	54,2
40	11,038	5,475	147,0	12,6	49,8
40	46,38	5,475	168,2	4,5	48,5
40	87,147	5,475	169,3	4,6	53,8
40	198,962	5,475	173,3	5,3	54,5
40	11,038	50,908	150,6	14,0	50,6
40	46,38	50,908	171,4	5,0	57,0
40	87,147	50,908	171,6	5,7	53,3
40	198,962	50,908	175,8	6,9	42,4
40	11,038	162,585	149,0	14,3	43,5
40	46,38	162,585	171,5	5,2	64,1
40	87,147	162,585	172,0	5,5	53,4
40	198,962	162,585	175,9	7,2	46,8
60	11,038	5,475	149,2	11,5	55,8
60	46,38	5,475	170,0	4,7	54,0
60	87,147	5,475	170,2	5,3	55,2
60	198,962	5,475	175,3	6,2	54,1
60	11,038	50,908	151,2	10,5	55,1
60	46,38	50,908	171,9	5,4	60,8
60	87,147	50,908	173,0	5,1	52,5
60	198,962	50,908	175,5	6,4	47,3

60	11,038	162,585	151,2	11,1	58,8
60	46,38	162,585	171,8	4,8	60,3
60	87,147	162,585	171,7	5,0	52,7
60	198,962	162,585	176,2	7,2	46,5
80	11,038	5,475	150,4	9,9	52,0
80	46,38	5,475	170,3	5,6	59,4
80	87,147	5,475	170,8	6,1	54,8
80	198,962	5,475	173,2	6,2	45,9
80	11,038	50,908	151,1	9,3	57,8
80	46,38	50,908	172,3	5,4	59,5
80	87,147	50,908	172,4	5,1	56,3
80	198,962	50,908	175,5	6,0	53,7
80	11,038	162,585	151,1	9,4	52,6
80	46,38	162,585	172,4	4,5	62,0
80	87,147	162,585	172,2	5,0	54,8
80	198,962	162,585	175,5	7,0	42,0
100	11,038	5,475	148,3	11,1	46,6
100	46,38	5,475	171,6	5,5	58,0
100	87,147	5,475	171,6	6,6	50,7
100	198,962	5,475	174,0	8,3	45,6
100	11,038	50,908	148,3	11,1	46,6
100	46,38	50,908	171,6	5,5	58,0
100	87,147	50,908	171,6	6,6	50,7
100	198,962	50,908	174,0	8,3	45,6
100	11,038	162,585	148,3	11,1	46,6
100	46,38	162,585	171,6	5,5	58,0
100	87,147	162,585	171,6	6,6	50,7
100	198,962	162,585	174,0	8,3	45,6

Tabela A.3: Dados de DSC obtidos para o componente PEO. Tabela de propriedades do resfriamento.

χ_{PLLA} (%)	$M_{W_{PLLA}}$ (kDa)	$M_{W_{PEO}}$ (kDa)	T_c (° C)	$\Delta T_{(h/2)}$ (° C)	ΔH_c (J/g)
0	11,038	5,475	31,7	7,5	163,0
0	46,38	5,475	31,7	7,5	163,0
0	87,147	5,475	31,7	7,5	163,0
0	198,962	5,475	31,7	7,5	163,0
0	11,038	50,908	39,6	6,0	164,9
0	46,38	50,908	39,6	6,0	164,9
0	87,147	50,908	39,6	6,0	164,9
0	198,962	50,908	39,6	6,0	164,9
0	11,038	162,585	43,4	6,9	147,9
0	46,38	162,585	43,4	6,9	147,9
0	87,147	162,585	43,4	6,9	147,9
0	198,962	162,585	43,4	6,9	147,9
20	11,038	5,475	31,4	4,9	156,0
20	46,38	5,475	32,1	4,8	167,6
20	87,147	5,475	29,7	5,9	158,0
20	198,962	5,475	31,5	5,6	149,6
20	11,038	50,908	39,9	4,7	148,1
20	46,38	50,908	39,9	5,1	149,9
20	87,147	50,908	38,5	5,3	157,0
20	198,962	50,908	39,5	4,7	161,0
20	11,038	162,585	44,5	4,6	155,0
20	46,38	162,585	43,9	4,0	140,5
20	87,147	162,585	43,7	4,6	145,4
20	198,962	162,585	43,9	6,1	143,8
40	11,038	5,475	31,2	6,5	153,4
40	46,38	5,475	28,8	6,6	163,3
40	87,147	5,475	29,2	5,2	155,3
40	198,962	5,475	30,2	6,1	150,8
40	11,038	50,908	38,0	5,8	148,9
40	46,38	50,908	38,7	5,6	150,2
40	87,147	50,908	38,1	5,7	148,2
40	198,962	50,908	40,9	4,9	177,5
40	11,038	162,585	40,9	4,1	127,4

