



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DE MATERIAIS

DJALMA ALVES DE OLIVEIRA

**BLENDAS TERMORRESPONSIVAS FORMADAS POR POLI(N-  
VINILCAPROLACTAMA) E POLIURETANO**

Recife

2023

DJALMA ALVES DE OLIVEIRA

**BLENDAS TERMORRESPONSIVAS FORMADAS POR POLI(N-VINILCAPROLACTAMA) E POLIURETANO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências de Materiais.

Área de concentração: Materiais não metálicos.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Carolina Lipparelli Morelli

Co-orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Yêda Medeiros Bastos de Almeida

Recife

2023

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB4-1722

O48b Oliveira, Djalma Alves de  
Blendas termorresponsivas formadas por poli(Nvinilcaprolactama) e poliuretano / Djalma Alves de Oliveira. – 2023.  
73 f.: il., fig., tab.

Orientadora: Carolina Lipparelli Morelli.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Ciência de Materiais, Recife, 2023.  
Inclui referências.

1. Materiais não metálicos. 2. Poli(N-vinilcaprolactama). 3. Blenda TPU/PNVCL. 4. Poliuretano termoplástico. 5. Polímeros termorresponsivos. 6. Blendas miscíveis e termorresponsivas. I. Morelli, Carolina Lipparelli (orientadora). II. Título.

620.19

CDD (23. ed.)

UFPE- CCEN 2023 - 122

DJALMA ALVES DE OLIVEIRA

**BLENDAS TERMORRESPONSIVAS FORMADAS POR  
POLI(N-VINILCAPROLACTAMA) E POLIURETANO**

Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência de Materiais  
da Universidade Federal de Pernambuco,  
como requisito parcial para a obtenção do  
título de Mestre em Ciência de Materiais.

Aprovado em: 26/07/2023.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Carolina Lipparelli Morelli (Orientadora)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Severino Alves Júnior (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Juliano Marini (Examinador Externo)  
Universidade Federal de São Carlos

## AGRADECIMENTOS

Quero primeiro agradecer a Deus pelo dom da vida, pois após passar por duas intervenções cirúrgicas, ainda permaneço aqui nesse plano terrestre. Acredito que seja por dois motivos, para fazer enchimento ou por ainda ter muito a oferecer a humanidade, vai saber!!!!

A minha família que apesar de não receber muito incentivo deles, demonstram ter paciência e entendimento que o estudo é um bem necessário. Agradeço também às professoras orientadoras Carolina e Yêda por compartilharem seu imenso leque de conhecimento científico, ensinamento e orientações que permitiram vivenciar essa experiência, além da disponibilidade e assistência recebida em todo o processo.

Aos colegas de laboratório do INTM e aos dos outros setores que me auxiliaram nas análises, experimentos e troca de ideias, em especial a Grazielle, Rhodivam e Cecilâne que trabalham com o mesmo campo de atividades e aos demais (Cristiane, Wellington, Eduarda, Alysson) por auxiliar indiretamente. Além dos técnicos de laboratório pela colaboração.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos que sem ela não realizaria essa pesquisa de mestrado. Pois, viabilizou a efetivação desse projeto e desenvolvimento da ciência, como também ao Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais (PPGMtr) da UFPE.

## RESUMO

Materiais poliméricos inteligentes capazes de responder a estímulos externos apresentam grande potencial de aplicação na área industrial ou biomédica como sensores, dispositivos eletrônicos, embalagens, curativos, sistemas para liberação controlada de fármacos, suportes para crescimento celular, entre outros. O poli(N-vinilcaprolactama), PNVCL, é um polímero termorresponsivo, cuja mudança de comportamento hidrofílico para hidrofóbico ocorre mediante alteração da temperatura, e apresenta-se promissor devido a sua não toxicidade, biocompatibilidade e por possuir uma temperatura de transição de fase de hidrofílico para hidrofóbico próxima à temperatura fisiológica. No entanto, a confecção de produtos acabados com o PNVCL é dificultada devido a sua elevada fragilidade mecânica. A melhoria das propriedades do PNVCL pode ser conseguida através da mistura física com outros polímeros, confeccionando uma blenda polimérica. Em adição, a mistura com outros polímeros também permite alterar as temperaturas de transição de fase do PNVCL, o que pode ampliar seu espectro de aplicações. No presente trabalho foram confeccionados filmes plásticos termorresponsivos produzidos por moldagem em solução a partir de blendas poliméricas contendo diferentes proporções mássicas de PNVCL e poliuretano termoplástico (TPU) nas proporções 90/10, 70/30 e 50/50, respectivamente. Os filmes se apresentaram resistentes, flexíveis e com termorresponsividade variada a depender da composição formulada. As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por reflexão total atenuada (FTIR-ATR), termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) comprovaram a miscibilidade das blendas formadas e a análise de ângulo de contato mostrou que os filmes apresentam resposta térmica. Foi possível induzir a mudança dos filmes sólidos de transparentes para opacos mediante variação da temperatura e verificar a reversibilidade dessa mudança. Em adição foram realizados ensaios mecânicos de tração/deformação que comprovaram a melhoria mecânica das blendas de PNVCL ao incorporar o TPU. O material desenvolvido no presente trabalho apresenta-se inovador e com potencial de aplicação em inúmeras áreas.

**Palavras-chave:** poli(N-vinilcaprolactama); blenda TPU/PNVCL; poliuretano termoplástico; polímeros termorresponsivos; blendas miscíveis e termorresponsivas.

## ABSTRACT

Smart polymeric materials capable of responding to external stimuli have great potential for application in the industrial or biomedical area as sensors, electronic devices, packaging, dressings, systems for controlled drug release, support for cell growth, among others. Poly(N-vinylcaprolactam), PNVCL, is a thermoresponsive polymer, whose change from hydrophilic to hydrophobic behavior occurs by changing the temperature. It is a promising polymer due to its non-toxicity, biocompatibility and for having a phase transition temperature from hydrophilic to hydrophobic character close to physiological temperature. However, the production of finished products with PNVCL is difficult due to its high mechanical fragility. The improvement of PNVCL properties can be achieved through physical mixing with other polymers, making a polymer blend. In addition, mixing with other polymers also allows changing the phase transition temperatures of PNVCL, which can broaden its application spectrum. In the present work, thermoresponsive plastic films were produced by solvent casting from polymeric blends containing PNVCL and thermoplastic polyurethane (TPU) in the proportions 90/10, 70/30 and 50/50, respectively. The films were resistant, flexible and with varied thermal responsiveness depending on the formulated composition. Scanning electron microscopy (SEM), Fourier-transform infrared spectroscopy by attenuated total reflection (FTIR-ATR), thermogravimetry (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) analysis confirmed the miscibility of the blends formed and the angle contact analysis showed that the films present thermal response. It was possible to induce a change in solid films from transparent to opaque by varying the temperature and verify the reversibility of this change. In addition, tensile tests were carried out, which proved the mechanical improvement of the PNVCL blends when incorporating TPU. The material developed in this work is innovative and has potential for application in many areas.

**Keywords:** poly(N-vinylcaprolactam); TPU/PNVCL blends; thermoplastic polyurethane; thermoresponsive polymers; miscible and thermoresponsive blends.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	– Representação de alguns estímulos e aplicações dos polímeros inteligentes	15
<b>Figura 2</b>	– Representação da classificação dos polímeros inteligentes	16
<b>Figura 3</b>	– Representação esquemática da transição de estado de um polímero em solução	17
<b>Figura 4</b>	– Representação esquemática para polímeros LCST e UCST	18
<b>Figura 5</b>	– Representação estrutural de alguns polímeros termorresponsivos	20
<b>Figura 6</b>	– Representação esquemática da polimerização do monômero NVCL	22
<b>Figura 7</b>	– Representação esquemática da clivagem do iniciador AIBN	23
<b>Figura 8</b>	– Representação de algumas estruturas para diferentes polióis	25
<b>Figura 9</b>	– Representação de algumas estruturas de diisocianatos	25
<b>Figura 10</b>	– Representação esquemática simplificada da formação do grupo uretano no PU	26
<b>Figura 11</b>	– Representação de moléculas utilizadas como extensores de cadeia	27
<b>Figura 12</b>	– Representação esquemática das fases do TPU	28
<b>Figura 13</b>	– Representação esquemática das ligações de hidrogênio entre os segmentos A) rígido-rígido e B) rígido-flexível	29
<b>Figura 14</b>	– FTIR do PU contendo 42, 57, 69 e 100% em peso de segmentos rígidos (1730 $\text{cm}^{-1}$ : alongamento de C=O livre; 1700 $\text{cm}^{-1}$ : alongamento de C=O ligado a H)	30
<b>Figura 15</b>	– Representação esquemática da morfologia das blendas	32
<b>Figura 16</b>	– Fluxograma da metodologia da dissertação	36
<b>Figura 17</b>	– Esquema de polimerização do PNVCL	38
<b>Figura 18</b>	– Modelo de procedimento para análise de ponto de nuvem	41
<b>Figura 19</b>	– (A) exemplo dos corpos de prova utilizados e (B) amostra posicionada entre as garras do equipamento	43
<b>Figura 20</b>	– Gráfico representativo da deformação versus a tensão	44
<b>Figura 21</b>	– Aspecto visual do (A) TPU e do (B) PNVCL	45
<b>Figura 22</b>	– Aspecto visual dos filmes das blendas formados por TPU e PNVCL nas proporções (A) 10/90, (B) 30/70 e (C) 50/50	46
<b>Figura 23</b>	– Espectros de infravermelho do PNVCL e NVCL	46
<b>Figura 24</b>	– Espectros de infravermelho do TPU	47
<b>Figura 25</b>	– Espectros de infravermelho das blendas e dos polímeros de partida	49
<b>Figura 26</b>	– Imagens de MEV das amostras de TPU e PNVCL	51
<b>Figura 27</b>	– Imagens de MEV das amostras secas das blendas TPU/PNVCL nas proporções 10/90, 30/70 e 50/50	51
<b>Figura 28</b>	– Imagens de MEV das amostras submersas das blendas TPU/PNVCL nas proporções 10/90, 30/70 e 50/50	52

<b>Figura 29</b>	– DSC do 1º aquecimento e resfriamento do TPU	53
<b>Figura 30</b>	– DSC do PNVCL e do TPU	54
<b>Figura 31</b>	– DSC das blendas 10/90, 30/70 e 50/50 de TPU/PNVCL, comparados a de seus polímeros de partida	55
<b>Figura 32</b>	– Curva termogravimétrica e sua derivada para o PNVCL	57
<b>Figura 33</b>	– Curva termogravimétrica e sua derivada para o TPU	58
<b>Figura 34</b>	– (A) TGA e (B) DTG das blendas 10/90, 30/70 e 50/50 de TPU/PNVCL, comparados a de seus polímeros de partida	59
<b>Figura 35</b>	– Ponto de turvação da solução de PNVCL. O papel com o escrito PNVCL colado ao lado de fora da solução tem a função unicamente de deixar mais clara a transparência ou opacificação do meio	61
<b>Figura 36</b>	– Ponto de turvação para as blendas	62
<b>Figura 37</b>	– Ponto de turvação da água onde estavam as blendas submersas por 24 h	64
<b>Figura 38</b>	– Imagem da gota d'água sobre a superfície dos filmes	66

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Composição das blendas TPU e PNVCL desenvolvidas	39
<b>Tabela 2</b> – T <sub>g</sub> , T <sub>c</sub> e T <sub>m</sub> dos polímeros estudados	56
<b>Tabela 3</b> – Dados das análises dos termogramas dos polímeros puros e suas blendas	60
<b>Tabela 4</b> – Medidas de ângulo de contato do TPU, PNVCL e suas blendas	65
<b>Tabela 5</b> – Resultados do ensaio mecânico de tração dos filmes das blendas e do TPU	67

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	12
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	13
2.1	OBJETIVO GERAL	13
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
<b>3</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b>	14
3.1	POLÍMEROS INTELIGENTES	14
3.1.1	Poli(N-vinilcaprolactama)	22
3.2	POLIURETANO	24
3.2.1	Poliuretano Termoplástico	30
3.3	BLENDAS POLIMÉRICAS	31
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b>	36
4.1	MATERIAIS	36
4.2	SÍNTESE DO PNVCL	37
4.3	PRODUÇÃO DA BLENDA TPU/PNVCL	38
4.4	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	39
4.4.1	Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier por reflexão total atenuada	39
4.4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	40
4.4.3	Calorimetria Exploratória Diferencial	40
4.4.4	Análise Termogravimétrica	41
4.4.5	Análise de ponto de nuvem	41
4.4.6	Ângulo de Contato	42
4.4.7	Ensaio Mecânico de Tração	42
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	45
5.1	ASPECTO VISUAL DAS AMOSTRAS	45
5.2	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER POR REFLEXÃO TOTAL ATENUADA	46
5.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	50
5.4	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL	52

5.5	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	56
5.6	ANÁLISE DE PONTO DE NUVEM	60
5.7	ÂNGULO DE CONTATO	65
5.8	ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO	67
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>67</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>69</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O poli(N-vinilcaprolactama), PNVCL, é um polímero termorresponsivo que apresenta mudança de comportamento de hidrofílico para hidrofóbico com o aumento da temperatura, variando entre 32 °C e 37 °C. Essa propriedade faz com que seja estudado em aplicações em diversas áreas, como dispositivos de liberação controlada de fármacos, curativos, embalagens inteligentes, sensores, entre outros. Devido a sua biocompatibilidade, não toxicidade e pelo fato de apresentar termorresponsividade em uma temperatura próxima à fisiológica, ele vem sendo cogitado inclusive para aplicações intracorpóreas.

No entanto, a confecção de produtos acabados com o PNVCL é dificultada devido a sua elevada fragilidade mecânica e sua dificuldade de processamento a partir do estado fundido/amolecido. A melhoria das propriedades do PNVCL pode ser conseguida através da mistura química com outros polímeros, via copolimerização, como vem sendo apresentado na literatura, ou através da mistura física, confeccionando uma blenda polimérica apresentando vantagem pela simplicidade no método de preparação, foco da presente dissertação.

No presente trabalho foram desenvolvidos filmes flexíveis, com boas propriedades mecânicas, termorresponsivos e majoritariamente constituídos de PNVCL, a partir da combinação física do PNVCL com o poliuretano termoplástico (TPU). O TPU foi escolhido para preparação da blenda com o PNVCL devido à versatilidade de suas propriedades e aplicações, sendo muito utilizado em diversos setores inclusive na área biomédica, além de ser um polímero mais flexível, capaz de reduzir a excessiva rigidez e fragilidade do PNVCL.

O presente trabalho mostrou de maneira inovadora que à medida que foram alteradas as proporções dos constituintes das blendas, foi alterada a temperatura de transição de fase dos filmes, o que tende a ampliar o campo possível de aplicação do produto desenvolvido. Além das boas propriedades mecânicas e termorresponsividade do produto desenvolvido, a metodologia de preparação tem a vantagem de ser simples, através da mistura física dos polímeros envolvidos, constituindo uma blenda polimérica.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Obter blendas preparadas por mistura em solução e evaporação do solvente (*casting*) formadas por poli(N-vinilcaprolactama) com poliuretano termoplástico em diferentes proporções, analisando suas propriedades e o seu comportamento termorresponsivo.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar o PNVCL obtido por meio da polimerização radicalar;
- Obter filmes formados por blendas de PNVCL e TPU por solução (*casting*);
- Analisar o comportamento termorresponsivo das blendas;
- Efetuar as caracterizações térmicas, morfológicas, mecânicas e espectroscópicas das blendas e seus polímeros referências.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

O referencial teórico está subdividido em tópicos e subtópicos que abordarão o contexto dos polímeros inteligentes, dando especial atenção ao PNVCL, foco do presente estudo. Posteriormente serão apresentadas as principais características que constituem os poliuretanos termoplásticos e por último um tópico abordando os aspectos conceituais que caracterizam as blendas poliméricas de acordo com alguns autores.

Ao longo do texto serão apresentados alguns estudos que abordam a temática referente à formação de blendas de TPU e PNVCL com outros polímeros.

#### 3.1 POLÍMEROS INTELIGENTES

Polímeros inteligentes podem ser nomeados, com base em suas propriedades físicas ou químicas, como polímeros responsivos a estímulos, inteligentes ou sensíveis ao meio ambiente (KUMAR et al., 2007). O que os caracteriza como materiais inteligentes é a capacidade que possuem de responder a pequenas mudanças no ambiente circundante, ou seja, os polímeros inteligentes podem ser considerados materiais que apresentam a capacidade de responder a estímulos externos e/ou internos favorecendo o seu rearranjo estrutural em nível molecular (JINGCHENG et al., 2021). A originalidade desses materiais reside não apenas nas rápidas mudanças macroscópicas que ocorrem em sua estrutura, mas também na reversibilidade dessas transições (KUMAR et al., 2007).

Dentre os estímulos externos, internos e/ou mudanças em seu ambiente, podem ser destacados as mudanças de temperatura, pH, luz, campo magnético e elétrico, deformação mecânica ou pressão, estímulos biológicos entre outros (KUMAR et al., 2007; RAO, RAO e HA, 2016; CORTEZ-LEMUS, LICEA-CLAVERIE, 2016; STA et al., 2019; JINGCHENG et al., 2021). As respostas observadas macro e microscopicamente se manifestam como mudanças em um ou mais dos seguintes aspectos: memória de forma, solubilidade, formação de uma complexa montagem molecular, transição de sol para gel e outros como exposto na figura 1.

**Figura 1** – Representação de alguns estímulos e aplicações dos polímeros inteligentes.



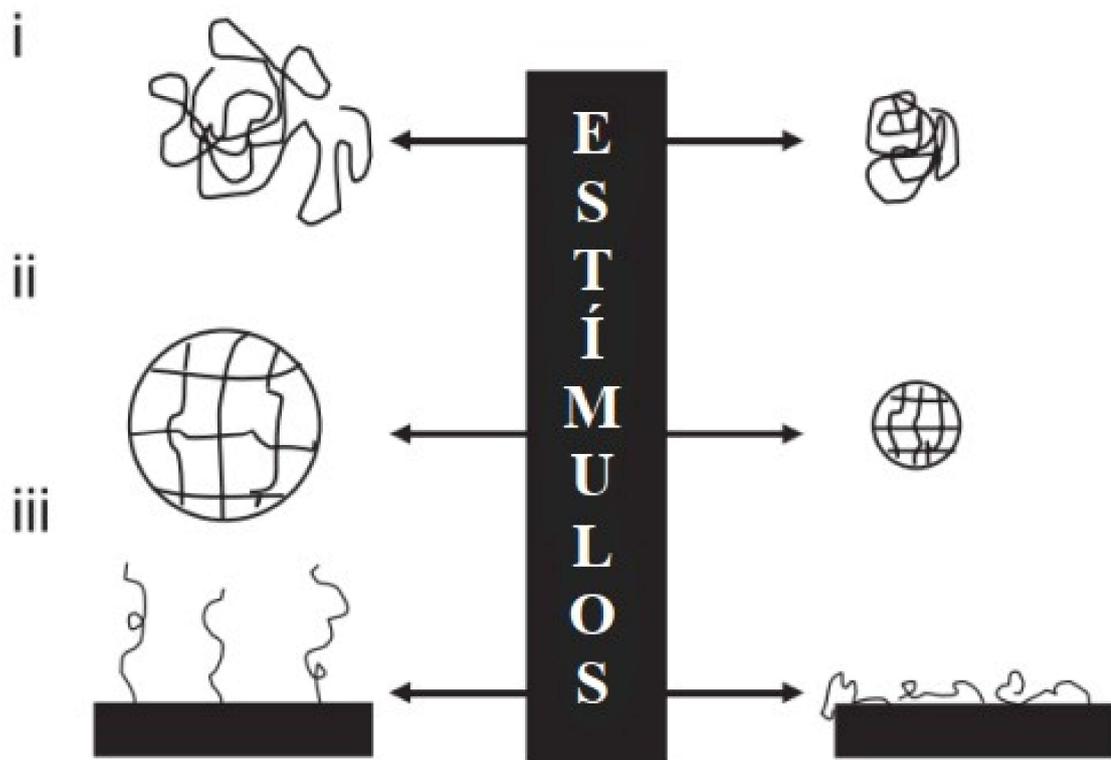
Fonte: Adaptado de Jingcheng et al. (2021).

Os estudos desenvolvidos buscam viabilizar esses polímeros inteligentes para usos diversos, dentre eles a entrega de medicamentos, membranas curativas, enxertos, encapsulação de drogas e liberação controlada em regiões cancerígenas, crescimento de tecidos, chips, sensores entre outros (CORTEZ-LEMUS, LICEA-CLAVERIE, 2016; SINGH, AMIJI, 2018; SALA et al., 2018; JINGCHENG et al., 2021).

Os polímeros inteligentes podem ser classificados em três categorias de acordo com sua conformação estrutural: i) cadeias livres lineares em solução; ii) géis reticulados covalentemente e géis reversíveis ou físicos e iii) forma adsorvida em cadeia ou enxertada na superfície (KUMAR et al., 2007). A primeira categoria diz respeito aos polímeros que após a aplicação de um estímulo externo sofrem um colapso reversível em sua estrutura, passando de

uma conformação estendida para globular. Os géis se constituem em redes micro ou macroscópicas que podem apresentar comportamento de expansão desencadeado pelo ambiente. O polímero enxertado na superfície, por sua vez, exibirá o comportamento de inchaço ou colapso reversível convertendo a interface de hidrofílica em hidrofóbica e vice-versa, a depender do parâmetro externo específico modificado. Na figura 2 estão representados esquematicamente os três tipos dessa classificação.

**Figura 2** – Representação da classificação dos polímeros inteligentes.



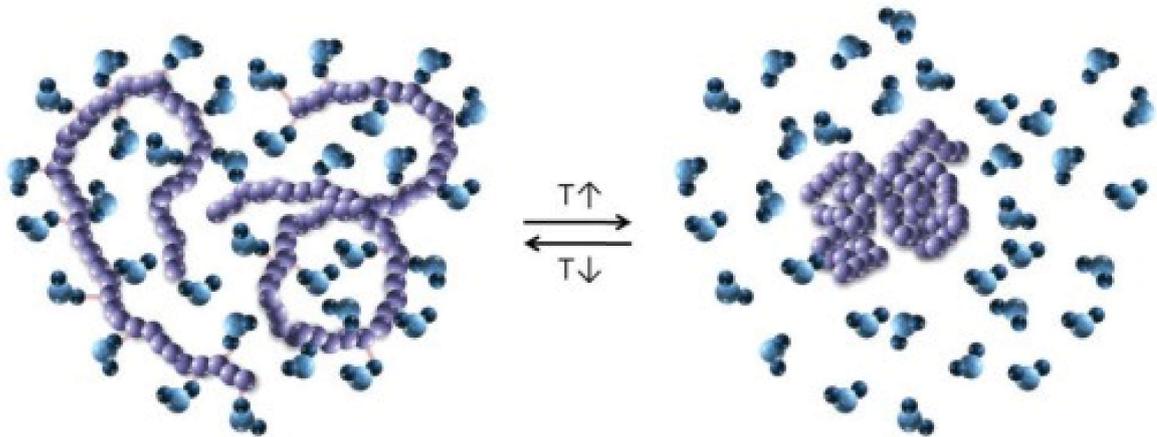
Fonte: Adaptado de Kumar et al. (2007).

Os polímeros inteligentes em solução, hidrogéis e em superfícies podem ser conjugados com biomoléculas, ampliando assim seu escopo potencial de uso de muitas maneiras interessantes (KUMAR et al., 2007). Em soluções aquosas ou sólidos hidratados, o equilíbrio na transição de fases de hidrofílico para hidrofóbico nos polímeros responsivos podem ser alcançado por diferentes estímulos, como exemplificado anteriormente, porém como o objetivo central deste trabalho é o PNVCL, um polímero termossensível, será dado destaque a esse estímulo.

Sendo assim, dentre os polímeros inteligentes destacam-se os termorresponsivos com temperatura de transição de fase próxima a temperatura corpórea, exibindo na presença de água e sob ação da temperatura uma mudança drástica na solubilidade indicando uma

transição de estado hidrofílico para hidrofóbico. Esta conversão da forma solúvel para insolúvel pode ser conseguida reduzindo o número de ligações de hidrogênio que o polímero forma com a água (KUMAR et al., 2007), como representado no esquema da figura 3 a seguir.

**Figura 3** – Representação esquemática da transição de estado de um polímero em solução.



Fonte: Adaptado de Zhang et al. (2017).

