

Avaliação DA MISCIBILIDADE de BLENDA S pva/PVP EM SOLUÇÃO A PARTIR DE MEDIDAS VISCOSIMÉTRICAS

Larissa Trombeta Palermo, Elisabete Maria Saraiva Sanchez e Maria Isabel Felisberti*

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154, 13.083-970 – Campinas – SP

e-mail: misabel@iqm.unicamp.br

ABSTRACT

The association of poly(vinyl alcohol), PVA, and polyvinylpyrrolidone, PVP, was investigated by viscosimetry of dilute aqueous solution as a function of composition and temperature, using a Höppler viscosimeter. The results indicated a complex behaviour, that reflect the macromolecular association and also the PVP influence on the PVA solvation by water.

RESUMO

As associações entre poli(álcool vinílico), PVA, e polivinilpirrolidona, PVP, foram investigadas através de viscosimetria de soluções aquosas diluídas, em função da composição e temperatura, utilizando-se o viscosímetro de Höppler. Os resultados indicaram um comportamento complexo, refletindo associações entre as macromoléculas e também a influência do PVP na solvatação do PVA pela água.

Palavras-chave: Miscibilidade, Viscosimetria, Coeficiente de Huggins

INTRODUÇÃO

Medidas de viscosidade a partir de soluções poliméricas diluídas fornecem informações importantes no que se refere a miscibilidade polímero-polímero, a avaliação do comportamento de um polímero na presença de um determinado solvente e a observação indireta da estrutura molecular de uma macromolécula, sendo a viscosimetria uma técnica muito sensível na avaliação das interações em soluções poliméricas.

A polivinilpirrolidona, PVP, é um polímero capaz de interações intermoleculares, mesmo em soluções diluídas. Estudos viscosimétricos realizados por Ahmad e Ahmad¹ com soluções aquosas diluídas de polivinilpirrolidona, a diferentes temperaturas, mostraram que a viscosidade intrínseca diminui com o aumento da temperatura, o que foi atribuído ao fato das

interações intramoleculares das cadeias de PVP serem mais fortes que as interações PVP-água. Entretanto, os altos valores encontrados para a constante de Huggins para soluções aquosas de PVP indicam que a interação entre as moléculas de água e do polímero através de ligações de hidrogênio também é significativa².

O poli(álcool vinílico), PVA, também é um polímero hidrossolúvel capaz de formar ligações de hidrogênio inter e intramoleculares e também com as moléculas de água³.

Estudos sobre interações intermoleculares tipo ligações de hidrogênio têm sido realizados há muito tempo. Entretanto, pouco são os estudos experimentais e teóricos à respeito de interações intramoleculares por ligações de hidrogênio utilizando-se o método viscosimétrico, embora eles sejam de particular interesse não somente pela sua aplicação direta, mas também por seu papel fundamental no entendimento de interações polímero-polímero e polímero-solvente⁴.

Como já se sabe, a maior parte de pares de polímeros não são miscíveis. Entretanto, se interações específicas estão presentes, como ligações de hidrogênio, íon-dipolo ou interações ácido-base e complexação do metal de transição, a mistura entre os polímeros pode, então, se tornar miscível⁵.

Nas últimas décadas a miscibilidade de PVA e PVP tem sido intensamente estudada. Eguiazábal *et al.*⁶ relataram a miscibilidade dessas blendas utilizando-se PVA com grau de hidrólise maior que 70 % em massa. Nishio *et al.*⁷ observaram apenas uma única temperatura de transição vítrea para as blendas contendo PVA hidrolisado (99,7 % em massa) e PVP. O parâmetro de interação polímero-polímero pode ser determinado usando-se o método da depressão do ponto de fusão, resultando em um valor negativo independente da composição. Resultados similares foram descritos por Ping *et al.*⁸. Estudos relacionados a espectroscopia de RMN ¹³C no estado sólido, realizados por Feng *et al.*⁹ e Zhang *et al.*¹⁰, demonstraram a miscibilidade neste sistema e a existência de ligações de hidrogênio entre os polímeros.

