

Artigo

Medidas Viscosimétricas como Método para a Determinação de Parâmetros de Miscibilidade de Blendas de PBAT/PNIPAAm e de Ecovio®/PNIPAAm em Solução

de Souza, R. L.; Curti, P. S.*

Rev. Virtual Quim., 2019, 11 (1), no prelo. Data de publicação na Web: 28 de janeiro de 2019

<http://rvq.sbq.org.br>

Viscosimetric Measurements as a Method of the Miscibility Parameters Determination of the PBAT/PNIPAAm and Ecovio®/PNIPAAm Blends in Solution

Abstract: In this work the miscibility parameters, ΔB and μ , were determined from the viscosimetric measurements of the poly(butylene adipate copolyphthalate)/poly(N-isopropyl acrylamide) (PBAT/PNIPAAm) and Ecovio®/PNIPAAm blends dilute solutions, in different weight proportions. It was verified that the PBAT/PNIPAAm blends solutions up to the 70/30 mass proportion showed an immiscibility tendency, due to the ΔB and μ values to be negative. However, the PBAT/PNIPAAm blend solutions in the mass proportions from 50/50 showed a miscibility tendency, since the values obtained for the ΔB and μ parameters were positive. On the other hand, in the experimental conditions used, the ΔB and μ values were negative for the Ecovio®/PNIPAAm blend solutions, in the diluted conditions, indicating that these blends showed tendency to immiscibility. Thus, it was possible to deduce that the miscibility tendency of the PBAT/PNIPAAm blends probably occurred due to the intermolecular interactions formed between the nitrogen atom of the amide group of PNIPAAm and the oxygen atom of the carbonyl group of the PBAT.


Keywords: PBAT; Ecovio®; PNIPAAm; blends; viscosimetry; miscibility.

Resumo

Nesse trabalho os parâmetros de miscibilidade, ΔB e μ , foram determinados a partir de medidas viscosimétricas de soluções diluídas para as blendas de poli(butileno adipato co-tereftalato)/poli(N-isopropilacrilamida) (PBAT/PNIPAAm) e de Ecovio®/PNIPAAm em diferentes proporções mássicas. Foi verificado que as soluções das blendas de PBAT/PNIPAAm até a proporção mássica 70/30 apresentaram tendência à imiscibilidade, devido aos valores de ΔB e μ serem negativos, enquanto as soluções das blendas de PBAT/PNIPAAm nas proporções mássicas a partir de 50/50 apresentaram maior tendência à miscibilidade, pois os valores determinados para os parâmetros ΔB e μ foram positivos. Por outro lado, nas condições experimentais analisadas, os valores dos parâmetros de miscibilidade, ΔB e μ , obtidos para as blendas de soluções diluídas de Ecovio®/PNIPAAm foram negativos em todo o intervalo de concentração avaliado, indicando que essas blendas não apresentaram tendência à miscibilidade. Sendo assim, foi possível inferir que a tendência à miscibilidade das blendas de PBAT/PNIPAAm ocorreu provavelmente devido às interações intermoleculares formadas entre o átomo de nitrogênio do grupo amida do PNIPAAm e o átomo de oxigênio do grupo carbonila da carboxila do PBAT.

Palavras-chave: PBAT; Ecovio®; PNIPAAm; blendas; viscosimetria; miscibilidade.

* Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento Acadêmico de Química, Campus Londrina, Avenida dos Pioneiros, 3131, Jardim Morumbi, CEP 86036-370, Londrina-PR, Brasil.

 priscilacurti@utfpr.edu.br

DOI:

Medidas Viscosimétricas como Método para a Determinação de Parâmetros de Miscibilidade de Blendas de PBAT/PNIPAAm e de Ecovio®/PNIPAAm em Solução

Ricardo Luiz de Souza, Priscila Schroeder Curti*

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento Acadêmico de Química, Campus Londrina, Avenida dos Pioneiros, 3131, Jardim Morumbi, CEP 86036-370, Londrina-PR, Brasil.

* priscilacurti@utfpr.edu.br

Recebido em 11 de junho de 2018. Aceito para publicação em 30 de novembro de 2018

1. Introdução

2. Parte Experimental

2.1. Materiais

2.2. Determinação das propriedades viscosimétricas de soluções de misturas de PBAT/PNIPAAm e de Ecovio®/PNIPAAm - estimativa da miscibilidade por meio de medidas de viscosidade

