

Maria João Brás e Rosa

Desenvolvimento e Caracterização de Polieletrólitos Multi-Responsivos

Projeto de Dissertação na área científica de Engenharia Biomédica, orientada pelo Professor Hermínio José Cipriano de Sousa e pela Doutora Ana Maria Antunes Dias e apresentada ao Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Julho de 2018



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Dissertação em Engenharia Biomédica

Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Desenvolvimento e Caracterização de Polieletrólitos Multi-Responsivos



Co-orientador: Professor Hermínio José Cipriano de Sousa

Co-orientador: Doutora Ana Maria Antunes Dias

Aluno: Maria João Brás e Rosa

Esta cópia da tese é fornecida na condição de que quem a consulta reconhece que os direitos de autor são pertença do autor da tese e que nenhuma citação ou informação obtida a partir dela pode ser publicada sem a referência apropriada.

This copy of the thesis has been supplied on condition that anyone who consults it is understood to recognize that its copyright rests with its author and that no quotation from the thesis and no information derived from it may be published without proper acknowledgement.

Aos meus avós e à minha madrinha.

*“But remember this, Japanese boy... airplanes are not tools for war. They
are not for making money. Airplanes are beautiful dreams.
Engineers turn dreams into reality.”*

— Hayao Miyazaki

Agradecimentos

Naquele que é o fim de uma etapa, agradeço em primeiro lugar, à Professora Ana e ao Professor Hermínio pela disponibilidade, pelos ensinamentos, pela confiança e especialmente pela paciência. À Professora Mara, por ter respondido às minhas questões sempre com prontidão.

Aos colegas do laboratório, pelos disparates que me viram fazer e corrigiram e por terem aguentado todos os dias a minha alegria matinal.

À Quantunna, “escola de pessoas especiais”, por ter sido a minha segunda família nestes últimos cinco anos. Ao Custódio, ao Naldo, ao Travessas, à Marta e ao Matias. Ao Andoni e ao Pirolito. À Mariana e à Bruna. Ao Tobias. Sem vocês teriam sido 5 anos muito menos interessantes e muito mais silenciosos, sem dias de rouquidão e sem histórias para contar.

Aos amigos da Universidade, especialmente à Diana – por ser a pessoa mais aleatória deste sistema solar, pelos trabalhos e pelas tardes de estudo um bocadinho menos aborrecidas.

À Rita, a amiga mais improvável, que mesmo longe esteve sempre perto!

Ao João, por ter estado sempre ao meu lado, por ter estudado comigo e me ter levado a espalhar (geralmente com comida à frente) nos dias em que foi isso que precisei. As palavras não chegam para te agradecer. Fico à tua espera.

Por fim, à minha família. Ao meu irmão, que mesmo nos dias mais cansativos conseguiu sempre fazer-me rir. À minha mãe, por estar (quase) sempre a um telefonema de distância. Ao meu pai, por querer sempre mais. Obrigada aos dois pelo esforço que fazem em cada dia, por me ensinarem que a vida não é sempre cor-de-rosa. Pelos valores, pela força. Por compreenderem todas as vezes que fiquei sentada a estudar em vez de vos ajudar no que precisavam. Sem vocês o dia de hoje não teria chegado!

Obrigada. Do fundo do coração.

Resumo

Os polímeros termo-sensíveis têm vindo a ganhar atenção na indústria biomédica, sendo utilizados em diversos tipos de sistemas desde a libertação/separação de fármacos, biossensores até suportes de culturas celulares.

Apesar da poli(N-isopropilacrilamida), P(N-iPAAm), ser o polímero termo-sensível mais estudado, apresenta frequentemente problemas de biocompatibilidade derivados da citotoxicidade do monómero, surgindo recentemente uma tendência de o substituir por polímeros à base de di(etilenoglicol) metil éter metacrilato que apresentam sensibilidade à temperatura semelhante.

A grande variedade de propriedades dos líquidos iónicos e, conseqüentemente, dos poli(líquidos iónicos) tem também despertado a atenção da comunidade científica devido à versatilidade que conferem a estes polieletrólitos, sendo cada vez mais utilizados em aplicações diversas, desde dispositivos eletroquímicos até atuadores.

Assim, com esta dissertação, propõe-se a síntese e caracterização de materiais polieletrólitos que associem as propriedades do poli(di(etilenoglicol) metil éter metacrilato) às de dois poli(líquidos iónicos) da família dos imidazólios, fazendo um estudo do efeito da incorporação do líquido iónico na cadeia polimérica do polímero termo-sensível, do efeito do anião do líquido iónico e da forma de incorporação do mesmo na cadeia polimérica. É ainda averiguada a aptidão dos materiais sintetizados para aplicações de sorção e/ou libertação de moléculas carregadas negativamente. Com este intuito, foram sintetizados homopolímeros, copolímeros e redes poliméricas interpenetrantes sequenciais de di(etilenoglicol) metil éter metacrilato e cloreto de 1-butil-3-vinylimidazólio ou bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-butil-3-vinylimidazólio reticulados com poli(etilenoglicol) dimetacrilado por polimerização em cadeia por radical livre, esperando-se que apresentem sensibilidade à temperatura e estímulos elétricos, bem como à força iónica do meio envolvente. Os materiais foram posteriormente caracterizados através de diversas técnicas, de forma a avaliar a sua composição química/homogeneidade (análise elemental, ATR-FTIR), propriedades termo-mecânicas (TGA, DSC) e de responsividade à temperatura e força iónica (ensaios de sorção de água em meio aquoso e em meio salino), bem como a hidroflicidade da sua superfície (ângulos de contacto). Os polímeros foram ainda submetidos à sorção e libertação de um fármaco, usando como molécula modelo o ácido acetilsalicílico, de modo a avaliar a sua capacidade de sorção, retenção e libertação estática e quando sujeitos a um estímulo eléctrico.

Com esta dissertação prova-se que existe a possibilidade de utilizar polímeros de di(etilenoglicol) metil éter metacrilato como alternativa à P(N-iPAAm) e obter materiais com comportamento multi-responsivo utilizáveis em contexto biomédico. Demonstra-se ainda que a síntese de redes poliméricas interpenetrantes permite um maior controlo das propriedades físicas e químicas do material final, especialmente quando se trata da resposta à temperatura e força iónica. Apesar de ser possível utilizar estes materiais em sistemas de libertação controlada de fármacos, entende-se que os materiais desenvolvidos têm potencial para ser utilizados em aplicações de separação de moléculas carregadas.

Abstract

Thermo-responsive polymers have been extensively studied in biomedical related research areas for the development of innovative materials that can find applications in drug delivery/separation processes, biosensors and cell culture scaffolds.

Poly(N-isopropylacrylamide), P(N-iPAAm), is the most studied thermo-responsive polymer, however it frequently shows biocompatibility issues due to monomer cytotoxicity, which led to a recent increasing tendency to replace it by di(ethyleneglycol) methyl ether methacrylate-based polymers.

The properties of the ionic liquids have also attracted the attention of the scientific community due to their unique properties. Ionic liquid-based polyelectrolytes are being increasingly applied for different applications including electrochemical devices and actuators.

In this context, the objective of this dissertation was to synthesize and characterize polyelectrolyte materials that combine the properties of di(ethyleneglycol) methyl ether methacrylate-based polymers with those of two ionic liquids from the imidazolium family. The effect of the incorporation of the ionic liquid into the thermo-responsive matrix, the effect of the ionic liquid counter-ion and the effect of the method used to incorporate the ionic liquid into the thermo-responsive matrix was addressed in this study. For this purpose homopolymers, copolymers and sequential interpenetrating polymeric networks of di(ethylene glycol) methyl ether methacrylate and 1-butyl-3-vinylimidazolium chloride or 1-butyl-3-vinylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide were synthesized by free radical polymerization aiming to obtain multi-responsive materials. The obtained materials were characterized through several techniques in order to evaluate their composition/homogeneity (elemental analysis, ATR-FTIR), thermomechanical behavior (TGA, DSC) and responsiveness to changes in temperature (water sorption capacity in water and saline solution), as well as their surface properties (water contact angles). Synthesized materials were also evaluated for their capacity to absorb/release a negatively charged molecule (salicylic acid) used as a model with and without the application of an external electric stimulus.

Obtained results permit to confirm that it is possible to obtain multi-responsive materials based on di(ethylene glycol) methyl ether methacrylate and ionic liquids with potential applications in a biomedical context. It is also demonstrated that the synthesis of interpenetrating polymeric networks allows a better control of the physical and chemical

properties of the material, mainly in terms of materials responsiveness to changes in temperature and ionic strength. Although it is not possible to demonstrate the potential of these materials as drug delivery systems, it is shown that the developed materials have potential to be used as efficient systems for the removal/separation of charged molecules.

Índice

Agradecimentos.....	ix
Resumo	xi
Abstract	xiii
Índice	xv
Lista de Figuras.....	xvii
Lista de Tabelas.....	xxi
Nomenclatura e Simbologia	xxiii
Objetivos e Motivações.....	1
1 Polímeros sensíveis a estímulos	3
1.1 Polímeros termo-responsivos	4
1.1.1 Polímeros que apresentam transições de fase do tipo LCST	5
1.1.2 Poli(di(etilenoglicol) metil éter metacrilato) – P(MEO ₂ MA).....	7
2 Líquidos iônicos	11
2.1 Poli(líquidos iônicos).....	12
2.2 PILs como parte de sistemas termo-responsivos.....	14
3 Redes Poliméricas Interpenetrantes (IPNs).....	17
4 Materiais e Métodos.....	25
4.1 Materiais.....	25
4.2 Métodos de Síntese	25
4.3 Métodos de caracterização	28
4.3.1 Análise elemental	28
4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada (ATR-FTIR)	28
4.3.3 Capacidade de sorção de água em função da temperatura e da força iónica do meio	28
4.3.4 Análise termogravimétrica (TGA).....	29
4.3.5 Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)	29
4.3.6 Medição de ângulos de contacto	29
4.3.7 Ensaio de sorção e libertação de fármaco (ácido acetilsalicílico)	30
4.3.8 Ensaio de sorção de fármaco com estímulo elétrico.....	30
5 Resultados Experimentais e Discussão.....	31
5.1 Rendimento da reação.....	32
5.2 Análise Elemental.....	33
5.3 ATR-FTIR.....	35

5.4	Capacidade de sorção de água em função da temperatura e da força iônica.....	39
5.5	Análise Termo-mecânica	46
5.6	Determinação da hidrofiliçidade das superfícies dos homo e copolímeros.....	52
5.7	Sorção e libertação de Ácido Acetilsalicílico	54
6	Conclusões	63
7	Trabalhos Futuros.....	65
	Bibliografia.....	67
	Anexos	79

Lista de Figuras

Figura 1 – Potenciais estímulos e respostas poliméricas. Adaptado da referência 6.....	3
Figura 2 – Representação do comportamento de polímeros do tipo a) LCST; b)UCST; c) e d)UCST e LCST, a pressão constante. Adaptado da referência 16.....	5
Figura 3 – Comportamento típico de um polímero do tipo LCST. Referência 22.	6
Figura 4 – Estrutura química do N-iPAAm.....	6
Figura 5 – Representação das estruturas químicas de a) Poli(metil vinil éter; b) Poli(N-vinilcaprolactama);c) Poli(N,N-dietilacrilamida); d) copolímeros de blocos de poli(óxido de etileno) e poli(óxido de propileno).....	7
Figura 6 – Estrutura química do MEO ₂ MA.....	8
Figura 7 – Influência da composição relativa de OEGMA:MEO ₂ MA na temperatura de LCST (a), adaptado da referência 27, e na capacidade de sorção de água (em massa de água por massa de polímero) (b), adaptado da referência 36, no copolímero P(OEGMA-co-MEO ₂ MA)	9
Figura 8 – Efeito na capacidade de sorção (em massa de água por massa de polímero) da copolimerização do MEO ₂ MA com a) DMAEMA, adaptado da referência 33; b) MAA, adaptado da referência 38.....	9
Figura 9 – Representação de alguns aniões e catiões frequentemente presentes em ILs.	11
Figura 10 – Efeito na condutividade iônica dos PILs de a) catião; b) temperatura de transição vítrea. Retirado da referência número 59.	13
Figura 11 – Perfis termogravimétricos de PILs com diferentes contra-íões. Adaptado da referência 56.	14
Figura 12 – Efeito da fração molar de brometo de 1-etil-3-vinilimidazólio na LCST do copolímero poli(N-iPAAm-co-EVImBr). Da referência 78.....	15
Figura 13 – Diferentes tipos de blends poliméricas. Adaptado da referência 95.	17
Figura 14 – Vias de preparação de IPNs. Adaptado da referência 95.....	18
Figura 15 – Esquema do molde utilizado para preparação dos homo, copolímeros e IPNs sintetizados (adaptado de Mariz, M., MSc Thesis, University of Coimbra, Portugal, 1999).....	26
Figura 16 – Esquema representativo da estrutura dos a) copolímeros e b) IPNs sintetizados.	27
Figura 17 – Esquemas reacionais e estruturas químicas dos materiais a) P(MEO ₂ MA), b) P(BVImTf ₂ N), c) P(BVImCl).....	31

Figura 18 – Esquemas reacionais e estruturas químicas dos copolímeros à base de MEO ₂ MA e a) BVImTf ₂ N, b) BVImCl.	32
Figura 19 – Frações molares de IL obtidas da análise elemental aos copolímeros em função da fração teórica de BVImCl (linha contínua – $y=0,983x$) e de BVImTf ₂ N (linha tracejada - $y=0,721x$).	34
Figura 20 – Espectros de ATR-FTIR das amostras P(MEO ₂ MA), a cinza, P(BVImTf ₂ N), a verde, e P(BVImCl), a azul.....	36
Figura 21 – Espectros de ATR-FTIR de, de baixo para cima, do P(MEO ₂ MA) (–), cop/Tf ₂ N/15 (–), cop/Tf ₂ N/50 (–), cop/Tf ₂ N/85 (–) e P(BVImTf ₂ N) (–).....	37
Figura 22 – Espectros de ATR-FTIR de, de baixo para cima, P(MEO ₂ MA) (–), cop/Cl/15 (–), cop/Cl/50 (–) e P(BVImCl) (–).....	37
Figura 23 – Espectros de ATR-FTIR de, de baixo para cima, P(MEO ₂ MA) (–), IPN/Tf ₂ N/50/R5 (···), IPN/Tf ₂ N/50/R2.5 (---), cop/Tf ₂ N/50 (–) e P(BVImTf ₂ N) (–).	38
Figura 24 – Espectros de ATR-FTIR de, de baixo para cima, P(MEO ₂ MA) (–), IPN/Cl/50/R5 (·····), cop/Cl/50 (–) e P(BVImCl) (–).	38
Figura 25 – Perfis de sorção dos materiais P(MEO ₂ MA) (●), cop/Tf ₂ N/15 (●), cop/Tf ₂ N/50 (●), cop/Tf ₂ N/85 (●) e P(BVImTf ₂ N) (●).....	39
Figura 26 – Perfis de sorção dos materiais P(MEO ₂ MA) (●), cop/Cl/15 (●) e cop/Cl/50 (●).....	40
Figura 27 – Resposta óptica do P(MEO ₂ MA) à temperatura depois de imerso em água a 50°C.....	41
Figura 28 – Aspeto visual a 10°C (à esquerda) e a 50°C (à direita) dos copolímeros com 15% de teor em a) BVImCl; b) BVImTf ₂ N.....	41
Figura 29 – Perfis de sorção dos materiais P(MEO ₂ MA) (●), IPN/Tf ₂ N/50/R2.5 (■), IPN/Tf ₂ N/50/R5 (▼) e cop/Tf ₂ N/50 (●).....	42
Figura 30 – Perfis de sorção dos materiais P(MEO ₂ MA) (●), IPN/Cl/50/R5 (▼) e cop/Cl/50 (●).	42
Figura 31 – Perfis de sorção de água em meio salino dos materiais P(MEO ₂ MA) (●), cop/Tf ₂ N/15 (●), cop/Tf ₂ N/50 (●), cop/Tf ₂ N/85 (●) e P(BVImTf ₂ N) (●).....	43
Figura 32 – Perfis de sorção de água em meio salino dos materiais P(MEO ₂ MA) (●), cop/Cl/15 (●) e cop/Cl/50 (●).....	44
Figura 33 – Perfis de sorção de água dos materiais P(MEO ₂ MA) (●), IPN/Tf ₂ N/50/R2.5 (■), IPN/Tf ₂ N/50/R5 (▼) e cop/Tf ₂ N/50 (●) em solução salina.....	45

Figura 34 – Perfis de sorção de água dos materiais P(MEO ₂ MA) (•), IPN/Cl/50/R5 (▼) e cop/Cl/50 (•) em meio salino.	45
Figura 35 – Representação gráfica dos perfis de degradação do P(MEO ₂ MA) (–), cop/Tf ₂ N/15 (–), cop/Tf ₂ N/50 (–), cop/Tf ₂ N/85 (–) e P(BVImTf ₂ N) (–).	46
Figura 36 – Representação gráfica dos perfis de degradação térmica do P(MEO ₂ MA) (–), cop/Cl/15 (–), cop/Cl/50 (–) e P(BVImCl) (–).	47
Figura 37 – Representação gráfica dos perfis de degradação do P(MEO ₂ MA) (–), IPN/Tf ₂ N/50/R2.5 (---), IPN/Tf ₂ N/50/R5 (---), cop/Tf ₂ N/50 (–) e P(BVImTf ₂ N) (–).	47
Figura 38 – Representação gráfica dos perfis de degradação do P(MEO ₂ MA) (–), IPN/Cl/50/R5 (---), cop/Cl/50 (–) e P(BVImCl) (–).	48
Figura 39 – Representação gráfica dos perfis de DSC do P(MEO ₂ MA) (–), cop/Tf ₂ N/15 (–), cop/Tf ₂ N/50 (–), cop/Tf ₂ N/85 (–) e P(BVImTf ₂ N) (–).	50
Figura 40 – Representação gráfica dos perfis de DSC do P(MEO ₂ MA) (–), cop/Cl/15 (–), cop/Cl/50 (–) e P(BVImCl) (–).	50
Figura 41 – Representação gráfica dos perfis de DSC do P(MEO ₂ MA) (–), IPN/Tf ₂ N/50/R2.5 (---), IPN/Tf ₂ N/50/R5 (---), cop/Tf ₂ N/50 (–) e P(BVImTf ₂ N) (–).	51
Figura 42 – Representação gráfica dos perfis de DSC do P(MEO ₂ MA) (–), IPN/Cl/50/R5 (---), cop/Cl/50 (–) e P(BVImCl) (–).	51
Figura 43 – Ângulos de contacto entre a água e a superfície dos materiais à base de BVImTf ₂ N.	52
Figura 44 – Comparação dos ângulos de contacto do P(MEO ₂ MA), cop/Tf ₂ N/15 e cop/Cl/15.	53
Figura 45 – Ângulos de contacto das IPNs e copolímeros com BVImTf ₂ N.	54
Figura 46 – Hidrólise do ácido acetilsalicílico.	54
Figura 47 – Estruturas protonada e desprotonada do ácido salicílico.	55
Figura 48 – Resultados da sorção de AS pelos copolímeros à base de BVImTf ₂ N a 25 (cinza) e 37°C (preto) ao fim de 48 horas. A linha tracejada representa a massa de AS em solução por grama de polímero.	55
Figura 49 – Resultados da sorção de AS pelos copolímeros à base de BVImCl a 25 (cinza) e 37°C (preto) ao fim de 48 horas. A linha tracejada representa a massa de AS em solução por grama de polímero (assumindo que foram usados 0,1g de polímero).	56
Figura 50 – Resultados da sorção de AS pelos copolímeros à base de BVImCl a 25 (cinza) e 37°C (preto), em função da quantidade de IL no polímero.	57

