

# Estudo da Influência das Concentrações de Monômero Principal e de Agente Reticulante na Estrutura do Gel Poli(N-isopropilacrilamida) através de Espectroscopia de Aniquilação de Pósitrons

Fernanda D. Feijó, Wellington F. Magalhães, Roberto F. S. Freitas e Ricardo G. Sousa

**Resumo:** Neste trabalho, os géis termossensíveis poli(N-isopropilacrilamida) - IPAA – foram caracterizados através de Espectroscopia de Vida Média de Pósitrons (EVMP) e Análise Térmica como função das concentrações do monômero principal N-isopropilacrilamida e do agente reticulante N,N'-Metilenobisacrilamida. A EVMP foi usada para determinar o raio médio dos volumes livres dos géis. Os géis IPAA foram sintetizados em solução aquosa via radicais livres. Após a síntese, os géis foram cortados em cubos, lavados e secos em estufa. Depois de secos foram moídos e caracterizados através de Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Os géis com composição de monômero principal e agente reticulante variando de 10x1 a 10x6, 10x1 a 16x1 e 10x1 a 16x6 mostraram um raio médio em torno de 2,8Å. O volume livre estimado para os géis não variaram com a variação da composição de monômero principal e agente reticulante. Os resultados foram interpretados em termos da estrutura desses géis.

**Palavras-chave:** *Gel termossensível, aniquilação de pósitrons, análise térmica, volume livre.*

## Introdução

Um gel pode ser definido como um composto polimérico que possui a habilidade de se expandir em alguns solventes retendo uma fração significativa do solvente dentro de sua estrutura sem se dissolver no mesmo<sup>[1]</sup>. Já um gel termossensível é aquele cujas características de expansão e contração são uma função drástica da temperatura<sup>[2]</sup>.

Dentre as várias aplicações que se tem encontrado para estes materiais, estão o uso enquanto dis-

positivo de administração controlada de medicamento<sup>[3-5]</sup>, purificação de águas residuais<sup>[6]</sup>, operações de separação em biotecnologia<sup>[7]</sup> e imobilização de enzimas<sup>[8]</sup>. O gel poli(N-isopropilacrilamida), objeto de estudo deste trabalho, tem sido aplicado em processos de concentração de soluções de proteínas e de outras macromoléculas, como solvente extrator<sup>[9-11]</sup>. Este gel, absorve, à temperatura ambiente, mais de trinta vezes o seu peso em água. À medida que se aumenta a temperatura, ele se contrai, passando por uma transição de fases descon-

Fernanda D. Feijó, Roberto F. de S. Freitas, Ricardo G. de Sousa, Laboratório de Ciência e Tecnologia de Polímeros, Depto de Eng. Química, EE.UFGM, CEP:30160-030, Belo Horizonte, MG, E-mail: rick@deq.ufmg.br; Wellington F. Magalhães, Departamento de Química do ICEx-UFGM, CEP:30123-970, Belo Horizonte, MG.

tínua, ou de primeira ordem, por volta de 35°C. O grande potencial de aplicação desses géis se baseia, sobretudo, no seu comportamento de fase, caracterizado pela grande instabilidade da rede polimérica, face a mudanças nas vizinhanças.

Neste trabalho, utiliza-se a aniquilação de pósitrons como ferramenta analítica para a determinação do raio médio dos poros e o volume livre do gel termossensível poli(N-isopropilacrilamida) em função de sua composição e a análise térmica, mais precisamente, calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA), para a caracterização desse gel.

A Espectroscopia de Vida Média de Pósitrons (EVMP) utiliza o pósitron como uma nano-sonda “in situ” para a determinação da distribuição do tamanho dos volumes livres e caracterização microestrutural de vários materiais como polímeros, zeolitas e ligas metálicas<sup>[12-17]</sup>. O pósitron,  $e^+$ , também conhecido como radiação  $\beta^+$ , é a anti-matéria do elétron. Quando injetado em um meio material, e como consequência de seu caráter de antipartícula, o pósitron tem como fim a sua aniquilação, com a emissão de radiação gama. O tempo de sobrevivência do pósitron, assim como os vários processos (interações e reações) que podem ocorrer antes de sua “morte” dependem das características físico-químicas do meio em que se encontra. Após sua desenergização, o pósitron injetado na amostra em estudo pode ter dois destinos principais: sua aniquilação “quasi” livre ou, por captura de um elétron dos átomos do meio, conduzir à formação de um estado ligado pósitron-elétron, chamado positrônio, cujo símbolo é Ps. Conforme os spins do pósitron e do elétron sejam paralelos ou anti-paralelo, o positrônio existe sob duas formas, respectivamente: o orto-positrônio, o-Ps, que se aniquila com a emissão de 3 fótons gama e o para-positrônio, p-Ps, que se aniquila com a emissão de 2 fótons gama, cada um deles com 511 keV de energia. Os índices 1, 2 e 3 utilizados são normalmente atribuídos às espécies para-positrônio, pósitron e orto-positrônio, respectivamente.