Em viscosimetria de soluções diluídas, podemos aplicar a equação clássica de Huggins¹¹:

$$\eta_{sp} = [\eta] C + b C^2 \quad (1)$$

onde η_{sp} é a viscosidade específica, $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca e C é a concentração. O valor de $[\eta]$, para um sistema ternário, é o coeficiente linear da reta obtida do gráfico da razão entre a viscosidade específica e a concentração em função da concentração (η_{sp}/C x C), enquanto que o valor de b é o coeficiente angular da mesma reta. Este último relaciona-se com a constante de Huggins da seguinte maneira:

$$b = K_H [\eta]^2 \quad (2)$$

A dificuldade na interpretação da constante de Huggins para moléculas de polímeros é mais acentuada devido a interpenetração da cadeia polimérica. A extensão desta penetração é uma função das interações polímero-polímero e polímero-solvente, que afetam a interação hidrodinâmica intramolecular e as dimensões moleculares¹².

Em estudos anteriores de soluções poliméricas relacionados às propriedades termodinâmicas, verificou-se que a viscosidade intrínseca (uma medida do tamanho de moléculas isoladas) e a constante de Huggins K_H (uma medida da interação natural entre as moléculas do polímero) são ambos influenciados pelas modificações do solvente e da temperatura¹.

EXPERIMENTAL

Na Tabela 1 encontram-se algumas propriedades dos polímeros de partida. As medidas viscosimétricas foram conduzidas no Viscosímetro de Höppler acoplado a um banho termostatizado. Neste tipo de viscosímetro, mede-se o tempo de queda de uma esfera através da solução.

Tabela 1: Propriedades dos polímeros de partida.

Código	\bar{M}_w (g.mol ⁻¹) (*)	Grau de Hidrólise (%) (*)	Origem
PVA	124.000 - 186.000	99	Aldrich
PVP	360.000	-----	Aldrich

(*) Aldrich

Preparou-se soluções de partida para cada um destes polímeros puros na concentração de 2 %. A partir destas soluções, preparou-se por diluição soluções com concentrações de 0,2 %; 0,4 %; 0,6 %; 0,8 % e 1 %. Mediu-se o tempo de queda da esfera, em triplicata, para cada uma destas soluções após a termostatização, em três temperaturas distintas: 25 °C, 35 °C e 45 °C. O tempo de queda da esfera de vidro para o solvente (água destilada) também foi determinado.

As soluções contendo os dois polímeros em diferentes concentrações foram preparadas de maneira similar, de forma que a fração de PVA na massa total de polímero em solução fosse 20, 40, 60, 80 e 100 % em massa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O comportamento linear para a dependência da viscosidade intrínseca com a composição das soluções seria esperado no caso da aditividade, ou seja, no caso em que a Equação 3 fosse válida:

$$[\eta] = w_{PVA} [\eta]_{PVA} + w_{PVP} [\eta]_{PVP} \quad (3)$$

onde w representa a fração em massa do polímero, definido de forma que $w_{PVA} + w_{PVP} = 1$.

Entretanto, para as soluções aquosas de PVA/PVP observou-se um desvio da viscosidade intrínseca em relação à linearidade, o qual se acentuou com o aumento da temperatura (Figura 1). As interações existentes no sistema ternário PVA-PVP-água são do tipo ligações de hidrogênio, sendo que a densidade das mesmas depende da temperatura. Quanto maior a temperatura, menor a densidade de ligações de hidrogênio. Dessa forma, a elevação da temperatura causou uma diminuição da viscosidade intrínseca independentemente da composição, indicando uma diminuição do poder de solvatação dos polímeros pela água.