Figura 51 – Cinética de sorção de AS a 25°C dos materiais P(MEO2MA) (■), Cop/Tf2N/15 (●) e Cop/Cl/15 (▼).....	59
Figura 52 – Resultados da sorção de AS pelas IPNs à base de BVImTf2N a 25 (cinza) e 37°C (preto).	59
Figura 53 – Resultados da sorção de AS pelos IPNs à base de BVImCl a 25 (cinza) e 37°C (preto).	60
Figura 54 – Resultados da sorção estática de AS (a cinza) e com estímulo elétrico (a preto).	61

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Sistemas termo-responsivos com líquidos iônicos e N-iPAAm.	20
Tabela 2 – Resumo da composição química dos materiais sintetizados.	27
Tabela 3 – Rendimento das reações de síntese dos copolímeros e redes poliméricas interpenetrantes.	33
Tabela 4 – Resultados da análise elemental aos copolímeros sintetizados.	34
Tabela 5 – Resultados da análise termomecânica.	49

Nomenclatura e Simbologia

AS	Ácido salicílico
ASA	Ácido acetilsalicílico
ATR-FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada
BVImCl	Cloreto de 1-butil-3-vinylimidazólio
BVImTf ₂ N	Bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-butil-3-vinylimidazólio
Cl ⁻	Cloreto
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento
LCST	Temperatura de Solução Crítica Inferior
IL	Líquido Iônico
MEO ₂ MA	Di(etilenoglicol) Metil Éter Metacrilato
N-iPAAm	N-isopropilacrilamida
OEGMA	Oligo(etilenoglicol) metacrilato
P(MEO ₂ MA)	Poli(Di(etilenoglicol) Metil Éter Metacrilato)
P(N-iPAAm)	Poli(N-isopropilacrilamida)
PIL	Poli(Líquido Iônico)
IPN	Rede Polimérica Interpenetrante
Tf ₂ N ⁻	Bis(trifluorometanosulfonil)imida
T _g	Temperatura de Transição Vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
UCST	Temperatura de Solução Crítica Superior

Objetivos e Motivações

Os materiais responsivos, que são materiais capazes de sofrer alterações (químicas, mecânicas, elétricas, fotocromáticas, entre outras) em função de alterações no meio que os envolve (como temperatura, pH, luz ou estímulos elétricos), têm vindo a captar atenção por parte da comunidade científica, já que representam uma nova classe de materiais com aplicações variadas, desde a engenharia química à robótica e biomedicina.

Com esta dissertação propõe-se a síntese de materiais polieletrólitos multi-responsivos (com sensibilidade à temperatura, força iónica e estímulos elétricos), bem como o estudo das propriedades dos mesmos, de modo a verificar o efeito da incorporação de monómeros de líquidos iónicos em cadeias poliméricas termo-sensíveis.

Deste modo, procede-se à síntese e caracterização de homo, copolímeros e redes poliméricas interpenetrantes à base de di(etilenoglicol) metil éter metacrilato (MEO₂MA, por ser termo-responsivo e induzir uma grande biocompatibilidade) e líquidos iónicos da família dos imidazólio (que se espera induzirem sensibilidade à força iónica do meio envolvente e a estímulos elétricos). Os materiais são sintetizados por polimerização em cadeia de radical livre com a utilização do fotoiniciador 2-hidroxi-4-(2-hidroxietoxi)-2-metilpropilfenona e, em alguns casos, do reticulante Poli(etilenoglicol) dimetacrilato (PEGDMA).

É realizado o estudo das propriedades químicas (Análise Elemental, FTIR-ATR), termo-mecânicas (Análise termogravimétrica, calorimetria diferencial de varrimento), de superfície (ângulos de contacto), de interação com fluídos (sorção em meio aquoso e salino), e da capacidade de sorção e libertação de moléculas com carga (usando como molécula modelo o ácido acetilsalicílico).

Os resultados são discutidos em função da composição relativa e tipo de líquido iónico, isto é, com diferentes aniões, no material e do tipo de material (copolímero ou rede polimérica interpenetrante), verificando-se o efeito que cada um destes fatores exerce nas propriedades físicas e químicas dos materiais sintetizados.

1 Polímeros sensíveis a estímulos

Os polímeros sensíveis a estímulos têm, nos últimos anos, vindo a ser utilizados como soluções inovadoras tanto para aplicações na indústria (robótica, espacial e marítima¹) como para aplicações no âmbito da biomedicina (sistemas de libertação controlada, medicina regenerativa, engenharia de tecidos, biossensores, dispositivos de biosseparação e suportes de cultura de células²⁻⁵).

A crescente utilização destes polímeros justifica-se pela capacidade de sofrerem grandes mudanças (reversíveis ou não¹) nas suas propriedades físicas e químicas (modificações na conformação, cor, solubilidade, entre outros⁶) em função de pequenas variações nas propriedades do meio que os envolve^{5,7} (Figura 1). Esta sensibilidade é explicada pelo facto das interações secundárias entre o material e o meio (pontes de hidrogénio, interações electrostáticas, etc.) serem aumentadas ou diminuídas de acordo com transformações em diversas condições (como o pH, temperatura, força iónica, campo eléctrico e magnético) ou na presença de determinadas moléculas como a glucose, glutatona ou antigénios⁸⁻¹⁰.

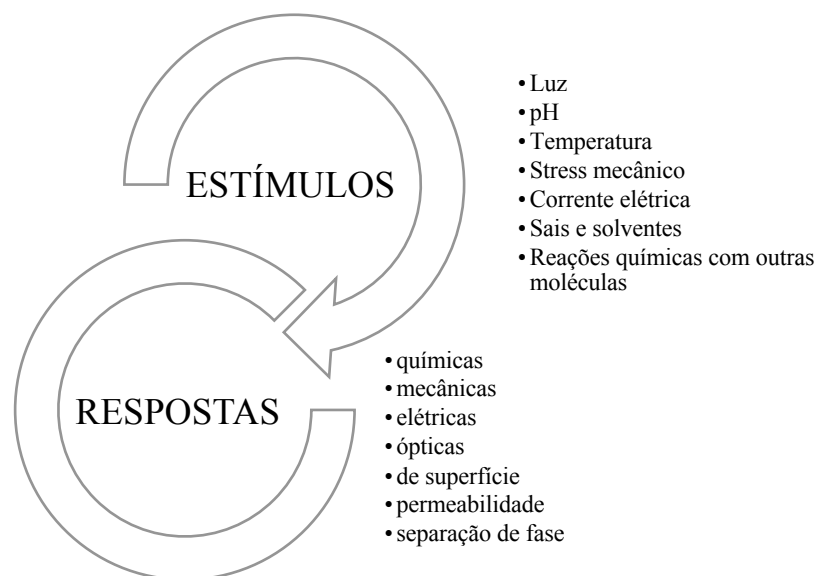


Figura 1 – Potenciais estímulos e respostas poliméricas. Adaptado da referência 6.

Do ponto de vista biomédico, uma das grandes vantagens deste tipo de materiais reside nas propriedades biomiméticas¹¹ que apresentam, isto é, na sua capacidade de mimetizar sistemas biológicos. Esta mimetização permite que o polímero tenha não só uma função de suporte, mas um papel ativo na dinâmica do tecido ao qual está associado. Um

exemplo desta propriedade é a integração de polímeros sensíveis a correntes elétricas em músculos artificiais¹².

Os chamados “polímeros inteligentes” são classificados de acordo com a quantidade (uni ou multi-responsivos)¹³ ou com o tipo de estímulo a que respondem (pH-responsivos, termo-responsivos, etc). Apesar de, nos últimos anos, os polímeros com resposta a um ou dois estímulos (principalmente o pH e a temperatura^{5,6}, por serem os mais importantes do ponto de vista da biomedicina) terem vindo a atrair atenção crescente, este tipo de materiais tornar-se-ia bastante interessante se se conseguisse acrescentar responsividade a mais estímulos no mesmo material¹³.

No corpo humano existem constantes modificações em diversos parâmetros de modo a manter a homeostase. Desta forma, polímeros com sensibilidade à temperatura, força iónica e pH apresentar-se-iam como boas escolhas para aplicações de separação, libertação controlada de fármacos ou até mesmo para sensores e atuadores a usar em biomedicina.

1.1 Polímeros termo-responsivos

Dentro dos polímeros sensíveis a estímulos, os polímeros que respondem à temperatura são os mais frequentemente estudados e utilizados¹⁴. Os polímeros termo-responsivos têm geralmente a particularidade de apresentar temperatura de solução crítica quando em solução. As soluções aquosas deste tipo de polímeros podem exibir uma ou duas fases líquidas, dependendo da temperatura, concentração de polímero, força iónica¹⁵, pressão, entre outras. Este tipo de soluções pode então encontrar-se num estado isotrópico – apresenta uma fase homogénea de polímero e solvente – ou anisotrópico – apresenta uma fase rica em polímero e uma fase rica em solvente^{16,17}. As soluções poliméricas podem apresentar uma temperatura de solução crítica mínima (do inglês *lower critical solution temperature* - LCST), quando o polímero se encontra dissolvido abaixo da curva de equilíbrio de fases, ou uma temperatura de solução crítica máxima (do inglês *upper critical solution temperature* - UCST)^{5,6,18}, quando o polímero se encontra dissolvido acima da curva de transição de fases, sendo que existem ainda algumas que podem apresentar ambas⁶. Este comportamento manifesta-se devido à existência de interações hidrofóbicas entre cadeias poliméricas, volume livre ou interações polímero/solvente, permitindo a agregação do polímero em soluções aquosas¹⁴. É importante salientar que apesar de, em contexto biomédico, serem usadas principalmente soluções aquosas, os sistemas

apresentados não se resumem a esse tipo de soluções⁶, podendo também manifestar-se em sistemas que utilizem solventes orgânicos ou outros solutos.

Conforme apresentado na Figura 2, as LCST e UCST correspondem, num sistema binário, aos valores mínimo e máximo da curva de equilíbrio fases do sistema, respectivamente ¹⁴.

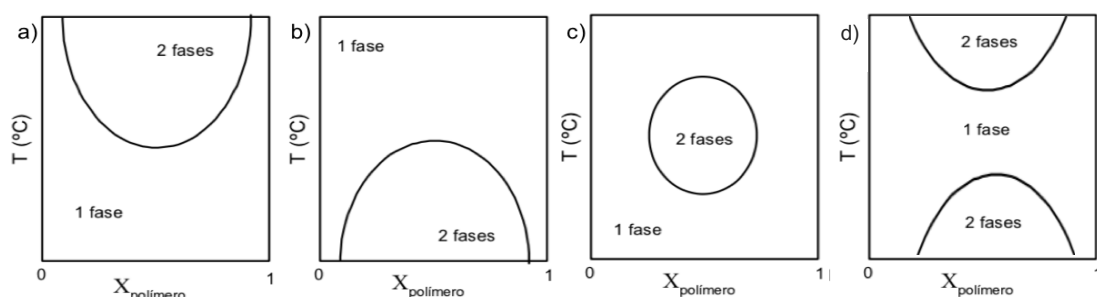


Figura 2 – Representação do comportamento de polímeros do tipo a) LCST; b)UCST; c) e d)UCST e LCST, a pressão constante. Adaptado da referência 16.

O comportamento das misturas binárias, do tipo polímero-solvente ou polímero-polímero é governado essencialmente pela equação (1), onde ΔG_m representa a energia de Gibbs da mistura, ΔH_m a entalpia da mistura, T a temperatura e ΔS_m a entropia da mistura.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (1)$$

Para que haja miscibilidade, é condição necessária e não suficiente que o fator que representa a energia de Gibbs seja negativo¹⁹. Além disto, é ainda necessário que a seguinte condição seja satisfeita (considere-se ϕ_i a fração volumétrica do componente i):

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} \right)_{P,T} > 0 \quad (2)$$

Deste modo, a não satisfação de uma das condições descritas leva a uma separação da mistura em duas fases imiscíveis, cada uma mais rica num dos componentes da mistura^{19,20}, ou seja, numa mistura polímero-solvente, uma fase mais rica em polímero e outra mais rica em solvente.

1.1.1 Polímeros que apresentam transições de fase do tipo LCST

De acordo com o descrito anteriormente, os polímeros deste tipo encontram-se dissolvidos homogeneamente abaixo da curva de equilíbrio líquido-líquido e segregam duas fases imiscíveis acima da mesma¹⁴. Quando a temperatura da solução polimérica é aumentada e ultrapassa a curva de equilíbrio de fases, a cadeia principal hidrofóbica e os

grupos apolares do polímero tendem a associar-se, causando agregação intra e intermolecular e levando ao colapso das cadeias poliméricas e consequente segregação^{14,17}.

Em sistemas aquosos, a transição do tipo LCST reflete uma reorganização local quer das moléculas do polímero quer das moléculas de água que o rodeiam. Quando a temperatura é baixa, o polímero tem carácter hidrofílico e os seus grupos polares interagem com as moléculas de água através de ligações de hidrogénio, diminuindo a entalpia da mistura. Por sua vez, com o aumento da temperatura, a entropia do sistema aumenta e o efeito hidrofóbico passa a ser dominante, levando assim à libertação das moléculas de água e à interação entre os grupos hidrofóbicos do polímero¹⁷. Deste modo, o aumento do fator entrópico compensa a entalpia negativa da mistura originando valores positivos de ΔG_m e levando à imiscibilidade do polímero e colapso das cadeias²¹. Dá-se desta forma a chamada transformação *coil-to-globule*, representada na Figura 3.

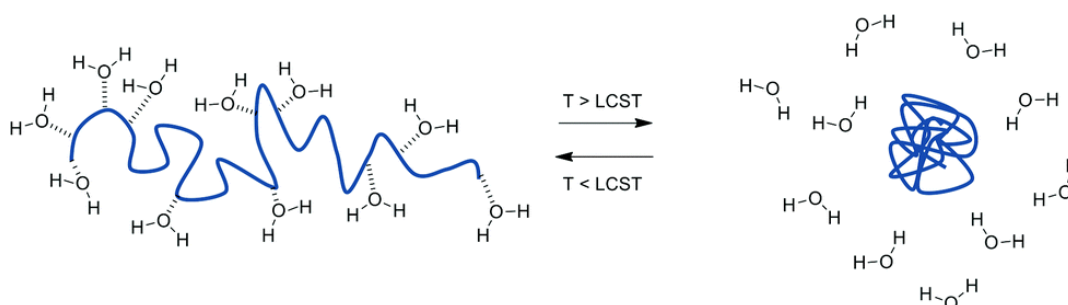


Figura 3 – Comportamento típico de um polímero do tipo LCST. Referência 22.

A Poli(N-isopropilacrilamida) (P(N-iPAAm)), cuja unidade de repetição se encontra representada na Figura 4, é o polímero termo-sensível mais conhecido, devido à proximidade da sua LCST com a temperatura corporal (entre os 30°C e os 34°C em meio aquoso¹⁵).

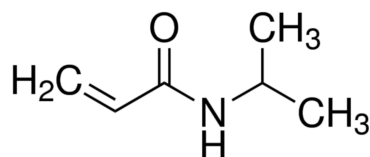


Figura 4 – Estrutura química do N-iPAAm.

Além de ser dependente da concentração e da massa molecular do polímero²³, a LCST do P(N-iPAAm) é ainda passível de ser alterada por exemplo através de processos de copolimerização. De acordo com o descrito na literatura, a copolimerização do N-iPAAm com ácido metacrílico numa proporção de 82:18 leva a um aumento da LCST para

os 45°C, enquanto que a copolimerização com *N*-butilacrilamida na proporção 3:2 leva a uma diminuição da temperatura de transição de fase para os 10°C²⁴. Assim, caso o objetivo seja incorporar o material num sistema de libertação controlada de fármacos, a temperatura de LCST do *N*-iPAAm pode ser aproximada da temperatura corporal (37°C)^{5,25}. O P(*N*-iPAAm), como outros polímeros do mesmo tipo, apresenta uma estrutura expandida abaixo da LCST e uma estrutura colapsada acima desta temperatura, passando portanto de um estado hidrofílico para um estado hidrofóbico aquando da temperatura de transição^{4,26}.

Apesar da Poli(*N*-isopropilacrilamida) representar um dos sistemas termo-responsivos mais conhecidos, existem outros polímeros com LCST próxima da temperatura corporal que podem ter interesse para aplicações biomédicas. São exemplos a Poli(*N,N*-dietilacrilamida) (32-34°C), o Poli(metil vinil éter) (37°C), a Poli(*N*-vinilcaprolactama) (30-50°C) ou copolímeros de blocos de poli(óxido de etileno) e poli(óxido de propileno) (20-85°C, dependendo da fração molar de cada um dos blocos)¹⁵. As estruturas químicas dos materiais mencionados encontram-se representadas na Figura 5.