40	46,38	162,585	42,8	4,3	141,7
40	87,147	162,585	42,6	3,9	138,8
40	198,962	162,585	42,3	5,9	137,5
60	11,038	5,475	24,8	8,0	127,8
60	46,38	5,475	32,3	3,8	166,8
60	87,147	5,475	26,7	6,5	146,5
60	198,962	5,475	29,6	6,5	138,5
60	11,038	50,908	33,0	5,5	123,2
60	46,38	50,908	36,8	5,8	130,2
60	87,147	50,908	39,0	5,1	114,8
60	198,962	50,908	38,6	4,7	163,8
60	11,038	162,585	43,4	3,6	131,8
60	46,38	162,585	40,5	4,4	123,5
60	87,147	162,585	41,6	3,7	109,9
60	198,962	162,585	39,0	4,3	104,5
80	11,038	5,475	25,9	8,7	41,5
80	46,38	5,475	26,5	7,0	109,7
80	87,147	5,475	20,1	14,2	11,5
80	198,962	5,475	14,6	8,9	45,3
80	11,038	50,908	32,8	4,3	13,8
80	46,38	50,908	35,9	4,6	3,5
80	87,147	50,908	41,3	1,8	1,5
80	198,962	50,908	25,9	10,1	123,8
80	11,038	162,585	42,7	6,6	40,5
80	46,38	162,585	33,6	10,5	16,5
80	87,147	162,585	37,1	3,6	54,7
80	198,962	162,585	0,0	0,0	0,0

Tabela A.4: Dados de DSC obtidos para o componente PEO. Tabela de propriedades do resfriamento.

χ_{PLLA} (%)	$M_{W_{PLLA}}$ (kDa)	$M_{W_{PEO}}$ (kDa)	T_c (° C)	$\Delta T_{(h/2)}$ (° C)	ΔH_c (J/g)
20	11,038	5,475	88,6	7,5	32,5
20	46,38	5,475	100,6	7,6	28,8
20	87,147	5,475	107,8	8,2	45,0
20	198,962	5,475	109,7	6,9	33,5
20	11,038	50,908	84,8	11,4	28,4
20	46,38	50,908	98,8	11,4	40,5
20	87,147	50,908	98,3	12,2	47,0
20	198,962	50,908	98,4	11,7	25,8
20	11,038	162,585	92,3	10,3	40,5
20	46,38	162,585	101,6	11,2	9,8
20	87,147	162,585	101,3	12,2	36,0
20	198,962	162,585	91,0	17,5	38,5
40	11,038	5,475	96,0	8,8	39,8
40	46,38	5,475	107,9	6,9	38,2
40	87,147	5,475	104,9	13,3	47,3
40	198,962	5,475	111,8	9,4	48,9
40	11,038	50,908	92,1	15,1	38,6
40	46,38	50,908	101,5	10,5	45,6
40	87,147	50,908	98,5	15,5	45,3
40	198,962	50,908	107,8	14,4	32,1
40	11,038	162,585	94,8	10,4	33,5
40	46,38	162,585	105,7	10,5	45,3
40	87,147	162,585	105,8	10,3	44,7
40	198,962	162,585	95,9	14,3	39,8
60	11,038	5,475	99,8	8,9	44,8
60	46,38	5,475	109,1	7,4	43,0
60	87,147	5,475	106,4	14,2	48,7
60	198,962	5,475	111,1	6,5	52,0
60	11,038	50,908	102,3	9,6	46,2
60	46,38	50,908	103,5	11,4	45,8
60	87,147	50,908	95,7	19,8	40,2
60	198,962	50,908	109,6	11,2	38,9
60	11,038	162,585	102,4	8,9	48,0