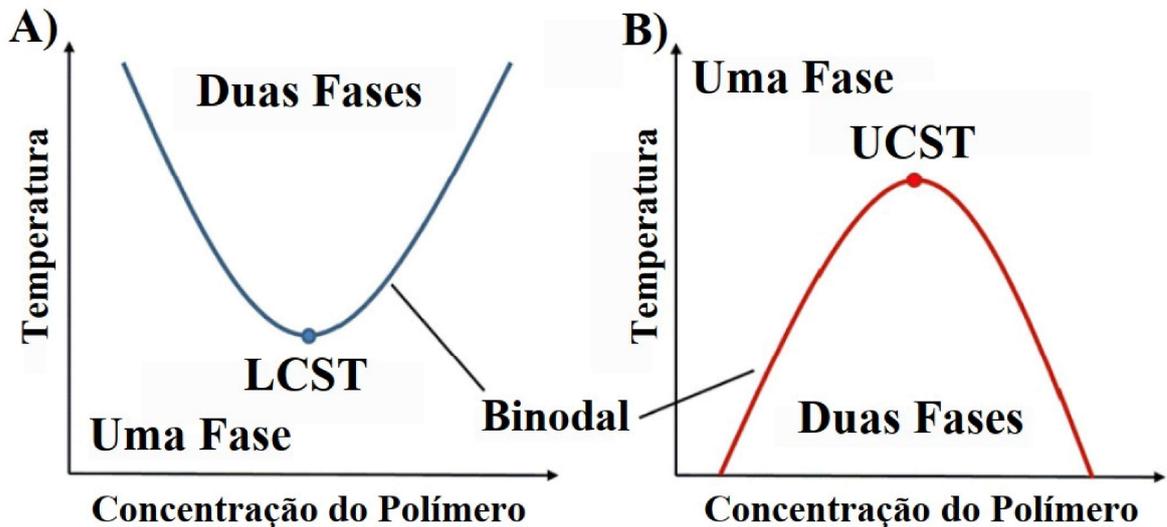
O mecanismo molecular observado por trás dessa separação de fase reversível, consiste em uma transição espiral-glóbulo associada à competição entre ligações de hidrogênio formadas com a água e interações hidrofóbicas entre as cadeias carbônicas do polímero, seguida por agregação adicional e formação dos chamados mesoglóbulos, sendo que essa propriedade é de grande importância em desenvolvimento de novos materiais (KOUŘILOVÁ, SPĚVÁČEK, HANYKOVÁ, 2012). Desta forma, as soluções são homogêneas em temperaturas mais baixas e ao elevar a temperatura uma separação de fases é observada a partir de um determinado valor.

Os polímeros sensíveis a mudanças de temperatura podem ser categorizados e divididos em duas classes com base em seu comportamento de transição de fases, a primeira diz respeito à temperatura de solução crítica inferior (LCST – *lower critical solution temperature*) onde é verificada uma miscibilidade existente entre o polímero e o solvente ao manter a temperatura abaixo da temperatura de transição de fase, enquanto duas fases imiscíveis são vistas acima desta temperatura, ou seja, a solução passa de monofásica para bifásica (SPONCHION, PALMIERO, MOSCATELLI, 2019; JINGCHENG et al., 2021).

O segundo comportamento observado é o da temperatura crítica superior da solução (UCST – *upper critical solution temperature*), neste comportamento a solução apresenta uma única fase miscível em temperaturas altas passando de bifásico para monofásico mediante

aquecimento (SPONCHION, PALMIERO, MOSCATELLI, 2019; JINGCHENG et al., 2021), sendo o inverso do primeiro, como representado na figura 4 onde observa-se os gráficos representativos que exemplificam e resumem essa definição da LCST e da UCST.

Figura 4 – Representação esquemática para polímeros LCST e UCST.



Fonte: Adaptado de Sponchion, Palmiero e Moscatelli (2019).

Sendo assim, os polímeros termossensíveis solúveis em água, passam de hidrofílicos para hidrofóbicos acima da temperatura de transição em polímeros responsivos que apresentam LCST e abaixo para os UCST. Em ambos os comportamentos a desidratação da fase polimérica na temperatura de transição é devido a interações polímero-polímero tornando-se termodinamicamente favorecidas e é acompanhada por um colapso das cadeias poliméricas de espirais alongadas para glóbulos colapsados (SPONCHION, PALMIERO, MOSCATELLI, 2019).

Termodinamicamente o comportamento LCST exibido nos polímeros favorece, abaixo da LCST, a formação de ligações de hidrogênio das cadeias poliméricas com as moléculas de água que os circundam, que se organizando em torno das regiões de grupos polares do polímero, formando estruturas semelhantes a clatratos (ROSA, WOISE, HOOGENBOOM, 2016). Abaixo da LCST em que os polímeros apresentam apenas uma fase, as ligações de hidrogênio e consequente solubilização, contribuem para uma entalpia exotérmica favorável ( $\Delta H < 0$ ), auxiliando na diminuição da energia livre do sistema e resultando na dissolução e homogeneização da solução. Porém a entropia da solução diminui ( $\Delta S < 0$ ) pois as cadeias poliméricas nessa condição tendem a formar estruturas organizadas do tipo clatratos, com a parte apolar do polímero voltada para dentro e o grupo polar voltado para fora, interagindo com a água (*clathrate-like structures*) (ROSA, WOISE, HOOGENBOOM, 2016;

SPONCHION, PALMIERO, MOSCATELLI, 2019), o que contribui para o aumento da energia livre total. O processo é espontâneo quando apresentar valores negativos para a energia livre de Gibbs do sistema ( $\Delta G < 0$ ). Ao elevar a temperaturas do sistema, o termo entrópico  $T\Delta S$ , como representado na equação 1, torna-se predominante e a energia livre da solução torna-se positiva, o que se manifesta na separação de fases (ROSA, WOISE, HOOGENBOOM, 2016; ZHANG et al., 2017). Desta forma, fica evidente que a transição de fase LCST é orientada pela entropia da solução.

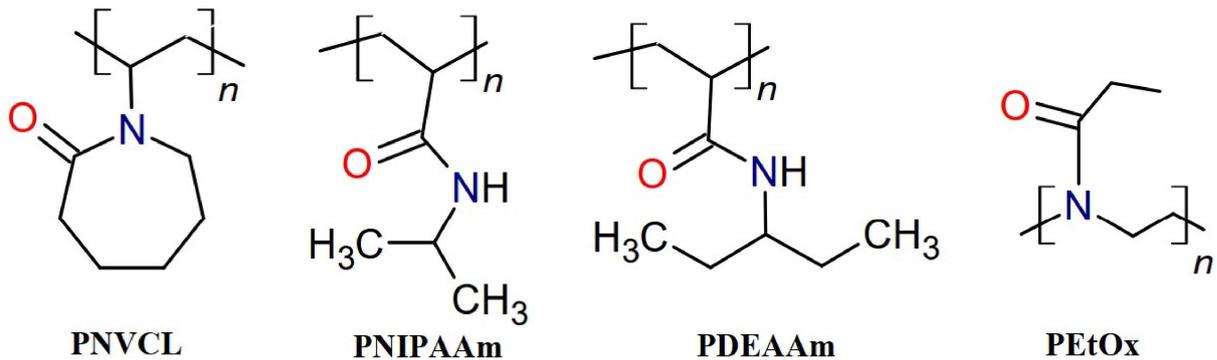
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

A temperatura de transição de fase (TTF) é muitas vezes referida como temperatura de ponto de nuvem, devido a formação de uma suspensão turva. A TTF representa a separação de fase e depende das condições citadas e pode ser representada por qualquer ponto da curva binodal representada no gráfico LCST (figura 4) apresentado anteriormente (ROSA, WOISE, HOOGENBOOM, 2016; SPONCHION, PALMIERO, MOSCATELLI, 2019).

Dentre os polímeros termorresponsivos, podem ser citados: poli(N,N-dietilacrilamida) (PDEAAm), poli(metil vinil éter) (PMVE), poli(2-etil-2-oxazolona) (PEtOx), poli(óxido de etileno) (PEO), poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAAm), poli(N-vinilcaprolactama) (PNVCL) entre outros além de seus copolímeros. Sendo que alguns deles, como o PNVCL e o PNIPAAm, por exemplo, apresentam mais citações em aplicações biomédicas por apresentarem temperatura de transição de fase próximas as temperaturas corpóreas, sendo uma opção viável para sistemas de encapsulação de medicamentos, crescimento celular, liberações controladas de fármacos entre outros.

A estrutura química desses polímeros constituem, em sua maioria, em cadeias que apresentam de modo balanceado uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica, como as exemplificadas na figura 5 abaixo, que ao serem aquecidas em soluções aquosas mudam sua conformação de cadeias estendidas para agregados moleculares (transição bobina-glóbulo) (STA et al., 2019).

**Figura 5** – Representação estrutural de alguns polímeros termorresponsivos.



Fonte: O autor (2023).

Pesquisas mostram que o PNVCL e seus copolímeros apresentam vantagens sobre os filmes e copolímeros a base de PNIPAAm, uma vez que o PNVCL é totalmente biocompatível em comparação ao PNIPAAm. Pois, em condições susceptíveis à hidrólise, o PNIPAAm pode vir a liberar pequenas moléculas de amidas tóxicas que podem contaminar o meio (CORTEZ-LEMUS, LICEA-CLAVERIE, 2016). Em adição, apesar de possuírem semelhanças, os vários polímeros solúveis em água, sensíveis à temperatura, podem ser classificados em três categorias distintas de acordo com a avaliação de sua LCST e seus comportamentos críticos de miscibilidade de Flory-Huggins.

O tipo I, podendo ser exemplificado pelo PNVCL, segue o clássico comportamento de miscibilidade estabelecido por Flory-Huggins. Deste modo, ao aumentar o comprimento da cadeia polimérica haverá uma mudança do ponto crítico de transição de fase para concentrações mais baixas, ou seja, o LCST é fortemente dependente da concentração e da massa molar. O tipo II não apresenta variação em seu ponto crítico, sendo independente do comprimento da cadeia polimérica, como é o caso do PNIPAAm. O tipo III é caracterizado por apresentar uma concentração crítica limitante em zero e duas outras fora de zero. Esses dois últimos tipos apresentam comportamentos de transições de fase descontínua, enquanto que o tipo I apresenta uma continuidade levando a variações das temperaturas de LCST (SUN, WU, 2011; CORTEZ-LEMUS, LICEA-CLAVERIE, 2016).

A temperatura de transição de fase do PNVCL pode variar com sua massa molar, como a classificação tipo I referenciada, o que representa uma vantagem pois mudanças nas condições de síntese desse polímero podem levar a diferentes temperaturas de transição de fase, que podem ser manejadas a depender da aplicação requisitada (CORTEZ-LEMUS, LICEA-CLAVERIE, 2016). A TTF também pode variar com a concentração do polímero em água (HALLIGAN et al., 2023). Em adição, modificações químicas nos finais das cadeias ou

a combinação com outros polímeros resultando em copolímeros e blendas poliméricas tende a alterar o valor da TFF do PNVCL devido a alterações na polaridade e mobilidade de suas cadeias.

Deste modo, Fallon et al. (2019) realizam síntese de um hidrogel de poli(N-vinilcaprolactama-co-ácido itacônico) P(NVCL-co-AI) com o objetivo de serem fisicamente sensíveis à temperatura para administração de fármacos. Em seu estudo perceberam que ao incorporar o ácido itacônico em até 10% m/m em relação ao PNVCL, houve uma diminuição da LCST passando de 31,8 °C para 28,4 °C, alteração alcançada possivelmente devido ao alto teor de grupos carboxílicos advindos do ácido que afetou a transição de fase.

Sta et al. (2019) desenvolveram *scaffolds* de nanofibras eletrofiadas para aplicações de liberação controlada de drogas. As nanofibras foram constituídas de PNVCL, poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) e poli(N-vinilcaprolactama)-b-poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PNVCL-b-PCL). As diferentes proporções mássicas nas blendas resultaram em uma diminuição na temperatura de transição de fases observada nos experimentos dos autores, a saber: PNVCL em água apresentou LCST em 38 °C enquanto que as blendas PNVCL/PNVCL-b-PCL nas proporções 75/25, 50/50 e 25/75 apresentaram, respectivamente, 35 °C, 33.5 °C e 31 °C.

Um outro estudo que pode ser exemplificado foi desenvolvido por Halligan et al. (2023) em que copolimerizaram o PNVCL com o Vinil Acetato e N-vinilpirrolidona em diferentes proporções. Os autores observaram através da análise de temperatura de ponto de nuvem que o PNVCL sintetizado, apresenta em solução de 10% uma TFF de 33 °C. Ao incorporar até 40% em peso do Vinil Acetato formando o copolímero P(NVCL60-VAc40) a temperatura baixou para 22 °C, em contrapartida ao realizar a copolimerização com o N-vinilpirrolidona, P(NVCL60-NVP40), a temperatura aumenta para 54 °C. Outras formulações são apresentadas e observa-se que a TFF é dependente da concentração como já mencionado.

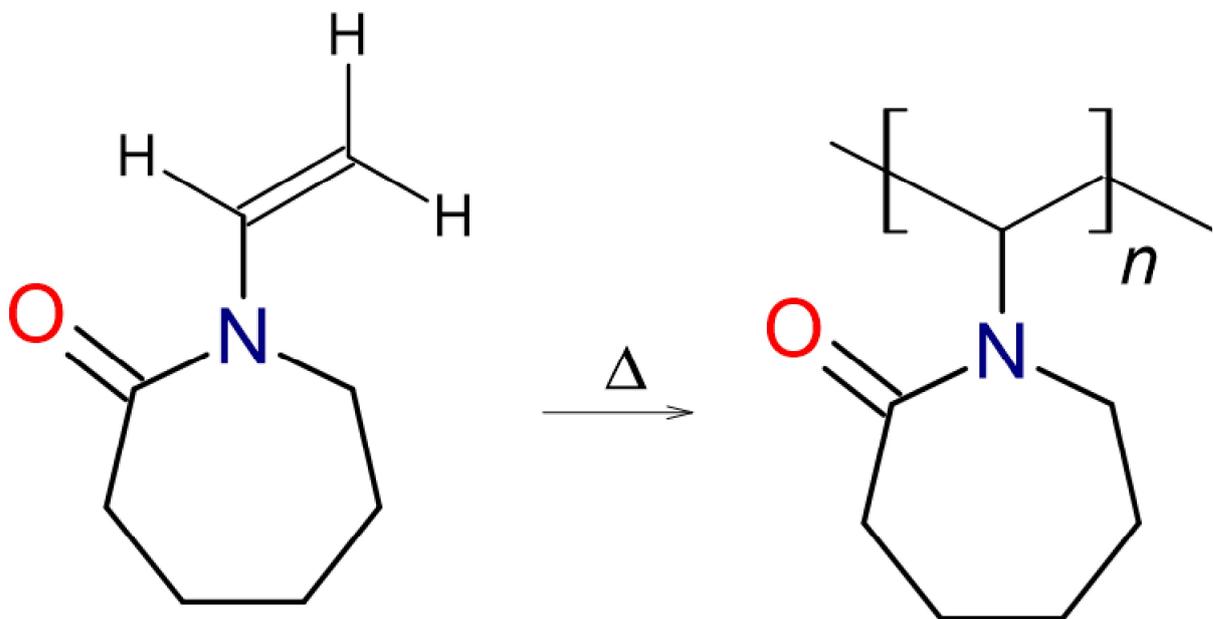
Essa mudança observada na transição de fase está relacionada às ligações de hidrogênio formadas entre as cadeias poliméricas e a água. Para um polímero como o PNVCL que tem um comportamento LCST, abaixo da TFF ocorre a solvatação do polímero na água circundante, de modo que cada carbonila (C=O) presente no PNVCL faz ligações de hidrogênio em média com dois átomos de hidrogênio (SIIRILÄ, TENHU, 2022). Enquanto que acima da TFF as ligações entre as cadeias poliméricas são favorecidas, e a água não ligada diretamente é expelida, de modo que o oxigênio da C=O da caprolactama do PNVCL passa a se ligar apenas a um hidrogênio da água circundante. Essa transição resulta no enovelamento das cadeias poliméricas e precipitação do polímero em solução, que se torna

turva (ponto de turvação) (RAO, RAO e HA, 2016; ZHANG et al., 2017; SIIRILÄ, TENHU, 2022).

### 3.1.1 Poli(N-vinilcaprolactama)

O polímero PNVCL é polimerizado a partir do monômero N-vinilcaprolactama (NVCL), conforme representado na figura 6. O NVCL é uma substância organossolúvel de caráter anfifílico (CORTEZ-LEMUS, LICEA-CLAVERIE, 2016), sendo solúvel em solventes polares e apolares.

**Figura 6** – Representação esquemática da polimerização do monômero NVCL.



Fonte: O autor (2023).

Os primeiros estudos envolvendo o monômero NVCL datam de mais de 50 anos, como relatado por Medeiros et al. (2010). Os autores comentam que os primeiros trabalhos desenvolvidos foram os de Solomon e colaboradores publicados em 1968 e 1969, que traziam a abordagem da cinética da reação de polimerização do NVCL em massa e em solução de tolueno, respectivamente. Desde então sua polimerização vem sendo estudada através de diversos meios, tais como a radiação gama, UV, plasma, síntese química dentre outras.

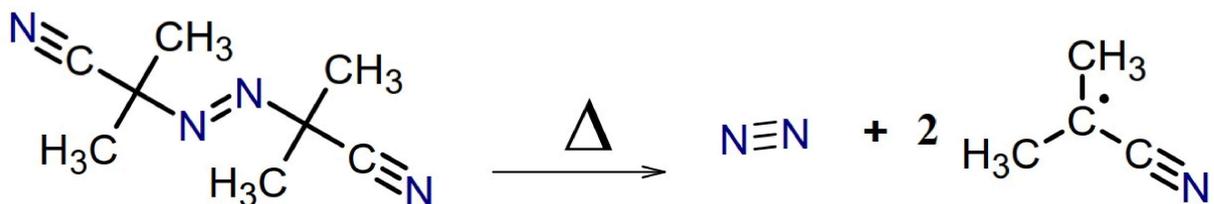
A síntese do PNVCL ocorre por poliadição, podendo ser radicalar sem controle de tamanho de cadeias ou com controle utilizando agentes de transferência de cadeia (CTA's) através da técnica de polimerização de transferência reversível de cadeia por adição-fragmentação (RAFT – *Reversible Addition Fragmentation Chain-Transfer*), os agentes RAFT utilizados são do tipo tiocarbônicos (ditioésteres, xantatos, ditiocarbamatos e tritiocarbonatos) (CORTEZ-LEMUS, LICEA-CLAVERIE, 2016; MORAES, 2019).

Porém, ainda existe uma dificuldade quanto a polimerização controlada de monômeros N-vinílicos não-conjugados, devido a alta reatividade dos derivados radiculares dessas espécies advinda da ausência de estabilidade por ressonância e a presença de grupos doadores de elétron desses radicais, sendo assim, a técnica de polimerização por design macromolecular via intercâmbio de xantato RAFT/MADIX (*Macromolecular Design via the Interchange of Xanthate*) é a mais indicada para esses tipos de monômeros (MORAES, 2019). A técnica RAFT/MADIX segue os mesmos parâmetros da RAFT diferindo apenas na utilização de CTA's do tipo xantato.

Na técnica de polimerização por radicais livres a quebra da ligação dupla C=C, pode ser induzida por iniciadores do tipo: i) azo-composto, como o 2,2'-Azobis(2-metilpropionitrila) (AIBN), 4,4'-azobis(4-cianopentanol) e ácido azobisisobutírico dinitrílo; ii) iniciadores de peróxido, tais como persulfato de potássio, peróxido de terc-butil e peróxido de benzoíla ou iii) fotoiniciadores como o irgacure 184, irgacure 2959 e benzofenona (MEDEIROS et al., 2010; TEIXEIRA, 2013; CORTEZ-LEMUS, LICEA-CLAVERIE, 2016; HALLIGAN et al., 2017).

A formação de radicais livres na reação pode ser de dois tipos: i) por clivagem do iniciador, em que são formados fragmentos da molécula, gerando dois sítios reativos e ii) por abstração de hidrogênio, em que a molécula passa para uma excitação triplete, abstraindo hidrogênios doadores de moléculas presentes na reação (TEIXEIRA, 2013). O AIBN é o iniciador mais utilizado (CORTEZ-LEMUS, LICEA-CLAVERIE, 2016), pois ao adicionar calor à reação ele gera dois radicais por clivagem formando uma molécula de gás nitrogênio e dois radicais, como apresentado na figura 7.

Figura 7 – Representação esquemática da clivagem do iniciador AIBN.



Fonte: O autor (2023).

Devido ao PNVCL apresentar uma estrutura anfifílica, com partes polares e apolares, podem ser utilizados solventes orgânicos e inorgânicos para preparar soluções. O PNVCL pertence ao grupo dos poli(N-vinilamida) e é um candidato promissor em aplicações diversas, por apresentar biocompatibilidade, ser não iônico, atóxico, e poder ser bioabsorvível, biofuncional e solúvel em água em condições adequadas (SANNA et al., 2013; ASSIS, 2021).

O polímero em soluções aquosas em temperatura ambiente encontra-se disperso e solvatado pelas moléculas de água, porém ao aquecer o sistema ele precipita a uma faixa de temperatura que varia entre 32-37 °C, tornando o PNVCL promissor em diversas aplicações por apresentar temperatura de transição próximo a temperatura fisiológica (ASSIS, 2021).

Um dos desafios é a confecção de produtos acabados com PNVCL puro no estado sólido e não hidratado, pois o mesmo apresenta uma alta temperatura de transição vítrea (Tg) que o torna rígido e quebradiço, impossibilitando seu manuseio sem que haja fraturas do material. Na literatura são relatadas Tg que variam entre 80 °C a 180 °C para o PNVCL. Halligan et al. (2023), Moraes et al. (2020), Fallon et al. (2019) e Halligan et al. (2017) relatam Tgs de 129,0 °C, 177,2 °C, 166,0 °C e 110,7 °C, respectivamente, para seus homopolímeros de PNVCL.

O PNVCL é um polímero amorfo cuja Tg pode variar consideravelmente de acordo com a pureza do material, sua massa molar, presença de água entre as cadeias e a dispersividade do arranjo molecular na estrutura polimérica (MORAES et al., 2020; FALLON et al., 2019), além de possuir excelentes propriedades para formar filmes, apresenta boas propriedades de complexação com moléculas orgânicas e inibe o crescimento de cristais (CORTEZ-LEMUS, LICEA-CLAVERIE, 2016). Essas características podem também influenciar na temperatura de turvação do polímero alterando a sua TTF. A obtenção de copolímeros, enxertos e blendas a base de PNVCL podem influenciar em suas características morfológicas, conferindo ao mesmo uma maior ou menor TTF e melhorias nas propriedades mecânicas, aumentando assim seu campo de aplicações.

Sendo assim, uma das alternativas estudadas neste trabalho é a confecção de blendas com poliuretano termoplástico (TPU).

### 3.2 POLIURETANO

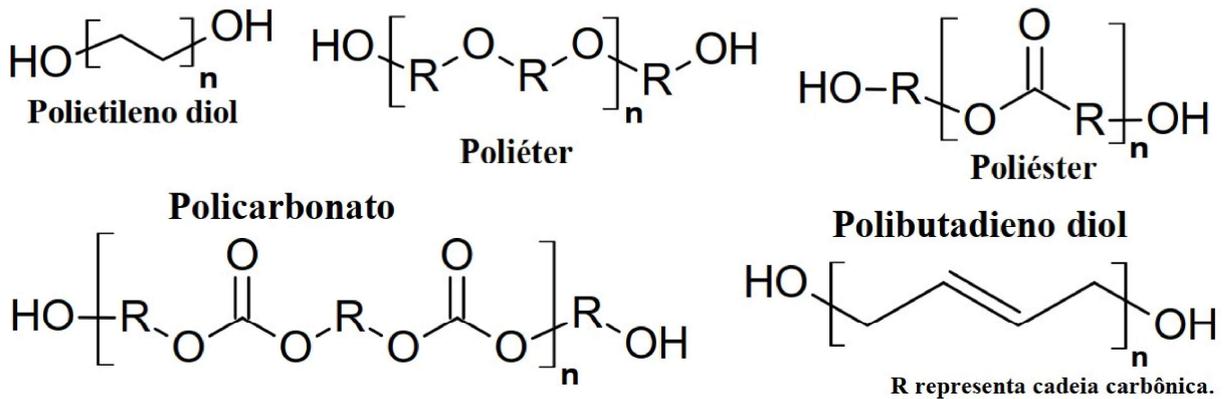
Em 1937 Otto Bayer (1902-1982) enquanto realizava estudos em seu laboratório descobriu a química do poliuretano ao realizar a poliadição de polióis e poliisocianatos (ENGELS et al., 2013). O poliuretano (PU), desde sua descoberta vem ganhando notoriedade devido sua ampla variedade de aplicações, abrangendo desde as áreas industriais às biomédicas devido a sua versatilidade de propriedades.

As características distintas apresentadas no PU, referentes às suas propriedades mecânicas, químicas e físicas, são adquiridas mediante a síntese realizada e escolha de seus

monômeros precursores, pois existem moléculas de polióis e diisocianatos diversas que podem reagir entre si para constituir a cadeia polimérica do PU (AKINDOYO et al., 2016).

Nas figuras 8 e 9 estão representados exemplos de algumas estruturas químicas que podem constituir a cadeia do PU.