3. Resultados e Discussão

4. Conclusão

1. Introdução

Blendas poliméricas são definidas como misturas físicas entre dois ou mais polímeros^{1,2}, visando alcançar o sinergismo entre cada constituinte envolvido, a fim de obter um material com melhores propriedades que os constituintes puros³. Parâmetros como a miscibilidade e a compatibilidade são fundamentais no desenvolvimento de blendas poliméricas e dependem da técnica de processamento empregada. A miscibilidade é um parâmetro que indica a afinidade entre os constituintes da blenda polimérica, formando um sistema monofásico e cujas propriedades do material obtido são melhoradas, comparadas às dos

polímeros puros. As blendas são imiscíveis quando existem domínios de cada componente na mistura com uma interface bem definida, não resultando em um material com propriedades melhoradas³. Blendas poliméricas consideradas compatíveis podem ser miscíveis ou não, mas são macroscopicamente homogêneas e apresentam uma propriedade física interessante para uma determinada aplicação³. Assim, estudos são realizados com o intuito de obter diferentes tipos de blendas poliméricas, usando diferentes formas de processamento, a fim de obter materiais com propriedades diferenciadas e muitas vezes melhoradas, em comparação às propriedades dos polímeros puros que lhe deram origem, sem a necessidade de sintetizar novos

polímeros, cujo processo muitas vezes pode apresentar um maior custo³.

Uma forma de estimar o parâmetro de miscibilidade de blendas poliméricas em solução é utilizar o princípio da viscosidade de soluções diluídas, que é baseado nas diferentes contribuições que podem ocorrer a partir de interações intermoleculares atrativas ou repulsivas entre os polímeros envolvidos na mistura em solução⁴. A atração entre o par polímero-solvente envolvido pode expandir o emaranhado polimérico, resultando em um aumento da viscosidade,

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + b[\eta]^2 c \quad (01)$$

onde: $\frac{\eta_{sp}}{c}$ é viscosidade reduzida (dL.g⁻¹); $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca do polímero em estudo (coeficiente linear); b é o coeficiente angular da equação da reta, relacionado com o coeficiente de Huggins, K_H , que reflete as interações entre os segmentos poliméricos e c é a concentração do polímero (g.dL⁻¹)⁷.

O coeficiente de Huggins é uma medida da interpenetração das cadeias poliméricas, considerando a condição em espiral, no qual a sua extensão está relacionada às interações intermoleculares polímero-polímero e polímero-solvente, afetando as interações

podendo causar um desvio positivo da lei da aditividade. Caso contrário, pode ocorrer o colapso do emaranhado, diminuindo a viscosidade da solução e, por conseguinte, um desvio negativo da lei de aditividade⁵. A viscosidade intrínseca pode ser definida como sendo o valor de viscosidade reduzida tendendo à diluição infinita, ou seja, à concentração tendendo a zero ($c \rightarrow 0$). A equação de Huggins (01) demonstra a relação entre a viscosidade intrínseca e a concentração das soluções poliméricas diluídas⁶.

hidrodinâmicas e as dimensões moleculares do polímero⁸. Ainda, de acordo com Doulabi *et al.*⁸ a miscibilidade de blendas poliméricas pode ser estudada e quantificada para blendas com diferentes composições. Assim é possível estimar o grau de miscibilidade de misturas através dos parâmetros de interação, conhecidos como μ e ΔB . Esse método consiste na determinação do parâmetro ΔB (equação 02), que é a diferença entre o coeficiente angular experimental (b_{12}) e o (b_{12}^i) ideal, obtidos para os polímeros puros e suas blendas, com diferentes composições.

$$\Delta B = b_{12} - b_{12}^i = \frac{b_{12} - (b_{11} + b_{22})}{2} \quad (02)$$

onde: b_{11} , b_{22} , b_{12} são os valores do coeficiente angular, obtidos a partir da curva de viscosidade reduzida em função da concentração das soluções poliméricas do polímero 1, do polímero 2 e das misturas dos polímeros 1 e 2, respectivamente. Nesse caso, quando $\Delta B \geq 0$ existe a indicação

miscibilidade e quando $\Delta B < 0$, a blenda polimérica apresenta-se imiscível.

Outro critério adotado por Doulabi *et al.*⁸ para prever as condições de miscibilidade para o par polímero-polímero, baseados no trabalho de Chee⁹, foi o parâmetro μ , apresentado na equação 03:

$$\mu = \left(\frac{\Delta B}{([\eta]_2 - [\eta]_1)^2} \right) \quad (03)$$

no qual, $[\eta]_1$ e $[\eta]_2$ são as viscosidades intrínsecas dos polímeros puros.

Quando $\mu \geq 0$, a blenda apresenta miscibilidade e quando $\mu \leq 0$, o sistema pode ser considerado imiscível. A partir da análise desses parâmetros, é possível estimar em quais proporções mássicas entre os polímeros constituintes da blenda poderá haver uma melhor miscibilidade da mistura ou instabilidade dos polímeros em solução. A miscibilidade entre os componentes tem influência sobre as características das blendas poliméricas, bem como propriedades físico-químicas, mecânicas e morfológicas.