Na presença dos elétrons dos átomos constituintes do meio em que se encontra, o pósitron pertencente ao o-Ps pode se aniquilar com um desses elétrons de spin anti-paralelo ao seu e muito mais disponíveis que o elétron do próprio o-Ps. Este processo chamado de aniquilação “pick-off” tem duas consequências principais: reduz a vida média do o-Ps de seus 140

ns para apenas algumas unidades de ns e faz com que a aniquilação do o-Ps se processe com a emissão de 2 fótons gama de 511 keV cada. É justamente esse processo de aniquilação que permite a determinação experimental da vida média do p-Ps, assim como a do o-Ps, para posterior determinação do raio médio e volume livre do material.

O processo de formação do Ps na matéria apresenta várias nuances, dentre elas, o modelo do volume livre, utilizado neste trabalho. O modelo estabelece que, obedecidas as exigências termodinâmicas para a captura de elétron pelo pósitron, o positrônio só seria passível de formação no interior de espaços vazios de matéria que pudessem por conseguinte alojar o Ps. A quantidade de Ps formada seria dependente do número destes volumes existentes e a vida média do Ps seria uma função do tamanho (volume), e da forma destes espaços. Para o caso de um volume livre modelizado por um poço de potencial rígido esférico a equação que relaciona a constante de decaimento do o-Ps,  $\lambda_3$ , com o raio do poço potencial,  $r_0$ , e com a espessura,  $\Delta r = r_0 - r$  da camada de elétrons na superfície interna do poço de potencial onde o o-Ps sofreria aniquilação “pick-off” com uma constante de decaimento de  $2 \text{ ns}^{-1}$ , é dada por<sup>[18,19]</sup>:

$$1/\tau_3 = 2 [ 1 - R + (1 / 2\pi) \sin (2\pi R) ] \quad (1)$$

onde,  $R = r/r_0$  e  $r - r_0 = 0,166 \text{ nm}$ . Assim, a vida média do o-Ps aumentaria com o raio do volume livre,  $r$ , e diminuiria com a espessura da camada eletrônica, envolvendo este volume. Utilizando-se a equação para o volume de uma esfera pode-se então calcular o volume livre do material.

O presente trabalho tem por objetivo a caracterização estrutural do gel termossensível poli(N-isopropilacrilamida) através da determinação do raio médio dos poros e dos volumes livres dos géis termossensíveis poli(N-isopropilacrilamida) quando se altera sua composição, quer pela mudança de concentração do monômero principal, N-isopropilacrilamida, quer pela mudança de concentração do agente reticulante, N’Metilenobisacrilamida ou de ambos. Os resultados são discutidos em termos das variações na estrutura dos géis devido às interações polímero-polímero.

