

### 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. A busca de novos polímeros e da otimização de suas propriedades é constante. Com esse fim, dois copolímeros poliéter glicol, Diol e Triol, com estrutura  $(EO)_7(PO)_{30}(EO)_7$ , e  $(EO)_{11}(PO)_{52}(EO)_{11}$ , respectivamente, foram desenvolvidos pela Dow Chemical do Brasil, cujas propriedades em solução estamos investigando.

### 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  $CuK\alpha$  ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ), 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.

### Parâmetros obtidos para diferentes concentrações

Diol (%)	50	60	70	80	90	95
Raio interno ( $\text{\AA}$ ) ( $\pm 1$ )	17	19	23	27	26	17
Raio externo ( $\text{\AA}$ ) ( $\pm 1$ )	59	60	63	51	48	49
Raio de interação ( $\text{\AA}$ ) ( $\pm 1$ )	61	61	60	61	59	53
$\rho$ Polar ( $\text{el./\AA}^3$ ) ( $\pm 0,003$ )	0,355	0,355	0,354	0,315	0,354	0,368
$\rho$ externo ( $\text{el./\AA}^3$ ) ( $\pm 0,003$ )	0,354	0,354	0,352	0,321	0,348	0,366
Concentração da amostra (M) (água)	9,249	7,400	5,550	3,700	1,850	0,925
Polidispersividade ( $\pm 0,005$ )	0,135	0,133	0,002	0,160	0,166	0,020
$\rho$ Interno (solvente) ( $\text{el./\AA}^3$ ): 0,333						

Triol (%)	60	70	80	90 (rev)	95 (rev)
Raio interno ( $\text{\AA}$ ) ( $\pm 1$ )	19	17	19	26	23
Raio externo ( $\text{\AA}$ ) ( $\pm 1$ )	62	60	62	50	44
Raio de interação ( $\text{\AA}$ ) ( $\pm 1$ )	62	63	62	60	58
$\rho$ Polar ( $\text{el./\AA}^3$ ) ( $\pm 0,003$ )	0,331	0,329	0,331	0,352	0,353
$\rho$ hidrofóbico ( $\text{el./\AA}^3$ ) ( $\pm 0,003$ )	0,351	0,354	0,351	0,345	0,347
Polidispersividade ( $\pm 0,005$ )	0,147	0,207	0,147	0,180	0,220
$\rho$ solvente ( $\text{el./\AA}^3$ ): 0,333					

### Considerações finais

A análise feita através da curva do Diol 50% mostrou que a intensidade é extremamente sensível a mudanças nos valores da densidade eletrônica usados. Mesmo alterações de valores na terceira casa decimal mudam drasticamente a forma das curvas. Isso evidencia o fato de que não se pode considerar as esferas como homogêneas. A Figura 1 mostra que é possível ajustar a curva considerando-se tanto micelas diretas como reversas. De acordo com a equação (2), vemos que a intensidade depende do quadrado da diferença de densidade eletrônica entre as diferentes partes da micela e a matriz onde se encontra. Nossos cálculos mostraram que essas diferenças são simétricas quando trocamos as micelas diretas por reversas. Como não houve mudanças de comportamento entre as concentrações estudadas, que chegaram a 95% de polímero, concluímos que para todas as concentrações temos micelas reversas. Também deve-se mencionar o fato de que não se conseguiu ajustar as curvas considerando-se que todas as micelas participem do domínio com interação entre elas, mas apenas com uma fração de micelas interagentes. O próximo passo é investigar uma possível polidispersão na distância entre micelas vizinhas.