Nesse trabalho houve o interesse em avaliar os parâmetros de miscibilidade em solução de blendas de poli(butileno adipato co-tereftalato), PBAT com o poli(N-isopropilacrilamida), PNIPAAm (PBAT/PNIPAAm) e de e de Ecovio® com o PNIPAAm (Ecovio®/PNIPAAm), devido às interessantes propriedades que esses polímeros apresentam. O PBAT um poliéster sintético e biodegradável por compostagem produzido pela BASF. O balanço existente entre os grupos químicos alifáticos e aromáticos presentes na unidade repetitiva desse polímero proporciona propriedades interessantes como flexibilidade, alongação à quebra e baixa cristalinidade^{10,11}. O polímero de nome comercial Ecovio®, também produzido pela BASF, é constituído por uma blenda de dois polímeros biodegradáveis, PBAT e o poli(ácido láctico), PLA, um poliéster alifático e linear. A presença de uma porcentagem de PLA no Ecovio® melhora a sua resistência mecânica; ao mesmo tempo, a presença de PBAT eleva módulo de elasticidade do Ecovio®, quando comparado ao PLA puro¹². O PNIPAAm é um polímero sintético termorresponsivo e biocompatível, devido a apresentar transição de fases hidrofílica-hidrofóbica em torno de 32 °C, chamada de *Lower Critical Solution Temperature (LCST)*¹³. Abaixo da LCST o PNIPAAm é solúvel em meio aquoso, devido à presença de interações intermoleculares, tipo ligação de hidrogênio, entre as moléculas de água e os grupos C=O e N-H da amida de suas

cadeias laterais. Acima da LCST, os grupos C=O e N-H da amida PNIPAAm sofrem contração conformacional, cujas interações intramoleculares entre esses grupos passam a ser mais favoráveis, deixando os grupos N-isopropil, hidrofóbicos, mais expostos, tornando-o insolúvel em meio aquoso¹³⁻¹⁵. Essa transição hidrofílica-hidrofóbica é reversível. Como a LCST do PNIPAAm ocorre próxima à temperatura do corpo humano, esse polímero tem sido extensivamente estudado para aplicações em liberação controlada, crescimento/descolamento celular, biomédica¹⁵⁻²⁰, dentre outras, pois apresenta boa adesão celular em temperaturas acima de sua LCST, sendo que abaixo de sua LCST a adesão celular reduz totalmente de forma espontânea.

Dessa forma, o intuito desse trabalho foi realizar um estudo de determinação das propriedades viscosimétricas de soluções diluídas de blendas de (PBAT/PNIPAAm) e de Ecovio®/PNIPAAm em diferentes proporções mássicas, com o intuito de determinar os parâmetros de miscibilidade, ΔB e μ , a fim de verificar se nas condições de diluição as soluções das blendas desse polímeros apresentariam algum tipo de miscibilidade, com a finalidade unir as propriedades de biodegradabilidade e flexibilidade do PBAT e do Ecovio® com as propriedades biocompatíveis e termo-responsivas do PNIPAAm.

2. Parte Experimental

2.1. Materiais

Para realizar os experimentos de viscosimetria das soluções de misturas de PBAT/PNIPAAm e de Ecovio®/PNIPAAm, em diferentes proporções, utilizou-se: viscosímetro Ubbelohde (diâmetro do capilar de 0,6 mm), termômetro, poli (N-isopropilacrilamida) (PNIPAAm), PBAT (BASF), Ecovio® (BASF). Como solventes foram

usados clorofórmio (CHCl_3) (ALPHATEC) e N,N-dimetilformamida (DMF) (F.MAIA).

2.2. Determinação das propriedades viscosimétricas de soluções de misturas de PBAT/PNIPAAm e de Ecovio®/PNIPAAm - estimativa da miscibilidade por meio de medidas de viscosidade

Foram realizadas medidas de viscosimetria de soluções diluídas de PBAT/PNIPAAm nas proporções mássicas (m/m) de: 100/0, 90/10, 85/15, 70/30, 50/50, 30/70 e 0/100. Os experimentos foram executados utilizando um viscosímetro de Ubbelohde, em temperatura controlada de 25°C. Realizou-se o mesmo processo de preparo de solução para todas as proporções citadas. Esse processo consistiu em diluir uma determinada massa de PBAT, de PNIPAAm e de PBAT/PNIPAAm, em diferentes proporções mássicas, em 10 mL de uma mistura dos solventes, CHCl_3 e DMF na proporção volumétrica de 85/15 (V/V)²¹, mantendo a concentração inicial de cada solução em 1 g.dL⁻¹. Dissolveu-se o polímero primeiramente em CHCl_3 e após a sua dissolução, adicionou-se o DMF, mantendo a solução sob agitação por mais 30 min. Todo o procedimento foi realizado mantendo a agitação constante.