60	46,38	162,585	108,02	10,86	47,7
60	87,147	162,585	105,6	10,3	43,5
60	198,962	162,585	102,8	11	42,2
80	11,038	5,475	103,7	8,1	46,5
80	46,38	5,475	110,92	6,99	47,8
80	87,147	5,475	101,3	16,2	46,5
80	198,962	5,475	109,1	10,1	48,9
80	11,038	50,908	102,7	8,8	46,9
80	46,38	50,908	103,9	11,7	46,2
80	87,147	50,908	94,3	22,2	39,6
80	198,962	50,908	109,4	10,3	44,2
80	11,038	162,585	103,3	8,4	45,1
80	46,38	162,585	106,27	10,59	47,1
80	87,147	162,585	103,6	12,3	44,8
80	198,962	162,585	101,5	14,5	38,5
100	11,038	5,475	85,3	19,6	3,6
100	46,38	5,475	98,1	15,5	24,8
100	87,147	5,475	100,0	15,5	2,7
100	198,962	5,475	94,1	16,0	5,9
100	11,038	50,908	85,3	19,6	3,6
100	46,38	50,908	98,1	15,5	24,8
100	87,147	50,908	100,0	15,5	2,7
100	198,962	50,908	94,1	16,0	5,9
100	11,038	162,585	85,3	19,6	3,6
100	46,38	162,585	98,1	15,5	24,8
100	87,147	162,585	100,0	15,5	2,7
100	198,962	162,585	94,1	16,0	5,9

Tabela A.5: Dados de DSC obtidos para o componente PEO. Tabela de propriedades do resfriamento.

χ_{PLLA} (%)	$M_{W_{PLLA}}$ (kDa)	$M_{W_{PEO}}$ (kDa)	T_c (° C)	$\Delta T_{(h/2)}$ (° C)	ΔH_c (J/g)
0	11,038	5,475	62,5	5,3	168,1
0	46,38	5,475	62,5	5,3	168,1
0	87,147	5,475	62,5	5,3	168,1
0	198,962	5,475	62,5	5,3	168,1
0	11,038	50,908	66,7	5,5	175,2
0	46,38	50,908	66,7	5,5	175,2
0	87,147	50,908	66,7	5,5	175,2
0	198,962	50,908	66,7	5,5	175,2
0	11,038	162,585	67,1	6,4	153,7
0	46,38	162,585	67,1	6,4	153,7
0	87,147	162,585	67,1	6,4	153,7
0	198,962	162,585	67,1	6,4	153,7
20	11,038	5,475	61,0	8,1	164,1
20	46,38	5,475	61,6	4,0	174,5
20	87,147	5,475	60,6	5,5	166,1
20	198,962	5,475	55,7	9,1	160,0
20	11,038	50,908	66,0	4,1	156,8
20	46,38	50,908	66,9	4,0	156,0
20	87,147	50,908	66,0	5,3	161,3
20	198,962	50,908	66,5	4,8	167,8
20	11,038	162,585	64,3	4,7	162,0
20	46,38	162,585	65,3	3,7	145,6
20	87,147	162,585	65,6	4,2	157,0
20	198,962	162,585	67,4	6,4	153,8
40	11,038	5,475	60,3	2,9	158,3
40	46,38	5,475	61,0	8,6	165,7
40	87,147	5,475	61,4	8,4	166,7
40	198,962	5,475	60,8	7,8	163,3
40	11,038	50,908	65,2	3,8	157,5
40	46,38	50,908	66,3	4,1	150,5
40	87,147	50,908	65,6	5,2	165,3
40	198,962	50,908	65,3	3,8	190,7
40	11,038	162,585	63,1	5,1	132,3