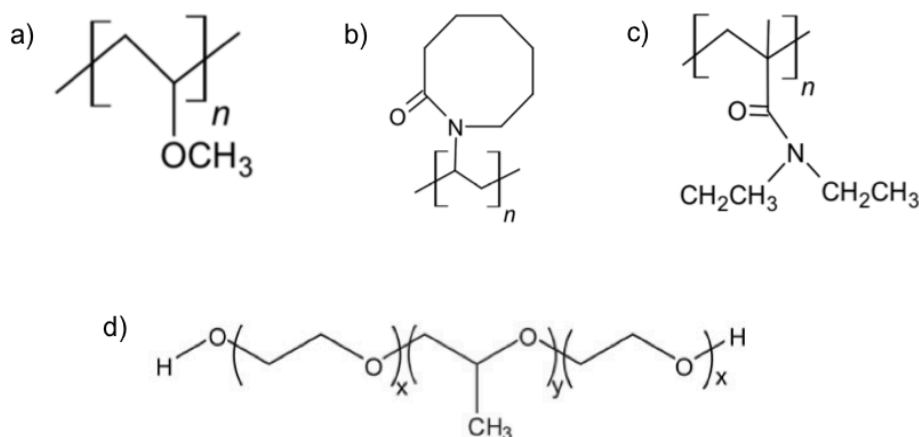


Figura 5 – Representação das estruturas químicas de a) Poli(metil vinil éter); b) Poli(*N*-vinilcaprolactama); c) Poli(*N,N*-dietilacrilamida); d) copolímeros de blocos de poli(óxido de etileno) e poli(óxido de propileno).

1.1.2 Poli(di(etilenoglicol) metil éter metacrilato) – P(MEO₂MA)

O P(MEO₂MA), cuja estrutura química da unidade de repetição se encontra representada na Figura 6, tem vindo a despertar um interesse cada vez maior na área da biomedicina²⁷. As suas propriedades termo-sensíveis concedem-lhe características que o tornam interessante para uma série de aplicações nesta área, desde sensores de temperatura até atuadores, como músculos artificiais²⁸. Apesar de ter sensibilidade à temperatura

semelhante ao P(N-iPAAm), o facto do P(MEO₂MA) apresentar uma alta biocompatibilidade^{29,30} e uma baixa toxicidade^{29,31,32} tornam-no vantajoso em relação ao anterior, particularmente em dispositivos aos quais seja exigido contacto com células.

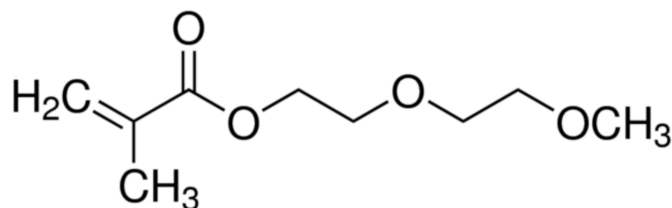


Figura 6 – Estrutura química do MEO₂MA.

O MEO₂MA é facilmente polimerizado por diversos mecanismos^{11,33}, nomeadamente por polimerização em cadeia por radical livre³⁴, já que contém na sua estrutura química uma ligação vinílica, polimerização aniónica³³ ou ATRP²⁷. A LCST do polímero, embora descrita na literatura como sendo aproximadamente 26°C^{31,35}, é passível de ser controlada através de processos de copolimerização com, por exemplo, oligo(etilenoglicol) metacrilato^{31,36}. À volta desta temperatura, o polímero comporta-se de forma uniforme quer durante o aquecimento quer durante o arrefecimento²⁷, não apresentando histerese como o P(N-iPAAm), e é relativamente insensível a parâmetros importantes como a concentração do polímero, a força iónica e a massa molar das cadeias^{29,31,32}.

Além de apresentar transições de fase reversíveis, o P(MEO₂MA) permite a incorporação de outras propriedades ou a alteração das suas características através da copolimerização com outros monómeros. De acordo com o descrito na literatura, a copolimerização do MEO₂MA com o oligo(etilenoglicol) metacrilato (OEGMA) resulta na obtenção de polímeros com diferentes LCST³¹ ou diferentes graus de sorção de água³⁷, dependendo da composição relativa de monómeros (Figura 7). Estes resultados são justificados pela diferença de hidrofiliicidade do MEO₂MA e dos monómeros com ele polimerizados, que levam a uma maior ou menor capacidade de sorção.

Por sua vez, a copolimerização do MEO₂MA com o 2-(dimetilamino)etil metacrilato (DMAEMA)³⁸ ou o ácido metacrílico (MAA)³⁴, monómeros que apresentam resposta a variações do pH do meio, confere ao polímero já sensível à temperatura uma sensibilidade adicional ao pH (Figura 8).

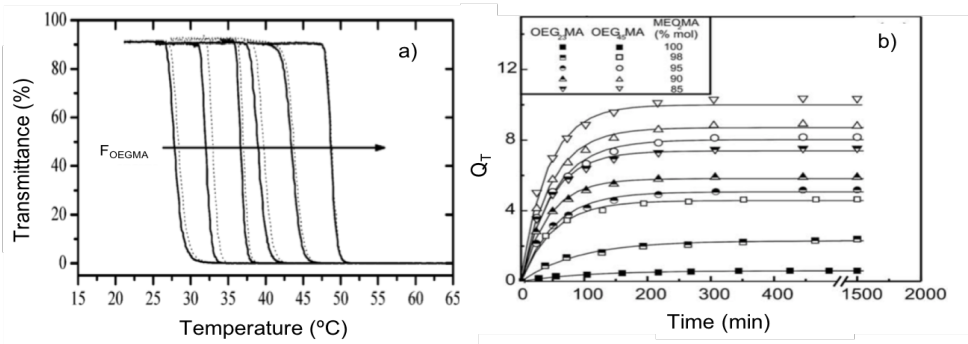


Figura 7 – Influência da composição relativa de OEGMA:MEO₂MA na temperatura de LCST (a), adaptado da referência 27, e na capacidade de sorção de água (em massa de água por massa de polímero) (b), adaptado da referência 36, no copolímero P(OEGMA-co-MEO₂MA)

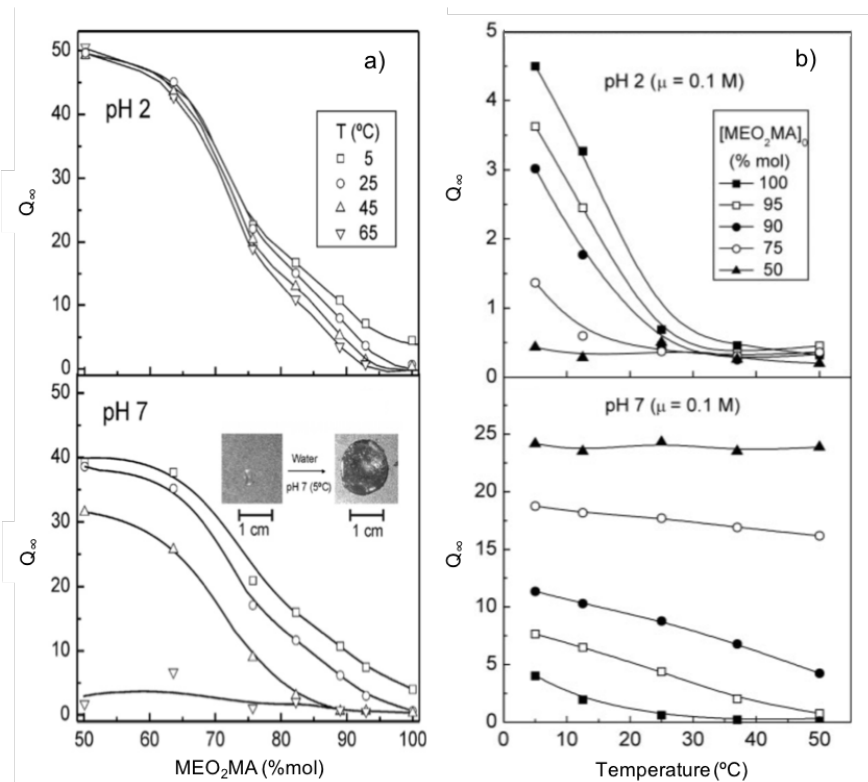


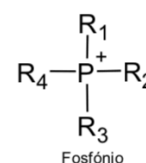
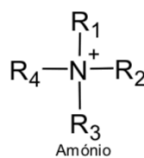
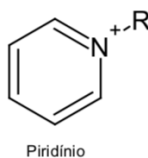
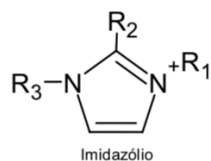
Figura 8 – Efeito na capacidade de sorção (em massa de água por massa de polímero) da copolimerização do MEO₂MA com a) DMAEMA, adaptado da referência 33; b) MAA, adaptado da referência 38.

2 Líquidos iônicos

Os líquidos iônicos (ILs, do inglês *ionic liquids*) são sais orgânicos que apresentam temperaturas de fusão abaixo dos 100°C³⁹⁻⁴³ devido à fraca interação dos íons que os constituem^{39,40,44}.

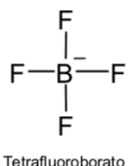
Em virtude da existência de inúmeros catiões (amônio, sulfônio, imidazólio, fosfônio e piridínio, lítio, sódio, etc.) e aniões (tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, cloreto, bis(trifluorometanosulfonil)imida, bis(fluorosulfonil)imida, nitrato, acetato, etc.) passíveis de ser coordenados (apresentados na Figura 9), é possível criar uma imensidão de combinações^{45,46}, obtendo-se desta forma uma enorme variedade de líquidos iônicos com diferentes propriedades e aplicações.

EXEMPLOS DE CATIÕES



EXEMPLOS DE ANIÕES

hidrofílicos



hidrofóbicos

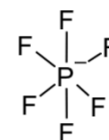
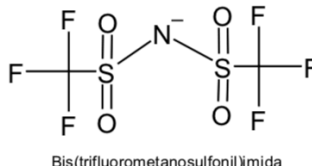


Figura 9 – Representação de alguns aniões e catiões frequentemente presentes em ILs.

Embora apresentem propriedades bastante diferentes⁴⁷ em função da combinação dos íons que os constituem³⁹, os ILs exibem frequentemente baixas pressões de vapor à temperatura ambiente e, conseqüentemente, baixa volatilidade⁴⁴, alta estabilidade térmica, elétrica e eletroquímica⁴⁸, alta condutividade iônica⁴⁷, baixa temperatura de transição vítrea (T_g)⁴⁹ e alta viscosidade^{39,50}. Deste modo, os líquidos iônicos têm sido aplicados em diversas áreas, tais como em extração e catálise^{39,41,50}, como solvente de polimerização^{51,52} ou como fluídos eletrolíticos⁴⁰. Quando há uma ligação vinílica polimerizável na estrutura química dos líquidos iônicos, estes podem ainda ser polimerizados para formar poli(líquidos iônicos)⁵³.

2.1 Poli(líquidos iônicos)

A fim de combinar as propriedades dos ILs com as propriedades mecânicas dos polímeros⁵¹, monómeros de líquidos iônicos têm sido usados como unidades de repetição em cadeias poliméricas para formar uma arquitetura macromolecular tridimensional^{40,47}. Surge desta forma uma nova classe de polieletrólitos permanentes, com um grande intervalo de temperaturas de transição vítrea - os poli(líquidos iônicos) (PILs)⁴⁰. Ao contrário da maior parte dos polieletrólitos, os PILs não apresentam grande sensibilidade ao pH.

No caso dos monómeros de IL terem incorporada uma ou mais unidades polimerizáveis, estes podem ser diretamente polimerizados para formar PILs. Caso contrário, este tipo de polieletrólito pode ser sintetizado através da modificação química de um polímero já existente⁵⁴. Um exemplo deste processo é a síntese de poli(cloreto de 1-butil-3-vinilbenzilimidazólio) através da modificação de poli(p-clorometil estireno) com 1-butilimidazólio⁵⁵. É de salientar que a polimerização em cadeia por radical livre é, de momento, o tipo de polimerização mais utilizado na síntese de poli(líquidos iônicos)⁵⁴, já que é relativamente insensível a impurezas, ao contrário da polimerização iônica.

As propriedades dos PILs dependem dos ILs que os constituem, já que algumas das propriedades destes sais são conservadas aquando da polimerização. São exemplos a condutividade iônica, a estabilidade térmica e a solubilidade controlada em água^{47,56}.

Por aplicação de um potencial elétrico, existe difusão quer dos aniões quer dos catiões do IL, levando a que este tenha condutividade iônica. Pelo contrário, os PILs têm um dos iões do líquido iónico fixo na cadeia principal do polímero e portanto com mobilidade reduzida^{47,57}, levando a que apenas o outro consiga difundir e a condutividade iônica do polímero diminua em relação à do IL. O caso em que o líquido iónico que origina o PIL tem unidades polimerizáveis quer no catião quer no anião é uma exceção ao acima mencionado, já que pode conduzir quer iões positivos quer negativos conforme a forma como é polimerizado⁵⁸.

A condutividade iônica do polímero seco depende fortemente da temperatura de transição vítrea do mesmo, sendo que ambas as propriedades estão relacionadas de forma inversamente proporcional (Figura 10b), o que é justificado pela difusão mais facilitada dos iões num polímero mais flexível. Depende ainda da natureza do líquido iónico, já que PILs que contenham anéis imidazólio tendem geralmente a apresentar maior condutividade iônica⁵⁹, conforme representado na Figura 10a.

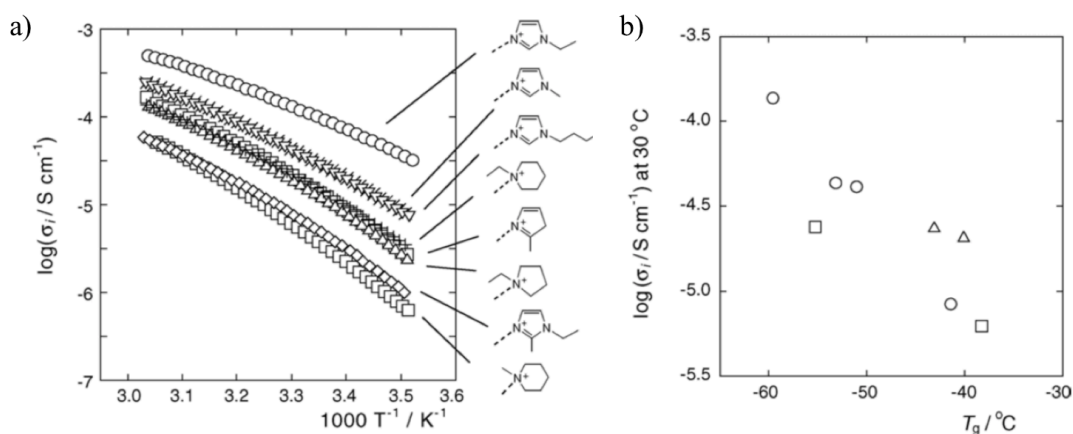


Figura 10 – Efeito na condutividade iónica dos PILs de a) catião; b) temperatura de transição vítrea. Retirado da referência número 59.

A estrutura do polímero e o seu peso molecular⁴⁷ são fatores que afetam também a condutividade iónica do material. Esta propriedade pode ainda depender do solvente onde o polímero se encontra ou do seu grau de inchaço.

Dependendo da natureza química do IL utilizado, os PILs não reticulados podem ser solúveis em água ou em diferentes solventes orgânicos, sendo a sua solubilidade essencialmente controlada pelo contra-íão⁴⁰.

Em água, o contra-íão tem um papel decisivo⁵⁶ pois permite controlar a solubilidade e a afinidade do polímero com a água^{47,60}, que se traduz na sua capacidade de inchaço em meios aquosos, de tal forma que uma simples troca iónica possibilita que o polímero deixe de ser hidrofílico para se tornar hidrofóbico⁶¹.

A solubilidade do polímero em água é fortemente influenciada pelas ligações de hidrogénio que se estabelecem entre os átomos de hidrogénio da água e os electrões desemparelhados presentes no IL⁶².

A estabilidade térmica, tal como as outras propriedades dos PILs, é afetada pelo tipo de líquido iónico utilizado, podendo a temperatura de degradação dos PILs variar entre os 150°C e os 400°C⁴⁷. Esta temperatura depende tanto do ião que constitui a cadeia polimérica como do contra-íão, sendo que por exemplo os PILs de base imidazólio são mais estáveis que os de base pirrolidínios⁴⁷, e que quando é feita troca iónica do anião do poli(1-vinil-3-etil-imidazólio) a estabilidade térmica aumenta pela ordem apresentada na Figura 11^{56,63}.

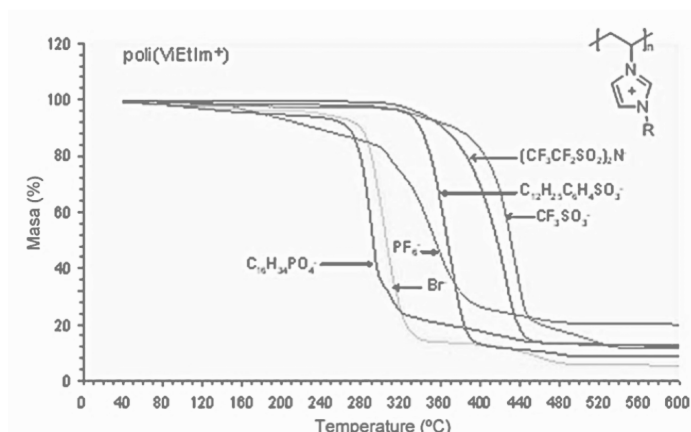


Figura 11 – Perfis termogravimétricos de PILs com diferentes contra-íões. Adaptado da referência 56.

Nos perfis termogravimétricos apresentados na Figura 11 é claramente perceptível o efeito do anião na estabilidade térmica do polímero, influenciando-o na ordem $\text{CF}_3\text{SO}_3^- > (\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^- > \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^- > \text{PF}_6^- > \text{Br}^- > \text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{PO}_4^-$ ^{56,63}. Esta tendência não se verificou apenas com o PIL formado pelo catião do tipo imidazólio apresentado na Figura 11, mas também com o PIL formado pelo catião 1-etil-4-vinilpiridínio⁶³.

