

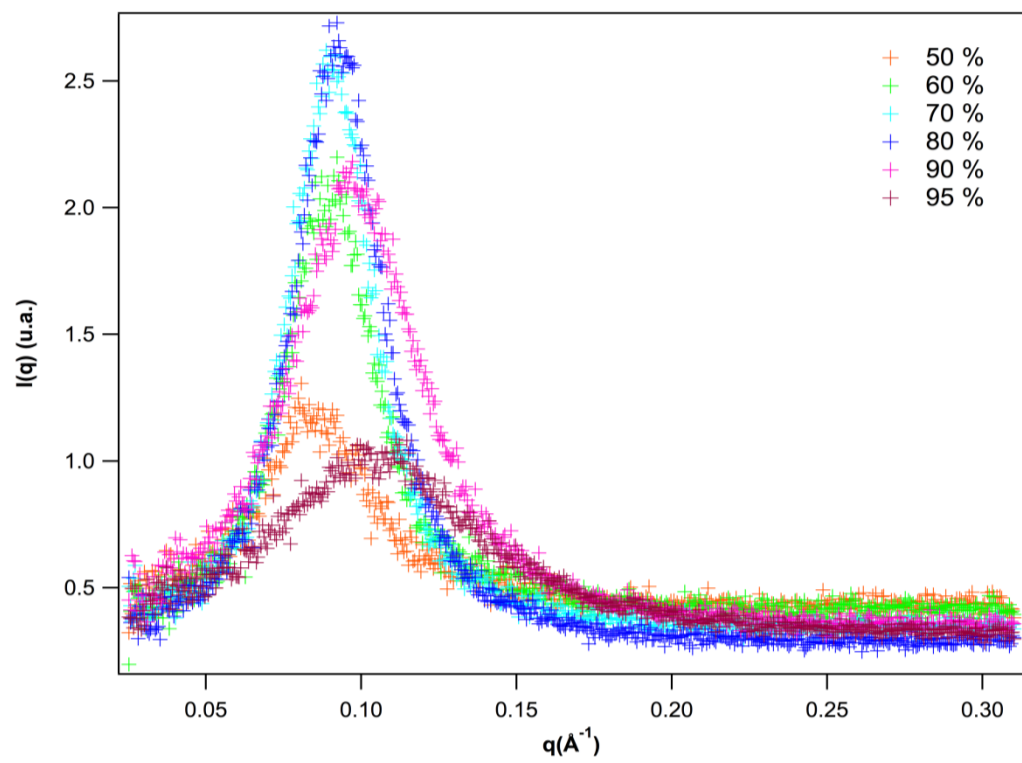
Introdução

Copolímeros poliéter glicóis fazem parte de uma classe de moléculas formadas por segmentos poliméricos. Os segmentos mais utilizados na síntese desses compostos são óxido de etileno (EO) e óxido de propileno (PO). Combinações de diferentes tamanhos das distintas partes geram uma variedade de moléculas, de cuja estrutura dependem suas propriedades finais. Uma das estruturas normalmente usadas é a de copolímero tribloco, em que dois segmentos iguais são colocados na extremidade de um segmento central diferente dos demais.