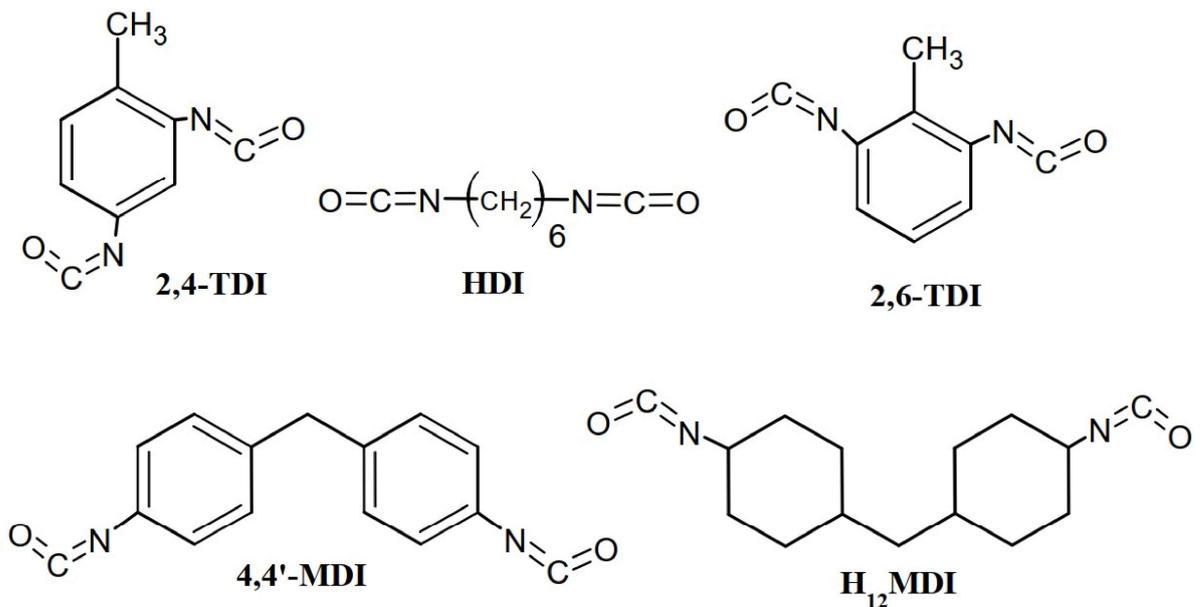
**Figura 8** – Representação de algumas estruturas para diferentes polióis.



Fonte: Adaptado de Akindoyo et al. (2016).

Dentre os polióis possíveis de serem utilizados na síntese dos PUs, os polióis poliéteres são os mais utilizados em revestimentos, adesivos, selantes e elastômero, geralmente derivados do poli(óxido de propileno) glicol e copolímeros de poli(óxidos de propileno/etileno) glicóis (PPG's) (VILAR, 2004).

**Figura 9** – Representação de algumas estruturas de diisocianatos.



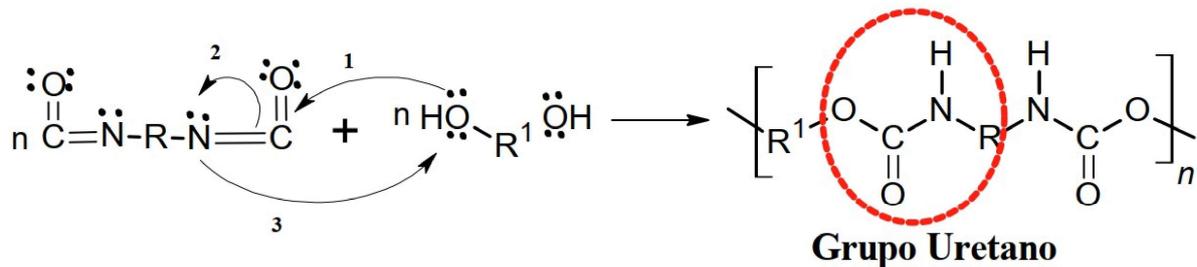
Fonte: Adaptado de Engels et al. (2013).

Os diisocianatos mais usuais são os aromáticos constituídos pelos diisocianato de tolueno (TDI) e o metileno difenil diisocianato (MDI), mas possuem relevâncias os alifáticos

como o diisocianato hexametileno (HDI) e o MDI hidrogenado (H<sub>12</sub>MDI) (ENGELS et al., 2013).

Os PU apresentam essa nomenclatura devido ao grupo funcional uretano [-O(CO)NH-] (CAREY, 2008) presente em sua estrutura polimérica, advinda da reação entre as funções isocianato e álcool de seus monômeros, como exemplificado na figura 10.

**Figura 10** – Representação esquemática simplificada da formação do grupo uretano no PU.

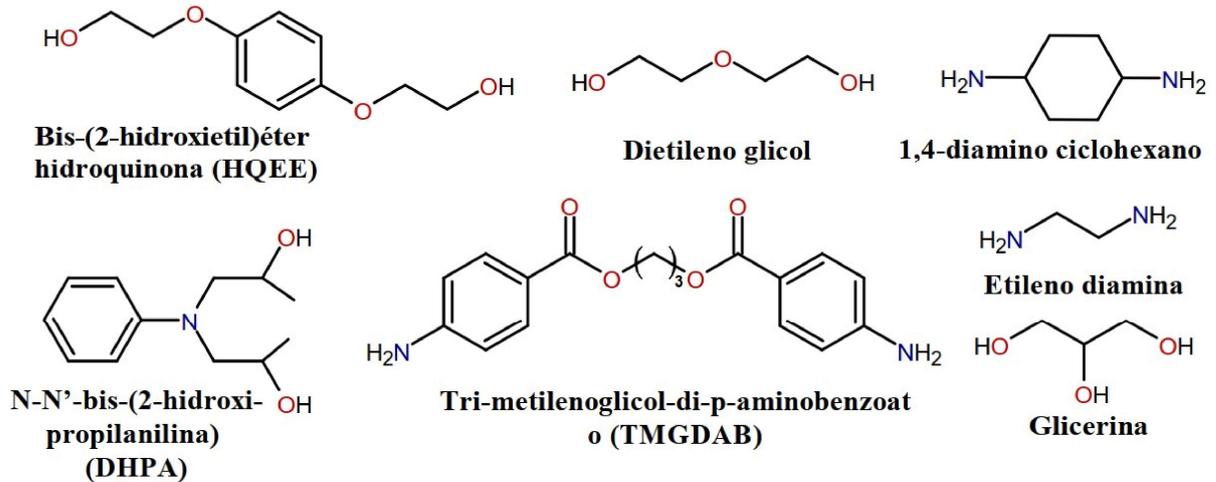


Fonte: O autor (2023).

Na reação de síntese do PU a adição dos dois monômeros (diol com o diisocianato), envolve a migração do hidrogênio da hidroxila presente no álcool para o nitrogênio do diisocianato, formando o grupo uretano presente na cadeia polimérica do poliuretano (CAREY, 2008; AKINDOYO et al., 2016). São adicionados a síntese, a depender da aplicação, catalisadores, extensores de cadeia, aditivos, cargas e agentes de cura (VILAR, 2004).

Os extensores de cadeia ou agentes de cura são polióis ou poliaminas de baixa massa molar, utilizados nas reações de síntese dos poliuretanos para melhorar suas propriedades. Normalmente são substâncias bifuncionais como os glicóis e as diaminas que podem ser utilizados tanto como preparação de prepolímeros ou em etapa única na formação dos PU (VILAR, 2004). Os extensores diaminas reagem muito mais rápidos com os isocianatos que os polióis, logo não são utilizados em reação em uma etapa (VILAR, 2004). Na figura 11 estão representados algumas moléculas utilizadas como extensores de cadeia na síntese do PU.

**Figura 11** – Representação de moléculas utilizadas como extensores de cadeia.



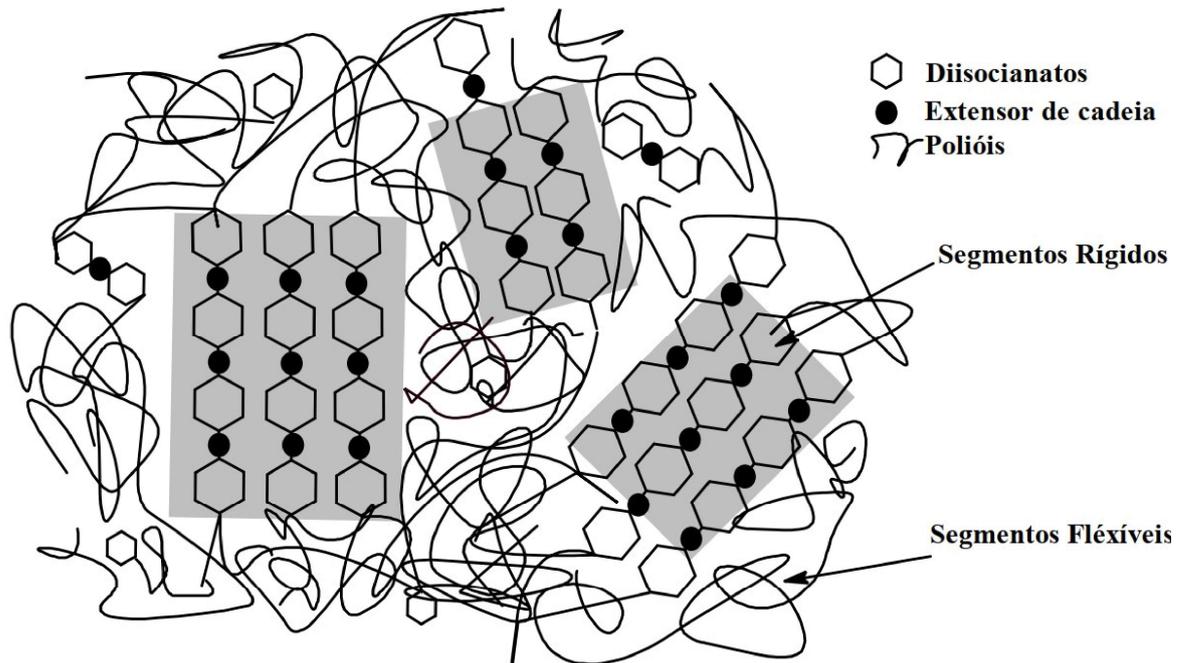
Fonte: O autor (2023).

Existem diferentes tipos de polióis que podem ser empregados na síntese do PU, com diferentes números de grupos  $-OH$ , visando a produção de PU para fins específicos (AKINDOYO et al., 2016). Em geral, poliuretanos rígidos são constituídos de cadeias de polióis com baixa massa molar (com algumas centenas de unidades), enquanto os poliuretanos flexíveis apresentam polióis de alta massa molar (de dez mil unidades em diante (AKINDOYO et al., 2016).

Por apresentarem características estruturais com segmentos rígidos (diisocianatos) e flexíveis (polióis), os poliuretanos podem ser comercializados como espumas flexíveis ou rígidas, selantes, adesivos, termofixos, elastômeros, termoplásticos entre outros (VILAR, 2004; ENGELS et al., 2013).

Os segmentos de macromoléculas flexíveis de cadeias longas, geralmente formadas por poliéteres ou poliésteres e segmentos rígidos que são combinações de estruturas alifáticas ou aromáticas à base de diisocianatos com cadeias curtas de dióis usados como extensores de cadeias, formam os grupos uretanos (AHAD, 2020). As interações intra e intermoleculares desses segmentos se dão por forças de Van der Waals mais fracas e suscetíveis a serem desfeitas e rearranjadas e ligações de hidrogênio mais fortes que deixam os segmentos rígidos do PU mais estáveis (KAUSAR, 2022). Na figura 12 está representado esquematicamente como se comportam esses segmentos.

**Figura 12** – Representação esquemática das fases do TPU.



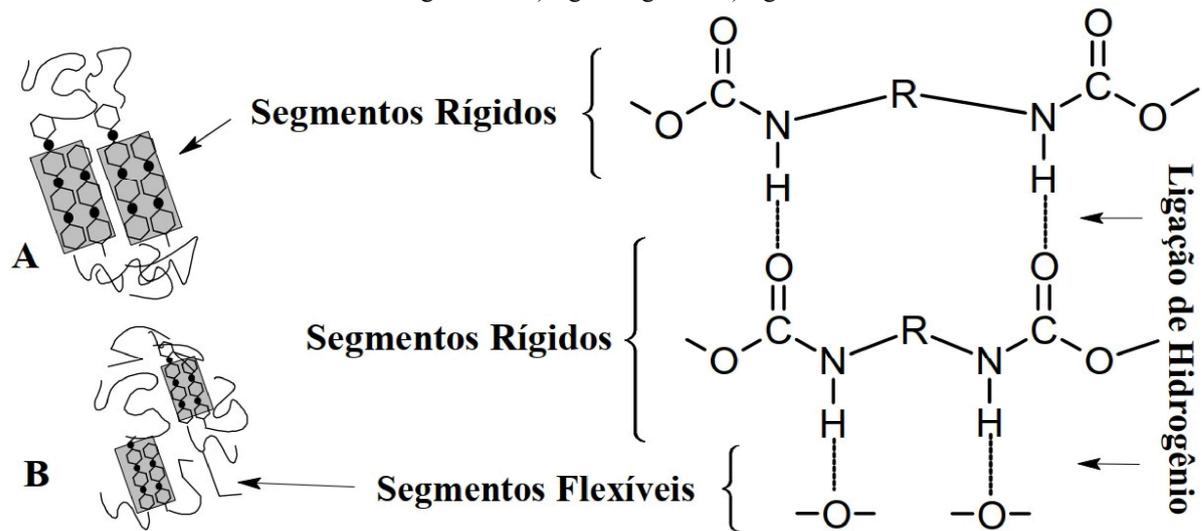
Fonte: O autor (2023).

As interações e distribuições entre os segmentos flexíveis e rígidos, afetam a massa molar, cristalinidade, tenacidade entre outras propriedades mecânicas. A alteração da composição química dos segmentos flexíveis afeta diretamente a temperatura de transição vítrea, bem como as ligações de hidrogênio nas regiões rígidas podem favorecer um aumento na estabilidade térmica e resistência mecânica (KAUSAR, 2022; ABBASIAN, SEYYEDI, JAYMAND, 2019).

O PU pode ser considerado um copolímero constituído por dois segmentos que apresentam temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) distinta entre eles, sendo assim, os segmentos flexíveis possuem  $T_g$  abaixo da temperatura ambiente podendo variar entre  $-45\text{ }^\circ\text{C}$  a  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  enquanto que a  $T_g$  dos segmentos rígidos encontra-se próximo a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  (MAILHOT et al., 2001; TAO et al., 2017; SOARES, 2021).

No estado sólido e em temperatura ambiente a carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ) da função uretano forma ligações de hidrogênio apenas com o grupo  $\text{N}-\text{H}$  da função uretano, porém o grupo  $\text{N}-\text{H}$  pode fazer ligações de hidrogênio com os segmentos rígidos ( $\text{C}=\text{O}$  da função uretano) e em menor grau com grupos éteres ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ) dos segmentos flexíveis, como representado na figura 13 (MAILHOT et al., 2001). Portanto, os segmentos rígidos e polares interagem fortemente entre si, através de ligações de hidrogênio, não havendo misturas homogêneas em condições ambientais com os segmentos flexíveis e menos polares (MAILHOT et al., 2001).

**Figura 13** – Representação esquemática das ligações de hidrogênio entre os segmentos A) rígido-rígido e B) rígido-flexível.



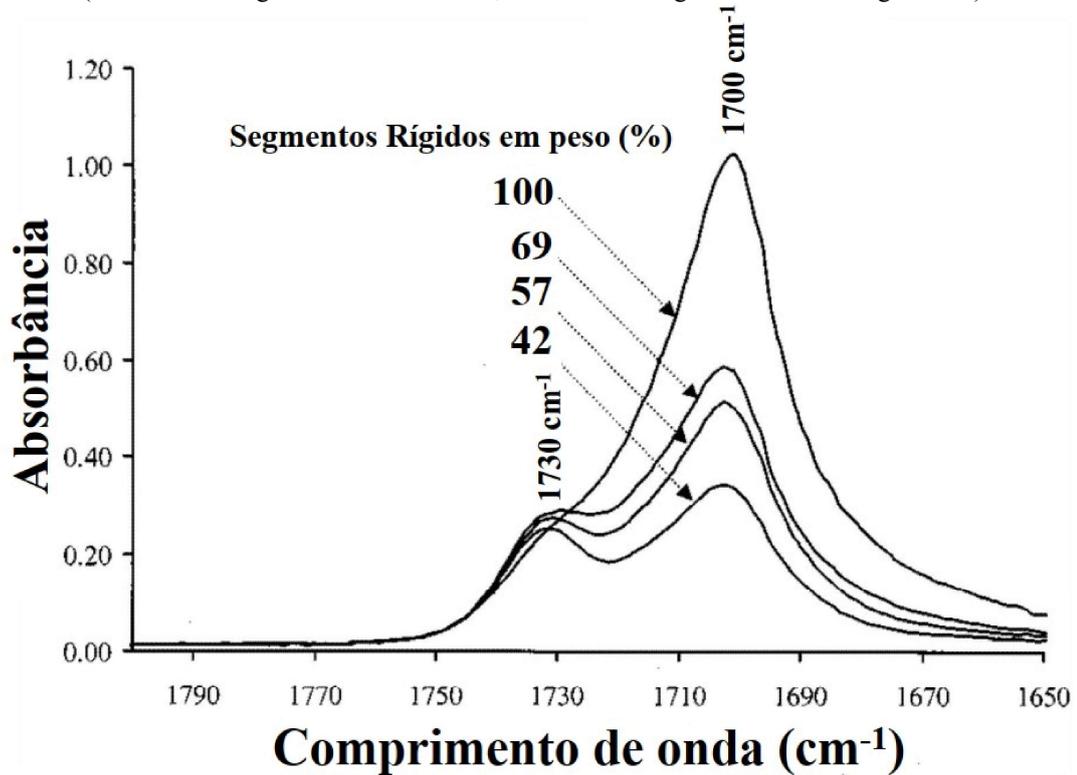
Fonte: O autor (2023).

Os segmentos rígidos constituídos pelas cadeias dos diisocianatos apresentam formação de pequenos cristalitos desordenados que conferem ao PU semicristalinidade, a depender das formulações que os compõem, apresentando temperatura de fusão ( $T_m$ ) e de cristalização ( $T_c$ ) devido a grande possibilidade de formulações que o poliuretano fornece (ORNAGHI, 2013).

Como representado esquematicamente na figura 13 anteriormente, o PU pode apresentar separação de microfase que leva à formação de pequenos domínios cristalinos nos segmentos rígidos, podendo ser estimados a partir dos espectros de infravermelho que fornecem informações das vibrações da ligação C=O sobre as ligações de hidrogênio entre os grupos uretanos mediante o aumento dos segmentos rígidos na composição do PU (MAILHOT et al., 2001).

Portanto quando a C=O do grupo uretano é ligado a hidrogênio o comprimento de onda está próximo a  $1700\text{ cm}^{-1}$  enquanto que a carbonila livre apresenta valores próximos a  $1730\text{ cm}^{-1}$ . Na figura 14 é observado em todas as composições a existência de C=O ligada e não ligada a hidrogênio e que a razão entre as intensidades das bandas de vibração aumentam com o aumento da porcentagem em massa dos segmentos rígidos, além de evidenciar a separação de microfases e representar uma distribuição aleatória dos segmentos rígidos quando os grupos uretanos não estão ligados a hidrogênio enquanto que os ligados se associam uns aos outros dentro de pequenos domínios cristalinos (MAILHOT et al., 2001).

**Figura 14** – FTIR do PU contendo 42, 57, 69 e 100% em peso de segmentos rígidos (1730  $\text{cm}^{-1}$ : alongamento de C=O livre; 1700  $\text{cm}^{-1}$ : alongamento de C=O ligado a H).



Fonte: Adaptado de Mailhot et al. (2001).

Deste modo, o polímero tende a apresentar uma fase cristalina ou semicristalina associada aos grupos uretanos do segmento rígido ligados a hidrogênio e uma fase amorfa característica dos segmentos rígidos não ligados e dos segmentos flexíveis.

### 3.2.1 Poliuretano Termoplástico

O poliuretano termoplástico (TPU) apresenta comportamento de um elastômero termoplástico, ou seja, possui propriedades mecânicas de um elastômero associadas às características de processamento dos termoplásticos, podendo ser conformado por técnicas de processamento como as de injeção, sopro ou extrusão (VILAR, 2004).

Ao realizar variação nas proporções e composições dos segmentos rígidos e flexíveis no TPU podem afetar diretamente sua morfologia, uma vez que as misturas de fases e segregação são alteradas, essa relação entre estrutura e propriedade leva o TPU a apresentar amplas aplicações. Por essa razão, o TPU representa uma classe de polímeros orgânicos que recebem grande interesse de aplicações em áreas industriais (como revestimentos, adesivos, têxtil, artigos esportivos, de lazer, de limpeza entre outros), como biomédicas (curativos, engenharia de tecidos, entrega de medicamentos entre outros) e na fabricação de produtos de

alta performance na indústria de transporte, construção de máquinas e equipamentos (VILAR, 2004; ABBASIAN, SEYYEDI, JAYMAND, 2019).

O TPU oferece um potencial único para adaptar sua estrutura e propriedades a outros polímeros, exibem excelente resistência a abrasão, elasticidade, flexibilidade e boa capacidade de absorção de choque, porém a sua baixa resistência térmica, química e mecânica são umas de suas desvantagens. Com isso, a mistura física com outros polímeros para formar blendas tem sido estudada amplamente com foco na melhoria dessas e outras propriedades relacionadas (AHAD, 2020).

### 3.3 BLENDA POLIMÉRICAS

A formação de blendas poliméricas se mostra como uma promissora alternativa na obtenção de novos materiais. A mistura de dois ou mais polímeros ou copolímeros, resulta em um novo material com ganhos em propriedades químicas e físicas que ampliam seu campo de aplicações em diversas áreas. De acordo com Passador, Pessan e Rodolfo Jr (2006) e Morgado (2021) é necessário que a concentração do segundo componente que compõe a mistura esteja acima de 2% em massa para obter uma blenda polimérica.

Quanto aos métodos de obtenção/processamento das blendas, elas podem ser de três tipos: por solução, por reticulados poliméricos interpenetrantes (IPN ou *interpenetrating networks*) e por mistura mecânica no estado fundido ou amolecido de acordo com a literatura, como também mencionado por Passador, Pessan e Rodolfo Jr (2006) e Morgado (2021) em seus estudos. A obtenção de blendas por solução consiste na mistura dos componentes em um solvente comum, geralmente sob aquecimento para facilitar a solubilização dos polímeros, seguida de evaporação do solvente controlada para obtenção de um filme polimérico da blenda.

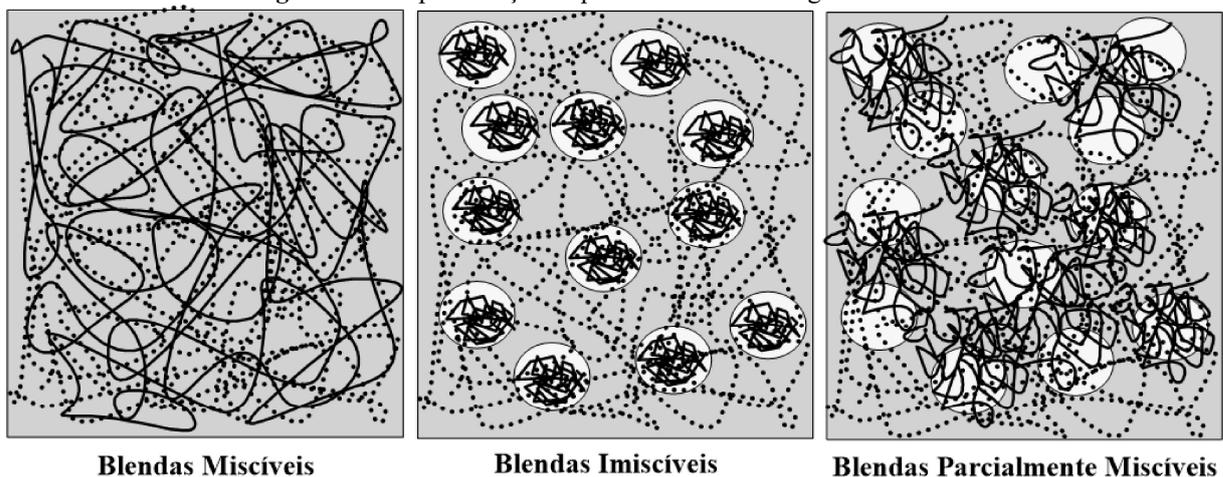
As blendas obtidas através da mistura dos polímeros fundidos ou amolecidos é o método mais empregado na indústria por razões econômicas, pois é possível a mistura de grandes quantidades de polímero, podendo ser realizado em uma extrusora. O processo de obtenção de blendas através de reticulados poliméricos interpenetrantes (INPs), tem o propósito de melhorar a interação e a compatibilidade entre as fases dos polímeros das blendas formadas por misturas mecânicas ou por solução (PASSADOR, PESSAN, RODOLFO JR, 2006).