Os tempos de escoamento foram determinados a partir das medidas de viscosidade para cada solução polimérica, inicialmente preparada na concentração de 1 g.dL⁻¹, e também após cada diluição, alcançando as concentrações de 0,67, 0,50, 0,33, 0,22, 0,17 g.dL⁻¹. Por fim, realizou-se a análise do tempo de escoamento da mistura dos solventes na proporção citada. Assim, através das medidas viscosimétricas do solvente puro e das soluções poliméricas, foi possível determinar os valores de viscosidade reduzida (equação 01) para as soluções

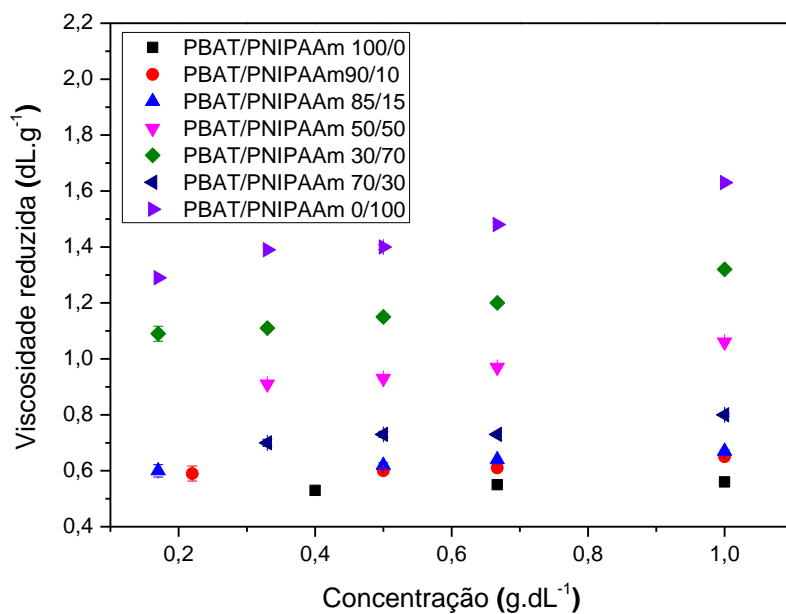
analisadas, a fim de estimar os parâmetros de miscibilidade ΔB e μ ⁷.

O mesmo procedimento experimental foi usado para realizar as medidas viscosimétricas das soluções das blendas de Ecovio®/PNIPAAm, preparadas nas seguintes proporções mássicas: 100/0, 85/15, 70/30, 50/50, 30/70 e 0/100.