## Experimental

Para síntese dos géis IPAA  $a \times b$ , onde  $a$  repre-

senta a porcentagem de monômeros totais (p/v) em relação ao volume de solução e *b* a porcentagem do agente reticulante (p/p) em relação à quantidade de monômeros totais, utilizou-se o monômero principal, N-isopropilacrilamida, o agente reticulante, N,N'-Metilenobisacrilamida e os iniciadores persulfato de amônia e metabissulfito de sódio. Os géis, sintetizados em solução aquosa via radicais livres, tiveram as seguintes composições: 10 x 1, 10 x 2, 10 x 4, 10 x 6, 14 x 1, 16 x 1, 12 x 2, 14 x 4 e 16 x 6. Após a síntese, eles foram cortados, lavados e secos em estufa a 80°C por, aproximadamente, 6 horas. As amostras foram moídas e classificadas em sistema de peneiras Tyler até a granulometria de 60 a 250 Mesh. As medidas de EVMP dos géis sintetizados foram feitas em um equipamento da Ortec, composto por um circuito de coincidência rápido-rápido e 280 ps de tempo de resolução, determinado a partir do espectro do <sup>60</sup>Co. O radioisótopo utilizado como fonte de pósitron foi <sup>22</sup>Na e a temperatura do experimento de 21,0 ± 1,5°C. A determinação das temperaturas de transição vítrea e de degradação e das perdas de massa para os géis sintetizados foi feita através de medidas calorimétricas. As temperaturas de transição vítrea foram determinadas em um calorímetro exploratório diferencial – Shimadzu, Modelo DSC50 – em atmosfera de nitrogênio super seco a 20 mL/min, fazendo-se uma primeira corrida da temperatura ambiente até 180°C a uma taxa de 20°C/min e uma segunda corrida, imediatamente após a primeira, da temperatura ambiente até 180°C, a uma taxa de 5°C/min. As temperaturas de degradação foram determinadas por DSC e TGA – Shimadzu, Modelo TGA50 –, em atmosfera de nitrogênio super seco a 20 mL/min, taxa de aquecimento de 10°C/min e temperatura variando da ambiente até 500°C, no DSC, e até 600°C, na TGA. Pelas análises termogravimétricas determinou-se, também, as perdas de massa dos géis. A massa das amostras de géis para todos os experimentos de análise térmica foi de 5,00 ± 0,50 mg.

## Resultados e discussão

A determinação das vidas médias ( $\tau_i$ ) e das intensidades ( $I_i$ ), bem como os qui-quadrado reduzidos ( $\chi^2$ ) do  $e^+$ , o-Ps e p-Ps foram obtidas a partir de análise do espectro com  $\tau_i$  livres, fixando-se  $\tau_2$  em 400 ps e fixando-se  $\tau_1$  em 120 ps. A Tabela 1 mos-

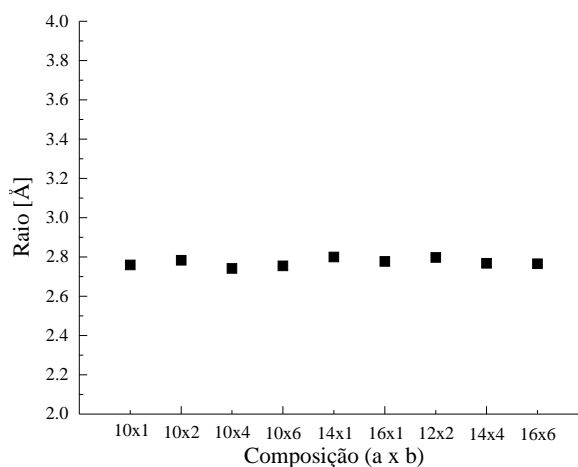
**Tabela 1.** Parâmetros de EVMP medidos a 21°C para os géis IPAA, no estado seco, com os valores obtidos a partir de análise dos espectros com  $\tau_i$  livres:

Gel IPAA	$\tau_3$ / ps	$I_3$ / %	$r$ / Å	$Vf$ / Å <sup>3</sup>
10 x 1	1904 ± 50	29,94 ± 0,7	2,759	87,97
10 x 2	1929 ± 50	30,71 ± 0,7	2,783	90,29
10 x 4	1886 ± 50	31,18 ± 0,7	2,742	86,36
10 x 6	1900 ± 50	29,73 ± 0,7	2,755	87,59
14 x 1	1948 ± 50	29,85 ± 0,7	2,800	91,95
16 x 1	1923 ± 50	30,01 ± 0,7	2,777	89,70
12 x 2	1945 ± 50	29,68 ± 0,7	2,798	91,76
14 x 4	1913 ± 50	30,15 ± 0,7	2,768	88,84
16 x 6	1910 ± 50	29,26 ± 0,7	2,765	88,55