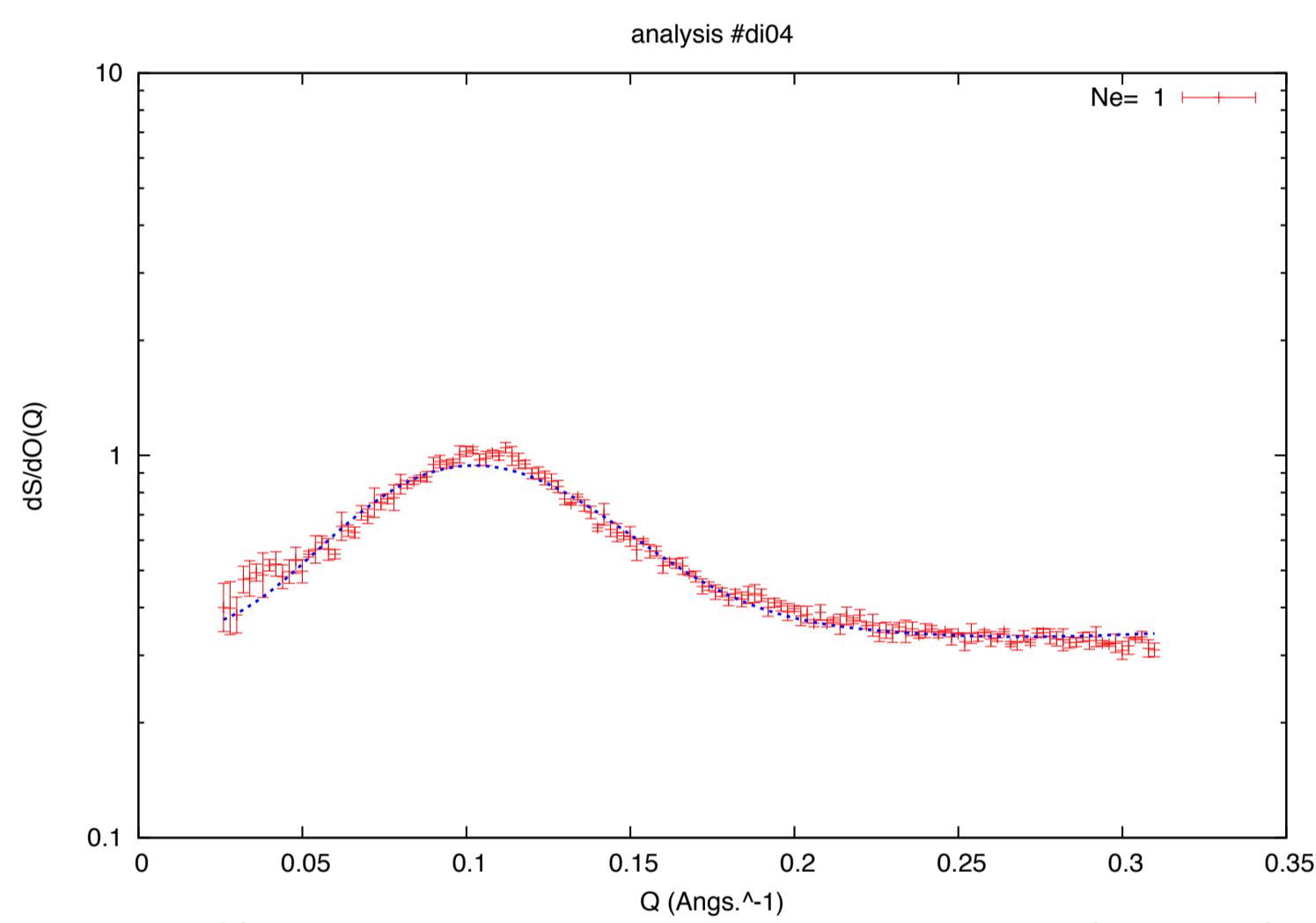
Estes compostos são muito promissores para a formação de estruturas a serem utilizadas para liberação de fármacos, ou como direcionadores estruturais na formação de materiais mesoporosos, usados em catálise, liberação controlada de fármacos ou materiais para implantes.

Método experimental

Utilizou-se a técnica de espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS). Os experimentos foram feitos em um equipamento Nanostar SAXS system da Bruker, radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$), com detector bidimensional. As curvas de espalhamento foram corrigidas pela transmissão, normalizadas pelo tempo de contagem e depois foi feita a subtração do espalhamento do solvente.



Comparação com programa de análise GenFit (Generalized Fitting): [3]



Em vermelho: Diol 95 % em peso; em azul: curva ajustada com fator de forma e estrutura.