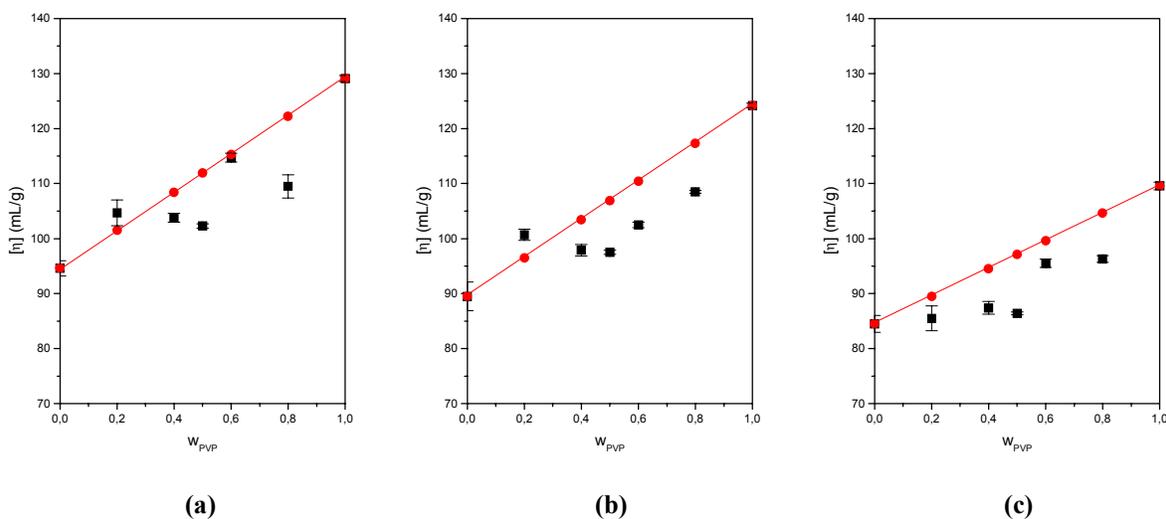


Figura 1: Viscosidade intrínseca experimental (■) e calculada segundo a Equação 3 (●) em função da fração em massa de PVP na solução a (a) 25 °C, (b) 35 °C e (c) 45 °C.

O comportamento da viscosidade de soluções ternárias (polímero–polímero–solvente) baseia-se na hipótese de que interações repulsivas entre as cadeias poliméricas podem causar uma diminuição no tamanho do novelo macromolecular, resultando em um desvio negativo da viscosidade em função da aditividade. Se há interações atrativas, macromoléculas diferentes se associam, resultando em um aumento da viscosidade e com isso um desvio positivo da aditividade¹³.

Na avaliação de soluções ternárias também tem que ser considerado que um soluto pode competir pelo solvente, modificando a interação deste com o segundo soluto. Este

fenômeno foi observado por Salamova e Rzaev¹⁴ para soluções aquosas de PVP contendo sais inorgânicos. Analogamente ao estudo realizado sobre o efeito de sais inorgânicos no comportamento de soluções aquosas de PVP, em que se observa uma competição entre o PVP e os sais pelo solvente, a adição de um polímero tal como o poli(álcool vinílico) à uma solução de PVP em água deverá promover uma modificação na estrutura desta solução, ou por competição ou por associação entre ambos. Esta associação pode ser ocasionada pelas interações entre os grupamentos polares do PVA e do PVP, que ocorrem devido a interação direta dipolo-dipolo ou por ligações de hidrogênio entre os mesmos.

A dependência da viscosidade com a composição das soluções indicou que para soluções ricas em PVP, devem predominar as interações intramoleculares no PVP, favorecida pela competição dos dois polímeros pela água, causando uma diminuição no valor observado da viscosidade intrínseca. Entretanto, para soluções ricas em PVA o efeito de associação entre as diferentes cadeias poderia ser responsável pelo desvio positivo da viscosidade em relação à linearidade, observado para 25 °C e 35 °C.

A solução com fração em massa de PVP de 0,2 apresentou viscosidade intrínseca superior à prevista pela aditividade até 35 °C e então tornou-se inferior à aditividade a 45 °C. Este fato indica que possíveis interações entre o PVA e o PVP diminuem com o aumento da temperatura, sendo favorecidas as interações intermoleculares individuais.