40	46,38	162,585	65,7	4,8	143,9
40	87,147	162,585	65,0	4,2	147,3
40	198,962	162,585	66,4	6,6	146,0
60	11,038	5,475	60,3	3,0	143,8
60	46,38	5,475	61,6	2,9	165,6
60	87,147	5,475	60,2	7,1	157,5
60	198,962	5,475	60,8	8,1	147,3
60	11,038	50,908	64,4	4,4	144,7
60	46,38	50,908	65,3	5,7	131,0
60	87,147	50,908	65,9	4,0	152,5
60	198,962	50,908	64,6	3,5	188,8
60	11,038	162,585	63,9	8,4	140,3
60	46,38	162,585	64,1	7,9	127,7
60	87,147	162,585	63,9	4,8	135,6
60	198,962	162,585	63,3	7,3	156,3
80	11,038	5,475	60,1	3,4	121,0
80	46,38	5,475	60,3	10,1	155,8
80	87,147	5,475	51,4	17,7	124,3
80	198,962	5,475	52,2	11,9	104,4
80	11,038	50,908	59,7	15,4	112,8
80	46,38	50,908	54,2	14,6	84,3
80	87,147	50,908	54,5	14,7	94,0
80	198,962	50,908	61,8	8,9	167,8
80	11,038	162,585	54,7	18,4	92,5
80	46,38	162,585	53,0	14,5	75,5
80	87,147	162,585	62,5	14,9	93,7
80	198,962	162,585	51,6	13,7	79,0

Tabela A.6: Dados de DSC obtidos para o componente PEO. Tabela de propriedades do resfriamento.

χ_{PLLA} (%)	$M_{W_{PLLA}}$ (kDa)	$M_{W_{PEO}}$ (kDa)	T_c (° C)	$\Delta T_{(h/2)}$ (° C)	ΔH_c (J/g)
20	11,038	5,475	142,0	18,1	45,0
20	46,38	5,475	164,2	6,5	55,5
20	87,147	5,475	166,1	5,2	69,0
20	198,962	5,475	168,8	6,1	67,5
20	11,038	50,908	146,3	17,8	49,0
20	46,38	50,908	170,2	5,6	80,4
20	87,147	50,908	170,0	7,9	70,5
20	198,962	50,908	173,2	7,3	45,5
20	11,038	162,585	147,8	16,6	41,0
20	46,38	162,585	170,0	6,0	82,0
20	87,147	162,585	172,3	6,4	72,8
20	198,962	162,585	177,2	6,2	60,0
40	11,038	5,475	145,8	15,1	46,9
40	46,38	5,475	166,9	5,4	61,6
40	87,147	5,475	169,4	5,6	75,8
40	198,962	5,475	171,2	6,0	68,1
40	11,038	50,908	148,2	14,3	46,6
40	46,38	50,908	171,3	5,4	72,2
40	87,147	50,908	171,6	5,9	66,8
40	198,962	50,908	175,0	7,6	51,7
40	11,038	162,585	147,7	14,6	35,8
40	46,38	162,585	172,0	5,4	76,2
40	87,147	162,585	172,9	5,6	66,4
40	198,962	162,585	178,2	6,4	56,3
60	11,038	5,475	148,5	12,0	47,7
60	46,38	5,475	169,2	5,4	64,1
60	87,147	5,475	169,8	6,3	72,0
60	198,962	5,475	174,4	6,6	66,2
60	11,038	50,908	150,6	11,6	60,3
60	46,38	50,908	172,0	5,5	71,7
60	87,147	50,908	173,3	5,2	65,0
60	198,962	50,908	175,7	6,1	54,7
60	11,038	162,585	151,1	10,9	51,8