Os PILs podem ser utilizados em aplicações diversas, como dispositivos eletroquímicos^{45,56}, membranas de separação⁴³, modificação de superfícies⁵⁶ ou sistemas sensíveis a estímulos⁴⁷.

2.2 PILs como parte de sistemas termo-responsivos

As características únicas dos PILs fazem deles materiais com interesse para uma série de aplicações, nomeadamente para sistemas sensíveis a estímulos elétricos.

A termo-responsividade é uma propriedade que tem vindo a ser identificada em alguns tipos de líquido iónico por si só⁶⁴⁻⁶⁹ ou quando polimerizados. São exemplos de ILs com sensibilidade à temperatura o tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio^{69,70}, o bis(trifluorometanosulfonil)imida de betaína⁶⁸, que apresentam comportamento UCST em água, com temperaturas de transição de 4.4°C e 56°C, respetivamente. O hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio apresenta comportamento LCST em água e etanol (LCST = 15°C)⁷¹ e o iodeto de propil-tri-butilamónio apresenta uma temperatura de LCST de 59°C e uma temperatura de UCST de 73°C quando em água^{72,73}. Tendo em consideração que a solubilidade e miscibilidade dos PILs dependem fortemente do equilíbrio

hidrofilicidade/hidrofobicidade dos íons do IL utilizado, também alguns destes polieletrólitos apresentam comportamentos LCST ou UCST dependendo do solvente em que se encontram⁷⁴⁻⁷⁶.

Os sistemas de líquidos iônicos e polímeros termo-sensíveis, nomeadamente o P(N-iPAAm), têm vindo a ser estudados através da utilização de ILs como solvente/meio de polimerização⁷⁷ e da co-polimerização com N-iPAAm⁷⁵. É conhecido que a imersão de P(N-iPAAm) em alguns ILs altera a sua termo-responsividade de tal forma que este pode passar a apresentar um comportamento UCST, de acordo com o seu grau de hidratação⁷⁷. Já a copolimerização de N-iPAAm com ILs polimerizáveis altera significativamente as propriedades termo-mecânicas, condutividade iónica e temperatura de transição de fases do copolímero resultante⁷⁵. Estudos indicam que, quando o copolímero é sintetizado através de polimerização em cadeia por radical livre, a temperatura de transição de fases do copolímero aumenta com o aumento da fração de monómero com carga e pode até desaparecer por completo com um conteúdo relativamente baixo de líquido iónico⁷⁸. Conforme representado na Figura 12, o aumento da fração molar de IL leva a um aumento da LCST, temperatura em que a mistura começa a mostrar alguma turbidez devido à segregação de duas fases imiscíveis.

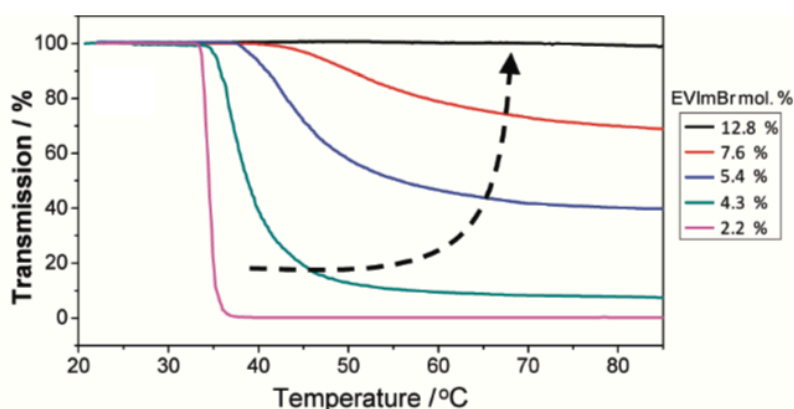


Figura 12 – Efeito da fração molar de brometo de 1-etil-3-vinylimidazólio na LCST do copolímero poli(N-iPAAm-co-EVImBr). Da referência 78.

3 Redes Poliméricas Interpenetrantes (IPNs)

As redes poliméricas interpenetrantes (IPNs, do inglês *Interpenetrating Polymer Networks*) são combinações de duas ou mais redes poliméricas em que pelo menos uma delas é sintetizada ou reticulada na presença da outra^{79,80} e que, apesar de não estarem ligadas covalentemente, não podem ser separadas sem haver quebra de ligações químicas⁸¹. Tratando-se de um conjunto de dois ou mais polímeros, os IPNs fazem parte da grande classe das *blends* poliméricas, tal como representado na Figura 13.

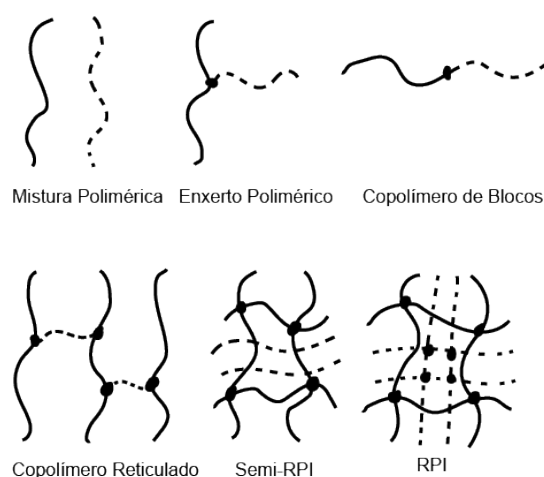


Figura 13 – Diferentes tipos de blends poliméricas. Adaptado da referência 95.

A primeira referência a IPNs na literatura data do início do século XX, quando Jonas Aylsworth sintetizou sequencialmente resinas de borracha vulcanizada e fenol-formaldeído, tendo este tipo de materiais sido já bastante utilizado desde aí⁸⁰.

As redes poliméricas interpenetrantes têm sido utilizadas em diversas aplicações, desde a mecânica, com a utilização de IPNs em partes automóveis, engrenagens e plásticos, até à indústria têxtil, com utilização em vestuário *outdoor*. Também a indústria biomédica recorre com frequência à utilização de IPNs, com o objetivo de associar as propriedades de polímeros naturais como quitosano e alginato a outros, naturais ou sintéticos⁸¹, já que permitem a combinação das propriedades individuais de cada uma das redes, como a resistência mecânica, propriedades térmicas ou capacidade de sorção, e a sua consequente complementaridade⁸². O conjunto de propriedades do material final permite o seu uso em sistemas de libertação controlada de fármacos ou proteínas⁸³⁻⁸⁷, atuadores e músculos artificiais⁸⁸, entre outros.

Os IPNs podem ser categorizados de acordo com diversos parâmetros, sendo os mais importantes o método de preparação, a reticulação e a forma como a segunda rede está dispersa na primeira. Assim, os IPNs podem, de acordo com o método de preparação, ser classificadas como sequenciais ou simultâneas. Num IPN sequencial, a primeira rede é inchada numa solução de monómeros, iniciador/catalisador e agente reticulante da segunda rede e polimerizada posteriormente. Por sua vez, num IPN simultâneo, os precursores das duas redes são misturados e as redes formam-se em simultâneo por vias independentes (uma por polimerização de crescimento em cadeia e outra de crescimento gradual) e sem interferências entre elas^{79,81}. Estes dois tipos de preparação encontram-se esquematizados na Figura 14. Quanto à reticulação, podem ser obtidos IPNs, com duas redes reticuladas, ou semi-IPNs, quando uma das componentes tem uma estrutura linear não reticulada^{79,81}.

Os conceitos de homo-IPN e de IPN-gradiente são também interessantes, representando, respetivamente, um tipo característico de IPN em que as duas redes são iguais e um tipo de IPN sequencial em que a difusão do monómero II na rede I não é completa, levando a uma densidade de reticulação e composição variáveis de acordo com a posição do polímero^{80,89}.

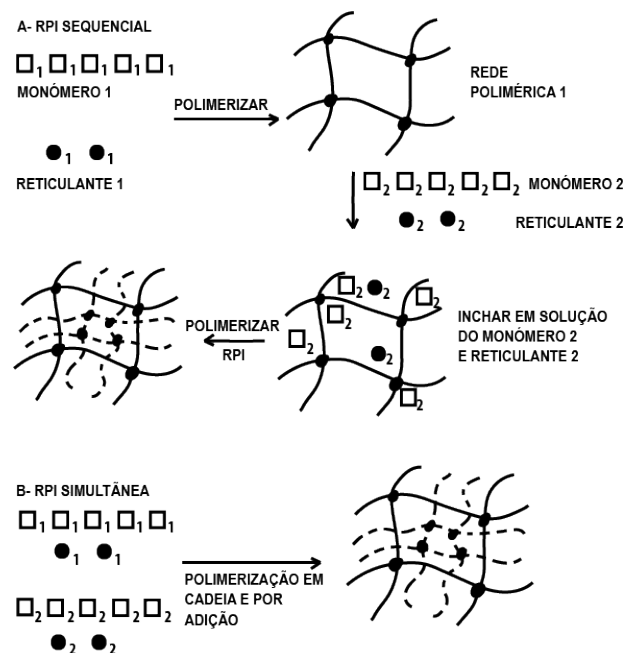


Figura 14 – Vias de preparação de IPNs. Adaptado da referência 95.

De uma forma mais concreta, os semi-IPNs provaram já ter vantagens relevantes em relação à síntese de redes únicas, nomeadamente o maior controlo das propriedades físicas e químicas do material^{90,91}. A velocidade de resposta a estímulos e as propriedades

mecânicas são exemplos de propriedades mais controladas aquando da síntese de semi-IPNs.

Quando uma das redes apresenta algum tipo de sensibilidade a estímulos, consegue preservar-se melhor a resposta rápida do polímero quando inserido num IPN⁹²⁻⁹⁴. Serve como exemplo o P(N-iPAAm), que mantém a sua rápida resposta à temperatura quando associado numa IPN com quitosano, que por sua vez também mantém a sua sensibilidade ao pH⁸¹.

Apesar dos IPNs terem sido já vastamente estudadas, foram realizados poucos trabalhos com IPNs à base de polímeros sintéticos^{95,96}, nomeadamente trabalhos que associem dessa forma o P(N-iPAAm) ou outros polímeros termo-sensíveis a líquidos iónicos.

É apresentada na Tabela 1 uma síntese dos trabalhos realizados incluindo N-iPAAm e líquidos iónicos.

Tendo em consideração a quantidade de trabalhos que tentam aliar as propriedades dos IL à N-isopropilacrilamida e do mesmo esforço não ter sido feito em relação ao monómero MEO₂MA, este trabalho propõe-se a estudar as propriedades dos materiais sintetizados à base de ILs da família dos imidazólios e MEO₂MA, em função do anião do líquido iónico e da forma como este é inserido no material (através de reações de copolimerização de crescimento em cadeia por radical livre ou síntese de redes interpenetrantes poliméricas).

Tabela 1 – Sistemas termo-responsivos com líquidos iônicos e N-iPAAm.

Líquido Iônico	Objetivo	Observações	Referência
Tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazólio Bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazólio	Avaliar a sensibilidade térmica do P(N-iPAAm) em líquidos iônicos, em função do conteúdo em água da mistura, massa molecular e taticidade do polímero	A temperatura de transição do P(N-iPAAm) no IL usado é fortemente afetada pela massa molecular e taticidade do polímero, bem como pelo conteúdo em água do IL.	77
Acetato de 1-etil-3-metilimidazólio Tiocianato de 1-etil-3-metilimidazólio Tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazólio	Estudo da transição de fase do P(N-iPAAm) em líquidos iônicos de base imidazólio e misturas dos mesmos com água	A seleção apropriada de ILs permite o aumento do controlo sobre a comportamento de transição de fase do P(N-iPAAm).	97
Cloreto de 4-vinil-benziltripenil fosfónio Cloreto de 4-vinil-benziltributil fosfónio Cloreto de 1-(4-vinilbenzil) -3-metilimidazólio Cloreto de 1-(4-vinilbenzil) -3-vinilimidazólio	Preparação de nanogéis sensíveis à temperatura e pH através da copolimerização de monómeros de líquidos iônicos com agentes de transferência de cadeia	Soluções aquosas de nanogéis de PIL enxertados com P(N-iPAAm) podem ser transformadas reversivamente em macrogéis com uma mudança de temperatura.	98
Brometo de 3-(11-hidroxiundecanil)-1-vinilimidazólio Brometo de 3-[11-(2-bromo-2-metil-1-oxopropoxi) undecil]-1-vinilimidazólio	Síntese de nanopartículas de PIL encapsuladas em <i>brush</i> P(N-iPAAm)	Existe uma possibilidade real de converter nanopartículas de PILs em sistemas coloidais mais funcionais e complexos através de modificação de superfície.	99
Brometo de 1-octil-3-vinilimidazólio	Síntese de copolímeros de IL e N-iPAAm com propriedades ajustáveis	É verificada uma forte relação entre as temperaturas de transição vítrea e de transição de fases e o rácio de monómeros.	100
Brometo de 1-butil-3-vinilimidazólio	Síntese de copolímeros com responsividade à temperatura quando em solventes orgânicos para separação de produtos naturais	O uso de PILs termo-responsivos como extratores elimina a necessidade de outros processos de extração complementares.	101

Tabela 1 – Sistemas termo-responsivos com líquidos iônicos e N-iPAAm.

Líquido Iônico	Objetivo	Observações	Referência
Brometo de 1-butil-3-vinilimidazólio Hexafluorofosfato de 1-butil-3-vinilimidazólio Bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-butil-3-vinilimidazólio	Preparação de membranas sensíveis à temperatura e ao pH, com resposta óptica e mecânica, através da copolimerização de ILs com ácido acrílico, N-iPAAm e acrilonitrilo.	As membranas sintetizadas apresentam sensibilidade ao pH e à temperatura, bem como atuação, podendo ser usadas para sensores avançados.	44
Cloreto de 1-(4-vinilbenzil) -3-vinilimidazólio Hexafluorofosfato de 1-(4-vinilbenzil) -3-vinilimidazólio Bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-(4-vinilbenzil) -3-vinilimidazólio	Síntese de copolímeros com dupla responsividade (à temperatura e à redução eletroquímica) para utilização como agentes redutores na formação de nanopartículas de ouro <i>in situ</i>	O valor da LCST depende do contração do PIL, bem como do rácio P(N-iPAAm)/PFS.	102
Tetrafluoroborato de 2-(1-butilimidazólio-3-il) etil metacrilato de etilo Brometo de 2-(1-butilimidazólio-3-il) etil metacrilato de etilo	Produção de copolímeros de blocos anfífilicos com blocos de policatões insolúveis em água e blocos de P(N-iPAAm) hidrofílicos e termo-responsivos	As micelas formadas pelos copolímeros sintetizados em água sofrem inversão estrutural parcial aquando do colapso do P(N-iPAAm) com a temperatura.	53
Brometo de 1-etil-3-vinilimidazólio	Síntese de um copolímero que encontra aplicação na estabilização de nanotubos de carbono em solução aquosa para formar dispersões responsivas	É apresentado um novo estabilizador da reação, de simples fabricação, que permite a geração de dispersões de nanotubos de carbono em água, com resposta à temperatura e força iónica em solução.	78
Brometo de 1-(11-acriolil undecil)-3-metilimidazólio	Utilização de copolímeros de blocos com dupla responsividade para demonstrar a formação de partículas núcleo-cápsula em escala submicrométrica e interconversão de domínios multifásicos núcleo-cápsula	É demonstrada a precipitação reversível das partículas núcleo-cápsula, bem como a interconversão entre os domínios multifásicos.	103

Tabela 1 – Sistemas termo-responsivos com líquidos iônicos e N-iPAAm..

Líquido Iônico	Objetivo	Observações	Referência
Brometo de 1-(3-fenilpropil)-3-vinylimidazólio Brometo de 1-(6-etoxicarboxilexil)-3-vinylimidazólio Brometo de 1-(2-etoxietil)-3-vinylimidazólio	Polimerização de ILs de base imidazólio e síntese de copolímeros termo-responsivos com blocos de poli(líquidos iônicos) e blocos de P(N-iPAAm)	A estrutura do grupo substituinte no anel imidazólio afeta a polimerização e a solubilidade dos polímeros resultantes.	104
Brometo de 1-etil-3-vinylimidazólio	Síntese de copolímeros do tipo estrela com sensibilidade à temperatura através da formação de blocos de PIL e blocos termo-responsivos	É possível o controlo fino do comportamento de separação de fases do polímero através da modificação da sequência e composição dos comonomeros que constituem os braços da estrela.	105
Acrilato de 1-tetradecil-3-metylimidazólio Vinil fosfonato de 1-tetradecil-3-metylimidazólio Acrilato de 1-hexil-3-metylimidazólio Vinil fosfonato de 1-hexil-3-metylimidazólio Acrilato de 1-octil-3-metylimidazólio Vinil fosfonato de 1-octil-3-metylimidazólio Acrilato de 1-dodecil-3-metylimidazólio Vinil fosfonato de 1-dodecil-3-metylimidazólio	Alteração da temperatura de transição de fases do P(N-iPAAm)	O comportamento LCST dos copolímeros sintetizados é afetado pela hidrofiliçidade do IL usado, bem como pela estrutura do contra-ião.	106

Tabela 1 – Sistemas termo-responsivos com líquidos iônicos e *N*-iPAAm.