Parâmetros obtidos para micelas reversas

Diol (%)	50	60	70	80	90	95
Raio interno (Å) (± 1)	24,73	29,26	24,05	24,28	23,32	17,66
Raio externo (Å) (± 1)	59,15	52,51	60,36	57,07	48,27	44,61
Raio de interação (Å) (± 1)	68,25	63,66	62,34	61,22	58,14	52,86
ρ Polar (eL/Å ³) ($\pm 0,003$)	0,347	0,351	0,356	0,307	0,363	0,369
ρ externo (eL/Å ³) ($\pm 0,003$)	0,346	0,346	0,354	0,312	0,357	0,366
Concentração da amostra (M) (água)	27,77	22,22	16,66	11,11	5,55	2,77
Const. de decaimento	21173,9	10179,3	4723,9	1,14e-12	8408,22	9,1e-13
Expoente	-0,56	-0,4762	-0,674	-0,4	-0,619	-1,1e-16
Polidispersividade ($\pm 0,005$)	0,078	0,116	0,086	0,091	0,133	0,153
ρ Interno (solvente) (eL/Å ³): 0.333						

Considerações finais

A análise feita das curvas de espalhamento dos dados de SAXS do diol, como também os resultados de Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared (ATR-FTI), que não foram exibidos, indicam que o copolímero tribloco forma micelas reversas em solução: água na parte de dentro, cadeias hidrofóbicas formando a matriz e cadeias hidrofílicas cercado os domínios de água. O raio de interação aumenta com a concentração de solvente (água), e o raio interno das micelas também aumenta. Possivelmente temos os núcleos de água maiores, mais afastados e em menor número, já que para maiores concentrações de solvente há uma menor quantidade de polímero para envolver a água.

O Sistema apresenta também uma pequena polidispersão de tamanhos.

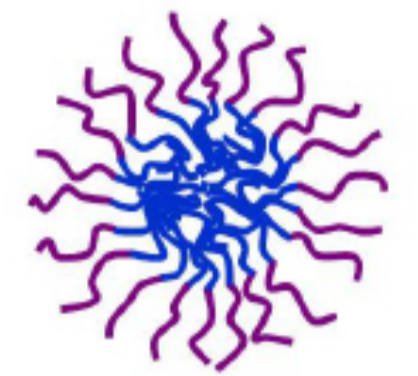
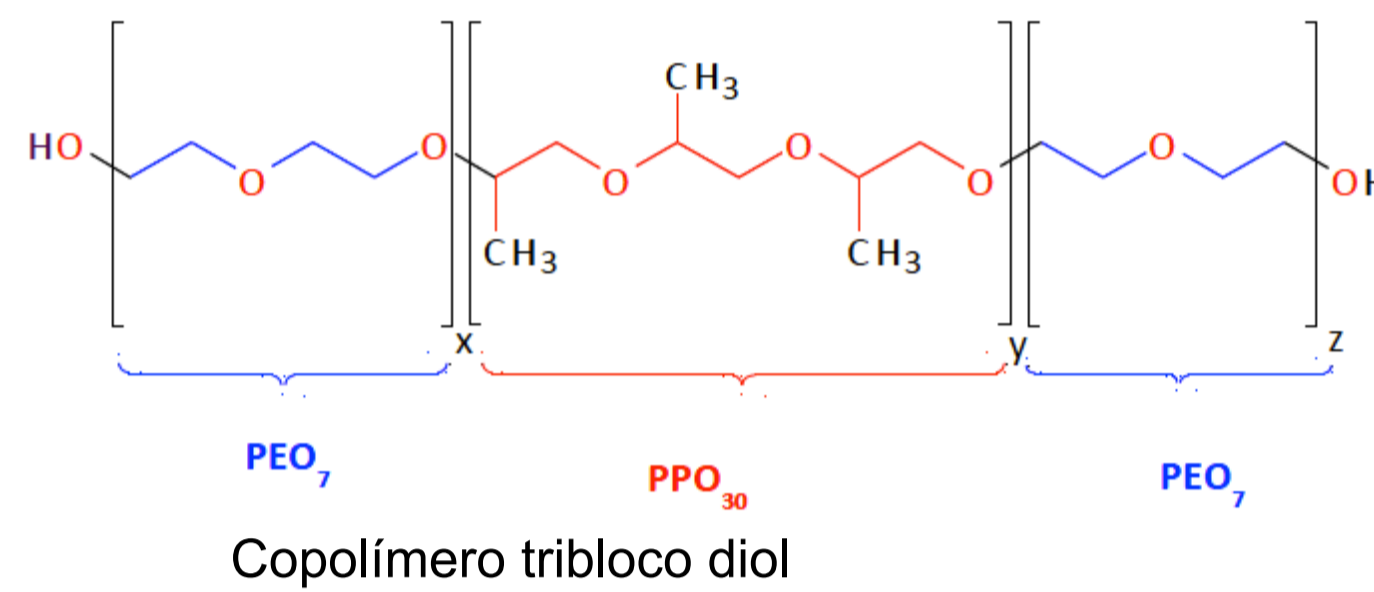
Objetivos

Caracterizar a estrutura micelar de copolímeros tribloco em solução por espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS).