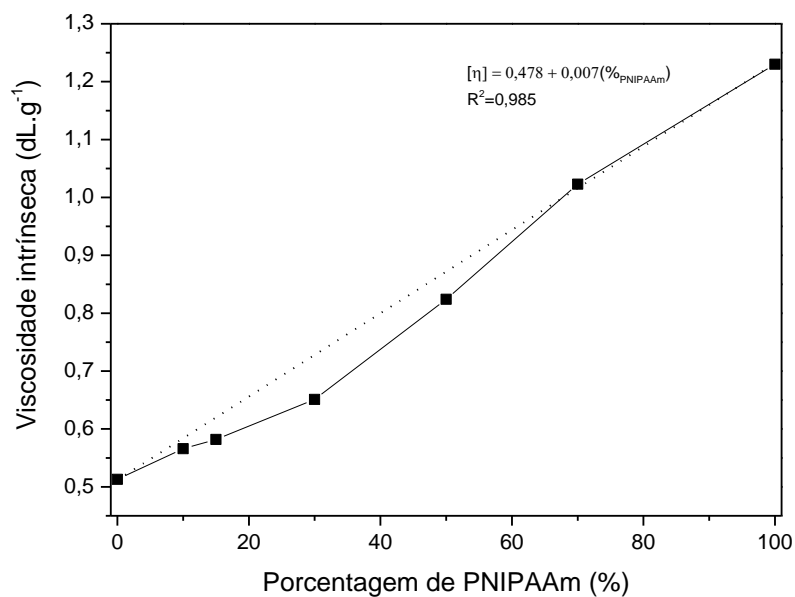
3. Resultados e Discussão

Doulabi *et al.*⁸ usaram a técnica de viscosimetria de soluções diluídas para estudar a miscibilidade de soluções de blendas de quitosana/poli(etilenoglicol)fumarato, baseado no fato de que pode-se avaliar a miscibilidade de blendas poliméricas, em solução, através dos parâmetros de interação, conhecidos como ΔB e μ , que são obtidos por meio das equações 02 e 03. Quando ΔB e $\mu \geq 0$, existe a indicação de miscibilidade e quando ΔB e $\mu < 0$, existe a indicação de imiscibilidade. De acordo com Illiger *et al.*⁴, esse princípio baseia-se no fato de que as interações repulsivas ou atrativas entre os dois polímeros constituintes da blenda, em solução, refletiria na viscosidade da mesma. Os parâmetros $[\eta]$ e b das equações (02) e (03) são obtidos a partir da equação da viscosidade reduzida, equação (01). O parâmetro b (coeficiente angular) é relacionado ao coeficiente de Huggins, K_H , e reflete as interações entre os segmentos poliméricos; o parâmetro $[\eta]$ está relacionado ao volume hidrodinâmico da macromolécula.

Na Figura 1a são apresentadas as curvas de viscosidade reduzida, em função da concentração, para as soluções diluídas de PBAT/PNIPAAm, a 25 °C e na Figura 1b são apresentados os resultados de viscosidade intrínseca da solução em função da porcentagem de PNIPAAm presente.



(a)



(b)

Figura 1. (a) Curvas de viscosidade reduzida em função da concentração, para soluções de PBAT, PNIPAAm, e misturas de PBAT/PNIPAAm, em diferentes proporções mássicas ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$); (b) Curvas de variação da viscosidade intrínseca em função da porcentagem de PNIPAAm na blenda PBAT/PNIPAAm

Pode ser observado que as curvas de viscosidade reduzida das soluções de PBAT, de PNIPAAm e de PBAT/PNIPAAm em diferentes proporções mássicas (Figura 1a) apresentam linearidade, sendo possível obter os valores de viscosidade intrínseca, a partir da equação 01, para cada uma das proporções de PBAT/PNIPAAm avaliadas, conforme mostrado na Figura 1b. Ainda, na Figura 1a pode ser observado que a viscosidade reduzida do PNIPAAm na mistura de solventes usado foi bem maior que a viscosidade do PBAT, nas mesmas condições estudadas. Isso mostra que as cadeias do PNIPAAm se encontravam mais expandidas em solução, existindo uma melhor interação polímero-solvente, comparada à solução de PBAT puro. A análise da curva apresentada na Figura 1b mostrou que a relação entre a viscosidade intrínseca e a porcentagem em massa de PNIPAAm presente na mistura de PBAT/PNIPAAm não seguiu uma tendência linear, indicando que as soluções diluídas de PBAT/PNIPAAm não obedecem à lei de aditividade em todo o intervalo de concentração⁵. A partir dos dados

apresentados na Figura 1b foi possível obter a equação da reta por meio da regressão linear, que foi $[\eta] = 0,478 + 0,007(\%_{\text{PNIPAAm}})$ e cujo coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,985, valor considerado baixo para uma boa regressão. Na Tabela 1 são apresentados os valores de $[\eta]$ e de b , determinados pela análise das curvas de viscosidade reduzida (Figura 1a) e os valores de ΔB e de μ , determinados pelas equações (02) e (03), respectivamente. Como demonstram os resultados apresentados nessa Tabela, as soluções das blendas de PBAT/PNIPAAm nas proporções de 90/10 a 70/30 apresentaram valores de ΔB e de μ negativos, de modo que essas misturas poderiam apresentar instabilidades em solução, formando blendas imiscíveis. A partir da proporção de PBAT/PNIPAAm de 50/50 (m/m), os valores de ΔB e de μ passaram a ser positivos. Esse resultado indica que a partir dessa proporção, possivelmente existe uma maior probabilidade de ocorrer miscibilidade entre os seus componentes, provavelmente devido ao aumento da proporção dos grupos amida do PNIPAAm em solução.

Tabela 1: Estimativa de $[\eta]$, b e dos parâmetros de miscibilidade ΔB e μ para as soluções diluídas de PBAT/PNIPAAm em diferentes proporções mássicas

PBAT/PNIPAAm (m/m)	$[\eta]$ (dL.g ⁻¹)	Coefficiente angular (b)	ΔB	μ
100/0	0,513	0,049	-	-
90/10	0,566	0,077	-0,142	-0,277
85/15	0,582	0,086	-0,134	-0,260
70/30	0,651	0,143	-0,076	-0,148
50/50	0,824	0,230	+0,011	+0,021
30/70	1,023	0,283	+0,063	+0,123
0/100	1,230	0,390	-	-

Assim, à medida que a proporção de PNIPAAm na blenda aumentou, poderia existir uma maior probabilidade de formação de interações intermoleculares, tipo ligação de hidrogênio, entre o átomo de nitrogênio

do grupo amida do PNIPAAm e o átomo de oxigênio do grupo carbonila da carboxila do PBAT, como indicado no esquema da Figura 2.