A mistura entre dois ou mais polímeros não garante a obtenção de uma blenda que apresente boas propriedades mecânicas, é necessário haver um grau de interação entre os

componentes constituintes, sendo assim, as blendas poliméricas podem ser classificadas, a partir do comportamento entre as suas fases em blendas miscíveis, imiscíveis ou parcialmente miscíveis (PASSADOR, PESSAN, RODOLFO JR, 2006; SOUZA, 2016).

Uma blenda miscível é dita quando há uma interação entre os polímeros em nível molecular, em que há apenas a formação de uma fase entre a mistura indicando homogeneidade. A imiscibilidade é observada quando existe separação de fases entre os constituintes, não havendo interação intimamente entre as moléculas, sendo observados domínios e/ou fases bem distintas. Blendas parcialmente miscíveis são formadas por polímeros que apresentam uma miscibilidade parcial (SOUZA, 2016), ou seja, a mistura entre os polímeros levará a uma blenda parcialmente homogênea. Na figura 15 a seguir está representada esquematicamente a morfologia das blendas.

**Figura 15** – Representação esquemática da morfologia das blendas.



**Blendas Miscíveis**

**Blendas Imiscíveis**

**Blendas Parcialmente Miscíveis**

Fonte: O autor (2023).

O tamanho das fases dispersas, sua forma, teor, como são processados os polímeros, dentre outros fatores, influenciam diretamente na morfologia das blendas e em suas propriedades.

Na literatura são encontrados estudos em que os autores obtiveram melhorias mecânicas e de processamento ao realizar misturas de PNVCL com outros polímeros para formar blendas, copolímeros e enxertos, modificando suas propriedades tais como fragilidade, rigidez e temperaturas de turvação. O mesmo foi realizado para o TPU, como apresentado a seguir.

Cortez-Lemus e Licea-Claverie (2016) apresentam uma revisão sobre o PNVCL, suas propriedades gerais e seus possíveis campos de aplicação, tais como engenharia de tecidos, sensores, entrega controlada de fármacos, aplicações ortodônticas entre outras. Os autores

trazem relatos de copolimerização utilizando o PNVCL com outros monômeros e/ou polímeros, com o intuito de encontrar meios de torná-lo capaz de ser utilizado em diversas aplicações. Dentre os polímeros e meros relatados pelos autores estão: poli(ácido acrílico), poli(metacrilato de metila), ácido maleico, N-metil-N-vinil acetamida, N-vinilpirolidona, N-vinil amidazol, PNIPAm, grafitação com quitosana dentre outras estruturas poliméricas e monômeros.

Kouřilová, Spěvák e Hanyková (2012) realizaram um estudo avaliando a influência da mistura de PNIPAAm e PNVCL avaliando sua termorresponsividade em soluções aquosas dos polímeros puros e das misturas, a fim de observar mudanças na temperatura de transição de fases através de técnicas de tempos de relaxamento spin-spin em água deuterada. Os géis e soluções de PNVCL atraem muita atenção, por apresentar biocompatibilidade e comportamentos termorresponsivos reversivelmente perto da temperatura fisiológica, podendo variar a TTF à medida que altera-se sua concentração e/ou formação de blendas, copolímeros e enxertias. Os autores relatam que a presença do segundo componente polimérico dificulta a transição de fase do polímero, seja por interações diretas entre os segmentos PNIPAAm e PNVCL, ou, mais provavelmente, indiretamente, alterando a ordem das moléculas de água que circundam o meio.

No trabalho de Nahra et al. (2022) foram desenvolvidos *scaffolds* baseados em blendas de PNVCL e poli(N-vinilcaprolactama-co-butilacrilato) P(NVCL-co-ABu) com poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) para engenharia de tecidos em que avaliaram a capacidade da interação/crescimento das células nas mantas eletrofiadas formadas pelas blendas. Os autores concluíram que a presença do acrilato de butila (ABu), que apresenta uma Tg em -54 °C ao serem incorporados ao copolímero P(NVCL-co-ABu) resultou em melhorias na morfologia das fibras eletrofiadas comparadas às de PNVCL, pois a presença do ABu resultou na diminuição no diâmetro das fibras devido a seus segmentos flexíveis. Portanto a associação do PNVCL com polímeros flexíveis, que apresentam Tgs baixas podem reduzir sua fragilidade e caráter quebradiço.

Sta et al. (2019) desenvolvem *scaffolds* de nanofibras eletrofiadas para aplicações e liberação controlada de drogas. As nanofibras foram constituídas de PNVCL, poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) e poli(N-vinilcaprolactama)-b-poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PNVCL-b-PCL). Os autores relatam que os polímeros foram escolhidos devido à sua biocompatibilidade, além da mistura com o PNVCL propiciar uma melhora em sua processabilidade, hidrofiliabilidade e caráter termorresponsivo. As nanofibras formadas à base da blenda PNVCL/PNVCL-b-PCL

apresentaram-se mais hidrofóbicas que as demais mantas eletrofiadas e com um melhor comportamento no aprisionamento e liberação controlada de fármacos hidrofóbicos, segundo os autores.

Li et al. (2018) desenvolveram fibras eletrofiadas multicamadas através de solução contendo PNVCL, etilcelulose (EC) e cetoprofeno (KET), e outra solução contendo Eudragit®, um tipo de polimetacrilato, com KET. As soluções foram dispersas ao mesmo tempo sobre uma superfície giratória entre as seringas para colher a manta eletrofiada e formar uma blenda multicamada. Os autores verificaram o comportamento termorresponsivo das fibras eletrofiadas contendo o PNVCL, concluindo que as mantas de fibra multicomponente PNVCL/EC/KET-Eudragit/KET compreendem materiais biocompatíveis para entrega controlada de fármacos/drogas e que a variação da temperatura do meio influencia a liberação de KET, ou seja, em temperaturas de 25 °C a liberação do fármaco é mais rápida que em 37 °C. A EC é hidrofóbica enquanto que a Eudragit® é bastante hidrofílica, não apresentando variação na hidrofilicidade medida por ângulo de contato ao variar a temperatura de 20 °C a 45 °C. Sendo assim, ao adicionar o PNVCL, a blenda eletrofiada apresenta comportamento termorresponsivo, variando a hidrofilicidade com a variação da temperatura.

Polímeros como o poliestireno, epóxi, polímeros condutores e outros têm sido estudados para a formação de blendas com TPU a fim de melhorar suas propriedades. Hao et al. (2018) formaram blendas imiscíveis de TPU e Polibutileno tereftalato (PBT). Os autores verificaram que a incorporação de TPU na blenda diminuiu a cristalinidade e a rigidez do PBT, o que representou uma importante melhoria, pois o PBT puro apresenta-se rígido e quebradiço.

Tao et al., (2017) desenvolveram membranas de eletrólito polimérico sólido compostas por uma blenda de TPU e poli(óxido de etileno) (PEO), com bis(trifluorometanosulfonimida) de lítio (LiTFSI), obtidas a partir da mistura em solução, visando aplicação em baterias sólidas de íons de Lítio. Segundo os autores, o TPU apresenta uma boa resistência mecânica e estabilidade térmica, facilitando a dissolução do metal, que forneceu a ele características de condutividade elétrica (TAO et al., 2017).

O TPU por ser formado por segmentos distintos, rígidos e flexíveis, podem influenciar na mistura de outros polímeros, em que haverá uma miscibilidade ou imiscibilidade das partes constituintes das blendas, como apresentados pelos autores. Os segmentos rígidos de diferentes moléculas, presentes na cadeia polimérica do TPU, são conectados entre si por

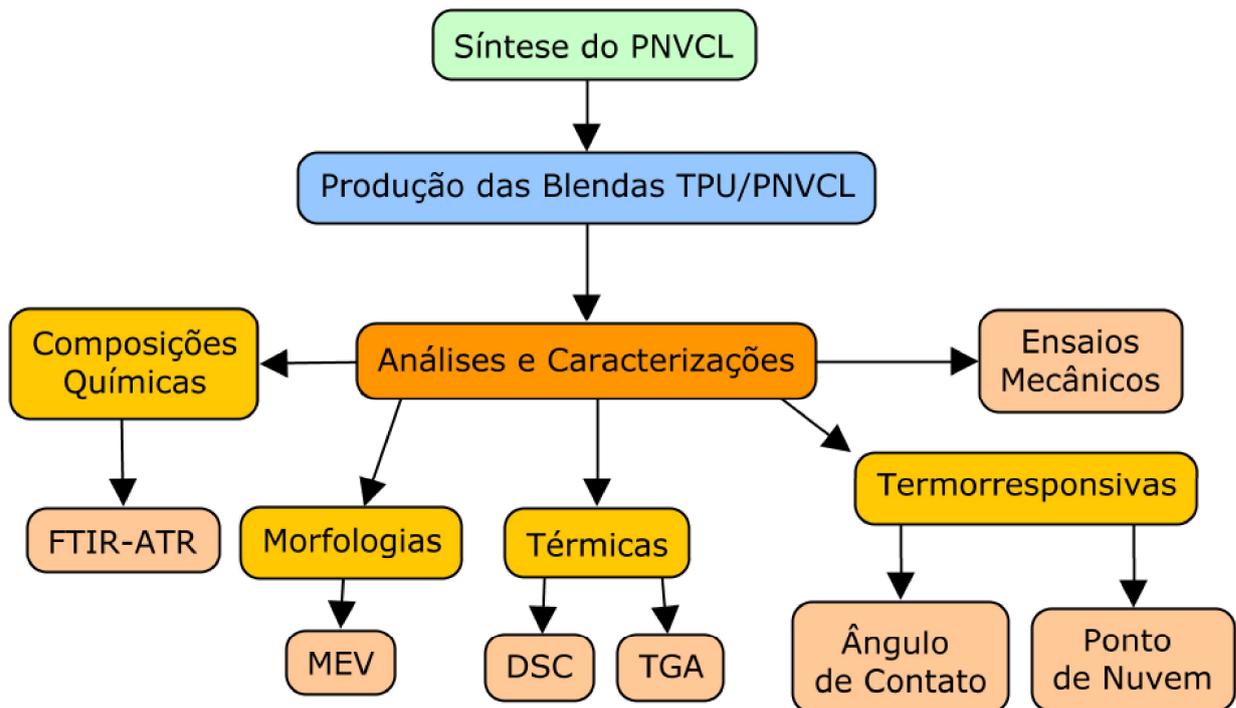
ligações de hidrogênio intermoleculares e formam domínios que atuam como pontos de ligação multifuncionais, ou seja, funcionam tanto como ligações cruzadas físicas quanto como cargas de reforço, enquanto os segmentos flexíveis formam uma matriz de elastômero que representa as propriedades elásticas do TPU (HAO et al., 2018).

Diante das pesquisas e estudos realizados, não foram encontradas na literatura trabalhos de pesquisa ou publicações de artigos sobre a formação de blendas constituídas por misturas de PNVCL e TPU. Deste modo, faz-se necessário o estudo e obtenções de blendas de PNVCL com diferentes proporções de TPU, avaliando suas potenciais características.

## 4 METODOLOGIA

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados e as análises realizadas para o desenvolvimento do estudo. Como um norte, na figura 16 encontra-se um fluxograma que representa as etapas realizadas do estudo que serão descritas a seguir.

Figura 16 – Fluxograma da metodologia da dissertação.



Fonte: O autor (2023).

### 4.1 MATERIAIS

Para a síntese do PNVCL foi utilizado o monômero N-vinilcaprolactama (NVCL) com pureza de 98%, estabilizado e apresentando uma massa molar igual a  $139,19 \text{ g.mol}^{-1}$  adquirido da Sigma-Aldrich. Ele apresenta um inibidor que foi removido através da recristalização em hexano. O poliuretano termoplástico (TPU, Delthane E85A), massa molar fornecida pelo fabricante de  $50\,000 \text{ g.mol}^{-1}$  e densidade próxima a  $1,24 \text{ g.cm}^{-3}$  é proveniente da reação de um polioli poliéter com difenilmetano diisocianato (MDI). O TPU foi fornecido pela Delmac do Brasil em forma de *pellets*.

Os solventes hexano (pureza de 98,5% e densidade=  $0,66 \text{ g.cm}^{-3}$ ), dimetilsulfóxido (DMSO – pureza de 99,9% e densidade de  $1,1 \text{ g.cm}^{-3}$ ) e N,N-dimetilformamida (DMF – pureza de 99,8% e densidade de  $0,944 \text{ g.cm}^{-3}$ ) foram adquiridos da Dinâmica Química Contemporânea Ltda. O iniciador 2,2'-Azobis(2-metilpropionitrila) (AIBN – 0,2 M em solução de tolueno, densidade de  $0,858 \text{ g.cm}^{-3}$  e massa molar de  $164,21 \text{ g.mol}^{-1}$ ) foi adquirido

da Sigma-Aldrich. Ambos os solventes e o iniciador foram utilizados como recebidos e sua densidade está descrita para uma temperatura de 25 °C.

#### 4.2 SÍNTESE DO PNVCL

O monômero NVCL primeiramente foi dissolvido em hexano, sendo filtrada a solução a vácuo por três vezes para remoção do inibidor e de impurezas. Após esse processo, a solução foi mantida na geladeira até sua recristalização para remoção do solvente e recolher os cristais do monômero.

A síntese do PNVCL foi realizada adicionando em um balão de três bocas o monômero NVCL purificado na proporção de 1:6 m/v em relação ao solvente DMSO e o iniciador AIBN na proporção de 0,2% m/m em relação ao monômero. A reação ocorreu em ambiente inerte, sendo assim o sistema foi purgado com gás argônio para remover do sistema da reação os gases atmosféricos presentes.

A reação foi feita em banho de óleo por 4 horas a 70 °C, sob agitação magnética para manter a temperatura constante do sistema. A síntese também segue em agitação para que a reação possa ocorrer de forma homogênea. A temperatura é exigida, pois o iniciador AIBN é sensível a temperatura se decompondo e formando radicais que iniciam a reação de polimerização. É conveniente relacionar a taxa de decomposição dos iniciadores em tempos de meia vida ( $T_{1/2}$ ) (SILVEIRA, 2020), ou seja, o tempo em que a concentração se reduz à metade. Para o AIBN o  $T_{1/2}$  a 64 °C é de 10 h e a 70 °C é de 4,8 h (SZÉKELY & KLUSSMANN, 2019). Na figura 17 está representado o sistema montado para a polimerização do PNVCL.

Figura 17 – Esquema de polimerização do PNVCL.



Fonte: O autor (2023).

Finalizada a polimerização, realizou-se a lavagem do polímero para remoção do solvente, iniciador e monômero não reagido. Para essa etapa foi aquecida água destilada a aproximadamente 50 °C, ou seja, acima da temperatura de transição de fase do polímero, e com o auxílio de uma pipeta a solução do balão foi gotejada na água aquecida. A medida que gotejou-se a solução o polímero formado precipitou, sendo recolhido e colocado em outro recipiente para posterior solubilização em água gelada e lavado por mais duas vezes. Por fim o polímero foi seco e caracterizado.

#### 4.3 PRODUÇÃO DA BLENDA TPU/PNVCL

A preparação da blenda foi feita em solvente, seguida da obtenção de filmes poliméricos pelo processo de *casting*. Foi preparada uma solução utilizando como solvente o DMF, onde foram adicionados os grânulos de TPU e PNVCL sólido na proporção de 7% m/v sólido/líquido. A solução ficou sob agitação magnética por 8 h a uma temperatura de 45 °C para que o sistema se tornasse homogêneo. Após esse processo a solução foi vertida em uma placa de Petri de PTFE/teflon® que foi aquecida a 40 °C para evaporação lenta do solvente, de modo que o filme formado fosse obtido sem imperfeições.

A tabela 1 apresenta exemplos das proporções de massas utilizadas para preparação das blendas TPU/PNVCL e do filme de TPU e PNVCL puro formado por *casting*.

**Tabela 1** – Composição das blendas TPU e PNVCL desenvolvidas.

Proporção TPU/PNVCL (%)	Massa Utilizada (g)	
	TPU	PNVCL
100/0	2,40	0,00
50/50	1,20	1,20
30/70	0,72	1,68
10/90	0,24	2,16
0/100	0,00	2,40

Fonte: O autor (2023).

A síntese do PNVCL e a preparação das blendas foi feita no Laboratório de Polímeros do Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM/UFPE).

#### 4.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Os métodos utilizados para caracterizar o experimento foram os seguintes: espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier por reflexão total atenuada (FTIR-ATR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA), determinação da TTF pelo ponto de nuvem, ângulo de contato e ensaio mecânico de tração. Nos subtópicos que se seguem estão descritos os equipamentos utilizados e os métodos empregados para cada análise.

##### 4.4.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier por reflexão total atenuada

A técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier por reflexão total atenuada (FTIR-ATR) realizada no espectrômetro Spectrum 400 (Perkin Elmer) do Laboratório de Combustíveis (LAC), situado no Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia (LITPEG) da UFPE, foi empregada para identificar grupos funcionais presentes nas estruturas estudadas. Com a análise dos gráficos gerados, foi possível observar grupos funcionais presentes nos materiais poliméricos preparados (TPU/PNVCL: 50/50, 30/70 e 10/90), assim como nos materiais de referências (TPU, PNVCL e NVCL). Os espectros foram obtidos com transmitância na região de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $650\text{ cm}^{-1}$ , 16 varreduras e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para verificar as microestruturas morfológicas das superfícies das amostras, resultando em imagens que apresentam o aspecto microscópico da superfície do sistema em análise. A análise foi realizada no Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM/UFPE), no microscópio eletrônico de varredura MIRA3 (TESCAN, República Tcheca).

Foram analisadas amostras metalizadas com ouro dos seguintes filmes: TPU, PNVCL, blendas 50/50, 30/70 e 10/90 secas e blendas 50/50, 30/70 e 10/90 que ficaram em água gelada por 24 h, intituladas de blendas submersas. Todas as amostras foram secas em estufa a 100 °C por 4 h antes da análise para retirar toda a umidade das mesmas e não haver interferência na análise. A submersão das blendas em água gelada por tempo prolongado teve o intuito de induzir a eventual solubilização do PNVCL e eventual formação de vazios na estrutura da blenda, para possibilitar a visualização da distribuição do PNVCL na blenda.

#### 4.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial

O comportamento térmico das amostras foi avaliado por calorimetria exploratória diferencial (DSC), utilizando-se um equipamento da TA Instruments, modelo Q2000 do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), com nitrogênio como gás de arraste, em fluxo constante de 50 mL.min<sup>-1</sup>. As seguintes programações experimentais foram utilizadas: 1) aquecimento a 10 °C.min<sup>-1</sup>, de -70 °C até 215 °C; 2) isoterma de 3 min, a 215 °C, para eliminação do histórico térmico das amostras; 3) resfriamento a 10 °C.min<sup>-1</sup>, de 215 °C a -70 °C; 4) aquecimento a 10 °C.min<sup>-1</sup>, de -70 °C até 215 °C. Amostras com 5 a 7,5 mg foram colocadas em cadinhos de alumínio, tampadas e colocadas no equipamento para realizar a análise.

O grau de cristalinidade ( $X_c$ ) do TPU foi calculado pela equação 2, utilizando o software TA Universal Analysis, a partir da curva do primeiro aquecimento, considerando que a entalpia de fusão para um material 100% cristalino é de 196.8 J·g<sup>-1</sup> (PISTOR et al., 2012).

$$\%X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \phi_m} \times 100 \quad (2)$$

Em que  $\Delta H_m$  é a entalpia de fusão (J/g) da amostra,  $\Delta H_m^0$  é a entalpia de fusão do TPU 100% cristalino e  $\phi_m$  é a fração mássica do polímero.

#### 4.4.4 Análise Termogravimétrica

As amostras foram submetidas a análise termogravimétrica (TGA) no equipamento TGA 2 Stare System (Mettler Toledo) do Laboratório de Petroquímica (LPQ) no Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia (LITPEG) da UFPE, com o intuito de verificar a estabilidade térmica das amostras. As varreduras foram realizadas na faixa de temperatura entre 30 °C a 600 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> e atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL.min<sup>-1</sup>. Amostras com 7 e 10 mg foram colocadas em cadinhos de alumina e submetidas ao programa de aquecimento.

#### 4.4.5 Análise de ponto de nuvem

Para analisar o ponto de turvação 10% em massa do PNVCL foi dissolvido em água destilada, colocando a solução na geladeira a 10 °C para uma melhor homogeneização do polímero. A solução com o PNVCL foi submetida então a aquecimento gradativo em banho-maria sobre uma placa aquecida, conforme figura 18

**Figura 18** – Modelo de procedimento para análise de ponto de nuvem.



Fonte: O autor (2023).

A análise da termorresponsividade das blendas foi avaliada através de metodologia semelhante, porém realizada em amostras dos filmes sólidos. Para que fosse possível observar o comportamento termorresponsivo, amostras medindo 2x2 cm dos filmes das blendas foram colocados em 5 mL de água gelada para absorver umidade, depois foram colocados em água aquecida a diferentes temperaturas, de 25 °C até 60 °C. Essa metodologia permitiu determinar a temperatura na qual os filmes passavam de transparentes a opacos, indicando a transformação de estado hidrofílico para hidrofóbico.

Uma análise adicional foi feita observando o ponto de turvação da água na qual os filmes sólidos das blendas foram deixados em repouso por 24 h em geladeira. Em seguida, os filmes sólidos foram retirados da água para análise do MEV, que foi submetida a aquecimento gradativo para observação de seu ponto de turvação. Com esse procedimento buscou-se estimular a solubilização do PNVCL pela água gelada, devido ao caráter hidrofílico do PNVCL abaixo de sua TTF.

#### 4.4.6 Ângulo de Contato

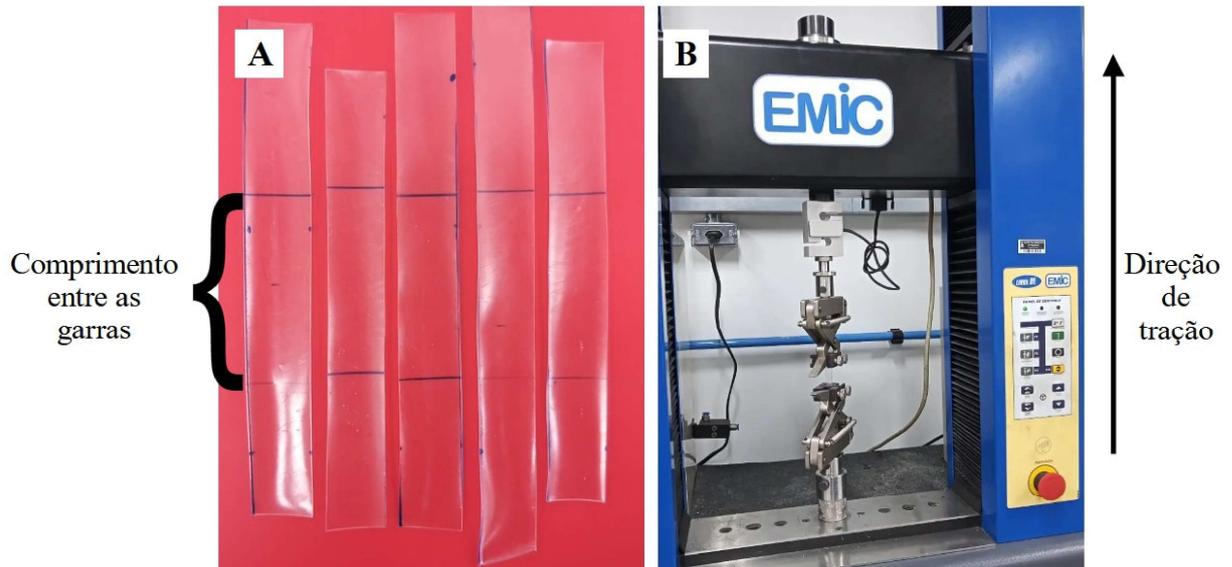
As medidas de ângulo de contato foram realizadas em um tensiômetro ótico Attension Theta (Biolin Scientific) e foram tratadas no software OneAttention no Laboratório de Materiais Compósitos e Integridade Estrutural – Biocorrosão e Corrosão (CompoLab-LBC) situado no Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia (LITPEG) da UFPE. A análise consiste em observar a molhabilidade da superfície, ou seja, quanto a superfície da amostra é hidrofílica ou hidrofóbica ao depositar uma gota d'água. As medições do ângulo de contato consistiram na média aritmética do ângulo medido em três pontos aleatórios na amostra em temperatura abaixo e acima da TTF do PNVCL. As amostras foram aquecidas com jato de ar quente por 2 minutos para uma temperatura próxima a 50 °C, acima da TTF do PNVCL, a fim de observar a hidrofobicidade das amostras. A análise foi também realizada em uma temperatura próxima a 25 °C, a fim de avaliar a hidrofiliabilidade do PNVCL abaixo de sua TTF.