Líquido Iônico	Objetivo	Observações	Referência
Brometo de 1-etil-3-vinylimidazólio Bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-etil-3-metylimidazólio	Síntese de copolímeros com segmentos iônicos e não iônicos para estabelecer a relação entre a estrutura da rede e a sua condutividade iônica	É verificada uma forte relação entre a estrutura dos copolímeros de bloco, a sua nano-morfologia e a sua condutividade iônica.	107
Sulfopropil acrilato de tributilexil fosfônio	Criação de redes interpenetrantes de <i>N</i> -iPAAm em PILs para melhorar o processo de sorção e dessorção do PIL	Os IPNs apresentaram propriedades de sorção e dessorção melhoradas comparado com os PILs.	108
Sulfopropil acrilato de tributilexil fosfônio	Síntese de redes interpenetrantes de PIL reticulado e poli(<i>N</i> -isopropilacrilamida- <i>co</i> -spiropyran- <i>co</i> -ácido acrílico) linear com resposta à temperatura, força iônica e irradiação com luz branca	A variação do teor do copolímero linear leva a um controlo fino da resposta à luz, temperatura e presença de sal, bem como da velocidade de sorção/dessorção e das propriedades mecânicas do material.	109

4 Materiais e Métodos

4.1 Materiais

Os líquidos iônicos cloreto de 1-butil-3-vinylimidazólio (BVI_mCl, C₉H₁₅ClN₂, M_w = 186,68 g mol⁻¹, 95%) e bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-butil-3-vinylimidazólio (BVI_mTf₂N, C₁₁H₁₅F₆N₃O₄S₂, M_w = 431,37 g mol⁻¹, 98%) foram comprados à IoLiTec, Alemanha. O monômero vinílico di(etilenoglicol) metil éter metacrilato (MEO₂MA, C₉H₁₆O₄; M_w = 188,22 g mol⁻¹; 95%) e o reticulante poli(etilenoglicol) dimetacrilato ((C₄H₅O).(C₂H₄O)_n.(C₄H₅O₂), M_w ≈ 550 g mol⁻¹) foram comprados à Sigma Aldrich. O fotoiniciador 2-hidroxi-4-(2-hidroxietoxi)-2-metilpropilfenona (Irgacure 2959, C₁₂H₁₆O₄, M_w = 224,3 g mol⁻¹) foi adquirido à *Ciba Specialty Chemicals*. O ácido acetilsalicílico (C₉H₈O₄, M_w=180,16 g mol⁻¹) foi adquirido à Sigma Aldrich.

Todos os reagentes foram utilizados tal como recebidos, à exceção do BVI_mCl, que foi seco por liofilização a 0,1 mbar durante 24 horas antes de ser utilizado e armazenado num excicador, por se tratar de um sal muito higroscópico.

4.2 Métodos de Síntese

Para a síntese dos homopolímeros P(MEO₂MA) e P(BVI_mTf₂N) e copolímeros à base de MEO₂MA e BVI_mTf₂N começou-se por se colocar num frasco de vidro os monómeros e o iniciador, depois de pesadas/pipetadas as quantidades previamente determinadas. Uma vez que ambos os monómeros são líquidos não foi utilizado solvente, sendo realizada, portanto, uma polimerização em massa. Não foi ainda utilizado um agente reticulante nestes materiais.

Para a síntese dos materiais à base de BVI_mCl, devido à hidrofiliabilidade do líquido iônico foi necessário a utilização de um agente reticulante, de modo a evitar a dissolução do polímero durante a lavagem. Uma vez que este IL à temperatura ambiente é sólido foi necessário a utilização de solvente na síntese destes materiais. Assim, a síntese do P(BVI_mCl) e dos copolímeros à base deste IL, começou pela dissolução dos monómeros, iniciador e agente reticulante na quantidade pré-determinada de etanol.

As misturas foram colocadas sob agitação constante durante três horas, por forma a solubilizar e homogeneizar a solução, sendo depois desgaseificadas durante quinze

minutos, a 40°C. As soluções foram então colocadas em moldes (duas placas de vidro e acetato separadas por um separador de silicone de 1mm de espessura) com recurso a uma seringa, conforme representado na Figura 15, e colocadas na câmara de UV (BS-02, com 8 lâmpadas – 4 UVB e 4 UVC, sendo o comprimento de onda entre os 200 e os 320 nm) por 1h (no caso dos poli(líquido iónico)s ou 8h (no caso dos copolímeros ou P(MEO₂MA)). Depois de terminado o tempo de reação os moldes foram abertos e os materiais colocados em água destilada. De modo a retirar o excedente de monómero, foram feitas 9 trocas de água (2L) num período de 3 dias, sendo depois os polímeros colocados numa estufa com circulação de ar a 50°C durante 24h.

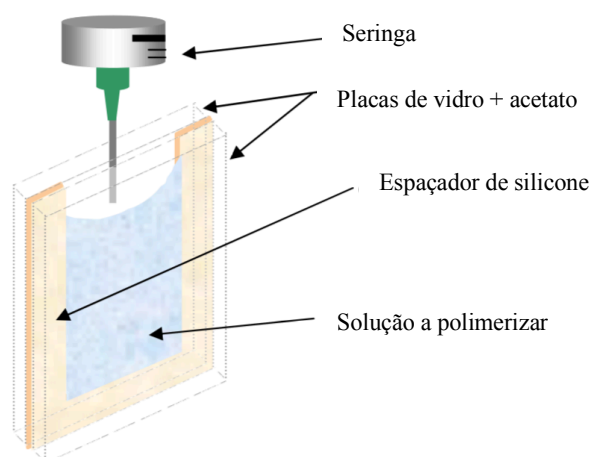


Figura 15 – Esquema do molde utilizado para preparação dos homo, copolímeros e IPNs sintetizados (adaptado de Mariz, M., MSc Thesis, University of Coimbra, Portugal, 1999).

A síntese das redes poliméricas interpenetrantes dividiu-se em duas fases. A primeira fase consistiu na dissolução de MEO₂MA e iniciador (Irgacure 2959) em etanol, sendo a concentração de MEO₂MA de 1,5M. A solução foi deixada com agitação constante durante 3h, foi desgaseificada durante 15 minutos a 40°C e na sua colocada (em frasco) na câmara de UV por 12h. No fim da síntese, o excesso de etanol foi evaporado durante 2h a 50°C e 2h a 70°C. A segunda fase da síntese consistiu na dissolução do líquido iónico, iniciador e reticulante no polímero linear dissolvido, sendo a mistura deixada sob agitação constante durante 3h. Uma vez que o polímero termo-sensível P(MEO₂MA) já está formado, a desgaseificação da solução foi realizada durante 15 minutos sem temperatura, de modo a evitar o colapso das cadeias poliméricas. A solução foi então colocada no molde (igual ao utilizado para a síntese dos homo- e copolímeros) com recurso a uma seringa e colocada na câmara de UV durante 12h. O processo de lavagem e secagem dos IPNs foi realizado da mesma forma que para os homo- e copolímeros.

Os materiais caracterizados neste trabalho foram sintetizados por polimerização de crescimento em cadeia por radical livre. A composição química dos materiais sintetizados, bem como a sua nomenclatura, é apresentada na Tabela 2. O processo de otimização da síntese dos copolímeros e IPNs encontra-se descrito no Anexo A.

Tabela 2 – Resumo da composição química dos materiais sintetizados.

AMOSTRA	ANIÃO	IL (%mol)	SOLVENTE	INICIADOR (% mol)	RETICULANTE (% mol)
P(MEO₂MA)	-	0	Sem solvente	1	0
Cop/Cl/15	Cl	15	Etanol	1	1
Cop/Cl/50	Cl	50	Etanol	1	1
P(BVImCl)	Cl	100	Etanol	1	1
Cop/Tf₂N/15	Tf ₂ N	15	Sem solvente	1	0
Cop/Tf₂N/50	Tf ₂ N	50	Sem solvente	1	0
Cop/Tf₂N/85	Tf ₂ N	85	Sem solvente	1	0
P(BVImTf₂N)	Tf ₂ N	100	Sem solvente	1	0
IPN/Cl/50/R5	Cl	50	Etanol	1	5 ¹
IPN/Tf₂N/50/R5	Tf ₂ N	50	Etanol	1	5 ¹
IPN/Tf₂N/50/R2.5	Tf ₂ N	50	Etanol	1	2,5 ¹

A Figura 16 apresenta um esquema representativo da estrutura dos copolímeros e dos IPNs sintetizados, sendo o iniciador (Irgacure 2959) representado pelos pontos pretos, o monómero MEO₂MA pelos azuis, o líquido iônico pelos vermelhos e o reticulante pelos traços verdes.

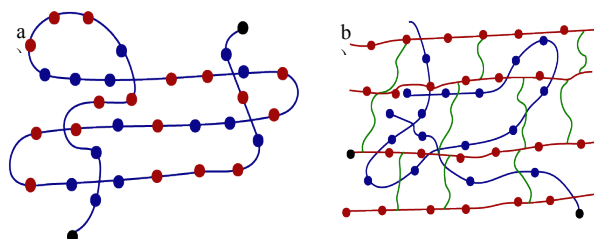


Figura 16 – Esquema representativo da estrutura dos a) copolímeros e b) IPNs sintetizados.

¹ em relação à quantidade de IL e não à quantidade total de monómeros

4.3 Métodos de caracterização

4.3.1 Análise elemental

A confirmação da presença e quantificação de líquido iónico polimerizado nas amostras sintetizadas foi confirmada por análise elemental através da identificação do azoto (N) presente na estrutura química dos líquidos iónicos utilizados. A análise foi realizada em triplicata, com recurso ao equipamento EA 1108, Fisons Instruments.

4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada (ATR-FTIR)

A presença de líquido iónico nos materiais sintetizados foi também confirmada através da identificação dos seus grupos funcionais característicos, por análises de FTIR-ATR (equipamento FT-IR/NIR, PerkinElmer) à temperatura ambiente, com uma resolução de 4 cm⁻¹ e 128 acumulações entre 4000-500 cm⁻¹. Antes da realização do ensaio as amostras foram secas a temperatura constante (50°C) e armazenadas num excicador.

4.3.3 Capacidade de sorção de água em função da temperatura e da força iónica do meio

Com vista a analisar o efeito da temperatura na capacidade de sorção de água dos diferentes materiais sintetizados, foram colocados pedaços de cada material (secos previamente a 50°C durante 24h, com massa conhecida) em 15 mL de água destilada. As amostras foram deixadas a 5°C durante a noite, de modo a garantir que se atingiu o equilíbrio de sorção a esta temperatura, temperatura à qual a capacidade de sorção de água dos polímeros em estudo é máxima. De seguida, a temperatura foi aumentada de 5°C em 5°C, deixando um intervalo de três horas entre cada alteração e pesagem. As pesagens foram realizadas depois de retirar o excesso de água da amostra com papel de filtro. Os ensaios foram duplicados. É importante salientar que o intervalo de tempo entre medidas foi previamente otimizado, de forma a garantir o equilíbrio de sorção para cada temperatura.

A quantidade de água absorvida pelos materiais foi calculada de acordo com a equação 3.

$$Q_T = \frac{m_T - m_s}{m_s} * 100 \quad (3)$$

Representando Q_T a capacidade de sorção em percentagem, m_T a massa da amostra quando atinge o equilíbrio para a temperatura T , e m_S a massa da amostra seca.

O ensaio de sorção em função da força iónica foi realizado de modo a determinar o efeito da força iónica do meio na capacidade de sorção dos materiais em estudo. Deste modo, o ensaio foi realizado nos mesmos moldes do ensaio de sorção de água em função da temperatura, substituindo a água destilada por uma solução de cloreto de sódio de concentração 100 mM (força iónica = 0,1 M).

4.3.4 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos materiais sintetizados foi avaliada por análise termogravimétrica numa gama de temperaturas entre os 25 e os 600 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e em atmosfera de azoto (caudal de 100 ml/min). A análise foi realizada usando o equipamento SDT, de análise combinada de TGA e DSC (modelo Q600, TA Instruments).

4.3.5 Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

A análise calorimétrica aos materiais em estudo foi realizada com o objetivo principal de identificar a temperatura de transição vítrea dos mesmos, usando um calorímetro diferencial de varrimento (modelo Q100, TA Instruments). Antes da análise, as amostras foram secas por 24h numa estufa a 50°C. Estes materiais foram depois testados numa gama de temperaturas entre -80°C e 150°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

4.3.6 Medição de ângulos de contacto

A medição dos ângulos de contacto entre a água e a superfície dos materiais secos foi realizada num equipamento OCA20, DataPhysics, com o intuito de verificar a influência do tipo de líquido iónico incorporado na hidrofiliabilidade da superfície dos materiais sintetizados.

O ensaio foi realizado à temperatura ambiente usando uma agulha de 0.52 mm de diâmetro, sendo que a água (Milli-Q) foi dispensada a uma taxa de 0,1 µL/s, formando gotas de 10 µL. Foram realizadas pelo menos cinco medições por material.

4.3.7 Ensaios de sorção e libertação de fármaco (ácido acetilsalicílico)

A influência do tipo/quantidade de IL na capacidade de sorção de ácido salicílico (molécula carregada negativamente usada como modelo) pelos materiais foi avaliada através da colocação de aproximadamente 100 mg de amostra seca em 15 mL de uma solução de 0.05 mg/mL de ácido acetilsalicílico e da medição periódica da absorvância da solução sem renovação de solvente. As amostras foram mantidas em banhos termostatizados a 25°C (Unitron INFORS HT) e a 37°C (Thermoshake Incubator Shaker, Gerhardt), com uma agitação de 100 rpm.

A quantidade de ácido acetilsalicílico removido da solução foi quantificada usando um espectrofotômetro (Jasco, modelo V650), no comprimento de onda de absorção máxima do ácido acetilsalicílico – ver Anexo C – e com temperatura controlada de 25°C e 37°C. A quantidade de ácido acetilsalicílico sorvido pela amostra foi calculada recorrendo às curvas de calibração, apresentadas no Anexo C. Este procedimento foi repetido regularmente até se atingir o equilíbrio de sorção.

A libertação de fármaco absorvido/adsorvido foi realizada colocando os materiais previamente carregados com fármaco (pelo procedimento anteriormente descrito) em 15 mL de água destilada e medindo periodicamente a absorvância da solução (de 2h em 2h até às 8h e de 24h em 24h até se atingir o equilíbrio).

O ensaio foi realizado em duplicado.

4.3.8 Ensaios de sorção de fármaco com estímulo elétrico

O ensaio de sorção e libertação de fármaco com estímulo elétrico foi realizado com o intuito de verificar o efeito do estímulo elétrico na capacidade e velocidade de sorção dos materiais.

Assim, foram colocados aproximadamente 100 mg do polímero seco e 15 mL de solução de 0.05mg/mL de ácido acetilsalicílico numa caixa de Petri dentro do sistema Isoelectric Focusing Unit (IEF-SYS SCIE-PLAS), com 3 cm de distância entre o cátodo e o ânodo, com temperatura controlada (25°C). Foi então aplicada uma diferença de potencial de 5V durante 3h. Após este tempo, a solução foi recolhida e foi medido o seu espectro de absorção de UV/Vis (num espectrofotômetro Jasco, modelo V650). O ensaio foi realizado em duplicata.

5 Resultados Experimentais e Discussão

Na presente secção desta dissertação são apresentados e discutidos os resultados relativos aos copolímeros sintetizados, correspondentes aos materiais cop/Cl/15, cop/Cl/50, cop/Tf₂N/15, cop/Tf₂N/50 e cop/Tf₂N/85, assim como a sua comparação com os resultados obtidos para os homopolímeros P(MEO₂MA), P(BVImCl) e P(BVImTf₂N).

São apresentados ainda os resultados da caracterização das redes poliméricas interpenetrantes sintetizadas. Para cada uma delas é feita uma comparação relativamente ao copolímero com a mesma fração de IL e são discutidos os resultados, de forma a averiguar o efeito do método de síntese num material com a mesma composição química.

A Figura 17 apresenta os esquemas reacionais e estruturas químicas dos homopolímeros P(MEO₂MA), P(BVImCl) e P(BVImTf₂N). Uma vez que foi realizada uma polimerização de crescimento em cadeia por radical livre, não se conseguiu controlar a estrutura dos copolímeros. Apresentam-se, no entanto, na Figura 18 os esquemas reacionais e as estruturas esperadas para os copolímeros sintetizados.

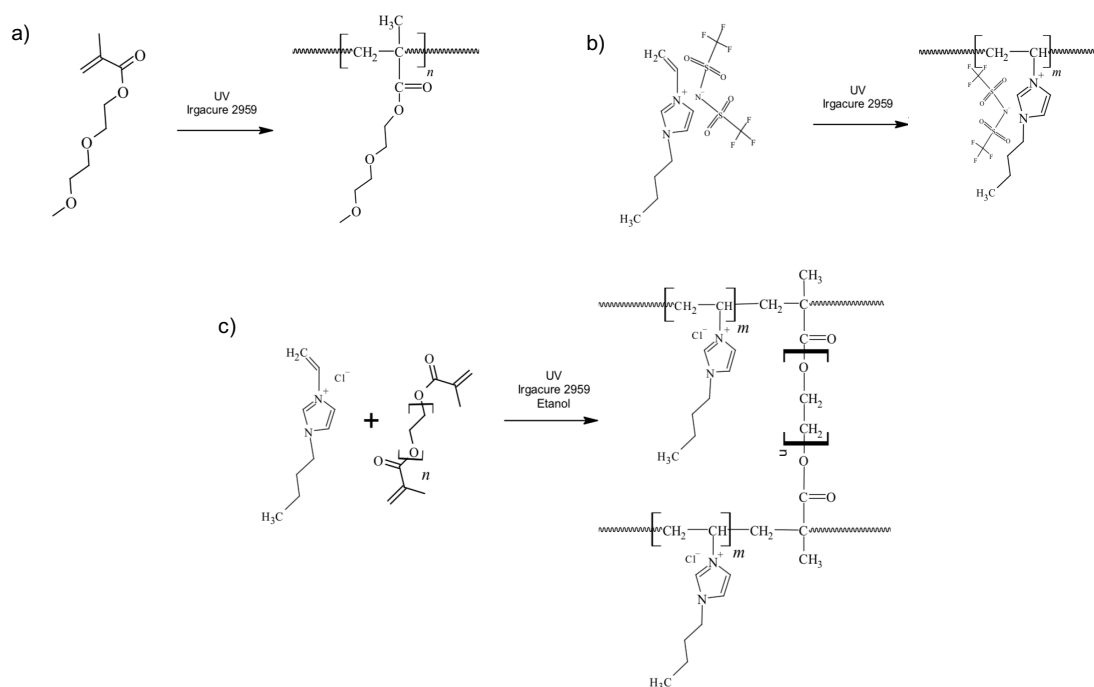


Figura 17 – Esquemas reacionais e estruturas químicas dos materiais a) P(MEO₂MA), b) P(BVImTf₂N), c) P(BVImCl).