Determinar os parâmetros estruturais das micelas: raio interno, raio total, raio de interação, densidade eletrônica, bem como o comportamento dos agregados formados pelo copolímero diol em solução, em função de sua concentração, através do ajuste de intensidade espalhada às curvas de espalhamento obtidas experimentalmente.

Materiais e Métodos

A Dow do Brasil desenvolveu um novo copolímero tribloco: Diol, de fórmula molecular $(\text{EO})_7(\text{PO})_{30}(\text{EO})_7$ e peso molecular de 2500g/mol. Foram medidas soluções de 50 a 95% em peso desse copolímero em solução. O solvente utilizado consiste de 75% de água e 25% de butil diglicol ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3$).



Micela de copolímero tribloco

Método de análise

Modelou-se a intensidade espalhada, que foi ajustada às curvas experimentais. A intensidade espalhada é dada por(1):

$$I(q) = n_p P(q) S'(q) + A \cdot q^b$$

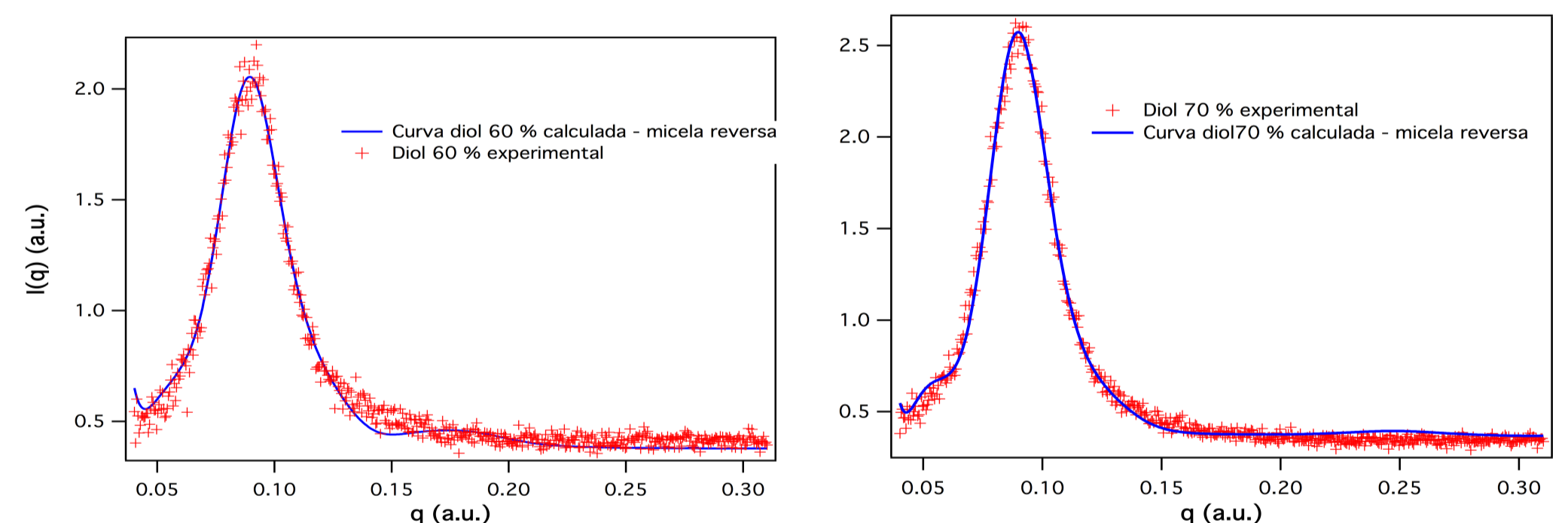
onde $P(q) = \langle |F(q)|^2 \rangle = \int_0^R |F(q,r)|^2 f(r) dr$ é o fator de forma das partículas,