#### 4.4.7 Ensaio Mecânico de Tração

A análise do ensaio mecânico de tração foi realizada no Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM/UFPE) em uma máquina universal da EMIC, modelo DL10000, com velocidade de tração de 12,5 mm.min<sup>-1</sup>, seguindo de modo adaptativo a norma ASTM D882 (ASTM, 2001). Para o teste foram utilizados cinco corpos de prova para cada amostra, sendo realizado teste de tração para amostras de TPU, blenda 10/90, 30/70 e 50/50 totalizando 20 corpos de prova com dimensão de 1 cm de largura, 6 cm de comprimento e espessura em torno de 0,025 cm, retirados dos filmes produzidos por *casting* com auxílio de um bisturi. O ensaio do PNVCL puro não foi realizado por conta de sua fragilidade e rigidez, não sendo possível retirar corpos de prova do filme sem criar fraturas que comprometessem os resultados.

Na figura 19 estão apresentados os corpos de prova utilizados e a amostra posicionada sobre as garras do equipamento para a análise. A dimensão dos corpos de prova seguiram um padrão, em que o comprimento útil entre as garras foi de 30 mm por 10 mm de largura.

**Figura 19** – (A) exemplo dos corpos de prova utilizados e (B) amostra posicionada entre as garras do equipamento.



Fonte: O autor (2023).

Com os dados da análise foram realizados os cálculos para encontrar os valores de tensão ( $\sigma$ ), a partir da equação 3

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (3)$$

em que F é a força, A é o valor obtido da área da espessura pela largura do filme. A deformação em porcentagem ( $\varepsilon\%$ ) foi calculada utilizando a equação 4

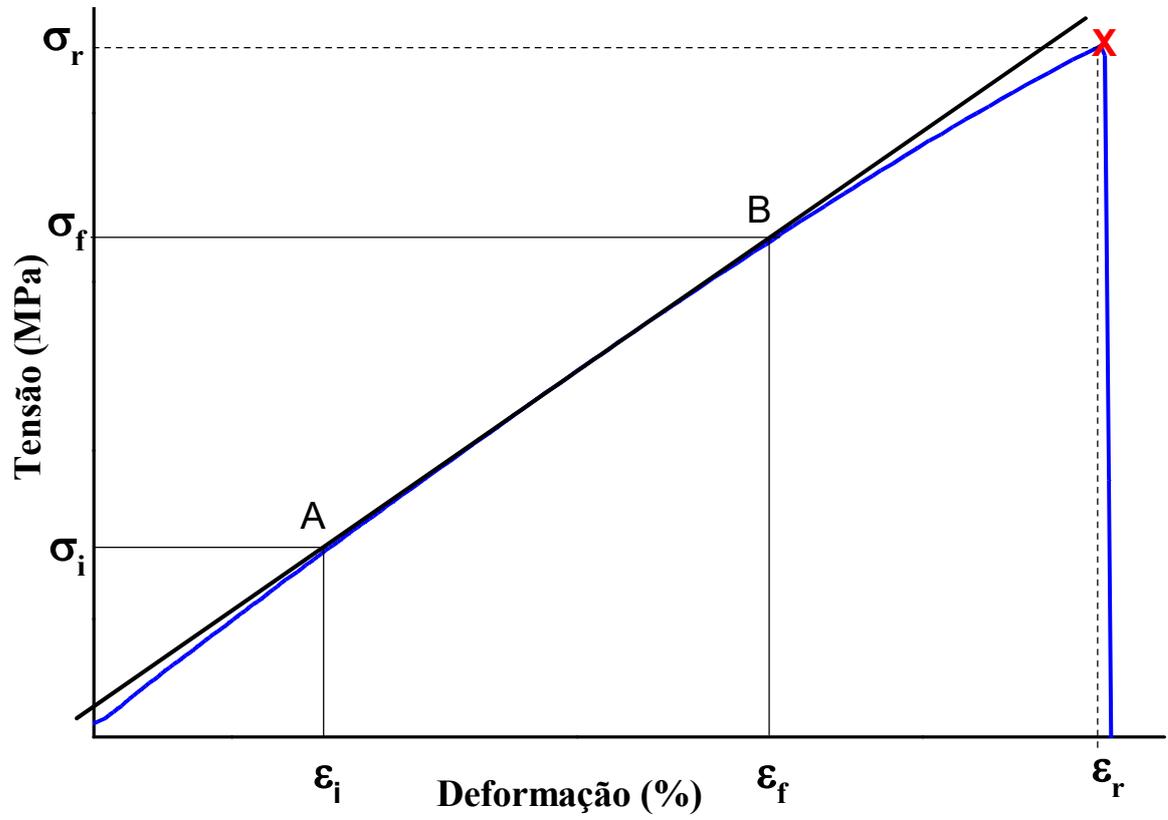
$$\varepsilon\% = \frac{\varepsilon}{L} \times 100 \quad (4)$$

onde L é o comprimento inicial entre as garras do corpo de prova e  $\varepsilon$  é a deformação ponto a ponto ao longo do experimento. O módulo elástico (E) foi calculado traçando-se uma reta tangente ao gráfico de tensão/deformação, em que dois pontos, final e inicial, da parte reta do gráfico foram escolhidos para realizar o cálculo a partir da equação 5

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \quad (5)$$

A tensão de ruptura ( $\sigma_r$ ) e a deformação de ruptura ( $\varepsilon_r$ ) foram obtidos no ponto onde há a ruptura da amostra no gráfico tensão/deformação. Na figura 20 a seguir, estão representados os pontos onde foram obtidos os valores especificados no texto.

Figura 20 – Gráfico representativo da deformação versus a tensão.



Fonte: O autor (2023).

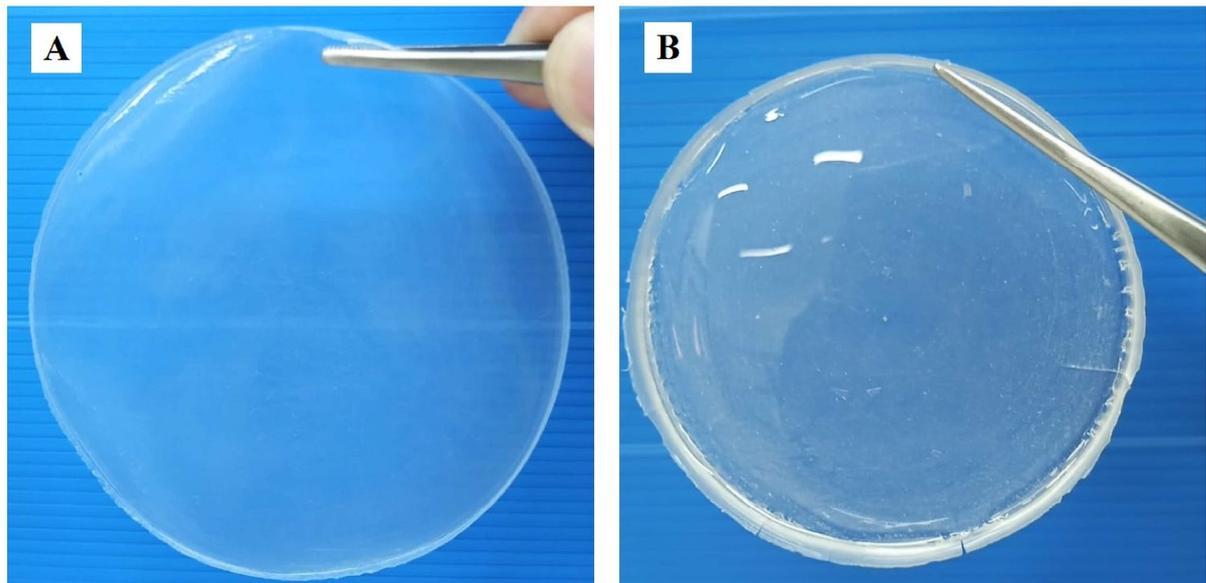
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos das análises realizadas por FTIR-ATR, MEV, DSC, TGA, ponto de nuvem, ângulo de contato e o ensaio mecânico de tração, bem como o aspecto visual dos filmes formados estão apresentados neste tópico.

### 5.1 ASPECTO VISUAL DAS AMOSTRAS

Na figura 21, estão apresentadas as imagens dos filmes de TPU e do PNVCL formados por solução (*casting*) em placas de Petri de PTFE/teflon®, com diâmetro de 10 cm e espessura aproximada de 0,025 cm. Os filmes apresentaram-se transparentes, o que pode ser um indicativo da ausência ou diminuta cristalinidade, para os filmes de TPU. No manuseio, o filme de TPU apresenta-se maleável enquanto o filme de PNVCL apresenta-se frágil e quebradiço.

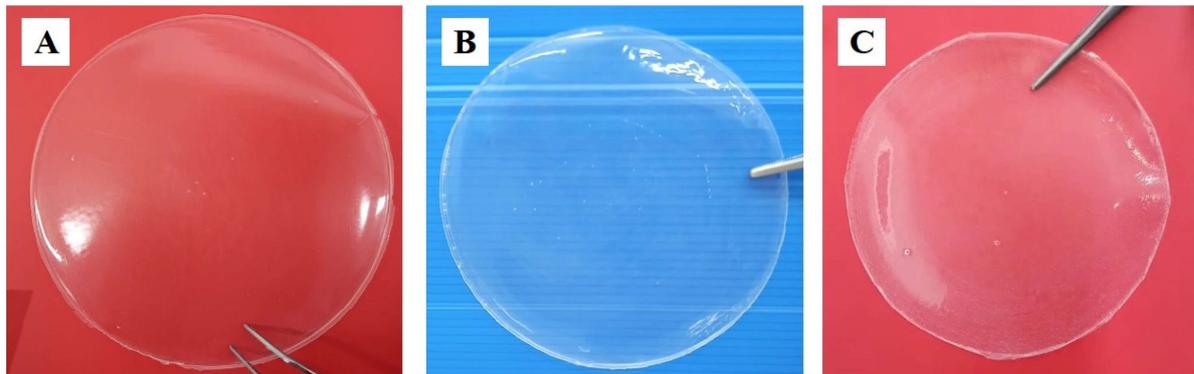
**Figura 21** – Aspecto visual do (A) TPU e do (B) PNVCL.



Fonte: O autor (2023).

Na figura 22, encontram-se as imagens dos filmes das blendas formadas por TPU/PNVCL nas proporções 10/90, 30/70 e 50/50 respectivamente, com diâmetro de 10 cm e espessura aproximada de 0,025 cm. Visualmente os filmes também se apresentaram transparentes, assim como seus materiais de partida. Diferente do que se observa para o PNVCL, que apresenta fragilidade, suas blendas apresentaram flexibilidade, como a verificada nos filmes de TPU puro.

**Figura 22** – Aspecto visual dos filmes das blendas formados por TPU e PNVCL nas proporções (A) 10/90, (B) 30/70 e (C) 50/50.

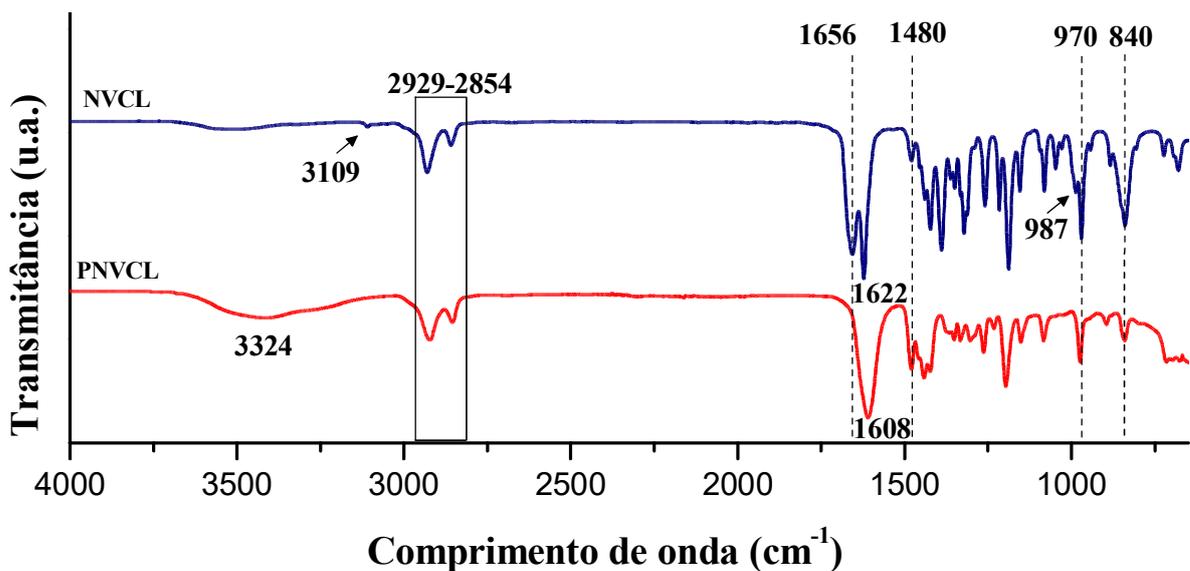


Fonte: O autor (2023).

## 5.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER POR REFLEXÃO TOTAL ATENUADA

Ao analisar os espectros de infravermelho representados na figura 23 do PNVCL e do monômero NVCL, pode-se identificar picos característicos dos principais grupos funcionais presentes em suas estruturas químicas. As principais bandas de absorção observadas no monômero que não estão presentes no polímero PNVCL, evidenciando o sucesso da polimerização, são as bandas de comprimento de onda em  $3109\text{ cm}^{-1}$ ,  $1656\text{ cm}^{-1}$  e  $987\text{ cm}^{-1}$ , características da ligação dupla carbono-carbono ( $\text{C}=\text{C}$ ) do monômero que ao polimerizar são desfeitas para formar o esqueleto/espinha dorsal do PNVCL composta por ligações simples ao longo da cadeia polimérica principal.

**Figura 23** – Espectros de infravermelho do PNVCL e NVCL.



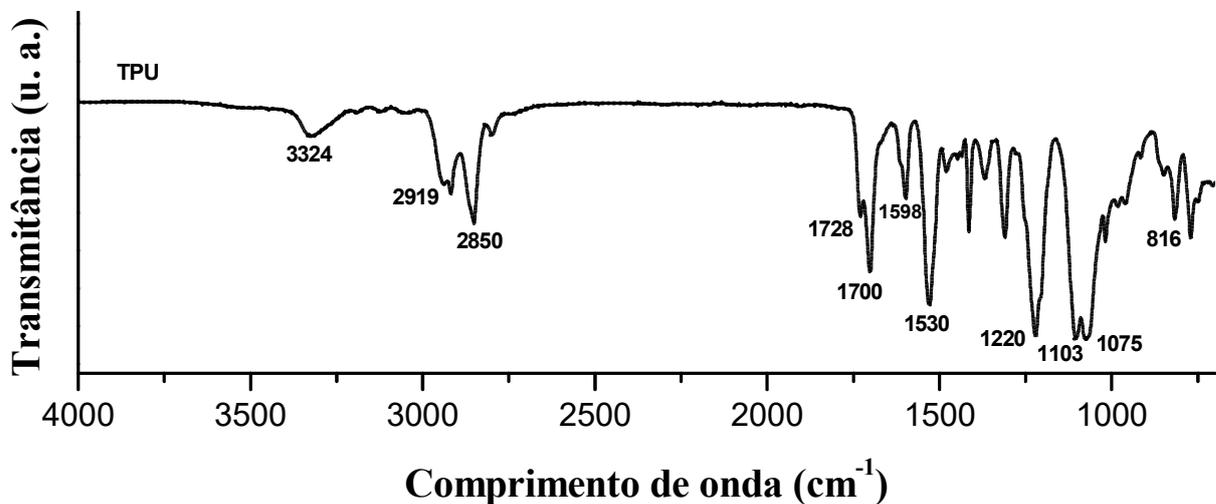
Fonte: O autor (2023).

Os dois picos observados no comprimento de onda em  $970\text{ cm}^{-1}$  e  $840\text{ cm}^{-1}$  são característicos do grupo vinil monossustituído e da vibração angular fora do plano na ligação carbono-hidrogênio (C–H), respectivamente (SILVERSTEIN, 2005), observado no espectro do NVCL. O pico em  $1480\text{ cm}^{-1}$  presente no monômero e no PNVCL está associado à vibração de estiramento/alongamento da ligação carbono-nitrogênio (C–N) do anel caprolactama (KOZANOGLU, OZDEMIR, USANMAZ, 2011; SILVERSTEIN, 2005). O pico na região em  $3324\text{ cm}^{-1}$  observado no PNVCL é característico do grupo O–H, ficando evidente no polímero por ser muito higroscópico e fazer ligações secundárias de hidrogênio com a umidade adsorvida.

Na literatura as amidas dissustituídas e amidas cíclicas (lactamas) apresentam bandas de absorção da carbonila (C=O) na faixa entre  $1680$  a  $1630\text{ cm}^{-1}$  (SILVERSTEIN, 2005; PAVIA et al., 2015). O NVCL e o PNVCL apresentaram bandas referentes à amida presente no anel caprolactama em  $1622\text{ cm}^{-1}$  e  $1608\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. A posição específica desta banda depende de vários critérios, incluindo o estado físico do composto e o grau de ligação de hidrogênio dentro da amostra, fazendo com que as bandas de absorção sejam deslocadas (SILVERSTEIN, 2005; KOZANOGLU, OZDEMIR e USANMAZ, 2011; HALLIGAN et al., 2023).

No espectro do TPU apresentado na figura 24, o grupo uretano [–O(CO)NH–] apresenta um desdobramento das bandas de absorção, em comprimentos de onda de  $1700\text{ cm}^{-1}$  e  $1728\text{ cm}^{-1}$  característicos desse grupo funcional por apresentar carbonila ligada e livre, respectivamente, a hidrogênios (MAILHOT et al., 2001). Os picos presentes em  $1598\text{ cm}^{-1}$  e  $816\text{ cm}^{-1}$  são referentes às ligações duplas C=C e C–H, respectivamente, do anel aromático do TPU.

Figura 24 – Espectros de infravermelho do TPU.

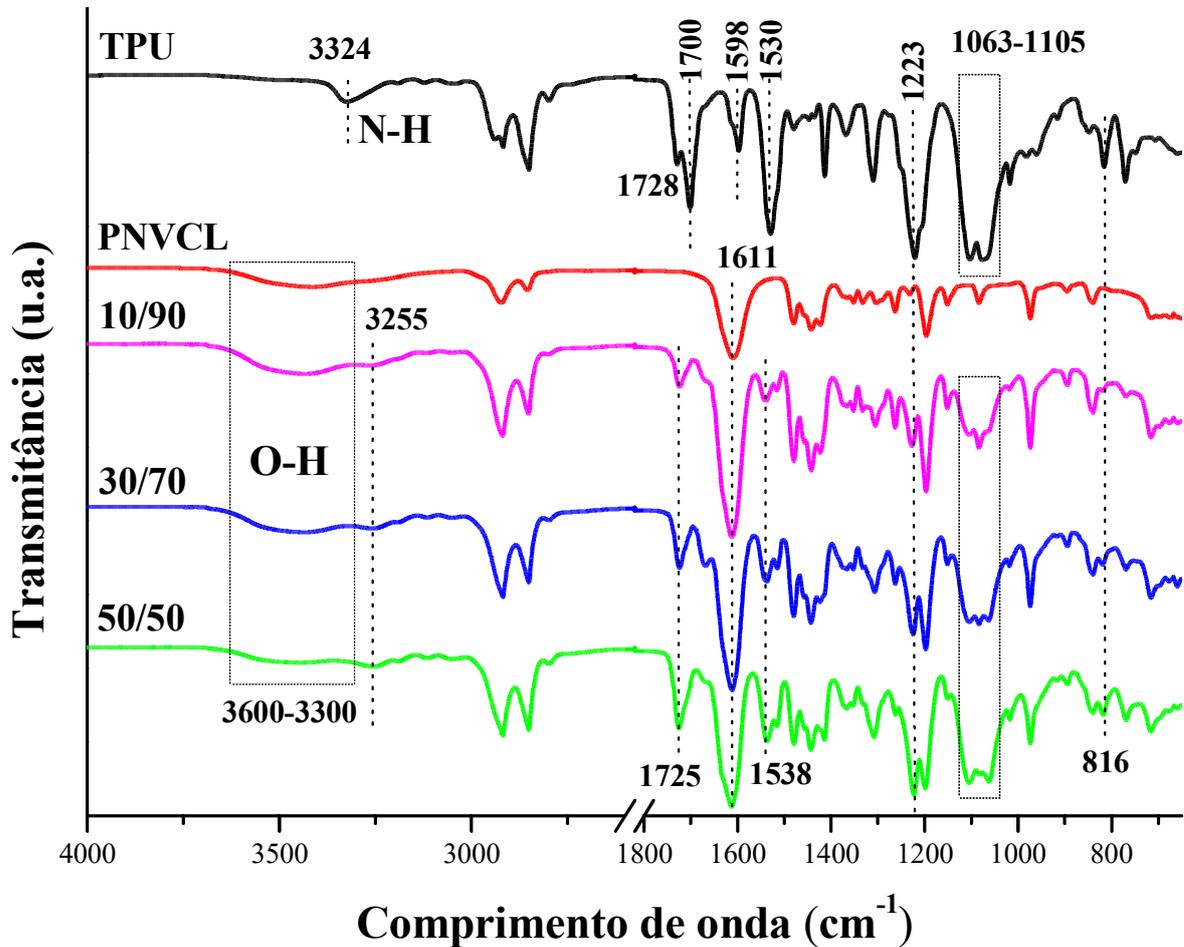


O TPU em estudo neste trabalho é obtido a partir da reação de diisocianatos aromáticos com polióis poliéteres e extensores de cadeia. A ligação éter (C–O–C) foi evidenciada pela presença das bandas em  $1220\text{ cm}^{-1}$  e  $1075\text{ cm}^{-1}$ , características de éteres fenilalquílicos, referentes a estiramentos assimétricos e simétricos da ligação C–O–C, respectivamente (PAVIA et al., 2015). A outra banda que representa a ligação C–O–C é observada com um comprimento de onda em  $1103\text{ cm}^{-1}$ , sendo característica das vibrações de estiramento dos éteres alifáticos (PAVIA et al., 2015; TODROS et al., 2014).

Outras bandas de absorção são observadas em  $3324\text{ cm}^{-1}$ , referente aos estiramentos da ligação nitrogênio-hidrogênio (N–H), e em  $1530\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à deformação angular dessa ligação (CERQUEIRA, 2022), evidenciando a presença do H ligado ao N. Os comprimentos de onda observados na região de  $2850\text{ cm}^{-1}$  a  $2929\text{ cm}^{-1}$  presentes nos espectros do NVCL, PNVCL e do TPU, são características das vibrações de estiramento da ligação C–H, presentes nas estruturas químicas dessas espécies (PAVIA et al., 2015).

Ao analisar os espectros das blendas poliméricas de TPU/PNVCL (10/90, 30/70 e 50/50), comparados aos seus polímeros de partida, apresentados na figura 25, é possível observar que os valores de comprimento de onda para alguns picos são deslocados, bem como as intensidades das bandas de absorção aumentam e/ou diminuem à medida que varia-se a concentração de TPU nas blendas, influenciando nas ligações químicas secundárias, fazendo com que existam leituras distintas nos espectros.

Figura 25 – Espectros de infravermelho das blendas e dos polímeros de partida.



Fonte: O autor (2023).

Mailhot e colaboradores (2001) relatam que a ligação N–H presente no grupo uretano pode fazer ligações de hidrogênio com grupos carbonila, quando os polímeros encontram-se em estado sólido, sendo assim, a boa interação entre os polímeros é evidenciada ao verificar na região entre 1600–1800 $\text{cm}^{-1}$ , região em que são observadas as ligações C=O da lactama e do grupo uretano, uma sobreposição e aumento na intensidade dos picos dos espectros das blendas nessa região, sendo observado um pico intenso com comprimento de onda em 1611  $\text{cm}^{-1}$  que pode ser atribuído à ligação C=O presente no PNVCL e um pico em 1725  $\text{cm}^{-1}$  que varia sua intensidade à medida que varia-se a concentração de TPU nas blendas atribuído a ligação do grupo uretano.

A intensidade e deslocamento da banda pode está relacionada às interações entre a carbonila da lactama e a ligação uretano do TPU, favorecendo maiores ligações secundárias do tipo hidrogênio entre as moléculas (SILVERSTEIN, 2005; KOZANOGLU, OZDEMIR e USANMAZ, 2011).