## Referências

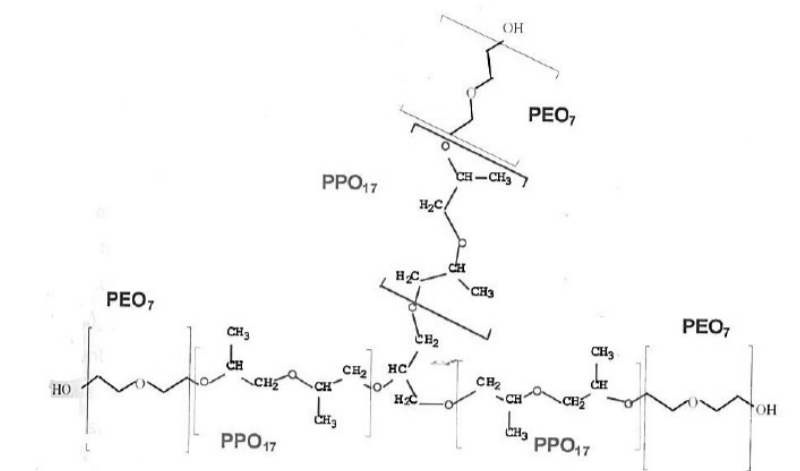
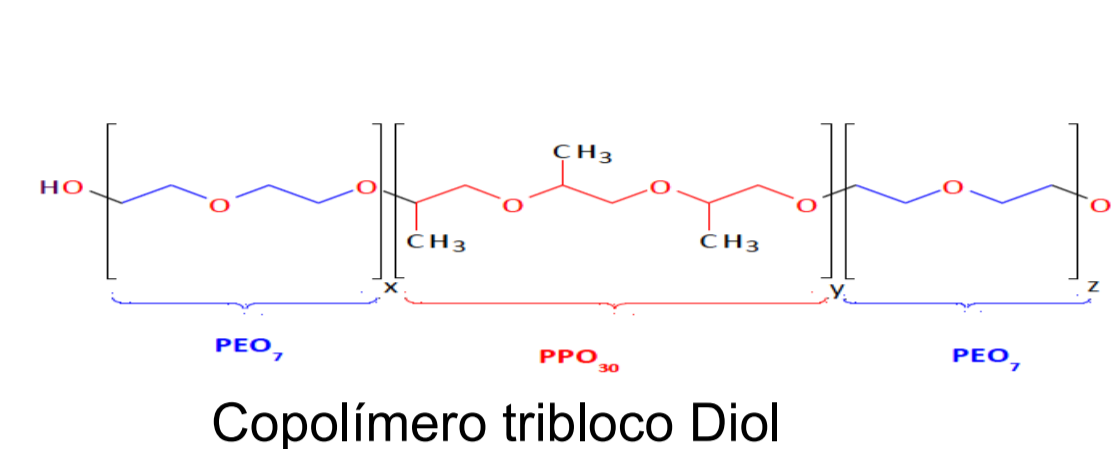
- [1] J.S.Pedersen, Adv. Colloid Int. Sci. 70 (1997), 101-210.  
[2] D.J.Kinning, E.L.Thomas, Macromolecules 17 (1984), 1712-1718.

### Objetivos

Investigar as propriedades dos copolímeros poliéter glicol Diol e Triol, bem como caracterizar suas estruturas micelares, em solução, por meio do método de 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 pelos copolímeros diol e triol em solução, em função de suas concentrações, através do ajuste de intensidade espalhada às curvas de espalhamento obtidas experimentalmente.

### Materiais e Métodos



### Método de análise

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

$$I(q) = n_p P(q) S'(q) \quad (1)$$

onde

$$P(q) = \langle |F(q)|^2 \rangle = \int_0^\infty |F(q,r)|^2 f(r) dr \quad (2)$$

é o fator de forma das partículas, e

$$F(q) = (\Delta\rho) R^3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \quad (3)$$

é a amplitude de espalhamento para partículas esféricas;  $f(r)$  é a função distribuição de tamanhos, dada por:

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

onde

$$S(q) = \frac{1}{1 + 24\eta(G(A)/A)} \quad [2] \quad (4)$$

é o fator de estrutura de esferas duras, sendo  $G(A)$  dependente da concentração, do raio de interação e do número de partículas.

### Resultados

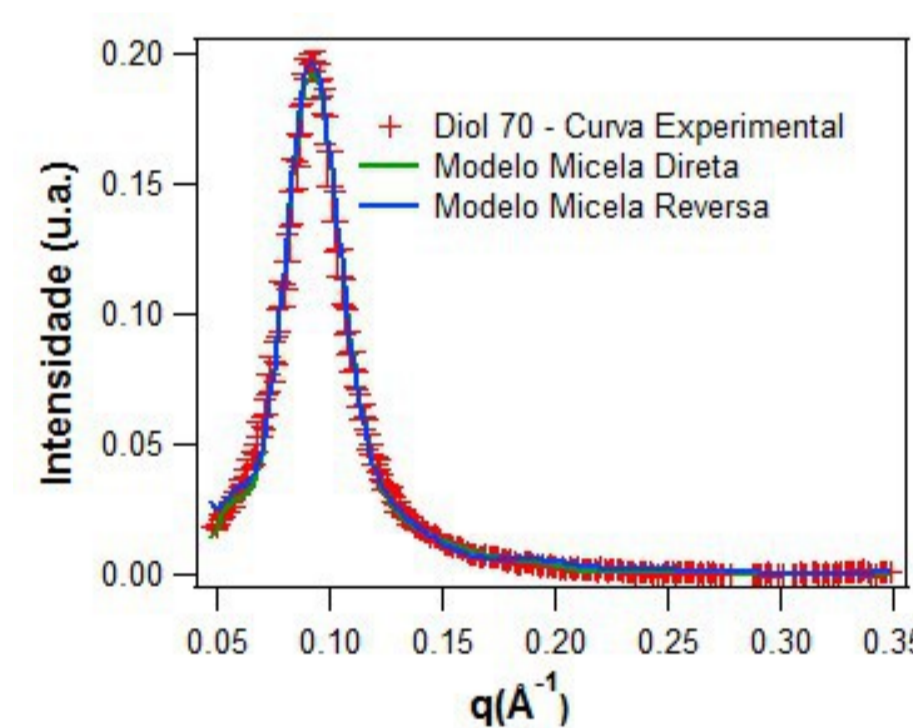


Figura 1 - Curvas de espalhamento do Diol 70% - comparação micelas diretas e reversas