Uma outra evidência de que a interação PVP-água é mais afetada em função do aumento da temperatura, está relacionada aos valores obtidos para a constante de Huggins, a partir dos dados experimentais, utilizando-se a Equação 1. Na Tabela 2 encontram-se os valores de K_H para as soluções de PVA e PVP puros, e das misturas, nas três temperaturas analisadas. Observou-se que para o PVP há um aumento do valor de K_H com o aumento da temperatura. Como a constante de Huggins depende da natureza do solvente e das interações polímero-solvente, conclui-se que a interação PVP-água é mais afetada pelo aumento da temperatura que a interação PVA-água, para a qual K_H é praticamente constante na faixa de temperatura analisada.

Tabela 2: K_H em função da temperatura e da composição de PVP na mistura.

T / w _{PVP}	K_H						
	0	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0
25 °C	1,09±0,06	0,79±0,08	0,68±0,03	0,69±0,01	0,48±0,02	0,59±0,05	0,38±0,01
35 °C	1,10±0,12	0,72±0,03	0,71±0,03	0,65±0,01	0,61±0,01	0,48±0,01	0,35±0,01
45 °C	1,09±0,08	1,03±0,11	0,81±0,05	0,85±0,01	0,62±0,03	0,60±0,02	0,45±0,02

Dessa forma, se numa solução aquosa de PVP o valor estimado da constante de Huggins estiver relacionado somente à interação entre a água e o PVP, então num sistema

constituído de PVP-PVA-água esta constante será avaliada a partir de três tipos de interações (PVA-H₂O, PVP-H₂O, PVP-PVA). A presença de moléculas de PVA na solução aquosa de PVP modifica a estrutura do sistema pela quebra das ligações de hidrogênio entre o PVP e as moléculas de água. Neste caso, grupos polares provenientes do PVA competirão com as moléculas de água para interagir com a fração de grupos polares da cadeia polimérica do PVP.

Da mesma forma que no estudo realizado por Salamova e Rzaev¹⁴, o valor que caracteriza qualitativamente o efeito da adição de PVA na interação do sistema PVP-PVA-água, ou seja, o parâmetro estimado para as mudanças de interação entre o PVP e a água, a partir dos efeitos da adição do PVA, é representado por ΔK_H :

$$\Delta K_H = (K_{H1} - K_{H2}) \quad (4)$$

onde K_{H1} é a constante de Huggins do sistema PVP-PVA-água e K_{H2} é a constante de Huggins para o sistema PVP-água. Um valor de ΔK_H negativo relaciona-se com a diminuição de interações tipo ligações de hidrogênio entre as moléculas de PVP e a água, causada pelo PVA.

Na Figura 2 é mostrada a dependência da constante de Huggins com a concentração da solução ternária e com a temperatura, determinadas experimentalmente e calculadas de acordo com a Equação 5, proposta neste trabalho para o sistema ternário PVA-PVP-água:

$$K_H = w_{PVA} K_{PVA-ÁGUA} + w_{PVP} K_{PVP-ÁGUA} - w_{PVP} w_{PVA} \Delta K_H \quad (5)$$