60	46,38	162,585	172,0	4,9	70,9
60	87,147	162,585	172,7	4,8	58,1
60	198,962	162,585	178,0	6,2	54,3
80	11,038	5,475	150,0	10,8	59,1
80	46,38	5,475	170,3	5,2	63,4
80	87,147	5,475	170,8	5,8	62,5
80	198,962	5,475	172,2	5,9	56,8
80	11,038	50,908	151,1	9,8	64,1
80	46,38	50,908	172,6	4,7	63,8
80	87,147	50,908	173,0	4,5	57,0
80	198,962	50,908	175,4	6,0	56,9
80	11,038	162,585	151,2	9,6	55,5
80	46,38	162,585	172,5	3,9	61,4
80	87,147	162,585	172,9	4,7	55,9
80	198,962	162,585	176,7	6,1	49,9
100	11,038	5,475	149,4	6,8	47,4
100	46,38	5,475	171,6	5,3	57,5
100	87,147	5,475	173,9	5,6	47,7
100	198,962	5,475	176,1	7,9	45,9
100	11,038	50,908	149,4	6,8	47,4
100	46,38	50,908	171,6	5,3	57,5
100	87,147	50,908	173,9	5,6	47,7
100	198,962	50,908	176,1	7,9	45,9
100	11,038	162,585	149,4	6,8	47,4
100	46,38	162,585	171,6	5,3	57,5
100	87,147	162,585	173,9	5,6	47,7
100	198,962	162,585	176,1	7,9	45,9

A.5 Tratamento Matemático

Os dados obtidos por DSC foram dispostos em gráficos tridimensionais do tipo x, y, z . As superfícies foram geradas pelo programa Gnuplot com o auxílio de duas funções $f(x, y)$ genéricas e sem significado físico (*a priori*):

$$f(x, y) = a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + a_4x^4 + a_5x^5 + b_1y + b_2y^2 + c_1xy + c_2x^2y^2 + c_3x^3y + c_4x^4y + c_5x^5y + c_6x^5y^2 + d_1 \quad (\text{A.1})$$

$$g(x, y) = a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + a_4x^4 + a_5x^5 + \frac{b_1}{y} + b_2y^2 + b_3y^{0,5} + \frac{c_1x}{y} + c_2x^2y^2 + c_3x^3y + \frac{c_4x^4}{y} + \frac{c_5x^5}{y} + c_6x^5y^2 + c_7x^5y^{0,5} + d_1 \quad (\text{A.2})$$

Deste modo, as superfícies obtidas são apenas qualitativas e expressam qual a tendência da resposta z em função dos fatores x e y . Enquanto que a equação A.1 faz o *fit*^b nos pontos experimentais que não possuem uma tendência clara, a equação A.2 realiza o *fit* para os pontos experimentais que apresentam um comportamento assintótico ao longo do eixo y .

^bOu “encaixe” matemático; descrição matemática.

A.6 Blenda em Solução

A separação sólido-líquido mencionada no corpo da dissertação está embasada na figura A.27, a seguir. No gráfico (a), os picos exotérmicos acima de -20°C correspondem ao benzeno, enquanto que os picos indicados pelas flechas correspondem a cristalização dos polímeros. Como as soluções foram preparadas a 5% (m/v)^c, de certo que os picos menos intensos provém dos polímeros.