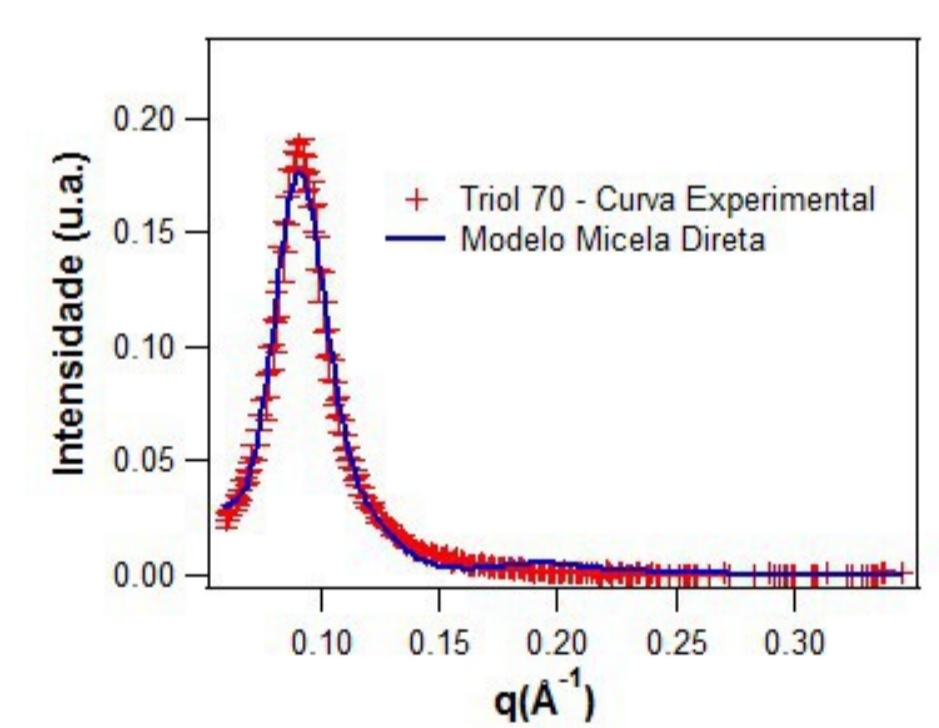


Figura 2 - Curvas de espalhamento do Triol 70%

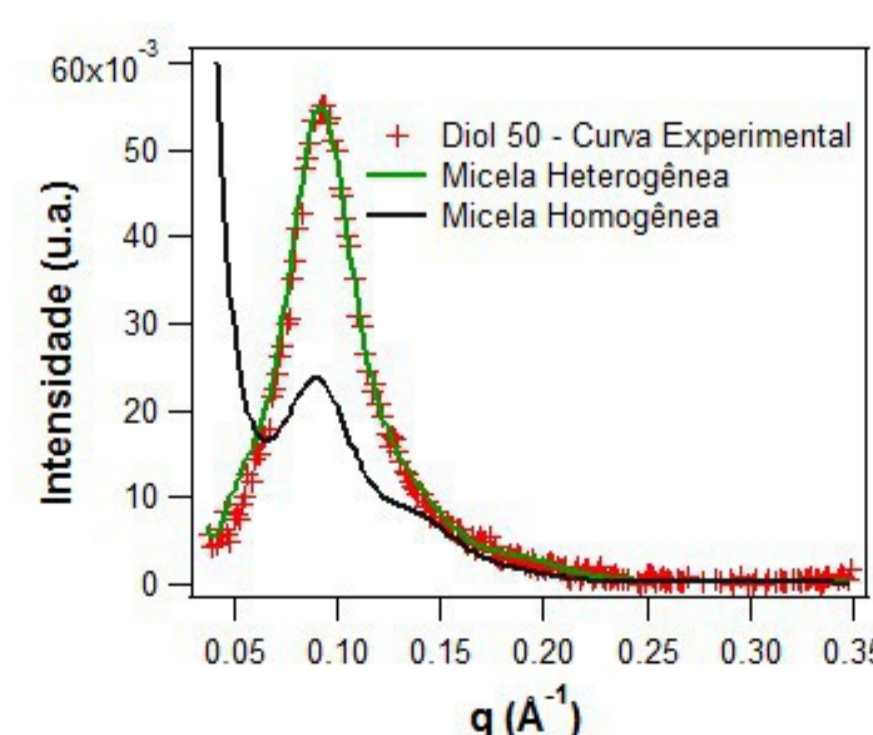


Figura 3 - Curvas de espalhamento do Diol 50% - micela homogênea e micela heterogênea - sensibilidade do parâmetro densidade eletrônica

Densidades eletrônicas usadas para calcular as curvas da Figura 3

	Micela Homogênea	Micela Heterogênea
$\rho$ pol ( $\text{el./\AA}^3$ )	0,355	0,35
$\rho$ core ( $\text{el./\AA}^3$ )	0,354	0,35