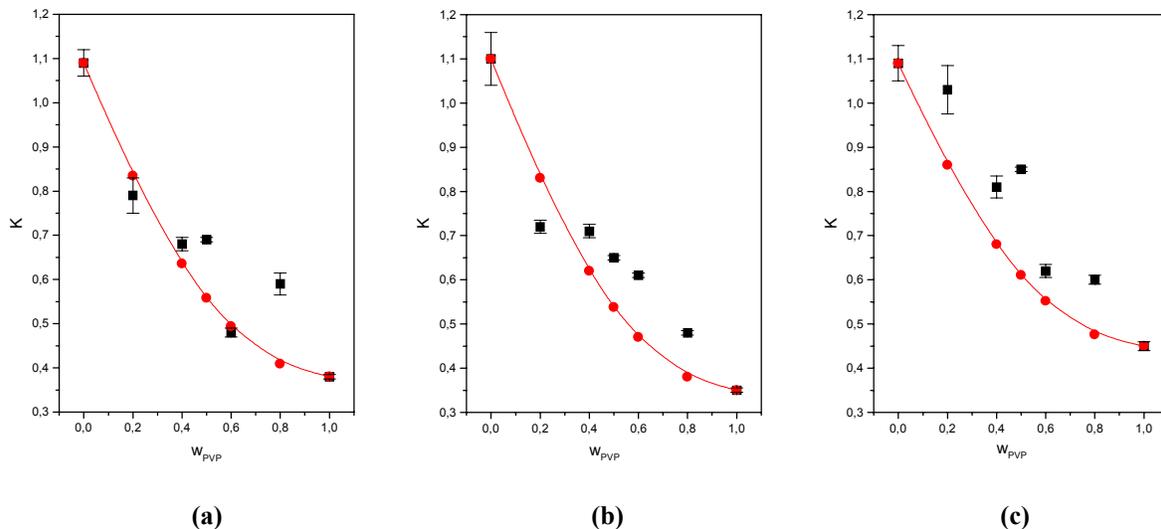


Figura 2: Constante de Huggins experimental (■) e calculada segundo a Equação 5 (●) a (a) 25 °C, (b) 35 °C e (c) 45 °C.

Neste trabalho, adotou-se o valor de ΔK_H calculado segundo a equação:

$$\Delta K_H \sim K_{(PVA-ÁGUA)} - K_{(PVP-ÁGUA)} \quad (6)$$

Observou-se que o valor experimental de K_H a 25 °C é muito próximo do valor calculado pela Equação 5. Entretanto, com o aumento da temperatura ocorre um acentuado desvio entre os dois valores, sendo os valores experimentais maiores que os calculados pela Equação 5. Este resultado indicou que ΔK_H deve ser menor do que o previsto pela Equação 6, e que portanto, a presença do PVA de fato interfere na solvatação do PVP e vice-versa.

CONCLUSÃO

A dependência da viscosidade intrínseca de soluções ternárias com a fração de polímeros PVA e PVP e com a temperatura é bastante complexa. Há evidências de que ocorrem associações entre moléculas diferentes, mas também que a presença de uma macromolécula afeta a solvatação da outra pela água.

Agradecimentos: A FAPESP (Processos nº 98/12072-4 e 98/03828-8).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) Ahmad, N.; Ahmad, B.; *Jour. Chem. Soc. of Pak.* **1990**, 12 (3), 246.
- 2) Güner, A.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 62 (5), 785.
- 3) Marten, F. L. *In Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol. 17, 2nded.; H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberge, G. Menges and J. I. Kroschwitz, Ed.; John Wiley & Sons; New York, **1988**; p 167.
- 4) Liu, M.; Cheng, R.; Wu, C.; Qian, R.; *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1997**, 35, 2421.
- 5) Almeida, O. P. V.; Almeida, C. M.; Esperidião, M. C. A.; *Polymer Bulletin* **1995**, 35, 497.
- 6) Eguiazábal, J. I.; Calahorra, E.; Cortázar, M.; Guzmán, G. M.; *Makromol. Chem.* **1986**, 187, 2439.
- 7) Nishio, Y.; Haratani, T.; Takahashi, T.; *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **1990**, 28, 355.
- 8) Ping, Z-H; Quang, T-N; Neel, J.; *Makromol. Chem.* **1988**, 189, 437.
- 9) Feng, H.; Feng, Z.; Shen, L.; *Polymer* **1993**, 34, 2516.
- 10) Zhang, X.; Takegoshi, K.; Hikichi, K.; *Polymer* **1992**, 33; 712.
- 11) Huggins, M. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 2716.
- 12) Güner, A.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 62 (5), 785.
- 13) Danait, A.; Deshpande, D. D.; *Eur. Polym. J.* **1995**, 31 (12), 1221.
- 14) Salamova, U. U.; Rzaev, Z. M. O.; *Polymer* **1996**, 37 (12), 2415.