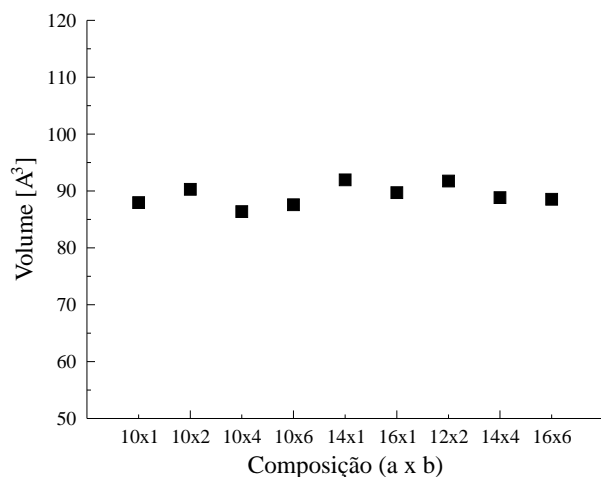
tra esses valores com  $\tau_i$  livres. Os espectros obtidos foram analisados pelo programa POSITRONFIT EXTENDED<sup>[20]</sup>, ajustando-se 3 decaimentos exponenciais. Através desses dados determinou-se o raio médio e o volume livre dos géis sintetizados, a partir do modelo do volume livre modelizado por um poço de potencial rígido esférico<sup>[18,19]</sup>, os quais são mostrados, também, na Tabela 1.

Os resultados acima tabelados podem ser melhor visualizados nas Figuras 1 e 2.

Os resultados mostram que, deixando todos os parâmetros livres, as vidas médias, que estão associadas ao tamanho dos espaços vazios no material, praticamente não variam. O mesmo comportamento pode ser observado em relação às intensidades relativas às espécies positrônicas, as quais estão associadas com a distribuição de volumes vazios no material. Resultados similares a esses foram encontrados quando fixou-se a vida



**Figura 1.** Variação do raio para os géis IPAA em função de sua composição.



**Figura 2.** Variação do volume livre para os géis IPAA em função de sua composição.

média  $\tau_2$  em 400 ps e  $\tau_1$  em 120 ps, evidenciando a independência do tipo de análise dos espectros e confirmando os valores determinados.

A alteração na composição dos géis IPAA, através da variação da quantidade de monômero principal N-isopropilacrilamida, do agente reticulante N,N'-Metilenobisacrilamida ou de ambos, aparentemente, não mostrou influência na vida média,  $\tau_3$ , e respectiva intensidade,  $I_3$ , relativos ao ortopositronio. Consequentemente, os raios médios e o tamanho dos volumes livres dos poros desses géis mostraram-se praticamente constantes, variando muito pouco. O raio médio obtido foi de  $2,75 \pm 0,05$  Å e o volume médio de  $89,2 \pm 1,9$  Å<sup>3</sup>.

Os géis podem ter sua rigidez aumentada tanto pelo aumento da concentração de monômero principal quanto de agente reticulante. Uma maior concentração de monômero principal intensifica o grau de entrelaçamento das cadeias poliméricas, enquanto que, um aumento na concentração do agente reticulante propicia uma maior densidade de ligações cruzadas. Em princípio, era de se esperar que uma maior concentração de monômero principal e de agente reticulante pudessem influenciar o volume livre desses géis, ou seja, quanto maior essa concentração menor o volume livre, uma vez que o gel torna-se mais rígido. Entretanto, as medidas de EVMP mostraram que os raios e os volumes livres dos géis permaneceram quase que inalterados, sem nenhuma variação significativa. A explicação pode estar relacionada com o fato de que, apesar de macroscopicamente o gel se tornar mais rígido com o aumento da concentração de monômero principal e de agente

reticulante, microscopicamente não se tem nenhuma alteração em termos de ligação química existente entre os grupamentos isopropilacrilamida das cadeias poliméricas. Isso faz com que o volume dos espaços vazios existentes, ao nível molecular, seja pouco alterado pois as interações polímero-polímero são essencialmente as mesmas. Desta forma, a estrutura desses géis não sofre nenhuma variação significativa em termos de seus volumes livres quando se altera as concentrações de monômero principal e de agente reticulante. Sousa e colaboradores<sup>[17]</sup>, mostraram que os volumes livres dos copolímeros poli(N-isopropilacrilamida) – Acrilamida (IPAA-AA) são influenciados pelas concentrações dos monômeros N-isopropilacrilamida e acrilamida, de forma que, quanto maior a concentração de acrilamida no copolímero menor é o volume livre do mesmo. Esse comportamento foi entendido como sendo devido às diferentes interações polímero-polímero existentes entre os grupos isopropilacrilamida e acrilamida. Com o intuito de confirmar nossa hipótese, fez um copolímero (IPAA-AA) com 50% de cada um dos polímeros constituintes e 6% p/p de agente reticulante e determinou-se seu volume livre por EVMP. O volume livre encontrado para esse gel ( $70,3$  Å<sup>3</sup>) foi bem próximo do determinado para o gel com 1% de agente reticulante e mesma concentração de monômeros<sup>[17]</sup>. Portanto, esse resultado mostra que a concentração de agente reticulante não afetou o volume livre do gel. Este fato corrobora nossa explicação de que o volume livre desses géis está diretamente relacionado com as interações polímero-polímero. Uma alteração nessas interações faz com que o volume livre do gel varie, porém se a interação for a mesma seu volume permanecerá inalterado.