$F(q) = (\Delta\rho)R \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3}$ é a amplitude de espalhamento para partículas esféricas; $f(r)$ é a função distribuição de tamanhos, dada por

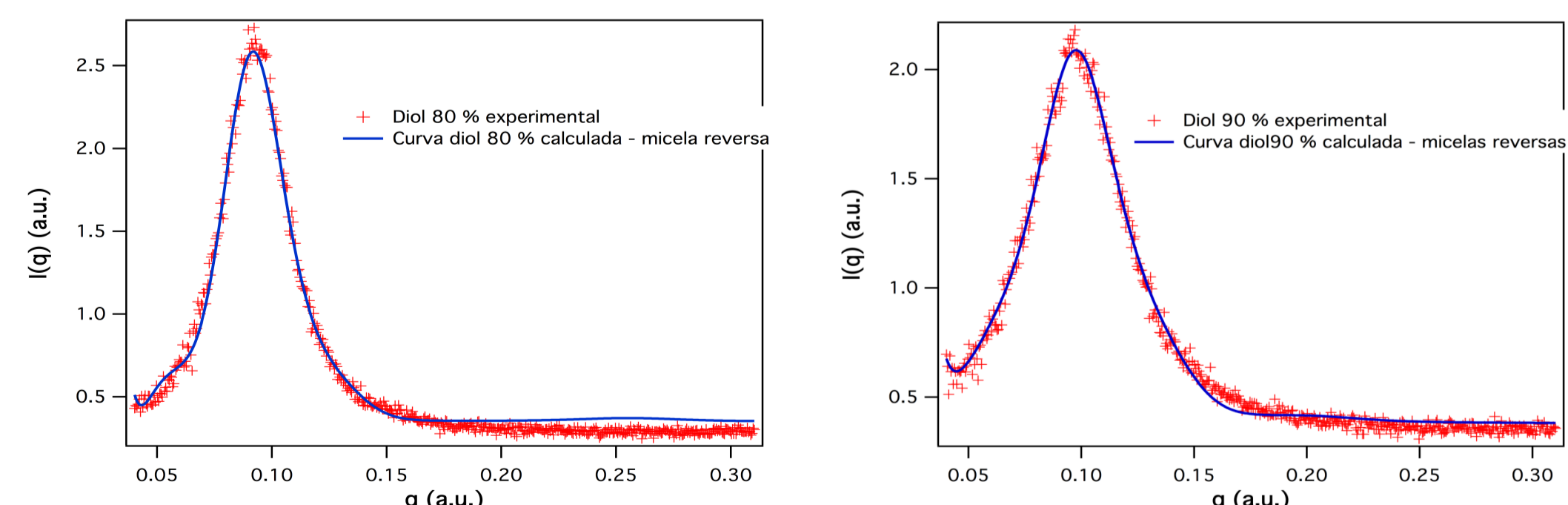
$$f(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma^2} \exp\left[-\frac{(R-r)^2}{2\sigma^2}\right]; \quad S'(q) = 1 + \beta(q)[S(q) - 1]; \quad \beta(q) = \frac{\langle |F(q)|^2 \rangle}{\langle |F(q)|^2 \rangle}$$

$S(q) = \frac{1}{1 + 24\eta(G(A)/A)}$ é o fator de estrutura de esferas duras, sendo $G(A)$ dependente da concentração, do raio de interação e do número de partículas(2)

Resultados



Curvas de espalhamento do diol para concentrações de 60 e 70% com fator de decaimento exponencial.



Curvas de espalhamento do diol para concentrações de 80 e 90% com fator de decaimento exponencial.

Referências

- [1] J.S.Pedersen, Adv. Colloid Int. Sci. 70 (1997), 101-210.
- [2] D.J.Kinning, E.L.Thomas, Macromolecules 17 (1984), 1712-1718.
- [3] Spinozzi, F., manuscrito em preparação

Agradecimento:

Emanuel C. Pimentel¹, Yuri Alencar², Márcia C.A. Fantini³, Diomar R.S.Bittencourt³, Mitsukimi Tsunoda²

- 1.) Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil
- 2.) Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil
- 3.) Instituto de Física da Universidade de São Paulo, SP, Brasil