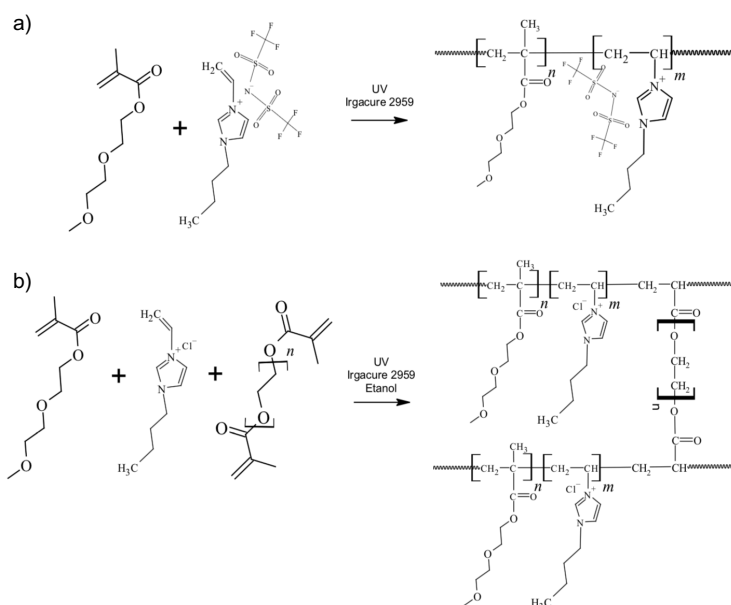


Figura 18 – Esquemas reacionais e estruturas químicas dos copolímeros à base de MEO₂MA e a) BVIImTf₂N, b) BVIImCl.

5.1 Rendimento da reação

O rendimento de cada reação foi calculado de modo a verificar a existência de perdas durante a polimerização e/ou a lavagem dos materiais, tendo sido determinado com recurso à equação (4) e apresentado na Tabela 3.

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{m_{\text{polímero}}}{m_{\text{reagentes}}} * 100 \quad (4)$$

Com $m_{\text{polímero}}$ a corresponder à massa do polímero seco, após a lavagem, e $m_{\text{reagentes}}$ a corresponder à soma da massa de todos os reagentes antes da polimerização.

Os resultados apresentados na Tabela 3 indicam a existência de algumas perdas durante o processo de síntese e salientam a possibilidade das razões MEO₂MA/IL poderem não ser exatamente as teoricamente previstas. É de realçar que os copolímeros à base de BVIImCl (mais quebradiços e inchados em água) apresentam menor rendimento que os copolímeros à base de BVIImTf₂N, levando a crer que a diferença de rendimentos seja devida a perdas na lavagem e secagem dos materiais.

Comparativamente à síntese de copolímeros com a mesma razão molar MEO₂MA/IL, a reação de síntese dos IPNs tem um menor rendimento, demonstrando uma

maior perda de reagentes e/ou material durante a síntese ou a lavagem. Esta perda pode dever-se a uma polimerização incompleta da segunda rede ou à dissolução da primeira rede (não reticulada) aquando da lavagem.

Tabela 3 – *Rendimento das reações de síntese dos copolímeros e redes poliméricas interpenetrantes.*

AMOSTRA	RENDIMENTO (%)
P(MEO₂MA)	91,9 ± 0,24
COP/Tf₂N/15	93,8 ± 0,57
COP/Tf₂N/50	92,8 ± 0,72
COP/Tf₂N/85	91,0 ± 0,72
P(BVImTf₂N)	77,7 ± 0,72
COP/Cl/15	86,8 ± 0,16
COP/Cl/50	76,5 ± 5,45
P(BVImCl)	51,5 ± 5,45
IPN/Cl/50/R5	59,3 ± 10,6
IPN/Tf₂N/50/R5	67,0 ± 2,30
IPN/Tf₂N/50/R2.5	68,4 ± 1,65

Desta forma, para determinar a composição real relativa dos materiais sintetizados, foi realizada análise elemental, cujos resultados são apresentados em seguida.

5.2 Análise Elemental

Esta análise permite quantificar o líquido iónico presente em cada material sintetizado com base na quantidade de azoto quantificado na amostra, uma vez que este elemento existe na estrutura química de ambos os ILs (BVImCl e BVImTf₂N). Os resultados estão resumidos na Tabela 4.

Os resultados mostram que as quantidades de IL reais dos copolímeros são semelhantes às esperadas, à excepção do cop/Cl/50. A quantidade residual de azoto detetada no P(MEO₂MA) pode ser devida a contaminações no monómero ou nos materiais utilizados na síntese, bem como ao erro associado à técnica.

Tabela 4 – Resultados da análise elemental aos copolímeros sintetizados.

AMOSTRA	QUANTIDADE DE AZOTO (% MÁSSICA)	QUANTIDADE DE IL (% MOLAR)
P(MEO ₂ MA)	0,20 ± 0,12	-
COP/Tf ₂ N/15	2,92 ± 0,11	15,78 ± 0,70
COP/Tf ₂ N/50	6,76 ± 0,01	49,77 ± 0,14
COP/Tf ₂ N/85	8,94 ± 0,04	83,01 ± 0,82
COP/Cl/15	1,71 ± 0,04	13,50 ± 0,41
COP/Cl/50	5,37 ± 0,22	36,01 ± 1,47
IPN/Cl/50/R5	7,73 ± 0,15	51,76 ± 0,99
IPN/Tf ₂ N/50/R5	6,97 ± 0,05	52,41 ± 0,59
IPN/Tf ₂ N/50/R2.5	6,87 ± 0,06	51,08 ± 0,72

É ainda apresentada na Figura 19 a relação entre as frações de líquido iónico teóricas e as frações experimentais dos copolímeros, determinadas através dos resultados da análise elemental e apresentadas na Tabela 4.

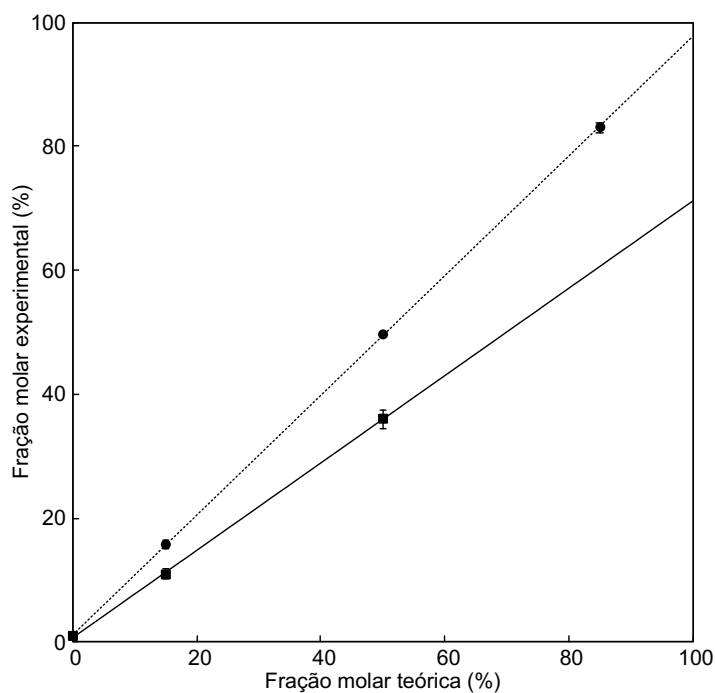


Figura 19 – Frações molares de IL obtidas da análise elemental aos copolímeros em função da fração teórica de BVImCl (linha contínua - $y=0,983x$) e de BVImTf₂N (linha tracejada - $y=0,721x$).

A análise da Figura 19 permite concluir que, para os copolímeros sintetizados com o líquido iônico BVImTf₂N, o declive da reta de tendência é aproximadamente igual a 1, confirmando que se conseguiu incorporar a quantidade desejada de líquido iônico. No entanto, o mesmo não acontece para os copolímeros sintetizados com BVImCl, já que o declive da reta diminui substancialmente, mostrando que existe uma maior dificuldade de incorporação deste IL que pode ser devida à perda por dissolução de líquido iônico e pequenas cadeias de polímero durante o processo de lavagem e secagem.

Verifica-se com esta análise que os copolímeros à base de BVImTf₂N e BVImCl não são exatamente comparáveis em termos de densidade de carga iônica. Esta informação será tida em consideração na discussão dos resultados seguintes.

Com a análise da Tabela 4 conclui-se ainda que, apesar das perdas existentes, o rácio de monómeros obtido para os IPNs é muito próximo do desejado. Portanto, verifica-se que, quando se trata do BVImCl, o IPN e o copolímero não são comparáveis em termos de densidade de carga iônica (a incorporação no copolímero cop/Cl/50 é de $36,01 \pm 0,70$ %, enquanto que a do IPN/Cl/50/R5 é de $51,76 \pm 0,99$ %).

No caso do BVImTf₂N a diferença entre a incorporação no copolímero e no IPN não é significativa. Além disso, a diminuição da reticulação não tem um efeito significativo, mostrando que 2.5% de reticulação é o suficiente para que não haja perda da primeira rede.

5.3 ATR-FTIR

Conforme referido anteriormente, a análise por ATR-FTIR permite a confirmação da presença dos líquidos iônicos nos materiais produzidos, bem como a verificação da presença de monómeros não polimerizados.

Na Figura 20 encontram-se representados os espectros dos homopolímeros e a identificação das bandas das ligações características de cada um.

No espectro do P(MEO₂MA) observam-se bandas em 2762-3041 cm⁻¹, 1724 cm⁻¹, 1107 cm⁻¹ e 1028-1245 cm⁻¹ correspondentes às ligações C-H alifáticas, do grupo carbonilo C=O e das ligações C-O-C do polímero^{110,111}.

No espectro da amostra P(BVImCl) é possível perceber a presença de água¹¹² em 3370 cm⁻¹ e identificar o anel imidazólio (C=C)¹¹³ nas bandas a 1551 cm⁻¹ e 1462 cm⁻¹. Nas bandas em 2963 cm⁻¹ e 2876 cm⁻¹ identificam-se as ligações C-H¹¹⁴ e a banda a 1160 cm⁻¹ corresponde ao grupo C-N do anel imidazólio¹¹⁵.

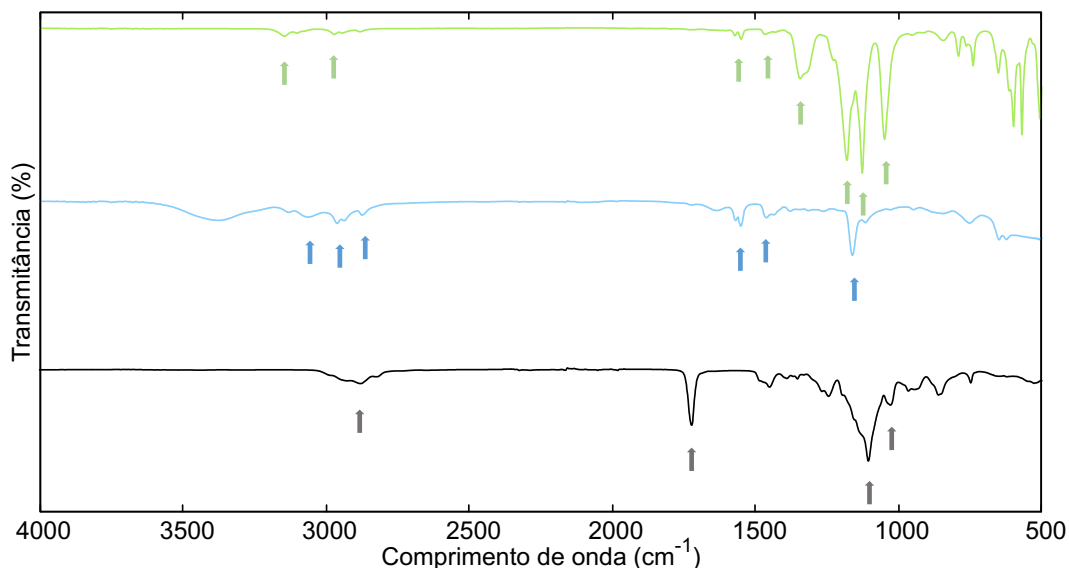


Figura 20 – Espectros de ATR-FTIR das amostras P(MEO₂MA), a cinza, P(BVImTf₂N), a verde, e P(BVImCl), a azul.

Por sua vez, no espectro da amostra P(BVImTf₂N), existem bandas em 1462 e 1551 cm⁻¹, correspondentes às ligações C=C do anel imidazólio¹¹⁶, em 3150 e 2940 cm⁻¹, correspondentes às ligações C-H do anel imidazólio e das cadeias alquila do polímero¹¹⁷. As bandas em 1628 e 1126 cm⁻¹ são devidas, respetivamente, à ligação dupla e simples entre um átomo de carbono e um átomo de azoto. Os picos em 1357, 1198 e 1048 cm⁻¹ são característicos do anião Tf₂N (S=O)^{116,117}. É de salientar que através desta análise consegue concluir-se que a localização de algumas das bandas características do catião do líquido iónico, nomeadamente as bandas devidas às ligações C-H do anel imidazólio, é dependente do contra-ião, conforme descrito na literatura^{118,119}.

A análise ATR-FTIR foi realizada com o intuito de confirmar a presença dos líquidos iónicos nos copolímeros. Desta forma, apresentam-se as Figuras 21 e 22, comparações das representações gráficas dos espectros dos homopolímeros e dos copolímeros, onde se verifica que os espectros dos copolímeros analisados contêm picos característicos quer do MEO₂MA quer do IL respetivo. É importante referir que, nos copolímeros com 15% de IL, as bandas do líquido iónico que se situam na zona dos 3000 cm⁻¹ não se conseguem distinguir bem devido à pequena quantidade de IL na amostra. Percebe-se ainda, nos copolímeros com BVImTf₂N, um aumento na intensidade das bandas em 1126, 1357, 1198 e 1048 cm⁻¹ quando o teor em IL aumenta, bem como uma diminuição das bandas do P(MEO₂MA) em 1724 cm⁻¹ e em 1107 cm⁻¹. Nos copolímeros com BVImCl

também se verifica a diminuição das bandas do P(MEO₂MA) e o aumento das bandas em 1551 e em 1060 cm⁻¹ aquando do aumento do teor em IL.

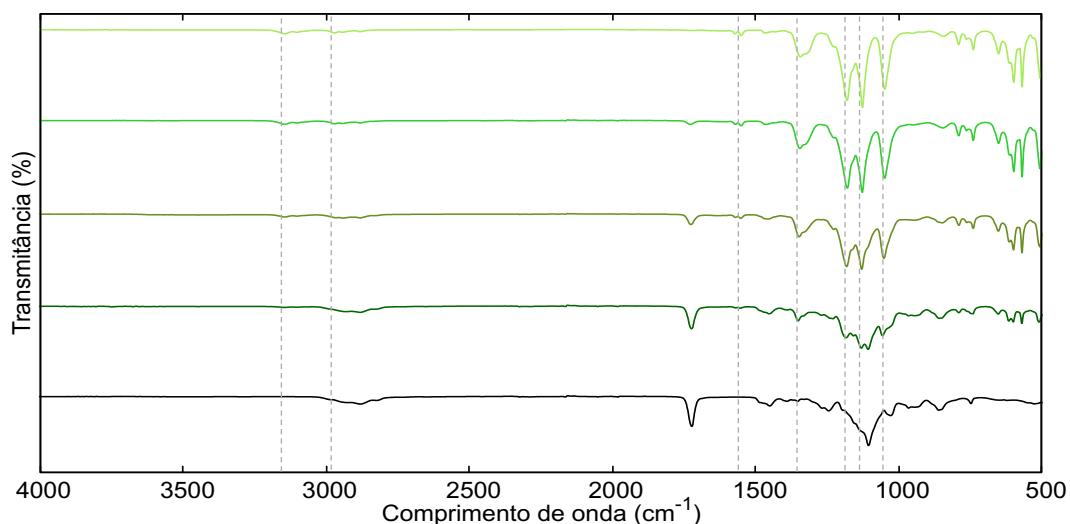


Figura 21 – Espectros de ATR-FTIR de, de baixo para cima, do P(MEO₂MA) (→), cop/Tf₂N/15 (→), cop/Tf₂N/50 (→), cop/Tf₂N/85 (→) e P(BVImTf₂N) (→).

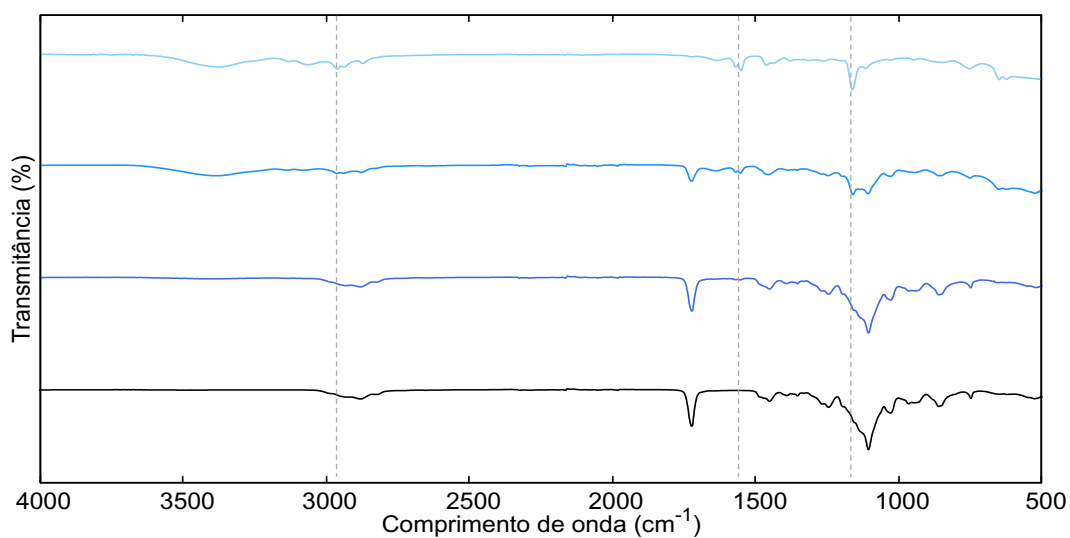


Figura 22 – Espectros de ATR-FTIR de, de baixo para cima, P(MEO₂MA) (→), cop/Cl/15 (→), cop/Cl/50 (→) e P(BVImCl) (→).