A Figura 3 e a Tabela 2 mostram, comparativamente, as temperaturas de transição vítrea, Tg's, para os géis IPAA, obtidas por DSC. Através dos resultados percebe-se que a variação na composição, pelo monômero principal, causa um ligeiro aumento na temperatura de transição vítrea dos géis. A mesma tendência pode ser observada nas Tg's quando varia-se a composição através da concentração de agente reticulante ou de ambos, monômero principal e agente reticulante, simultaneamente.

Como era de se esperar, quanto maior a massa molar do polímero menor a mobilidade das cadeias

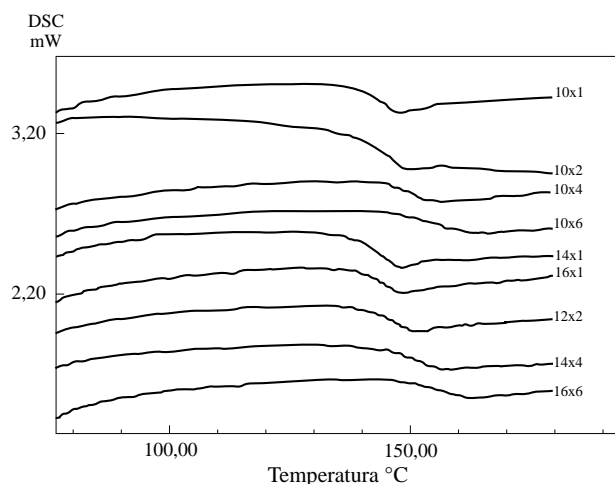


Figura 3. Curvas DSC para os géis IPAA.

Tabela 2. Temperaturas de transição vítrea para os géis IPAA determinadas por DSC.

GEL IPAA									
	10x1	10x2	10x4	10x6	14x1	16x1	12x2	14x4	16x6
Tg/°C	136	140	145	148	138	139	141	144	149

as poliméricas. Essa mobilidade, característica da transição vítrea, deve, então, ser alcançada a temperaturas mais altas. Quanto à variação de monômero principal e de agente reticulante, apesar de ambos aumentarem a Tg, a influência do segundo é mais pronunciada. Ao se variar a concentração de agente reticulante, pode-se observar um significativo aumento na temperatura de transição: de 136 a 148°C. Quando a variação de composição é feita em termos de monômero principal, existe também uma tendência de aumento de Tg, porém muito menos expressiva do que a anterior: 136 a 139°C. Na variação de ambos os constituintes do gel, a tendência de aumento pronunciado de Tg, de 136 a 149°C, pode ser relacionada a presença do agente reticulante, responsável pelo maior aumento na Tg dos géis.

A Tabela 3 mostra as temperaturas de degradação dos géis e as perdas de massa durante a degradação, medidas por DSC e TGA. As maiores variações na temperatura de degradação bem como na perda de massa ocorreram ao se variar a concentração de agente reticulante, com Td indo de 423°C (IPAA 10x1) a 385°C (IPAA 10x6) e perda de massa variando de 83% a 63%, respectivamente. Embora a temperatura de degradação e a perda de massa também sigam a mesma tendência de diminuição com a variação de monômero principal, o maior responsável por mudanças na

Tabela 3. Temperaturas de degradação e perdas de massa para os géis IPAA em função de suas composições.

Concentração do Gel IPAA	Td, pico (°C)	Perda de Massa (%)
10 x 1	423	83
10 x 2	418	82
10 x 4	417	83
10 x 6	385	63
14 x 1	391	77
16 x 1	392	80
12 x 2	392	72
14 x 4	394	77
16 x 6	390	62

estabilidade térmica dos géis é devido, novamente, ao agente reticulante, conforme pode-se verificar na Tabela 3, quando ambos, monômero principal e agente reticulante, são alterados em sua composição nos géis.