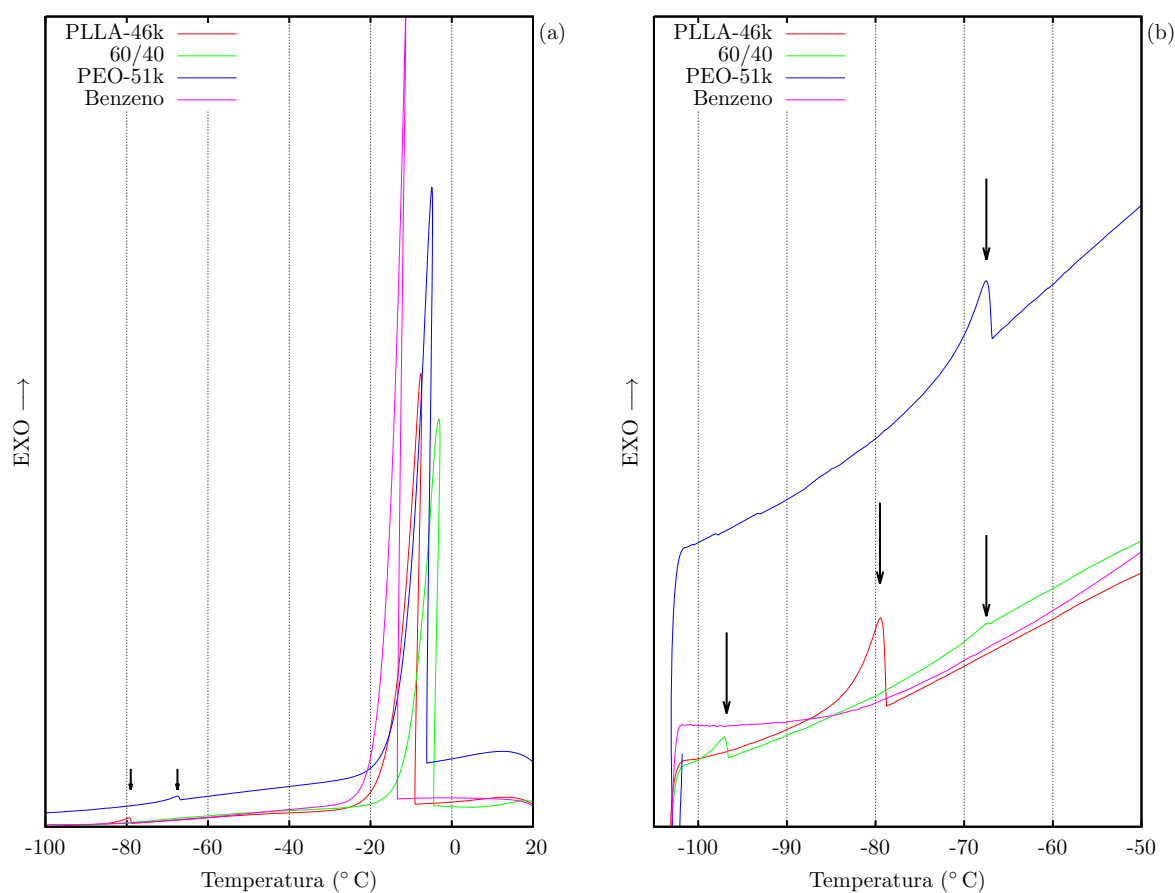


Figura A.27: Curvas de DSC das soluções de PLLA e PEO referentes ao resfriamento a taxa de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$. (a) curvas completas e (b) *zoom* na região de separação sólido-líquido.

Na figura A.27.b, as flechas destacam os picos exotérmicos referentes à cristalização dos polímeros. Notam-se dois picos, na curva verde, referentes à se-

^cMassa/Volume

paração de fases para a blenda PLLA-46k/PEO-51k 60/40 em solução. Isto indica que há separação sólido-líquido na solução ternária PLLA/PEO/Benzeno, além de explicar o porquê de serem observados picos endotérmicos durante o 1^o aquecimento das blendas.

Pelo fato de as blendas sofrerem um *quenching* ainda em solução, a expectativa seria observar apenas a transição vítrea dos polímeros ou, no máximo, pequenos picos endotérmicos que indicassem um baixo grau de cristalização durante o 1^o aquecimento das blendas.