É importante referir que não se verifica o aparecimento de bandas devidas à ligação vinílica dos monómeros no P(MEO₂MA), confirmando que não existem monómeros não reagidos nas amostras. Nos materiais com IL não se consegue garantir o mesmo, já que a banda da ligação vinílica pode estar sobreposta com a banda devida à ligação dupla entre um átomo de carbono e um átomo de azoto (em ~1630 cm⁻¹).

As análises por ATR-FTIR dos IPNs à base de MEO₂MA/BVImCl e MEO₂MA/BVImTf₂N são apresentadas e comparadas com os copolímeros nas Figuras 23 e 24.

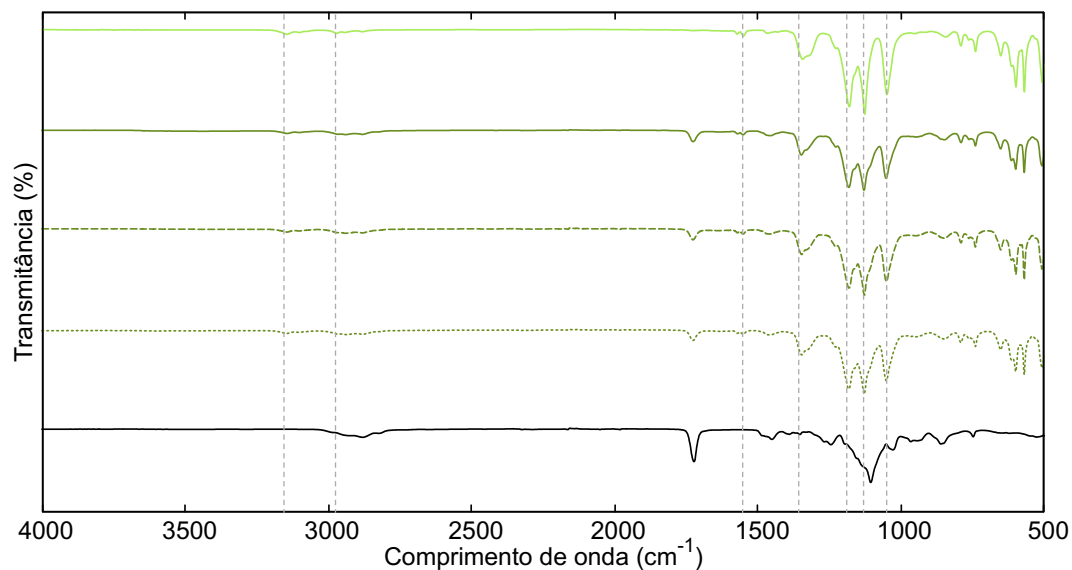


Figura 23 – Espectros de ATR-FTIR de, de baixo para cima, P(MEO₂MA) (—), IPN/Tf₂N/50/R5 (···), IPN/Tf₂N/50/R2.5 (---), cop/Tf₂N/50 (·-·-) e P(BVImTf₂N) (—).

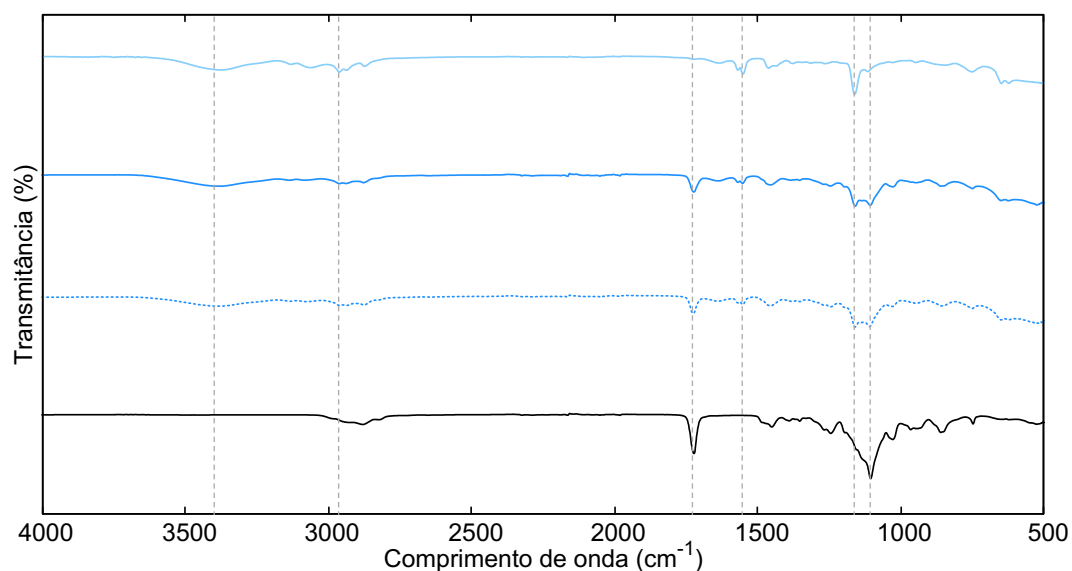


Figura 24 – Espectros de ATR-FTIR de, de baixo para cima, P(MEO₂MA) (—), IPN/Cl/50/R5 (···), cop/Cl/50 (·-·-) e P(BVImCl) (—).

Na Figura 23 percebe-se que os espectros dos IPNs e do copolímero com 50% de BVImTf₂N são muito semelhantes, sendo congruente com os raios de MEO₂MA/IL das amostras em estudo.

Por sua vez, na Figura 24 verifica-se o aparecimento dos picos característicos quer do MEO₂MA quer do BVImCl no espectro do IPN/Cl/50/R5. Tendo em conta os resultados da análise elemental espera-se que os picos característicos do líquido iónico BVImCl sejam mais evidentes no IPN/Cl/50/R5 do que no cop/Cl/50, já que o IPN apresenta um teor em IL de ~50% enquanto que o copolímero de aproximadamente 36%. Apesar dessa diferença não ser perceptível nos espectros, verifica-se que os picos do MEO₂MA se encontram ligeiramente mais esbatidos no espectro do IPN/Cl/50/R5 comparativamente ao do cop/Cl/50, indo de encontro ao esperado.

5.4 Capacidade de sorção de água em função da temperatura e da força iónica

A capacidade de sorção de água em função da temperatura permite fazer uma avaliação da sensibilidade dos materiais à mesma. Pretende-se ainda com este ensaio perceber o efeito do tipo e quantidade de líquido iónico na resposta do P(MEO₂MA) às variações de temperatura. Por outro lado, ao avaliar a capacidade de sorção dos copolímeros à base de MEO₂MA e líquidos iónicos em meio salino pretende estudar-se o efeito da força iónica na capacidade de sorção dos materiais, bem como na sua resposta à temperatura.

Os perfis de sorção em água para os materiais estudados estão apresentados nas Figuras 25 e 26.

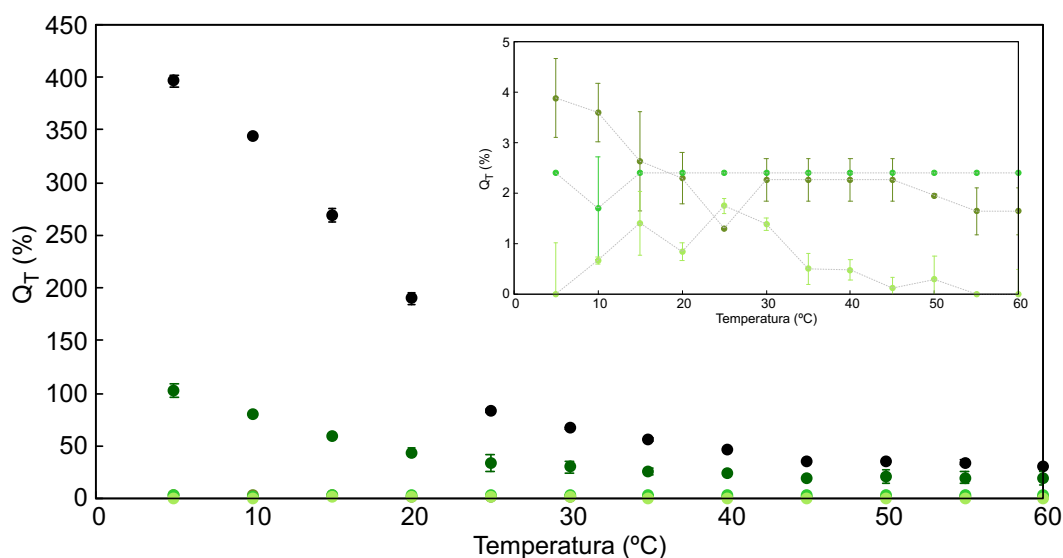


Figura 25 – Perfis de sorção dos materiais P(MEO₂MA) (●), cop/Tf₂N/15 (●), cop/Tf₂N/50 (●), cop/Tf₂N/85 (●) e P(BVImTf₂N) (●).

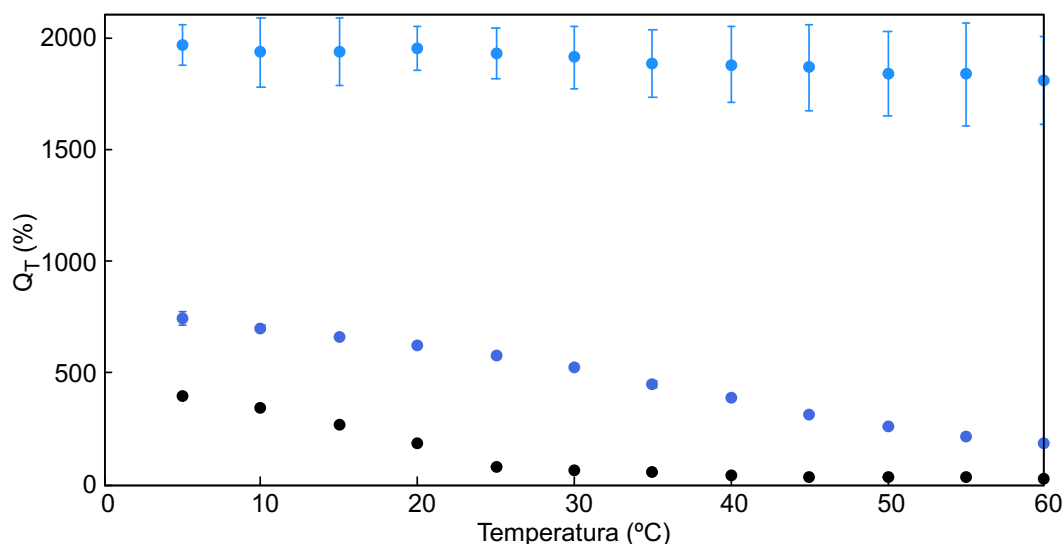


Figura 26 – Perfis de sorção dos materiais P(MEO₂MA) (●), cop/Cl/15 (●) e cop/Cl/50 (●).

Tal como esperado, o P(MEO₂MA), tratando-se de um polímero termo-sensível, apresentou uma sensibilidade à temperatura que se traduz numa diminuição significativa da sua capacidade de sorção de água (diminuiu cerca de 350% da sua massa seca) na gama de temperatura estudada, entre os 5 e os 60°C (Figuras 25 e 26). O perfil de sorção de água deste homopolímero é congruente com o apresentado na literatura³⁷.

Ao colocar os copolímeros sintetizados contendo cargas na sua estrutura em água é criado um gradiente de cargas entre a matriz polimérica e o meio envolvente que força a água a entrar para o polímero por forma a diminuir esse gradiente e chegar ao equilíbrio osmótico. Assim, é esperado que um copolímero à base de líquido iónico apresente um grau de *swelling* tanto maior quanto maior o número de cargas no seu interior, isto é, quanto maior for o teor em líquido iónico.

Através da análise da Figura 25 verifica-se que a incorporação do BVImTf₂N na matriz de P(MEO₂MA) diminui significativamente a capacidade de sorção de água dos copolímeros, o que se justifica pela hidrofobicidade do IL com o anião Tf₂N⁴⁷, que compensa o efeito do gradiente de cargas. Ao diminuir a capacidade de sorção de água tão drasticamente diminui também a resposta à temperatura que se deveria observar entre os 5 e os 60°C. Apesar de se perceber alguma resposta à temperatura no cop/Tf₂N/15, essa resposta é eliminada aquando do aumento do teor em IL para 50 e 85%.

Por outro lado, a incorporação do BVImCl (Figura 26) leva a um aumento na capacidade de sorção do material, devido à hidrofiliabilidade do IL com o anião cloreto que aumenta o efeito do gradiente de cargas. É importante salientar que não foi possível

quantificar a capacidade de sorção do P(BVImCl) uma vez que, tratando-se de um polímero superabsorvente (hidrogéis hidrofílicos levemente reticulados com capacidades de sorção maiores do que 100 vezes a sua massa seca^{120,121}), incha muito e acaba por se partir, tornando difícil a realização do ensaio de sorção. Acompanhando esse aumento na sorção vem uma diminuição da resposta à temperatura, que ainda se manifesta no copolímero com 15% de BVImCl mas se perde quando o teor em IL é de 50%.

A diminuição da capacidade de sorção dos polímeros termo-sensíveis é, frequentemente, acompanhada de uma “resposta ótica”. Apresenta-se na Figura 27 esta resposta do P(MEO₂MA) durante um minuto após ter sido retirado de água a 50°C. Na Figura 28 apresenta-se a mesma resposta dos copolímeros com 15% de teor em IL.

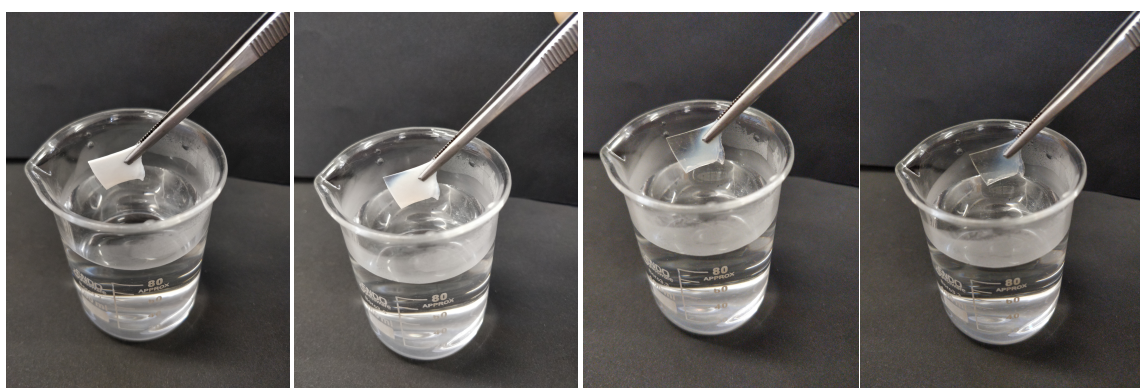


Figura 27 – Resposta ótica do P(MEO₂MA) à temperatura depois de imerso em água a 50°C.

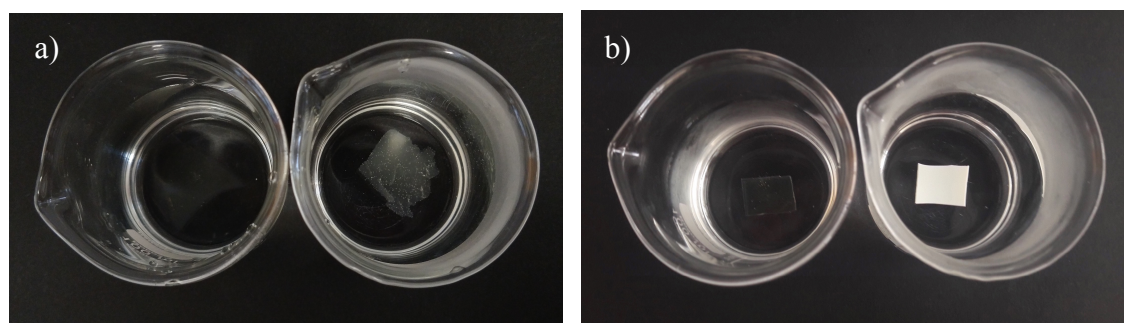


Figura 28 – Aspeto visual a 10°C (à esquerda) e a 50°C (à direita) dos copolímeros com 15% de teor em a) BVImCl; b) BVImTf₂N.

Com o intuito de verificar se a síntese de redes poliméricas interpenetrantes melhora a resposta à temperatura relativamente aos copolímeros, os IPNs foram testados seguindo o mesmo protocolo e os perfis de sorção encontram-se representados graficamente nas Figuras 29 e 30.

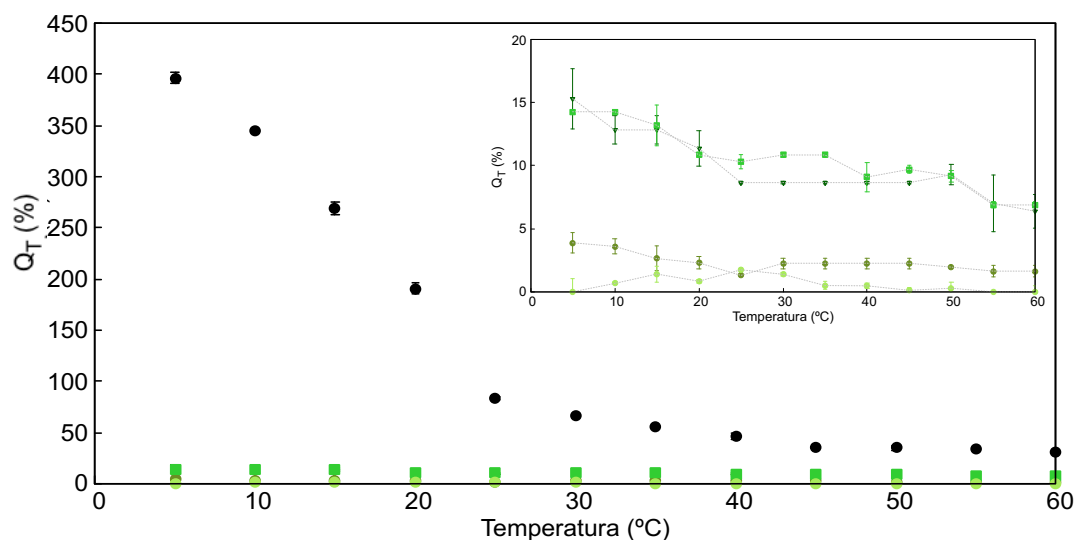


Figura 29 – Perfis de sorção dos materiais $P(MEO_2MA)$ (●), $IPN/Tf_2N/50/R2.5$ (■), $IPN/Tf_2N/50/R5$ (▼) e $cop/Tf_2N/50$ (●).