## Conclusão

A alteração na composição dos géis IPAA, através da variação da quantidade de monômero principal N-isopropilacrilamida, do agente reticulante N,N'-Metilenobisacrilamida ou de ambos, aparentemente, não mostrou influência nos raios médios e no tamanho dos volumes livres dos poros desses géis. O raio médio obtido foi de  $2,75 \pm 0,05 \text{ \AA}$  e o volume médio,  $89,2 \pm 1,9 \text{ \AA}^3$ . Concluiu-se que essa não variação no volume livre dos géis IPAA é devida ao fato das interações polímero-polímero serem as mesmas, estando essas diretamente relacionadas com a estrutura desses géis e, consequentemente, com o volume livre que eles possuem.

Os valores encontrados para as Tg's dos géis tendem a aumentar com o aumento da concentração de monômero principal, do agente reticulante e de ambas as concentrações. A concentração do agente reticulante influencia mais nas Tg's do que a concentração de monômero principal. Esse aumento na temperatura de transição vítrea se deve ao fato de que um aumento da concentração de monômero principal e de agente reticulante promovem um maior entrelaçamento e um maior número de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, respectivamente, dificultando, assim,

a mobilidade das cadeias poliméricas. As maiores variações na temperatura de degradação bem como na perda de massa ocorreram ao se variar a concentração de agente reticulante.

### **Agradecimentos**

Os autores agradecem ao apoio financeiro do CNPq, FAPEMIG e PrPq/UFMG.

### **Referências Bibliográficas**

1. Ratner, B.D. e Hoffman, A.S., J.D. Andrade (ed), ACS Symposium Series, Washington, (1976).
2. Freitas, R.F.S., Tese de Doutorado, Minneapolis, University of Minnesota, 166p., (1986).
3. Hoffman, A.S. - J. Controlled Release, 6, 297-305, (1987).
4. Siegel, R.A., Firestone, B.A., Moxley, B.C. e Falamarzian, - J. Controlled Release, 8, 179, (1988).
5. Okano, T., Bae, Y.H., Jacobs, H. e Kim, S.W. - J. Controlled Release, 11, 255-265, (1990).
6. Hirasa, O. - Bull. Res. Inst. Polym. Text., 129., 63-68, (1981).
7. Roepke, D.C., Goyal, S.M., Kelleher, C.J. Halvorson, D.A., Abrahm, A.J., Freitas, R.F.S e Cussler, E.L. - J. of Virological Methods, 15, 25-31, (1987).
8. Dong, L.C. e Hoffman., A.S. - J. Controlled Release, 4, 223-227, (1986).
9. Freitas, R.F.S. e Cussler, E.L. - Chemical Engineering Science, 42, 97-103, (1987).
10. Freitas, R.F.S e Cussler, E.L. - Separation Science and Technology, 22 (2 e 3), 911-919, (1987).
11. Miranda, T.L.S., Dissertação de Mestrado, Belo Horizonte, Universidade Federal de Minas Gerais, 152p. (1990).
12. Jean, Y.C., Microchem.J., 42, 72, (1990).
13. Zerda, T.W. e Hopkins, B. , Physics Letters A, 145, 141, (1990).
14. Hodge, R. M., Bastow, T. J., Edward, G. H., Simon, G. P. e Hill, A., J. Macromolecules, 29, 8137, (1996).
15. Wang, C.L. e Maurer, F.H.J., Macromolecules, 29, 8249, (1996).
16. Sousa, R. G., Freitas, R. F. S. e Magalhães, W. F., Anais do 4º Congresso Brasileiro de Polímeros, (1997).
17. Sousa, R. G., Freitas, R. F. S. e Magalhães, W. F., Polymer, vol. 39, no. 16, 3815-3819, (1998).
18. Schrader, D. M. e Jean, Y. C., Positron and Positronium Chemistry, Studies in physical and theoretical chemistry, 57, (1988).
19. Magalhães, W.F., Abbé, J. Ch. e Duplatre, G., Structural Chemistry, 2 (3/4), 399-408, (1991).
20. Kirkegaard, P., Eldrup, M., Mogensen, O. E. e Pedersen, N. J., Comp. Phys. Commun., 23, 307, (1981).