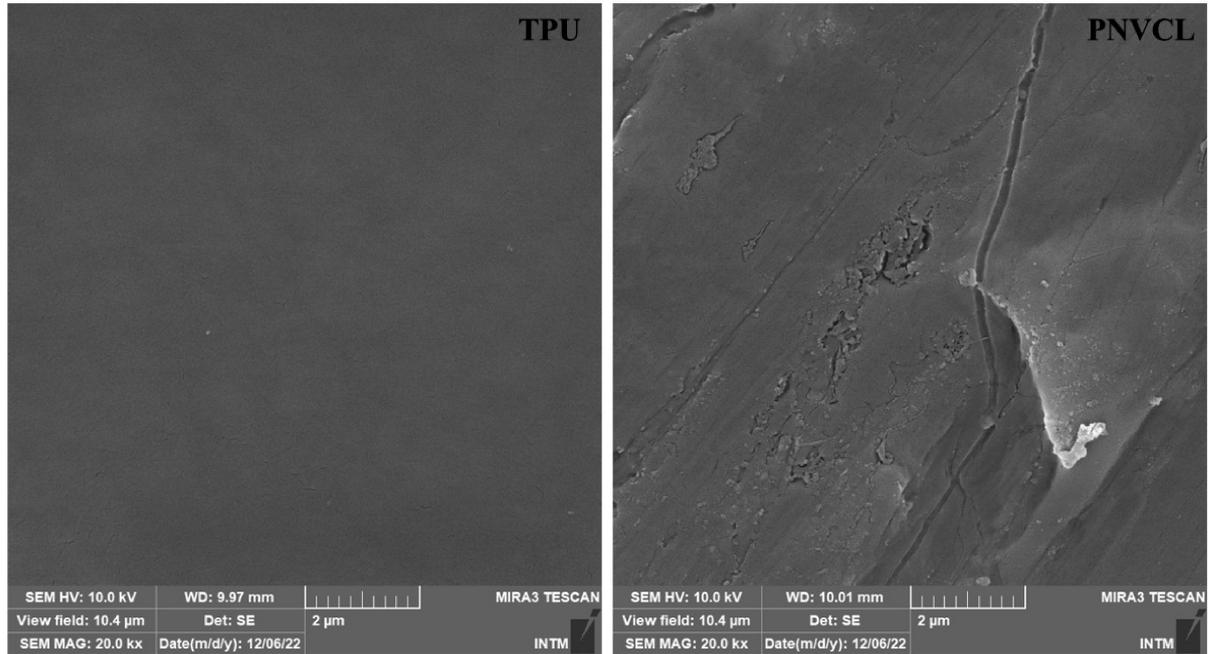
Na região entre 3200–3600  $\text{cm}^{-1}$  são observados os comprimentos de onda das ligações O–H e N–H, evidenciando a presença do PNVCL e do TPU, respectivamente nas blendas.

A banda de absorção em 3324  $\text{cm}^{-1}$  e em 1530  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas às vibrações de estiramentos e a deformação angular da ligação N–H presente no TPU, são deslocadas nas blendas para 3255  $\text{cm}^{-1}$  e 1538  $\text{cm}^{-1}$ . Essas vibrações ligeiramente deslocadas, em comparação com o TPU puro, são decorrentes do enfraquecimento das ligações de hidrogênio entre os segmentos rígidos do poliuretano devido à presença do outro polímero (TAO et al., 2017). É importante ressaltar que a intensidade do pico em 1538  $\text{cm}^{-1}$  diminui à medida que a proporção de PNVCL na blenda é aumentada, uma vez que no PNVCL a amida (caprolactama) não apresenta ligação primária do tipo N–H em sua estrutura, ou seja, essa ligação apenas é encontrada nos segmentos uretanos do TPU que contribuem na intensidade desse pico nos espectros de absorção de infravermelho das blendas.

Os picos associados a ligação C–O–C apresentados nos espectros na faixa de comprimento de onda que variam de 1063  $\text{cm}^{-1}$  a 1105  $\text{cm}^{-1}$  e o em 1223  $\text{cm}^{-1}$  (PAVIA et al., 2015) variam sua intensidade à medida que a concentração de TPU nas blendas são alterados, uma vez que o PNVCL não possui grupos éteres em sua composição química/estrutura polimérica.

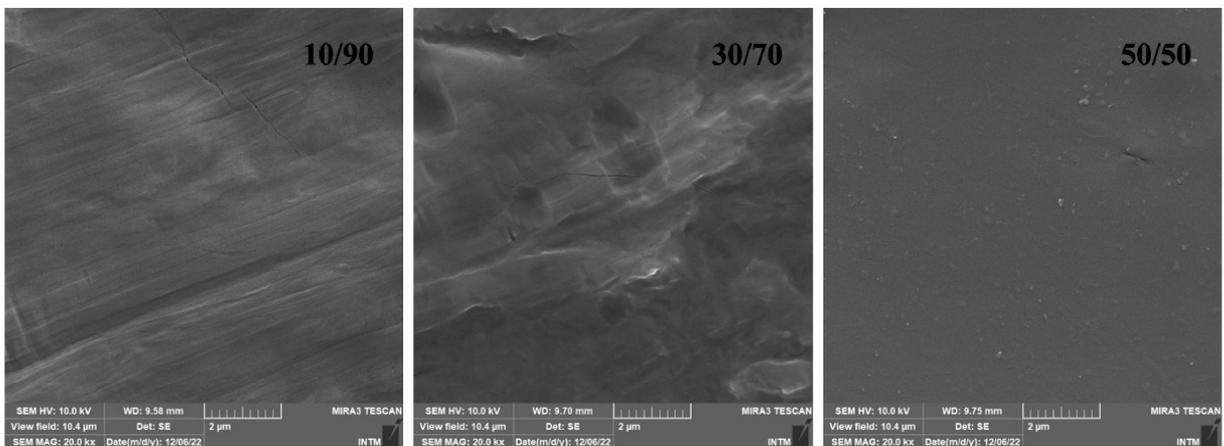
### 5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As micrografias do MEV das superfícies dos filmes de TPU e PNVCL bem como das blendas secas e das blendas após submersão em água gelada podem ser observadas nas figuras 26, 27 e 28 a seguir. Na figura 26, é possível observar o aspecto morfológico dos polímeros puros de TPU e PNVCL.

**Figura 26** – Imagens de MEV das amostras de TPU e PNVCL.

Fonte: O autor (2023).

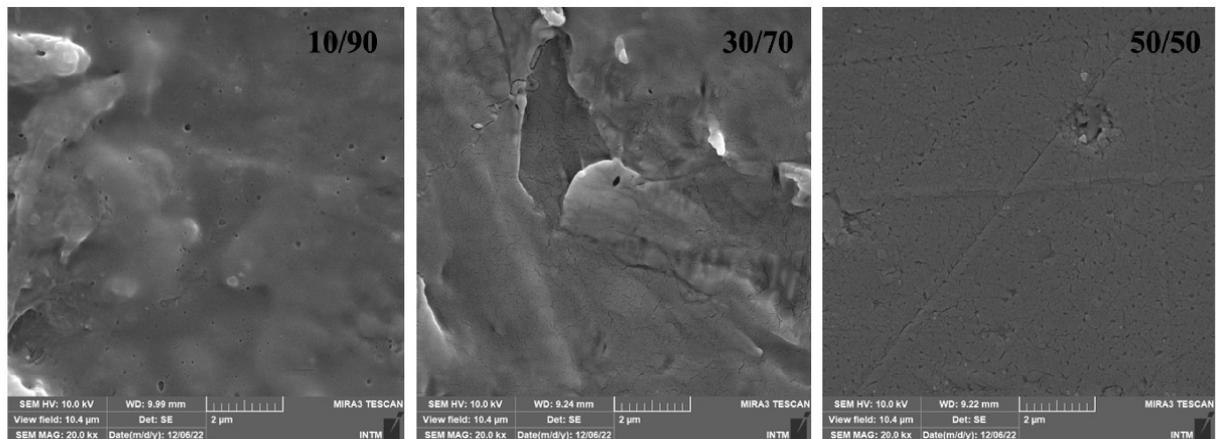
Através das micrografias das blendas, figura 27, pode-se perceber que o TPU e o PNVCL formam uma blenda miscível, não sendo possível identificar domínios separados desses polímeros. Essa miscibilidade é resultante da boa interação entre as cadeias dos dois polímeros, favorecida pela polaridade das moléculas e fortes ligações de hidrogênio entre o grupo uretano do TPU e a caprolactama do PNVCL. À medida que a proporção dos polímeros nas blendas varia, o aspecto da superfície dos filmes observada no MEV fica mais semelhante ao do material presente em maior quantidade.

**Figura 27** – Imagens de MEV das amostras secas das blendas TPU/PNVCL nas proporções 10/90, 30/70 e 50/50.

Fonte: O autor (2023).

Ao analisar as blendas submersas em água gelada por 24 h, e as secas, percebe-se que houve a solubilização de parte do PNVCL para a água, uma vez que observa-se a existência de formação de pequenos poros na superfície das amostras após a submersão, como visto na figura 28. Observou-se uma distribuição uniforme nos poros deixados pela remoção do PNVCL, não sendo identificada diferença perceptível entre as amostras nessa análise. A pequena dimensão dos poros residuais e sua distribuição homogênea confirmam a não existência de domínios formados por agregados de PNVCL, confirmando a boa miscibilidade entre os constituintes da blenda nas proporções estudadas.

**Figura 28** – Imagens de MEV das amostras submersas das blendas TPU/PNVCL nas proporções 10/90, 30/70 e 50/50.



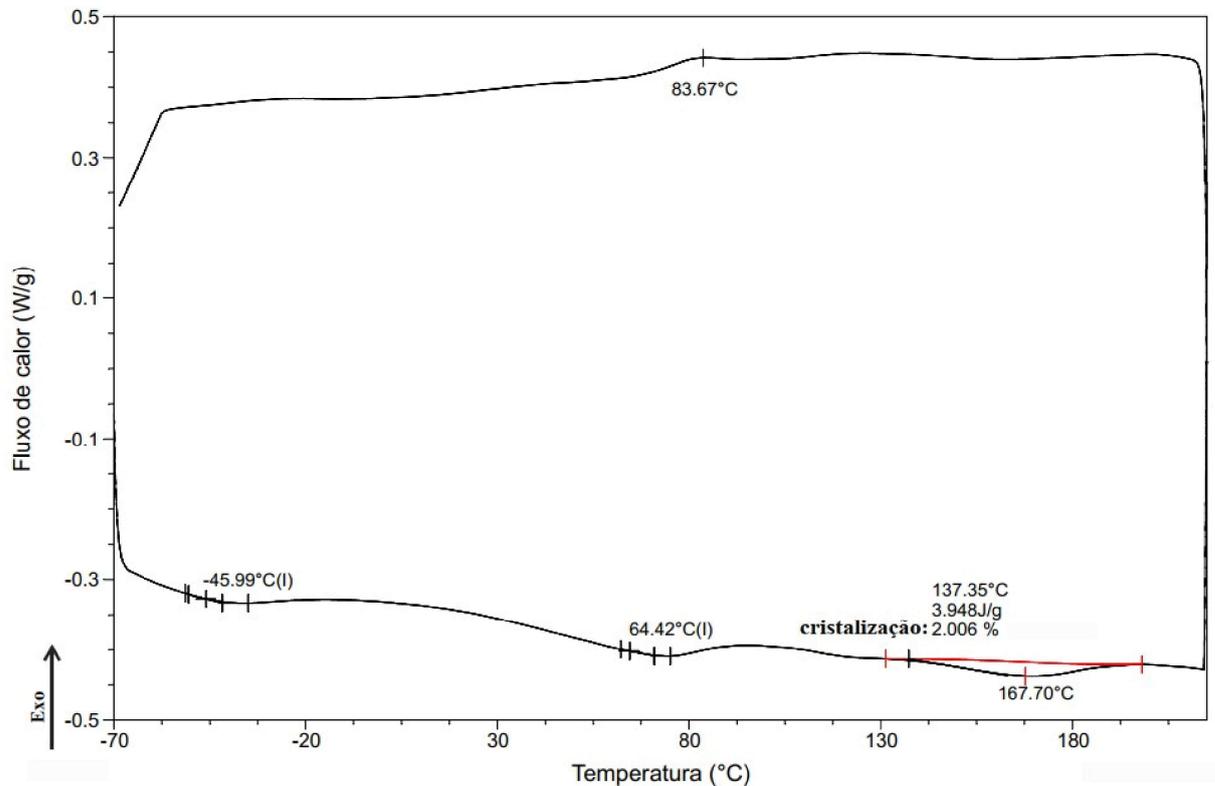
Fonte: O autor (2023).

#### 5.4 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Na Figura 29 estão apresentadas as curvas térmicas de DSC do 1º aquecimento e resfriamento do TPU. O TPU apresenta em sua estrutura segmentos rígidos, associados aos anéis benzênicos dos diisocianatos e extensores de cadeia, e segmentos flexíveis advindos dos polióis em sua estrutura polimérica. Por apresentar segmentos rígidos (semi-cristalinos) e flexíveis (amorfos), o TPU apresenta  $T_g$  associados às regiões amorfas e  $T_m$  características das regiões semi-cristalinas (ALMEIDA, 2018; AKINDOYO et al., 2016), como apresentados nos dados de DSC do primeiro aquecimento e do resfriamento.

No aquecimento são observados alterações na linha de base referente às temperaturas de transições vítreas ( $T_g$ ), próximo a  $-46\text{ }^\circ\text{C}$ , correspondente aos segmentos flexíveis, e próximo à  $64,4\text{ }^\circ\text{C}$ , atribuído às interações entre os segmentos rígidos e flexíveis com os cristalitos das fases rígidas de alcance curto (ORNAGHI, 2013). A temperatura de fusão ( $T_m$ ) correspondente aos segmentos rígidos foi observada a  $167,7\text{ }^\circ\text{C}$ . Na curva de resfriamento é possível observar um pico exotérmico de cristalização, próximo a  $83,7\text{ }^\circ\text{C}$  ( $T_c$ ).

**Figura 29** – DSC do 1º aquecimento e resfriamento do TPU.

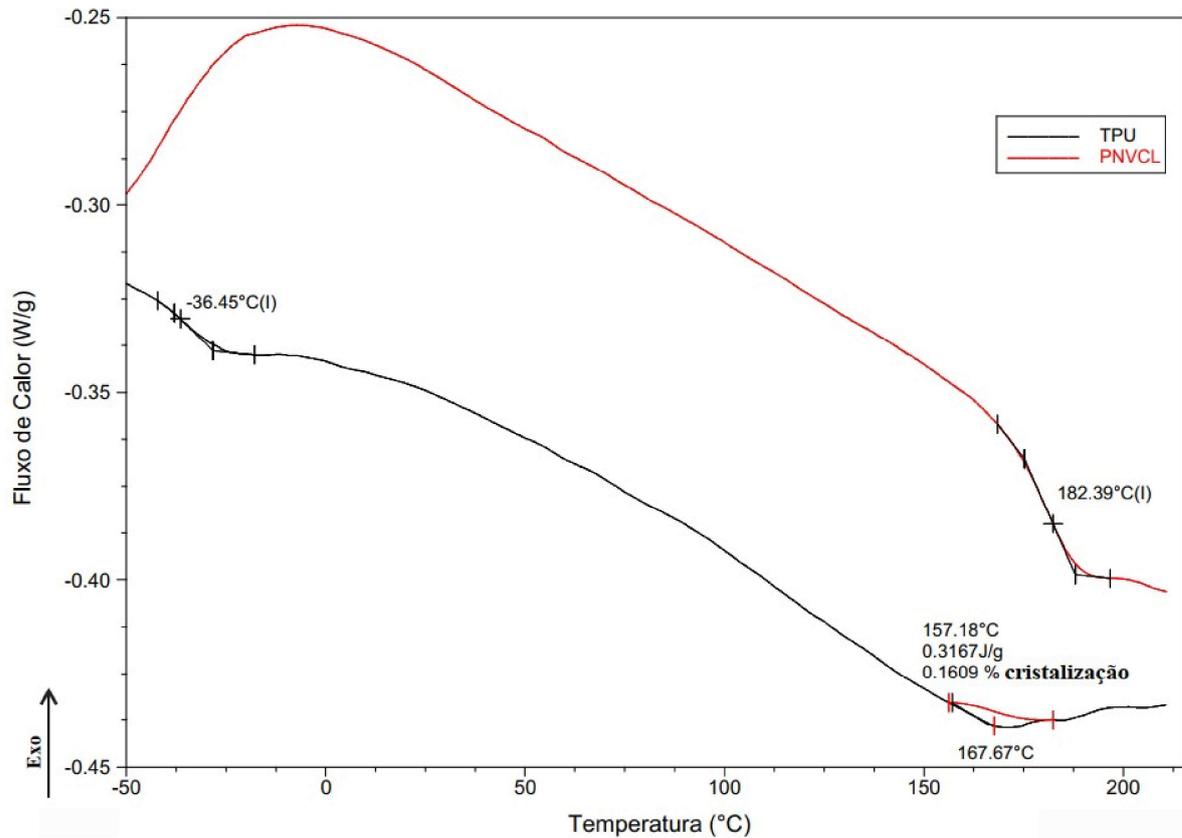


Fonte: O autor (2023).

A curva de cristalização observada no resfriamento apresentou-se bastante larga, o que é um indicativo de formação heterogênea e/ou imperfeita dos cristais (ORNAGHI, 2013). A taxa de cristalinidade do TPU na amostra obtida por casting, calculada a partir da área do pico de fusão do primeiro aquecimento, foi bem baixa, de cerca de 2%, o que explica a transparência do filme. A porcentagem cristalina encontrada no TPU variará de acordo com os constituintes moleculares e o modo de processamento.

Na figura 30 estão apresentadas as curvas do segundo aquecimento para o TPU e o PNVCL.

Figura 30 – DSC do PNVCL e do TPU.



Fonte: O autor (2023).

O PNVCL em estudo é um polímero amorfo que apresentou uma Tg em torno de 182,4 °C a partir da qual ocorre a transição para o estado amolecido do polímero. Na literatura são observadas algumas variações de valores para a Tg do PNVCL encontradas por diferentes autores como, por exemplo, Fallon et al. (2019), que relatam uma Tg de 166,0 °C, Usanmaz, Özdemir e Polat (2009), que apresentam uma Tg de 174,6 °C e Moraes et al. (2020), que encontraram valor de Tg de 177,2 °C para seus polímeros. A variação nos valores de Tg está associada a diversos fatores tais como massa molar, distribuição da massa molar e pureza do material (FALLON et al., 2019).

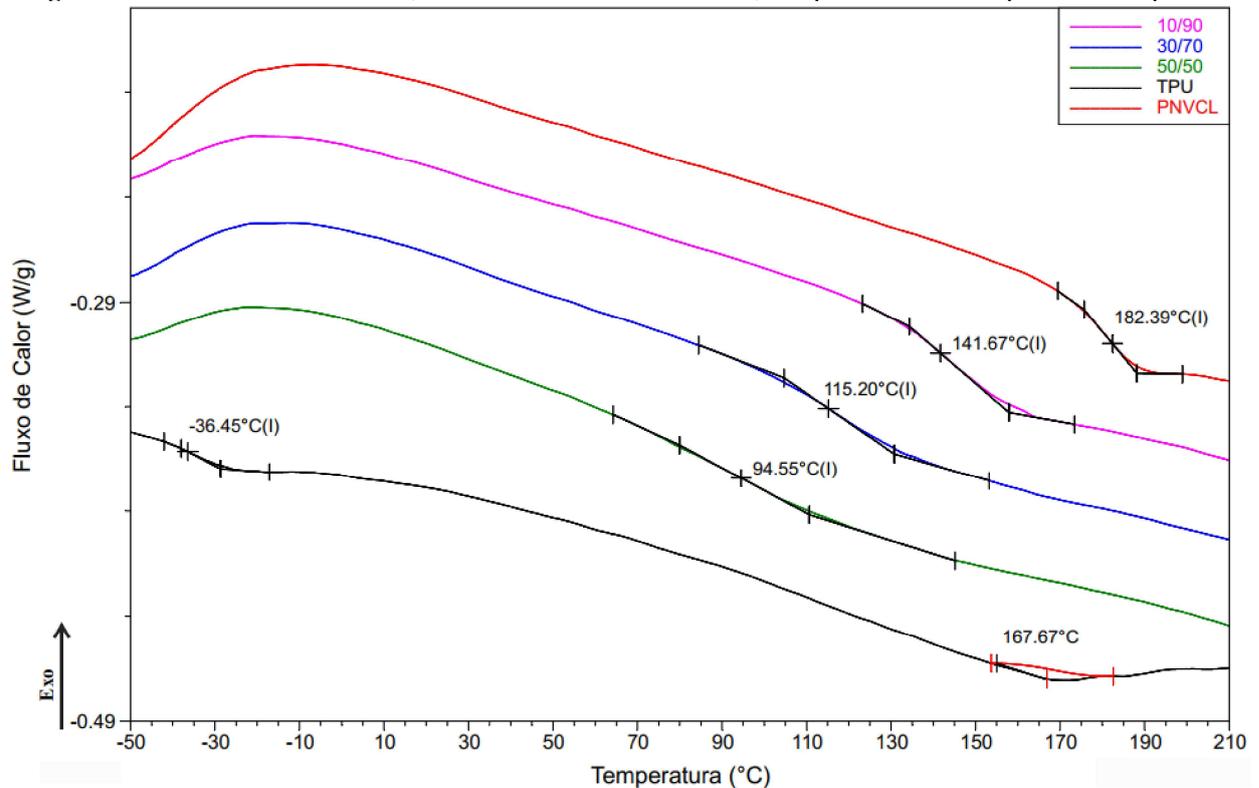
Na análise DSC do segundo aquecimento do TPU verificou-se uma Tg próxima a -36,5 °C e uma Tm próxima a 167,7 °C, com grau de cristalinidade calculado a partir do pico de fusão do segundo aquecimento como sendo 0,16%, esse valor baixo indica que o TPU utilizado no trabalho é um polímero de difícil cristalização uma vez que resultou em baixa cristalinidade mesmo a partir de um resfriamento controlado feito em DSC. Essa baixa cristalinidade contribui para propriedades importantes em aplicações como curativos ou em embalagens, dentre outras, pois confere aos filmes formados uma transparência e flexibilidade.

Esses valores coincidem com os relatados na literatura, como mencionados por Ornaghi (2013) que apresenta uma  $T_m$  em  $176,2\text{ }^\circ\text{C}$  e por Tao et al. (2017) e Xu et al. (2016), que relatam  $T_g$  para o segmento flexível do TPU em torno de  $-37,4\text{ }^\circ\text{C}$  e  $-48\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. O valor intermediário de  $T_g$  observado no primeiro aquecimento não é mostrado no segundo aquecimento devido a reorganização das estruturas moleculares do TPU bem como perda da história térmica (ORNAGHI, 2013).

Na literatura são apresentadas temperaturas de transição vítrea e de fusão distintas para os segmentos do TPU, pois os valores estão associados aos constituintes do polímero, ou seja, dentre os vários isocianatos e polióis que podem ser utilizados na reação de formação do polímero, bem como a proporção entre eles, podendo influenciar em suas temperaturas de  $T_g$  e  $T_m$  (ORNAGHI, 2013).

Ao verificar os termogramas de DSC para as blendas, figura 31, observa-se que existe uma diminuição nas temperaturas de  $T_g$  à medida que a proporção de TPU aumenta devido às menores  $T_g$ s deste material de partida.

**Figura 31** – DSC das blendas 10/90, 30/70 e 50/50 de TPU/PNVCL, comparados a de seus polímeros de partida.



Fonte: O autor (2023).

As blendas de TPU/PNVCL apresentaram-se amorfas com uma única temperatura de transição vítrea, conforme apresentado na figura 31. A  $T_g$  para cada uma das blendas está apresentada na tabela 2. Não foram observados picos de fusão no primeiro e segundo

aquecimentos, ou de cristalização no resfriamento, indicando que a presença do PNVCL impediu a cristalização do TPU devido às interações químicas entre eles, reduzindo a mobilidade das cadeias de TPU. Em adição, os valores de Tg encontrados para as blendas foram intermediários aos do TPU e PNVCL puros, sendo que maiores teores de PNVCL resultaram em Tgs mais elevadas. Esse comportamento indica a miscibilidade das blendas, resultante da boa interação intermolecular entre as moléculas do TPU e do PNVCL principalmente devido às ligações de hidrogênio entre as ligações uretano e amida da caprolactama.

**Tabela 2** – Tg, Tc e Tm dos polímeros estudados.

Amostras	Resfriamento		2° Aquecimento	
	Tc (°C)	Xc (%)	Tg (°C)	Tm (°C)
TPU	83,7	2,0	-36,5	167,7
PNVCL	-	-	182,4	-
Blenda 10/90	-	-	141,7	-
Blenda 30/70	-	-	115,2	-
Blenda 50/50	-	-	94,5	-

Fonte: O autor (2023).