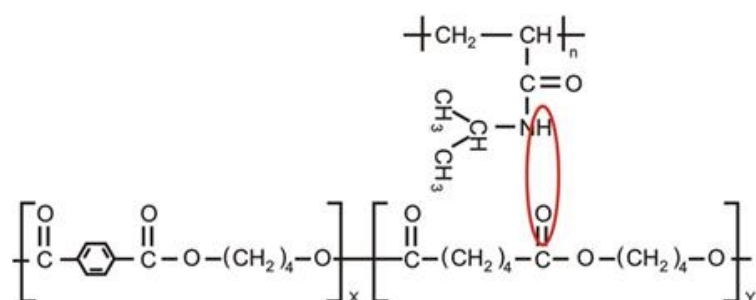
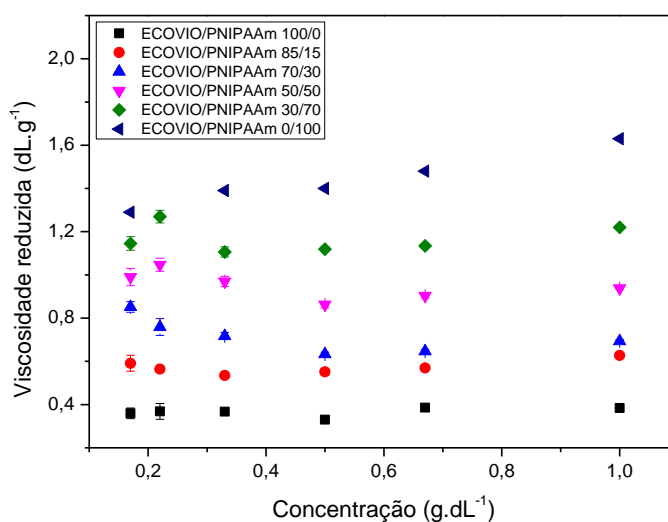


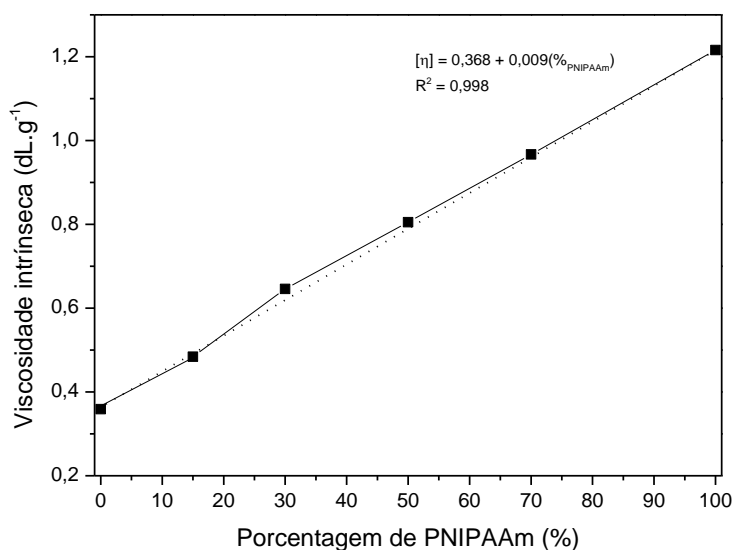
Figura 2. Esquema indicando a possibilidade de tendência à formação de interações intermoleculares entre as cadeias de PNIPAAm e de PBAT

As medidas de viscosidade de soluções de Ecovio® e de PNIPAAm puros e das soluções das blendas de Ecovio®/PNIPAAm em diferentes proporções mássicas, podem ser observadas nas curvas apresentadas na Figura 3. Na Figura 3a são apresentadas as curvas de viscosidade reduzida para as soluções de Ecovio®/PNIPAAm e na Figura 3b é apresentada a relação entre os dados de viscosidade intrínseca da solução em função da proporção mássica de PNIPAAm presente. Pode ser observado que a viscosidade

reduzida do PBAT (Figura 1a) foi um pouco maior que a viscosidade reduzida do Ecovio® (Figura 3a), indicando que a mistura de solventes usada foi melhor solvente para o PBAT do que para o Ecovio® nas condições estudadas. Além disso, a viscosidade reduzida do PNIPAAm também foi maior que do Ecovio® puro. E da mesma forma, na medida em que a proporção mássica do PNIPAAm na solução de Ecovio® aumentou, a viscosidade reduzida da solução também aumentou.