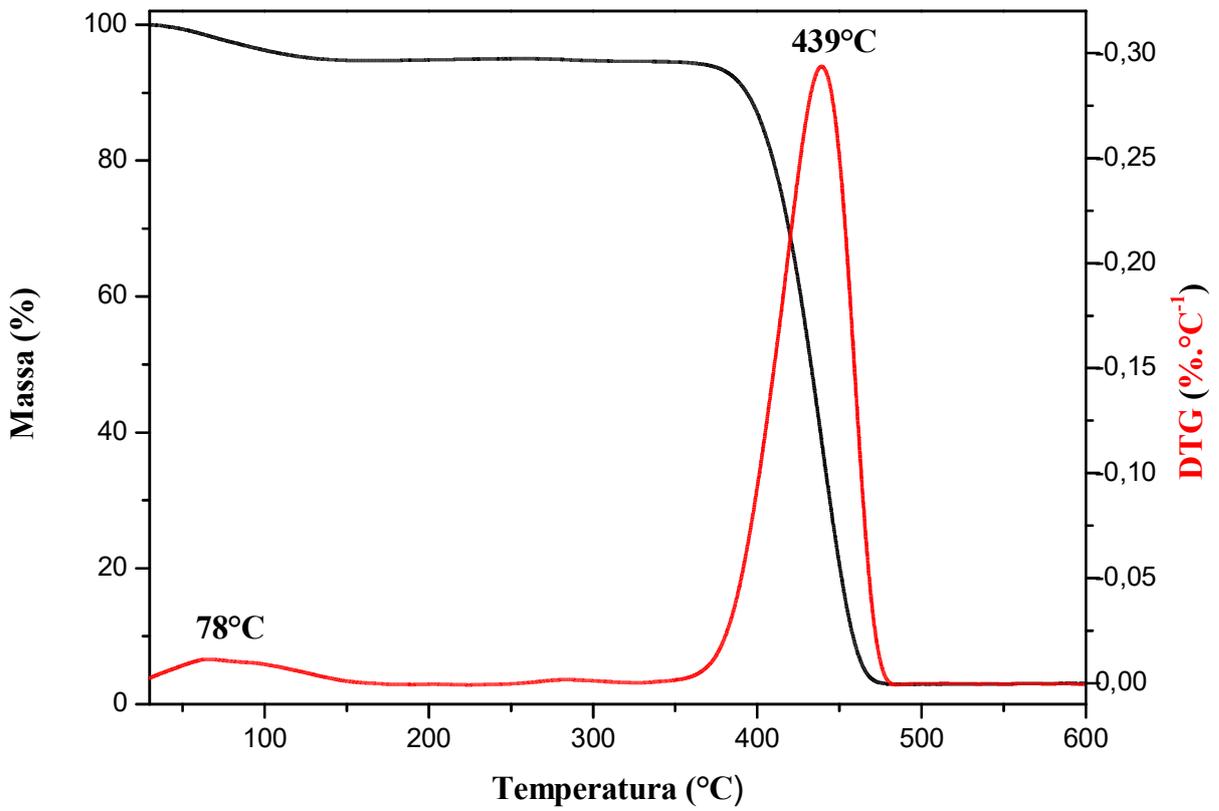
Tao et al. (2017) também verificaram a presença de uma única Tg em suas blendas miscíveis de TPU e poli(óxido de etileno).

### 5.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise TGA foi realizada para investigar a estabilidade térmica do PNVCL, TPU e suas blendas. Os gráficos forneceram dados quantitativos dos resíduos formados em função da temperatura. A derivada da perda de massa (DTG) é utilizada para identificar em que temperatura ocorre a taxa de degradação máxima da amostra em estudo, bem como o número de etapas envolvidas na degradação (CHATTOPADHYAY, WEBSTER, 2009).

Na figura 32 apresentam-se as curvas de TGA e DTG do PNVCL. Na curva termogravimétrica observa-se apenas uma etapa de degradação do material, iniciada a 330 °C e com uma taxa máxima de perda de massa correspondente a 439 °C. Essa perda de massa é referente à despolimerização do PNVCL, ou seja, degradação da cadeia principal do polímero, como também observado por Kozanoglu, Ozdemir e Usanmaz (2011) e Usanmaz, Özdemir e Polat (2009).

**Figura 32** – Curva termogravimétrica e sua derivada para o PNVCL.

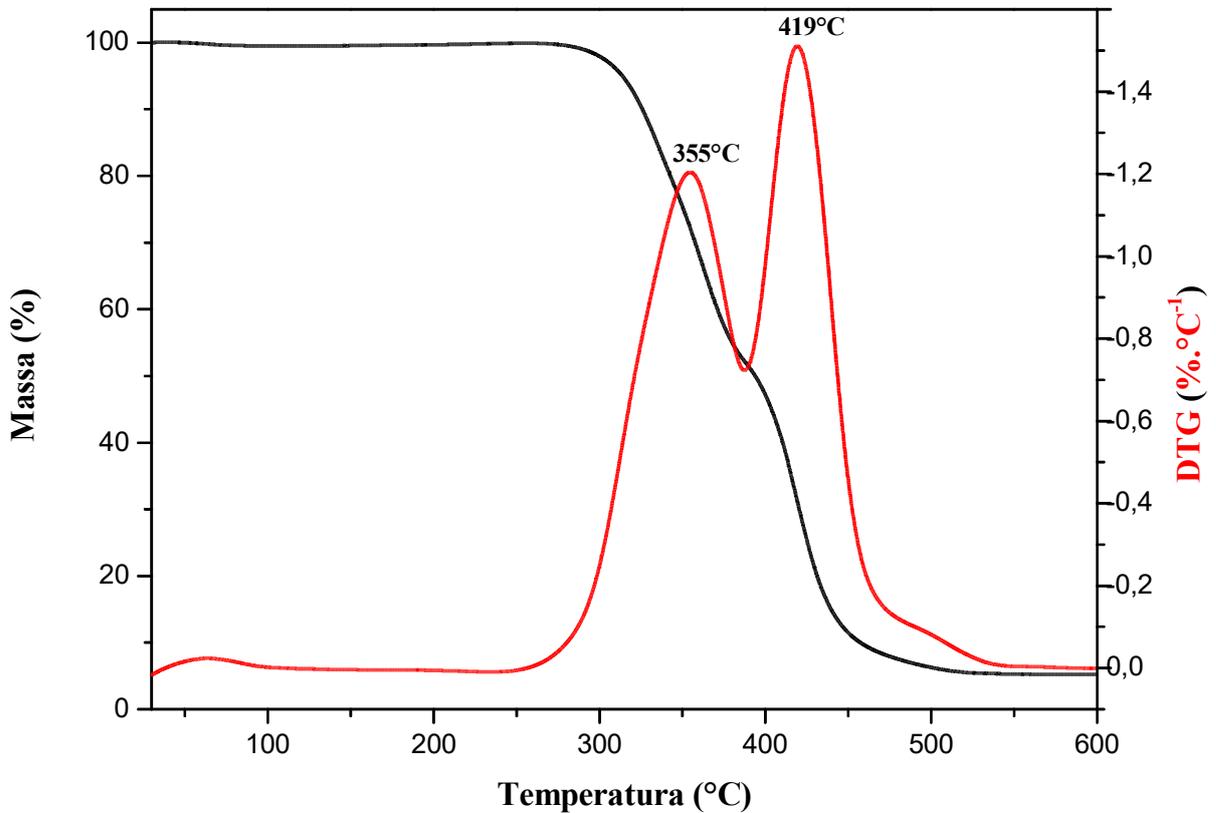


Fonte: O autor (2023).

É observado uma pequena perda de massa de cerca de 6%, com taxa máxima em 78 °C, correspondente a umidade presente no PNVCL. A massa residual a 600 °C foi de cerca de 3%, correspondente às cinzas do material.

Como pode ser observado no gráfico TGA e DTG do TPU, apresentado na figura 33, existem duas etapas de degradação para o polímero, em que a primeira corresponde aos segmentos rígidos (grupos uretanos) e a segunda aos flexíveis (polióis) presentes na estrutura do TPU (ORNAGHI, 2013). A primeira etapa de degradação se inicia a 260 °C e apresenta uma taxa máxima de perda de massa em 355 °C correspondendo a degradação dos segmentos rígidos, levando a uma perda de 28,1% da massa total da amostra. A segunda taxa máxima ocorre em 419 °C atribuída à degradação dos segmentos flexíveis do TPU. Ao final do experimento restam cerca de 5,3% de massa correspondente a cinzas do material.

Figura 33 – Curva termogravimétrica e sua derivada para o TPU.

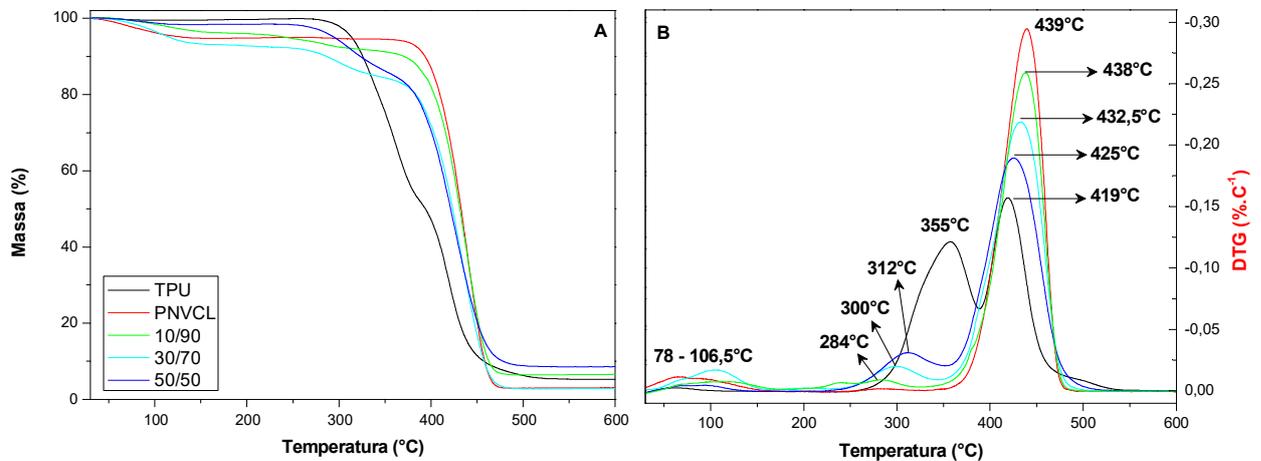


Fonte: O autor (2023).

Vale salientar que esses valores condizem com um ambiente controlado, ou seja, taxa de temperatura com aumento gradativo e atmosfera inerte. O processo de degradação dos mesmos em condições ambiente poderá apresentar discrepâncias com esses dados.

As blendas poliméricas constituídas pelo TPU e PNVCL nas proporções de 10/90, 30/70 e 50/50, foram submetidas a análise termogravimétrica a fim de verificar a estabilidade das mesmas, observando a influência da mistura dos polímeros nas blendas em relação às taxas de degradações apresentadas. Na figura 34 A e B estão representados os gráficos dos TGAs e DTGs, respectivamente, das blendas e dos polímeros puros a fim de comparação.

**Figura 34** – (A) TGA e (B) DTG das blendas 10/90, 30/70 e 50/50 de TPU/PNVCL, comparados a de seus polímeros de partida.



Fonte: O autor (2023).

Ao analisar os picos gerados nos termogramas, verifica-se a existência de três patamares de perdas de massa no TGA que coincidem com os picos de taxa máxima de degradações observadas nas curvas de DTG, atribuídos na sequência a: i) liberação de umidade presente nas cadeias do PNVCL, ii) degradação dos segmentos rígidos e iii) despolimerização do PNVCL em conjunto a degradação dos segmentos flexíveis do TPU. Como mostram os gráficos, os valores das temperaturas de degradação se alteram à medida que a proporção TPU/PNVCL é modificada.

Para uma melhor compreensão, na tabela 3 estão apresentados os dados das temperaturas de início e término de cada evento térmico ( $T_{\text{onset}}$  e  $T_{\text{endset}}$ , respectivamente) observados nos termogramas de TGA e a temperatura máxima de degradação ( $T_{\text{max}}$ ) obtida dos gráficos da primeira derivada dos principais eventos, assim como suas respectivas perdas de massa obtidas nos termogramas do TPU, PNVCL e das blendas. Os valores de  $T_{\text{onset}}$  e  $T_{\text{endset}}$  foram determinados pela extrapolação da curva de cada patamar de perda de massa com a tangente da inclinação máxima dos mesmos.

**Tabela 3** – Dados das análises dos termogramas dos polímeros puros e suas blendas.

Amostra	T <sub>onset</sub> °C	T <sub>max</sub> °C	T <sub>endset</sub> °C	Massa Residual (%)	Processo de Degradação
TPU	301	355	377	56,4	Segmentos rígidos
	399	419	470	5,3	Segmentos flexíveis
PNVCL	40	78	123	94,7	Saída de umidade do meio
	395	439	462	2,9	Despolimerização do PNVCL
Blenda 10/90	66	106,5	147	96,2	Saída de umidade do meio
	213	284	313	92,0	Segmentos rígidos
	380	438	461	6,6	Segmentos flexíveis e despolimerização do PNVCL
	65	104	133	93,3	Saída de umidade do meio
Blenda 30/70	268	300	324	85,7	Segmentos rígidos
	380	432,5	463	2,7	Segmentos flexíveis e despolimerização do PNVCL
	58	86	115	98,3	Saída de umidade do meio
Blenda 50/50	274	312	335	87,8	Segmentos rígidos
	379	425	471	8,6	Segmentos flexíveis e despolimerização do PNVCL

Fonte: O autor (2023).

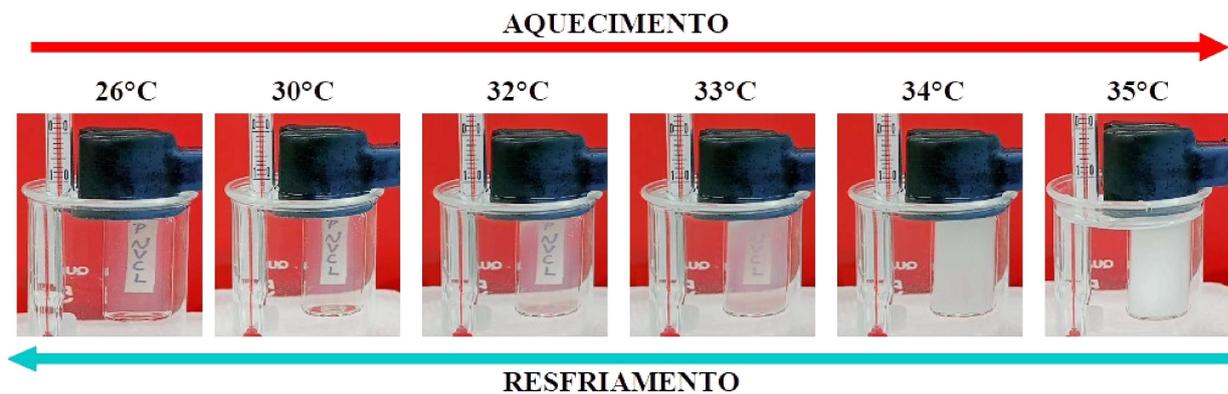
Por haver boa miscibilidade entre o PNVCL e o TPU, foram observados deslocamentos nos picos de degradação do TPU na presença do PNVCL, ocasionado pelas fortes ligações secundárias existentes entre os polímeros sólidos como evidenciado nos espectros de FTIR-ATR em que observa-se uma forte interação entre os grupos uretano e caprolactama, devido à ligação N–H presente no grupo uretano realizar ligações de hidrogênio com grupos carbonila, quando os polímeros encontram-se em estado sólido (MAILHOT et al., 2001). A alta estabilidade térmica do PNVCL acompanhada de seu comportamento termorresponsivo, o torna um polímero com amplas aplicações em desenvolvimento de novos materiais inteligentes, visto que a formação das blendas resultou em um aumento da estabilidade térmica dos seus filmes se comparados ao do TPU puro.

## 5.6 ANÁLISE DE PONTO DE NUVEM

Na figura 35 está apresentada uma sequência de imagens em que verifica-se o ponto de turvação para a solução de PNVCL em água, resultante da aglomeração das cadeias de

PNVCL após sua transição para o estado hidrofóbico. O valor obtido da média aritmética de três aferições foi de  $32 \pm 0,4$  °C, sendo associado à TTF do polímero sintetizado. Ao colocar o sistema de volta na geladeira, o polímero se dissolve novamente na água gelada e o sistema volta a ficar transparente, comprovando a reversibilidade do comportamento termorresponsivo do polímero.

**Figura 35** – Ponto de turvação da solução de PNVCL. O papel com o escrito PNVCL colado ao lado de fora da solução tem a função unicamente de deixar mais clara a transparência ou opacificação do meio.

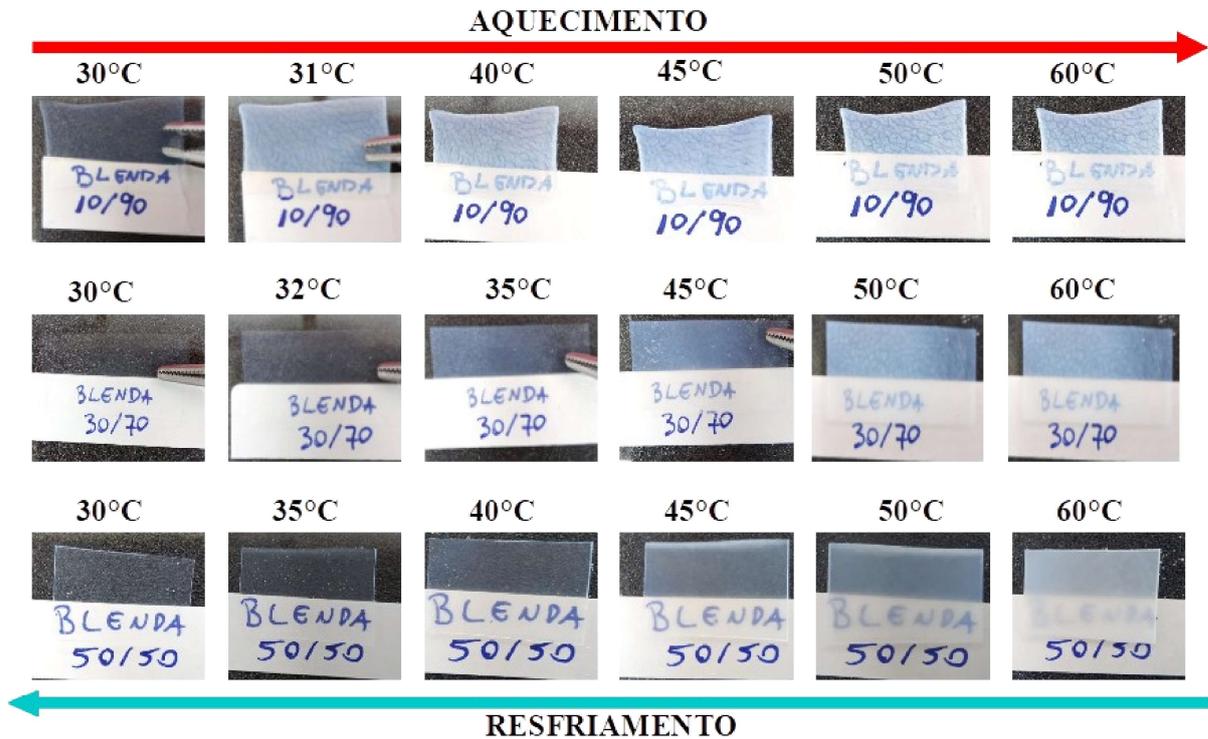


Fonte: O autor (2023).

Na análise do ponto de nuvem realizado por Halligan et al. (2017) observou-se uma variação da turvação do sistema entre 32-34 °C a depender da concentração, dispersão e massa molar do polímero. Cerqueira (2022) encontrou para suas amostras de PNVCL temperaturas de turvação que variaram de 30-32 °C e Fallon et al. (2019) relatam temperatura de turvação de 31,8 °C. Desta forma, a TTF do PNVCL na síntese realizada está de acordo com o apresentado na literatura.

Foi realizado também um teste para averiguar o caráter termorresponsivo dos filmes sólidos formados pelas blendas, submergindo-os inicialmente em água gelada e em seguida em água aquecida a diferentes temperaturas controladas, como exposto na figura 36.

Figura 36 – Ponto de turvação para as blendas.



Fonte: O autor (2023).

Como apresentado anteriormente, todos os filmes das blendas produzidas apresentaram-se transparentes à temperatura ambiente em seu estado seco, em decorrência de seu caráter amorfo. Na presença de umidade, a termoresponsividade do PNVCL pode ser induzida. A hidratação dos filmes foi feita em água gelada, na qual eles continuaram apresentando transparência, devido ao fato do PNVCL estar em seu estado hidrofílico, de cadeias estendidas, em temperaturas abaixo de sua TTF. Ao submergir o filme hidratado em água aquecida foi observada a opacificação do filme a partir de determinada temperatura, como mostrado na figura 36, indicando sua transição para um estado hidrofóbico, de aglutinação das cadeias de PNVCL, acima de sua TTF.

No entanto, a resposta termoresponsiva do PNVCL só foi observada nos filmes sólidos a partir de um determinado nível de hidratação, dado pelo tempo em que o filme precisou permanecer submerso na água gelada antes de ser submetido ao teste em água aquecida. Na blenda 10/90, com maior teor de PNVCL, de 90%, o filme precisou ser hidratado apenas por 1 minuto em água gelada para apresentar opacificação mediante aquecimento, o que ocorreu na temperatura de 31 °C, confirmando que a quantidade maior de PNVCL e seu estado hidrofílico favorece a difusão de água em pouco tempo nos filmes.

Na blenda 30/70, o filme precisou ser previamente hidratado em água gelada por 20 minutos para apresentar comportamento termorresponsivo, e sua opacificação ocorreu a partir da temperatura de 35 °C. Ou seja, à medida que a concentração de TPU foi aumentada, a boa interação química entre o TPU e o PNVCL foi favorecida, dificultando a difusão de água para o interior do filme. Em adição, a menor hidrofiliabilidade do TPU faz com que ele atue como barreira à difusão da água para o interior do filme. O aumento do teor de TPU também levou a maiores valores de temperatura de opacificação dos filmes, resultante da menor mobilidade das cadeias de PNVCL devido à boa interação com o TPU. É válido ressaltar que a opacificação dos filmes das blendas 10/90 e 30/70 foi reversível, de modo que os filmes voltaram a ser transparentes imediatamente após retirados da água aquecida.

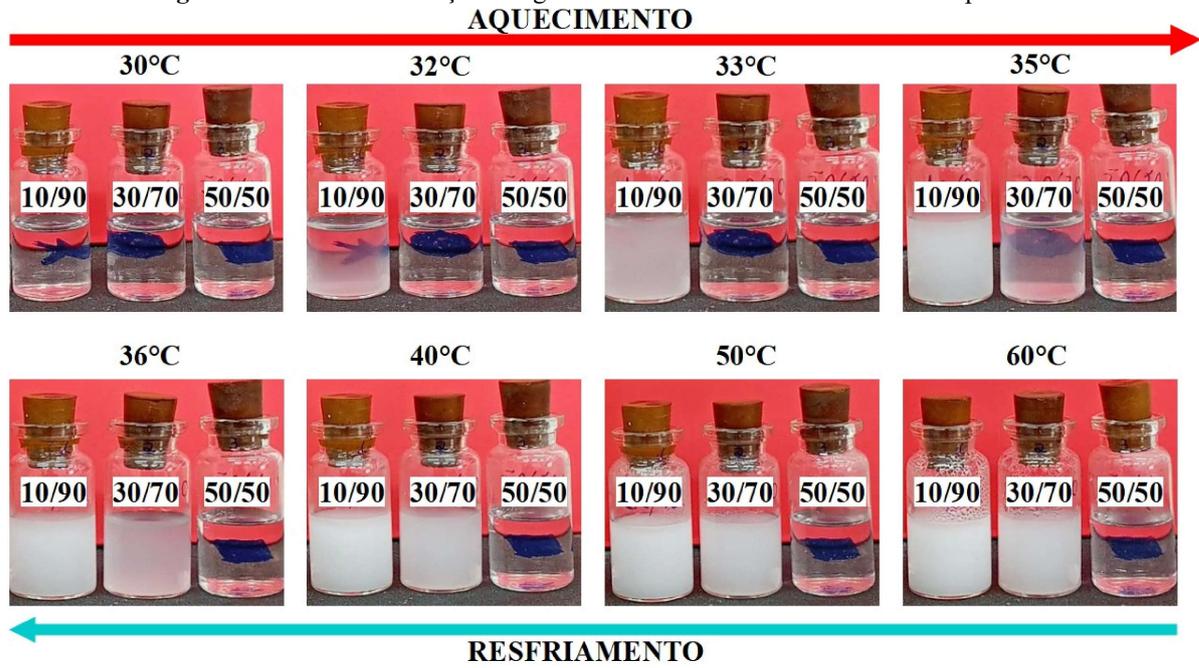
Ao realizar o teste com o filme da blenda 50/50, verificou-se que o mesmo não apresentou resposta térmica após alguns minutos de submersão em água gelada. Deste modo, foram realizados testes de opacificação a cada 6 horas, tendo sido observada opacificação dos filmes apenas após terem sido deixados por no mínimo 24 h submersos em água gelada. A discrepância nos tempos de hidratação das blendas está relacionada com as interações secundárias existentes entre o TPU e o PNVCL, assim como o caráter menos hidrofílico do próprio TPU, como já comentado. Sendo assim, quanto maior a concentração de TPU na amostra, mais tempo foi preciso para que a água penetrasse nas cadeias poliméricas e umedecesse os filmes, para ser possível a observação da transição dos filmes de transparentes para opacos.