(a)



(b)

Figura 3. (a) Curvas de viscosidade reduzida em função da concentração, para soluções de Ecovio[®], PNIPAAm, e misturas de Ecovio[®]/PNIPAAm, em diferentes proporções mássicas, na temperatura de 25 °C; (b) Variação da viscosidade intrínseca das soluções de Ecovio[®]/PNIPAAm, em função da porcentagem de PNIPAAm

Para as soluções com diferentes proporções mássicas entre Ecovio[®]/PNIPAAm foi observado um comportamento relativamente linear entre a viscosidade reduzida e a concentração, indicando que as soluções analisadas seguem a equação de

Huggins⁷. Dessa forma, a partir das curvas apresentadas na Figura 3a, foi possível determinar os parâmetros de $[\eta]$ e b usando a equação de Huggins (equação 01), cujos valores estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Estimativa de $[\eta]$, b e dos parâmetros de miscibilidade ΔB e μ para as soluções diluídas de Ecovio[®]/PNIPAAm em diferentes proporções mássicas

Ecovio [®] /PNIPAAm (m/m)	Viscosidade intrínseca $[\eta]$ (dL.g ⁻¹) ¹⁾	Coefficiente angular (b)	μ	ΔB
100/0	0,359	0,029	-	-
85/15	0,484	0,140	-0,149	-0,110
70/30	0,646	0,168	-0,110	-0,081
50/50	0,805	0,192	-0,078	-0,058
30/70	0,967	0,243	-0,009	-0,007
0/100	1,216	0,472	-	-

A variação da viscosidade intrínseca, em função da proporção de PNIPAAm nas blendas pode ser observada na Figura 3b. A partir dos dados apresentados nessa Figura, foi possível obter a equação da reta, que foi $[\eta] = 0,368 + 0,009(\%_{\text{PNIPAAm}})$ e cujo valor de R^2 foi de 0,998, indicando que a relação entre essas variáveis mostraram uma tendência linear, indicando que as soluções poliméricas das blendas de Ecovio®/PNIPAAm seguem a lei de aditividade, na qual a viscosidade intrínseca da blenda polimérica em solução seria obtida a partir da soma das viscosidades intrínsecas dos polímeros puros multiplicadas pelas suas proporções em massa na blenda polimérica. A partir das informações apresentadas na Tabela 2, pôde-se determinar os parâmetros de miscibilidade, ΔB e μ . Nesse caso, foi verificado que as blendas de Ecovio®/PNIPAAm, em todas as proporções, apresentaram valores de ΔB e de μ negativos, de modo que essas misturas poderiam apresentar instabilidades em solução, podendo formar blendas imiscíveis.

4. Conclusão

A análise das medidas de viscosidade das soluções de PBAT/PNIPAAm, indicou um aumento da viscosidade reduzida da solução à medida que a proporção mássica de PNIPAAm aumentou. A partir da análise dos parâmetros de miscibilidade, ΔB e μ , também foi verificado que as soluções das blendas de PBAT/PNIPAAm, até a proporção 70/30, apresentaram tendência à imiscibilidade, enquanto, as soluções das blendas de PBAT/PNIPAAm nas proporções a partir de 50/50 apresentaram maior tendência à miscibilidade. Esse comportamento indicou que provavelmente o aumento da proporção de PNIPAAm na blenda favoreceu a ocorrência de interações intermoleculares, tipo ligações de hidrogênio, entre o átomo de hidrogênio ligado ao átomo de nitrogênio dos grupos amida do PNIPAAm e o átomo de oxigênio dos grupos carboxila do PBAT. A análise das medidas de viscosidade reduzida

das soluções de Ecovio®/PNIPAAm, em diferentes proporções, indicou um aumento proporcional entre a viscosidade da solução e a proporção mássica de PNIPAAm presente. No entanto, a partir da análise dos parâmetros de miscibilidade, ΔB e μ , observou-se que as soluções dessas blendas não apresentaram tendência à miscibilidade.

Agradecimentos

À Fundação Araucária – Paraná/Brasil, pela concessão da bolsa de iniciação científica, ao CNPQ, pelo apoio financeiro concedido (projeto CNPq Universal – Processo 443480/2014-1) e ao Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais da UTFPR-LD, pelo empréstimo do viscosímetro Ubbelohde para realizar as análises de viscosidade.

Referências Bibliográficas

- ¹ Ultracki, L. A.; *Polymer alloys and blends: Thermodynamics and rheology*, Hanser Publishers: New York, 1989.
- ² Cassu, S. N.; Felisberti, M.I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. *Quimica Nova* **2005**, 28, 255. [CrossRef]
- ³ de Paoli, M.-A. *Degradação e estabilização de polímeros*, Artliber: São Paulo, 2008.
- ⁴ Illiger, S. R.; Fadnis, C.; Demappa T.; Jayaraju, J.; Keshavayya J. Miscibility studies of HPMC/PEG blends in water by viscosity, density, refractive index and ultrasonic velocity method. *Carbohydrate Polymer* **2009**, 75, 484. [CrossRef]
- ⁵ Barsbay, M.; Güner, A. Miscibility of Dextran and Poly(ethylene glycol) in Dilute Aqueous Solutions. II. Effect of Temperature and Composition. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 100, 4587. [CrossRef]

- ⁶ Moreira, J. C.; Silva I. F. da; Wang S. H.; Balogh D. T. Determinação das Constantes k e α da equação de Mark-Houwink de Poli (p-acetoxiestireno). *Polímeros* **2004**, 14, 80. [[CrossRef](#)]
- ⁷ Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E. *Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica*. e-papers: Rio de Janeiro, 2001.
- ⁸ Doulabi, A. H.; Mirzadeh, H.; Imani, M. Miscibility Study of Chitosan/Polyethylene Glycol Fumarate Blends in Dilute Solutions. *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, 127, 3514. [[CrossRef](#)]
- ⁹ Chee, K. K. Determination of polymer-polymer miscibility by viscometry. *European Polymer Journal* **1990**, 26, 423. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰ Neto, W. A. R.; de Paula, A. C. C.; Martins, T. M. M.; Goes, A. M.; Averous, L.; Schlatter, G.; Bretas, R. E. S. Poly (butylene adipate-co-terephthalate)/hydroxyapatite composite structures for bone tissue recovery. *Polymer Degradation and Stability* **2015**, 120, 61. [[CrossRef](#)]
- ¹¹ Rodrigues, B. V. M.; Silva, A. S.; Melo, G. F. S.; Vasconcelos, L. M. R.; Marciano, F. R.; Lobo, A. O. Influence of low contents of superhydrophilic MWCNT on the properties and cell viability of electrospun poly (butylenes adipate-co-terephthalate) fibers. *Materials Science and Engineering C* **2016**, 59, 782. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹² Freitas, A. L. P. de L.; Tonini Filho, L. R.; Calvão, P. S.; de Souza, A. M. C. Effect of montmorillonite and chain extender on rheological, morphological and biodegradation behavior of PLA/PBAT blends. *Polymer Testing* **2017**, 62, 189. [[CrossRef](#)]
- ¹³ Schild, H. G. Poly(N-isopropylacrylamide): experiment, theory and application. *Progress in Polymer Science* **1992**, 17, 163. [[CrossRef](#)]
- ¹⁴ Gu, S.-Y.; Wang, Z.-M.; Li, J.-B.; Ren, J. Switchable Wettability of Thermo-Responsive Biocompatible Nanofibrous Films Created by Electrospinning. *Macromolecular Materials and Engineering* **2010**, 295, 32. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Li, H.; Williams, G. R.; Wu, J.; Wang, H.; Sun, X.; Zhu, L.-M. Poly(N-isopropylacrylamide)/poly(L-lactic acid-co- ϵ -caprolactone) fibers loaded with ciprofloxacin as wound dressing materials. *Materials Science and Engineering C* **2017**, 79, 245. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁶ Liu, H. L.; Wang, S. T. Poly(N-isopropylacrylamide)-based thermo-responsive surfaces with controllable cell adhesion. *Science China Chemistry* **2014**, 57, 552. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷ Yuan, H.; Li, B.; Liang, K.; Lou, X.; Zhang, Y. Regulating drug release from pH-and temperature-responsive electrospun CTS-g-PNIPAAm/poly(ethylene oxide) hydrogel nanofibers. *Biomedical Materials* **2014**, 9, 055001. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁸ Lizundia, E.; Meaurio, E.; Laza, J. M.; Vilas, J. L.; Isidro, L. M. L. Study of the chain microstructure effects on the resulting thermal properties of poly(L-lactide)/poly(N-isopropylacrylamide) biomedical materials. *Materials Science and Engineering C* **2015**, 50, 97. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁹ Lin, X.; Tang, D.; Lyu, H.; Zhang, Q. Poly(N-isopropylacrylamide)/polyurethane core-sheath nanofibres by coaxial electrospinning for drug controlled release. *Micro Nano Letters* **2016**, 11, 260. [[CrossRef](#)]
- ²⁰ Maeda, T.; Kim, Y.-J.; Aoyagi, T.; Ebara, M. The Design of Temperature-Responsive Nanofiber Meshes for Cell Storage Applications. *Fibers* **2017**, 5, 13. [[CrossRef](#)]
- ²¹ Goes, A. M.; Carvalho, S.; Oréfice, R. L.; Avérous, L.; Custódio, T. A.; Pimenta, J. G.; Souza, M. B.; Branciforti, M. C.; Bretas, R. E. S. Viabilidade celular de nanofibras de polímeros biodegradáveis e seus nanocompósitos com argila montmorillonita. *Polímeros* **2012**, 22, 34. [[CrossRef](#)]