A temperatura de opacificação do filme da blenda 50/50 foi de 40 °C, mostrando-se mais elevada do que a observada para os filmes com menores teores de TPU, justamente devido à menor mobilidade das cadeias de PNVCL que interagem com o poliuretano, como já comentado. É válido destacar que, diferente do observado para as demais blendas, o filme 50/50 não voltou a ser transparente após retirado da água aquecida. Mesmo após nova submersão em água gelada, e ter sido deixado por 48 h nessa condição, o filme permaneceu opaco.

Uma outra análise realizada, foi a aferição da temperatura de turvação para as soluções nas quais os filmes das blendas foram submersos por 24 h em água gelada, a fim de verificar através do aquecimento do sistema se houve solubilização de parte do PNVCL para água, uma vez que observou-se o surgimento de pequenos poros na análise de MEV na superfície dos filmes submersos.

Ao retirar os filmes da água gelada e submeter a água ao aquecimento gradativo, foi observado que não houve turvação visível do sistema onde estava submersa a blenda 50/50 (Figura 37), mesmo após ter sido aquecido até 60 °C.

**Figura 37** – Ponto de turvação da água onde estavam as blendas submersas por 24 h.



Fonte: O autor (2023).

Como verificado nas imagens de MEV anteriormente, ao menos parte do PNVCL foi solubilizado nas blendas de todas as composições, pois observou-se o surgimento de pequenos buracos na superfície das amostras umedecidas. Porém, para que não tenha sido observada a turvação do sistema mediante aquecimento, conclui-se que a quantidade de PNVCL que solubilizou em água gelada para a blenda 50/50 foi insuficiente. Esse fato corrobora com o maior ancoramento das cadeias de PNVCL devido à interação com o TPU, em maior concentração na blenda 50/50. A boa interação entre as moléculas dos dois polímeros é resultado das ligações de hidrogênio existentes entre as espécies, ou seja, uma ligação secundária forte.

Em contrapartida, foi possível observar a turvação da água na qual foram colocadas amostras das blendas 10/90 e 30/70. A temperatura de turvação nesses casos foi de 32 °C e 35 °C, respectivamente, conforme apresentado na figura 37. Portanto, conclui-se que nessas blendas, após terem sido deixadas por 24 h em água gelada, houve a solubilização do PNVCL e sua difusão para a água em quantidade suficiente para possibilitar a observação da turvação do meio mediante aquecimento. Isso é decorrente da maior quantidade de PNVCL livre, não ancorado pelas interações secundárias com o TPU. O fato da temperatura de turvação do meio ter sido mais baixa para a água onde a blenda de maior concentração de PNVCL foi deixada

(10/90) está relacionado à concentração final do PNVCL em água. Pois como relatado na literatura, quanto maior essa concentração, mais baixa é a temperatura de transição de fase hidrofílico/hidrofóbico, devido à aglutinação antecipada das cadeias de PNVCL presentes em maior quantidade no meio (HALLIGAN et al., 2017).

A termorresponsividade dos filmes preparados também foi averiguada através de ensaios de ângulo de contato, como relatado no subtópico a seguir.

### 5.7 ÂNGULO DE CONTATO

As medidas de ângulo de contato na superfície dos filmes secos de TPU, PNVCL e de suas blendas foram realizadas para caracterizar a transição do comportamento hidrofílico/hidrofóbico das amostras ao depositar uma gota d'água sobre a superfície em temperaturas abaixo e acima da TTF. Os resultados encontrados estão expostos na tabela 4.

**Tabela 4** – Medidas de ângulo de contato do TPU, PNVCL e suas blendas.

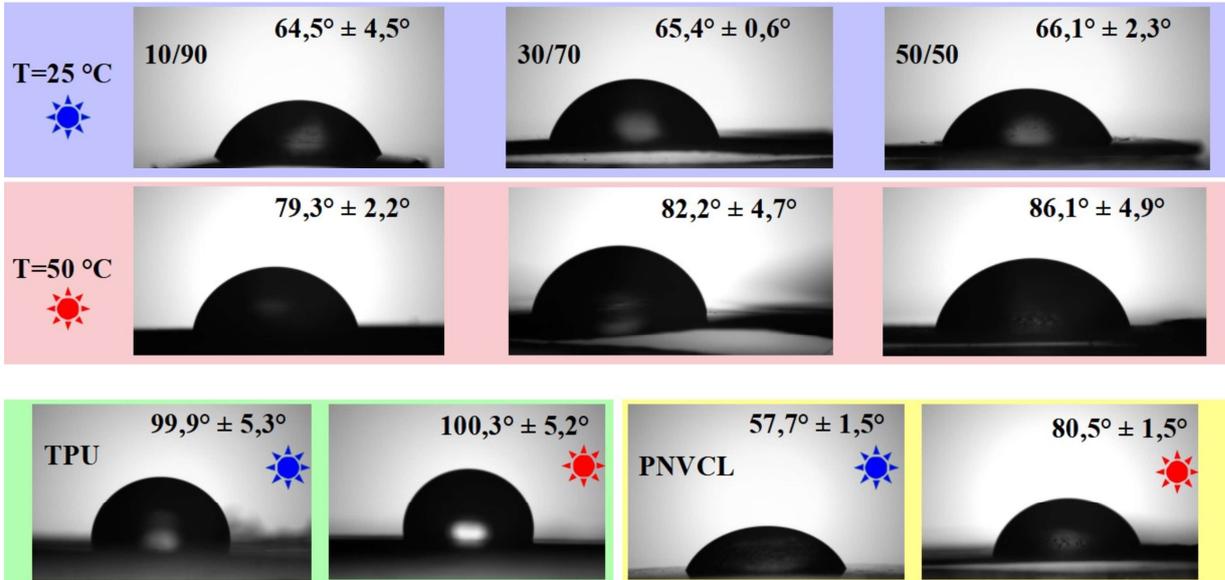
Amostras	Temperatura	Ângulo medido
TPU	25 °C	99,9° ± 5,3°
	50 °C	100,3° ± 5,2°
PNVCL	25 °C	57,7° ± 1,5°
	50 °C	80,5° ± 1,5°
Blenda 10/90	25 °C	64,5° ± 4,5°
	50 °C	79,3° ± 2,2°
Blenda 30/70	25 °C	65,4° ± 0,6°
	50 °C	82,2° ± 4,7°
Blenda 50/50	25 °C	66,1° ± 2,3°
	50 °C	86,1° ± 4,9°

Fonte: O autor (2023).

O TPU, como apresentado na tabela, não apresenta variação em seu ângulo de contato ao variar a temperatura da amostra, como já era esperado. Porém, ao realizar o mesmo procedimento no PNVCL e nas blendas, verificam-se variações significativas dos ângulos de contato com a variação da temperatura. Nas imagens exibidas na figura 38, onde é possível ver a gota d'água depositada sobre as superfícies dos filmes, pode-se observar a variação do aspecto da gota.

As imagens mostram o caráter hidrofílico e/ou hidrofóbico das superfícies das amostras em temperaturas acima e abaixo da TTF para o PNVCL em concordância com os valores apresentados na tabela 4 acima.

**Figura 38** – Imagem da gota d'água sobre a superfície dos filmes.



Fonte: O autor (2023).

Na análise de ponto de nuvem já obteve-se a comprovação da termorresponsividade das blendas, uma vez observado a opacificação das amostras úmidas ao aquecê-las em diferentes temperaturas, sendo possível a averiguação da temperatura de TTF. Deste modo, essa análise comprovou a termorresponsividade das blendas secas através do ângulo de contato em amostras aquecidas por jato de ar quente e frias mantidas em refrigeração.

## 5.8 ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO

A tabela 5 apresenta os resultados de módulo elástico ( $E$ ), tensão de ruptura ( $\sigma_r$ ) e deformação de ruptura ( $\epsilon_r$ ) obtidos nos ensaios mecânicos sob tração das amostras. Não foi possível realizar o ensaio no filme de PNVCL puro devido à sua fragilidade, impedindo a extração de corpos de prova para o ensaio. Esse é um reflexo de sua alta rigidez e caráter quebradiço, devido a sua elevada temperatura de transição vítrea próxima a 183 °C, como averiguado na análise de DSC. Essa rigidez foi constatada no aumento do módulo elástico e redução da deformação de ruptura, observados com o aumento do teor de PNVCL nas blendas. Comparando as blendas 50/50 e 10/90, o aumento de 40% no teor de PNVCL das

blendas levou a um aumento de cerca de 43% no módulo elástico do filme, em detrimento da deformação de ruptura, que reduziu drasticamente.

**Tabela 5** – Resultados do ensaio mecânico de tração dos filmes das blendas e do TPU.

Amostra	E (MPa)	$\sigma_r$ (MPa)	$\epsilon_r$ (%)
Blenda 10/90	709,3 ± 25,9	23,6 ± 3,2	8,2 ± 0,2
Blenda 30/70	692,8 ± 52,6	26,2 ± 1,7	14,3 ± 3,0
Blenda 50/50	496,3 ± 12,1	22,8 ± 3,8	375,5 ± 43,8
TPU	5,9 ± 1,0	31,2 ± 5,7	982,5 ± 68,7

Fonte: O autor (2023).

O TPU, por sua vez, apresenta uma Tg negativa próximo a  $-36\text{ }^\circ\text{C}$ , um baixo módulo de elasticidade e elevado valor de alongamento até a ruptura. Deste modo, a associação do PNVCL e do TPU tende a resultar em filmes flexíveis, não quebradiços, sendo esse comportamento favorecido quanto maior a quantidade de TPU adicionada. Foi observado que a fratura frágil do PNVCL puro, sem deformação plástica, foi gradualmente transformada em fratura dúctil pela adição do TPU elastomérico.

Surpreendentemente, foi interessante notar que ao acrescentar 20% a mais em peso de TPU entre a blenda 10/90 e a 30/70 houve um aumento de cerca de 2 vezes na deformação de ruptura. Ao realizar a adição de mais 20% para obter a blenda 50/50 observou-se um aumento na deformação de mais de 26 vezes, comprovando que o TPU contribuiu para a tenacidade dos filmes. Com relação à resistência à tração, observando os desvios associados pode-se considerar que não houve diferença significativa entre os resultados encontrados, de modo que foram mantidos valores próximos ao do TPU.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A polimerização do monômero NVCL foi comprovada através da análise espectroscópica de FTIR-ATR através do desaparecimento dos comprimentos de onda relativos à ligação C=C do monômero, e também pela obtenção de filmes poliméricos contínuos por *casting*. O polímero sintetizado apresentou temperatura de transição de fase, TTF, de  $32 \pm 0,4$  °C, avaliada através de teste de ponto de turvação, além de temperatura de transição vítrea em torno de 182,4 °C, determinada por DSC.

Visando diminuir o caráter frágil do PNVCL, foram preparadas blendas dele com teores de 50, 30 e 10% em massa de poliuretano termoplástico, através da mistura em solução, tendo sido obtidos filmes plásticos por *casting*. A incorporação do TPU nas blendas as tornaram flexíveis, maleáveis, diminuindo o módulo elástico e aumentando a deformação de ruptura, conforme constatado em ensaio mecânico sob tração.

As análises térmicas e microscópicas, evidenciaram a formação de uma blenda miscível, decorrente da boa interação entre os polímeros. As blendas apresentaram apenas um valor de transição vítrea intermediário às dos constituintes puros isolados. As micrografias obtidas por MEV mostraram que não houve formação de fases/domínios distintos, sendo possível observar uma única fase homogênea.

A termorresponsividade das blendas foi comprovada através de medições de ângulo de contato da gota d'água depositada na superfície dos filmes, tendo sido verificado um aumento na hidroflicidade em condições abaixo da TFF do PNVCL. Em adição, também comprovou-se o caráter termorresponsivo dos filmes avaliando a mudança destes de transparentes para opacos com a variação de temperatura.

Conclui-se então que o presente trabalho desenvolveu uma blenda miscível, flexível e termorresponsiva, por apresentar em sua composição TPU/PNVCL. Os elevados teores de PNVCL conferiam às blendas a termorresponsividade, enquanto que o TPU melhorou as propriedades mecânicas deixando-as mais maleáveis e não quebradiças.

Como perspectivas futuras, deverão ser estudadas proporções entre o PNVCL e TPU nas blendas a fim de possibilitar o processamento do material no estado fundido, por extrusão, e ainda manter o caráter termorresponsivo do filme.

## REFERÊNCIAS

- ABBASIAN, M.; SEYYEDI, M.; JAYMAND, M. Modification of thermoplastic polyurethane through the grafting of well-defined polystyrene and preparation of its polymer/clay nanocomposite. **Polymer Bulletin**, v. 77, p. 1107-1120, 2019.
- AHAD, N. A. A Recent blend of thermoplastic polyurethane (TPU). **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, n. 957, p. 1-8, 2020.
- AKINDOYO, J. O.; BEG, M. D. H.; GHAZALI, S.; ISLAM, M. R.; JEYARATNAMA, N.; YUVARAJ, A. R. Polyurethane types, synthesis and applications-a review. **RSC Advances**, v. 6, n. 115, p. 114453–114482, 2016.
- ALMEIDA, M. F. O. Desenvolvimento de filmes de Poliuretano incorporados com óleo de copaíba para fins de aplicação biomédica. 2018. 77 f. Trabalho de conclusão de Curso – Universidade Federal de Itajubá, Itabira, Minas Gerais, 2018.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D882-00**: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. Philadelphia, 2001.
- ASSIS, J. F. Desenvolvimento de mantas eletrofiadas de nanocompósitos de blendas de poli(N-vinilcaprolactama)/polinvinilpirrolidona com nanopartículas de hidroxiapatita. 2021. 77f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Jataí, Jataí, 2021.
- CAREY, F. A. **Química Orgânica**. Vol. 2. 7. ed. São Paulo: McGraw Hill Brasil, 2008.
- CERQUEIRA, G. R. Filmes De Poliuretano Inteligentes Modificados Com Poli(N-Vinilcaprolactama). 2022. 68 p. Dissertação (Mestrado em Ciências de Materiais) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Recife, 2022.
- CHATTOPADHYAY, D.K.; WEBSTER, D. C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 10, p. 1068-1133, 2009.
- CORTEZ-LEMUS, N. A.; LICEA-CLAVERIE, A. Poly(N-vinylcaprolactam), a comprehensive review on a thermoresponsive polymer becoming popular. **Progress in Polymer Science**, v. 53, p. 1–51, 2016.
- ENGELS, H. -W.; PIRKL, H.-G.; ALBERS, R.; ALBACH, R. W.; KRAUSE, J.; HOFFMANN, A.; CASSELMANN, H.; DORMISH, J. Polyurethanes: Versatile materials and sustainable problem solvers for today's challenges. **Angewandte Chemie - International Edition**. v. 52, n. 36, p. 9422–9441, 2013.
- FALLON, M.; HALLIGAN, S.; PEZZOLI, R.; GEEVER, L.; HIGGINBOTHAM, C. Synthesis and Characterisation of Novel Temperature and pH Sensitive Physically Cross-Linked Poly(N-vinylcaprolactam-co-itaconic Acid) Hydrogels for Drug Delivery. **Gels**, v. 5, n. 41, p. 1-13, 2019.
- HALLIGAN, S. C.; DALTON, M. B.; MURRAY, K. A.; Dong, Y.; Wang, W.; Lyons, J. G.; Geever, L. M. Synthesis, characterisation and phase transition behaviour of temperature-

responsive physically crosslinked poly(N-vinylcaprolactam) based polymers for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 79, p. 130–139, 2017.

HALLIGAN, E.; ZHUO, S.; COLBERT, D.M.; ALSAADI, M.; TIE, B.S.H.; BEZERRA, G.S.N.; KEANE, G.; GEEVER, L.M. Modulation of the Lower Critical Solution Temperature of Thermoresponsive Poly(N-vinylcaprolactam) Utilizing Hydrophilic and Hydrophobic Monomers. **Polymers**, 15, 1595, p. 1-17, 2023

HAO, Y., YANG, H., ZHANG, H., & MO, Z. Miscibility, Crystallization Behaviors and Toughening Mechanism of Poly(butylene terephthalate)/Thermoplastic Polyurethane Blends. **Fibers and Polymers**, 19(1), p. 1–10, 2018.

KAUSAR, A. Effect of nanofillers on polyurethane/polystyrene matrix nanocomposites: Characteristics and forthcoming developments. **Journal of Plastic Film & Sheeting**, v. 38, n. 3, p. 438–457, 2022.

KOUŘILOVÁ, H., SPĚVÁČEK, J., & HANYKOVÁ, L. <sup>1</sup>H NMR study of temperature-induced phase transitions in aqueous solutions of poly(N-isopropylmethacrylamide)/poly(N-vinylcaprolactam) mixtures. **Polymer Bulletin**, 70(1), p. 221–235, 2012.

KOZANOGLU, S.; OZDEMIR, T.; USANMAZ, A. Polymerization of N-vinylcaprolactam and characterization of poly(N-vinylcaprolactam). **Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry**, v. 48, p. 467-477, 2011.

KUMAR, A., SRIVASTAVA, A., GALAEV, I. Y., & MATTIASSON, B. Smart polymers: Physical forms and bioengineering applications. **Progress in Polymer Science**, v. 32(10), p. 1205–1237, 2007.

JINGCHENG, L., REDDY, V. S., JAYATHILAKA, W. A. D. M., CHINNAPPAN, A., RAMAKRISHNA, S., GHOSH, R. Intelligent Polymers, Fibers and Applications. **Polymers**, 13(9), 1427, 2021.

LI, H., LIU, K., WILLIAMS, G. R., WU, J., WU, J., WANG, H., NIU, S., ZHU, L.-M. (2018). Dual temperature and pH responsive nanofiber formulations prepared by electrospinning. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 171, p. 142–149, 2018.

MAILHOT, B., KOMVOPOULOS, K., WARD, B., TIAN, Y., SOMORJAI, G. A. Mechanical and friction properties of thermoplastic polyurethanes determined by scanning force microscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 89(10), p. 5712–5719, 2001.

MEDEIROS, S. F., BARBOZA, J. C. S., RÉ, M. I., GIUDICI, R., SANTOS, A. M. Solution polymerization of N-vinylcaprolactam in 1,4-dioxane. Kinetic dependence on temperature, monomer, and initiator concentrations. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 118(1), p. 229–240, 2010.

MORAES, R. M. de. Síntese de copolímeros em bloco, anfífilicos, termossensíveis, e preparação de micro/nanopartículas poliméricas para liberação controlada de fármacos. 2019. 248 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

MORAES R. M., CARVALHO L. T., ALVES G. M., MEDEIROS S. F., BOURGEAT-LAMI E., SANTOS A. M. Synthesis and Self-Assembly of Poly(N-Vinylcaprolactam)-b-Poly( $\epsilon$ -Caprolactone) Block Copolymers via the Combination of RAFT/MADIX and Ring-Opening Polymerizations. **Polymers (Basel)**, May 30;12(6):1252, 2020.

MORGADO, G. F. M. Avaliação da propriedade de memória de forma da blenda poli (ácido láctico)(PLA)/poliuretano termoplástico (TPU) para aplicação em suturas médicas. 2021. 117 p. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Federal de São Paulo – Instituto de Ciência e Tecnologia, 2021.

NAHRA, S. R., OLIVEIRA, M. P., DE MACEDO, E. F., HURTADO, C. R., TADA, D. B., GUERRINI, L. M., ANTONIELLI, E., OLIVEIRA, G. D. A. R., LIÃO, L. M., CRISTOVAN, F. H. Development of scaffolds based in blends of poly(N-vinylcaprolactam) and poly(N-vinylcaprolactam-co-butylacrylate) with poly(3-hexylthiophene) for tissue engineering: Synthesis, processing, characterization, and biological assay. **Appl. Polym. Sci.**, 2022.

ORNAGHI, F. G. Nanocompósitos Tpu/Omnt: Processamento Reativo e Caracterização. 2013. 85 p. Dissertação (Mestrado em Ciências de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2013.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introduction to spectroscopy**. 5 ed. Cengage Learning, 2015.

PASSADOR F. R., PESSAN L. A., RODOLFO JR. A. Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR. **Polímeros**, v. 16, p. 174–181, 2006.

PISTOR, V., DE CONTO, D., ORNAGHI, F. G., ZATTERA, A. J. Microstructure and Crystallization Kinetics of Polyurethane Thermoplastics Containing Trisilanol Isobutyl POSS. **Journal of Nanomaterials**, p. 1–8, 2012.

RAO, K.; RAO, K.; & HA, C.-S. Stimuli Responsive Poly(Vinyl Caprolactam) Gels for Biomedical Applications. **Gels**, v. 2, n. 6, 2016.

ROSA, V. R.; WOISEL, P.; HOOGENBOOM, R. Supramolecular control over thermoresponsive polymers. **Materials Today**, v. 19, n. 1, p. 44–55, 2016.

SALA, R. L.; GONÇALVES, R. H.; CAMARGO, E. R.; LEITE, E. R. Thermosensitive poly(N-vinylcaprolactam) as a transmission light regulator in smart windows. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 186, p. 266–272, 2018.

SANNA, R., FORTUNATI, E., ALZARI, V., NUVOLI, D., TERENCEZI, A., CASULA, M. F., KENNY, J. M., MARIANI, A. Poly(N-vinylcaprolactam) nanocomposites containing nanocrystalline cellulose: a green approach to thermoresponsive hydrogels. **Cellulose**, v. 20(5), p. 2393–2402, 2013.

SIIRILÄ J, TENHU H. Soft Poly(N-vinylcaprolactam) Based Aqueous Particles. **Acta Chimica Slovenica**. Jun 14;v. 69(2), p. 251-260, 2022.

SINGH, A.; AMIJI, M. M. Stimuli-Responsive Drug Delivery Systems. In **Biomaterials Science Series**; Singh, A., Amiji, M. M., Eds.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2018.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 7th ed. John Wiley and Sons: Hoboken, NJ, 2005.

SOARES, E. A. Poliuretano (PU): Ficha técnica com as principais características, aplicações e propriedades do poliuretano. **Plástico industrial**. 2021. acesso em 23-11-22, disponível em: <[https://www.arandanet.com.br/revista/pi/noticia/889-Poliuretano-\(PU\).html](https://www.arandanet.com.br/revista/pi/noticia/889-Poliuretano-(PU).html)>.

SOUZA, D. D. Desenvolvimento de blendas de poliestireno/poli( $\epsilon$ -caprolactona). 2016. 118 p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande. Paraíba, 2013.

SPONCHIONI, M., PALMIERO, U. C., MOSCATELLI, D. Thermo-responsive polymers: Applications of smart materials in drug delivery and tissue engineering. **Materials Science and Engineering: C**, v. 102, p. 589–605, 2019.

STA, M., AGUIAR, G., FORNI, A. A. J., MEDEIROS, S. F., SANTOS, A. M., DEMARQUETTE, N. R. Design and characterization of PNVCL-based nanofibers and evaluation of their potential applications as scaffolds for surface drug delivery of hydrophobic drugs. **Journal of Applied Polymer Science**, p. 48472 (1-14), 2019.

SUN, S., WU, P. Infrared Spectroscopic Insight into Hydration Behavior of Poly(N-vinylcaprolactam) in Water. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 115(40), p. 11609–11618, 2011.

TAO, C.; GAO, M.-H.; YIN, B.-H.; LI, B.; HUANG, Y.-P.; XU, G.; BAO, J.-J. A promising TPU/PEO blend polymer electrolyte for all-solid-state lithium ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 257, p. 31–39, 2017.

TEIXEIRA, R. S. P. Sistemas Poliméricos Reticulados por Radiação UV como Modificadores Das Propriedades Mecânicas Das Formações Durante a Perfuração De Poços De Petróleo. 2013. 167 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, 2013.

TODROS, S. VENTURATO, C., NATALI, A. N., PACE, G., NOTO, V. D. Effect of steam on structure and mechanical properties of biomedical block copolymers. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 52, n. 20, p. 1337–1346, 2014.

USANMAZ, A., ÖZDEMİR, T., POLAT, Ö. Solid State Polymerization of N-vinylcaprolactam via Gamma Irradiation and Characterization. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, v. 46, n. 6, p. 597–606, 2009.

VILAR, W. D. **Química e tecnologia de poliuretanos**. 3° ed. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2004.

XU, Z.; LIU, Y.; GUO, S.; JIE, S.; LI, B.-G. Novel polyethylene-b-polyurethane-b-polyethylene triblock copolymers: Facile synthesis and application. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n.6, p. 42967 (1-7), 2016.

ZHANG, Q.; WEBER, C.; SCHUBERT, U. S.; & HOOGENBOOM, R. Thermoresponsive polymers with lower critical solution temperature: from fundamental aspects and measuring techniques to recommended turbidimetry conditions. **Materials Horizons**, v. 4, p. 109–116, 2017.