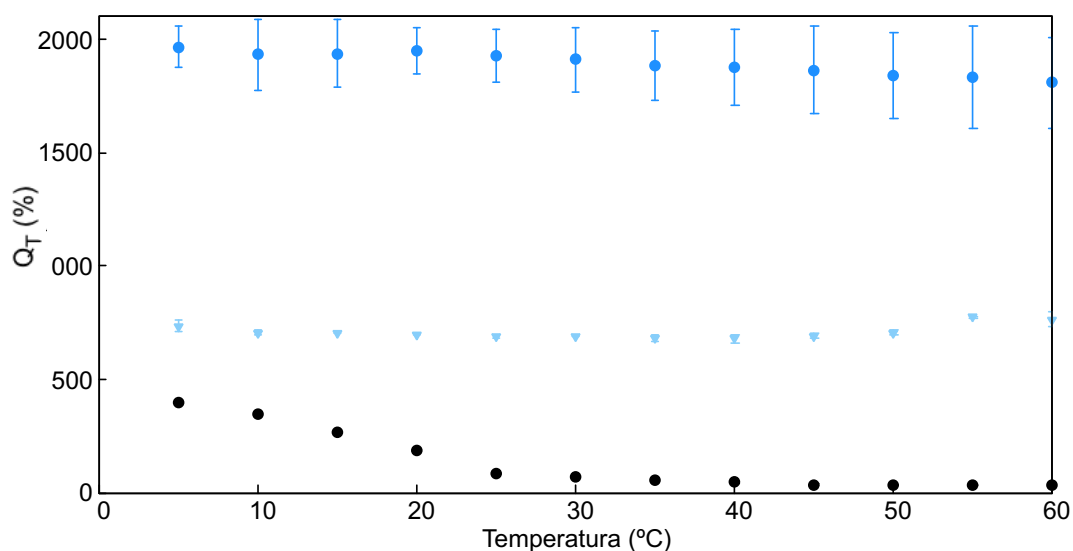


Figura 30 – Perfis de sorção dos materiais $P(MEO_2MA)$ (●), $IPN/Cl/50/R5$ (▼) e $cop/Cl/50$ (●).

O $IPN/Cl/50/R5$ apresenta menor capacidade de sorção de água do que o $cop/Cl/50$ equivalente apesar deste último conter apenas 35% de teor em IL. Contudo, os dois materiais não são exatamente comparáveis já que o grau de reticulação não é o mesmo e a rede reticulada é a de $P(BVImCl)$, o polímero com maior capacidade de sorção. O aumento do grau de reticulação de um hidrogel leva geralmente a uma diminuição da capacidade de sorção, podendo a diminuição registrada ser devida ao aumento de reticulação e não à forma como o líquido iônico é inserido na matriz polimérica. É importante salientar que as redes poliméricas interpenetrantes foram sintetizadas com maior reticulação do que os

copolímeros de modo a que a segunda rede tivesse estabilidade suficiente para evitar a dissolução da primeira rede durante o processo de lavagem.

Embora o grau de reticulação seja maior, a incorporação de 50% de BVImTf₂N num IPN leva a um aumento de cerca de 10% da capacidade de sorção (a 5°C) e à obtenção de um perfil de sorção que mostra alguma sensibilidade à temperatura, o que se justifica pelo comportamento termo-sensível da cadeia de P(MEO₂MA).

Os perfis de sorção em meio salino (solução aquosa de NaCl 100mM) encontram-se representados nas Figuras 31 e 32. Ao aumentar a quantidade de cargas no meio, em relação ao caso anterior, espera-se que o gradiente de cargas dentro e fora dos materiais imersos seja menor e que isso leve a capacidades de sorção menores do que em água.

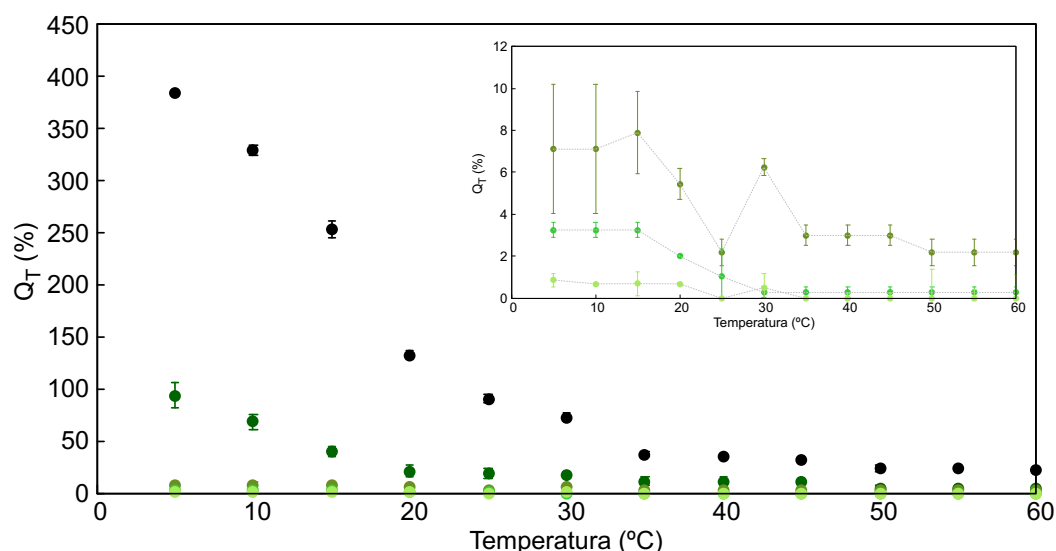


Figura 31 – Perfis de sorção de água em meio salino dos materiais P(MEO₂MA) (●), cop/Tf₂N/15 (◐), cop/Tf₂N/50 (◑), cop/Tf₂N/85 (◒) e P(BVImTf₂N) (◓).

A análise da Figura 31 permite verificar a existência de uma ligeira alteração no perfil de sorção da amostra cop/Tf₂N/15 quando imersa em meio salino, acentuando-se um pouco mais o decréscimo de capacidade de sorção aquando do aumento da temperatura. Apesar da capacidade de sorção do copolímero a baixa temperatura se manter, ao chegar a temperaturas mais elevadas (em que o P(MEO₂MA) se torna mais hidrofóbico) existe um decréscimo de aproximadamente 4% da sua massa seca. Nos copolímeros com maior teor em BVImTf₂N verifica-se um ligeiro aumento da capacidade de sorção de água quando colocados em solução salina, o que pode ser justificado por possíveis trocas iónicas que aconteçam. Caso seja trocado o anião Tf₂N do copolímero com o anião Cl do meio, o copolímero passa a ser mais hidrofílico e apresenta uma capacidade de sorção maior.

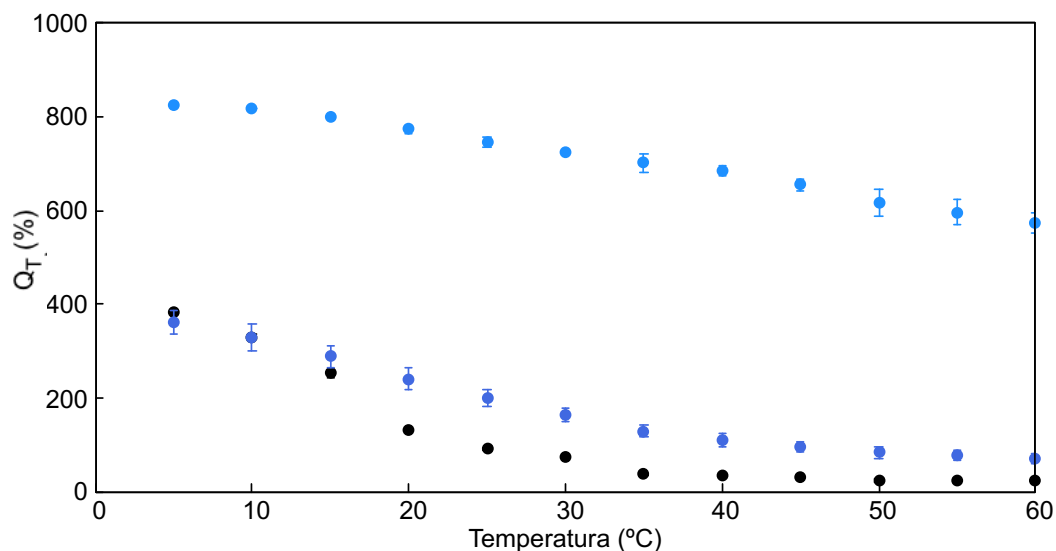


Figura 32 – Perfis de sorção de água em meio salino dos materiais P(MEO₂MA) (●), cop/Cl/15 (●) e cop/Cl/50 (●).

Pelo contrário, a presença do sal no meio tem uma grande influência nos copolímeros contendo BVImCl na sua composição, diminuindo a capacidade de sorção do material. Percebe-se uma acentuação do decréscimo da capacidade de sorção à medida que a temperatura aumenta quer na amostra cop/Cl/15 quer na amostra cop/Cl/50. Verifica-se assim que quando em meio salino, ao contrário do que acontece em água, o copolímero cop/Cl/50 apresenta sensibilidade à temperatura, acontecimento justificado pelo facto da diferença de força iónica levar a uma diminuição da capacidade de sorção do copolímero, conseguindo a sensibilidade à temperatura característica do MEO₂MA compensar a hidrofilicidade do BVImCl.

Assim, confirma-se que os copolímeros sintetizados apresentam, além da sensibilidade à temperatura já comprovada, uma sensibilidade à força iónica do meio em que se encontram, sensibilidade essa mais evidente no caso das amostras contendo BVImCl na sua constituição.

Os resultados desta análise às redes poliméricas interpenetrantes são apresentados nas Figuras 33 e 34.

Através da análise da Figura 33 é possível verificar que existe uma diferença no perfil de sorção em solução salina dos IPNs à base de BVImTf₂N quando comparados com o seu perfil em água, percebendo-se um ligeiro aumento (3%) da capacidade de sorção máxima no IPN/Tf₂N/50/R5 devido às trocas iónicas já explicadas. Além disto, os materiais apresentam uma melhor resposta à temperatura, já que além de aumentarem a sua hidrofilicidade quando sujeitos a baixas temperaturas também a diminuem em temperaturas

acima dos 25°C. Quando comparadas com o cop/Tf₂N/50, verifica-se que os IPNs conservam melhor a responsividade à temperatura característica do P(MEO₂MA).

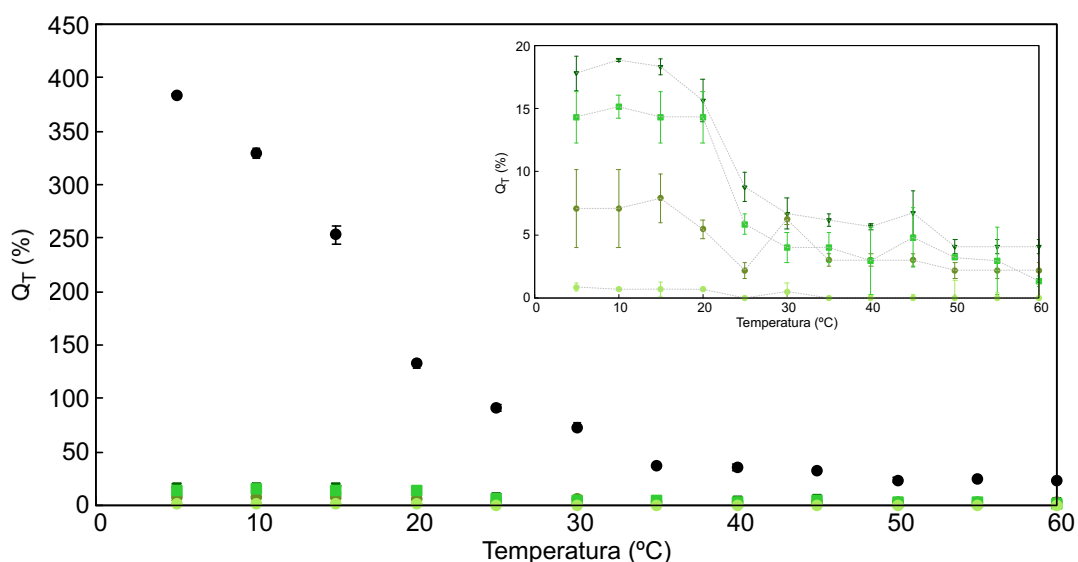


Figura 33 – Perfis de sorção de água dos materiais P(MEO₂MA) (●), IPN/Tf₂N/50/R2.5 (■), IPN/Tf₂N/50/R5 (▼) e cop/Tf₂N/50 (♦) em solução salina.

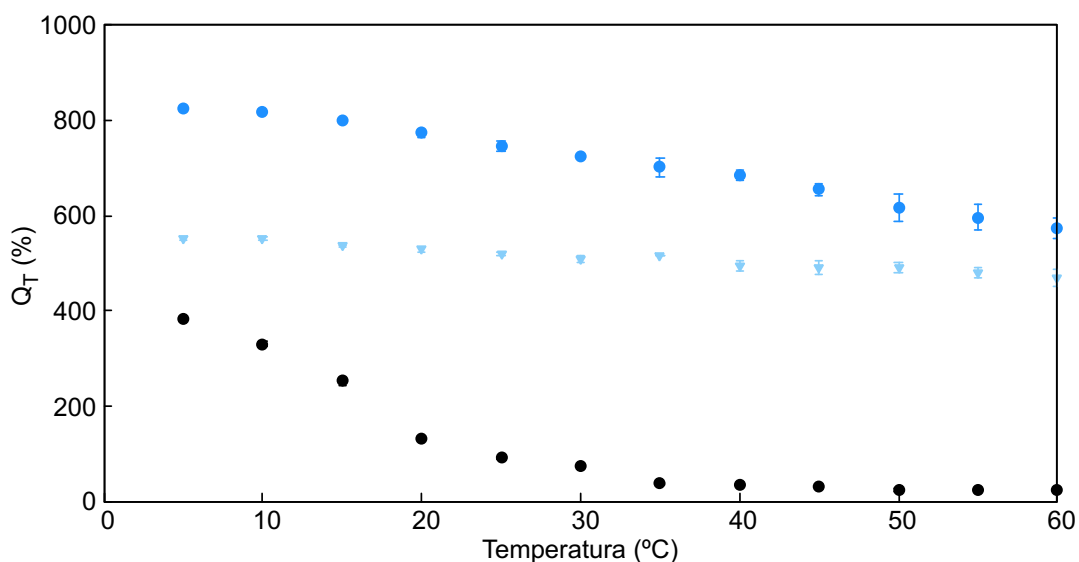


Figura 34 – Perfis de sorção de água dos materiais P(MEO₂MA) (●), IPN/Cl/50/R5 (▼) e cop/Cl/50 (●) em meio salino.

Quanto ao IPN/Cl/50/R5, verifica-se que existe um decréscimo da capacidade de sorção de água aquando da sua colocação numa solução salina. Enquanto o copolímero cop/Cl/50 apresenta sensibilidade à temperatura quando em solução salina, no IPN respetivo o mesmo não acontece.

Conclui-se então que a capacidade de sorção de água das redes poliméricas interpenetrantes sintetizadas, bem como a sua sensibilidade à temperatura, é afetada pela força iônica do meio.

5.5 Análise Termo-mecânica

De acordo com o mencionado no capítulo anterior, a análise termogravimétrica teve como objetivo a avaliação da estabilidade térmica dos materiais em estudo, bem como a determinação dos seus perfis de degradação.

Nas Figuras 35 e 36 encontram-se representados os perfis de degradação do P(MEO₂MA), dos poli(líquidos iônicos) e dos copolímeros em estudo. A Figura 35 corresponde aos copolímeros à base de BVI_mTf₂N e a Figura 36 corresponde aos copolímeros à base de BVI_mCl.

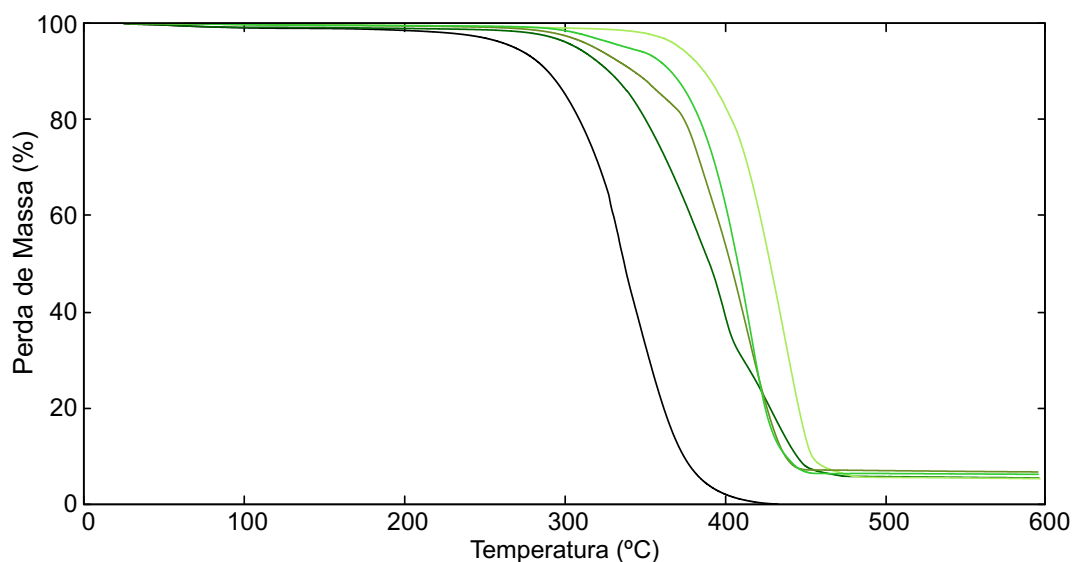


Figura 35 – Representação gráfica dos perfis de degradação do P(MEO₂MA) (—), cop/Tf₂N/15 (—), cop/Tf₂N/50 (—), cop/Tf₂N/85 (—) e P(BVI_mTf₂N) (—).

Através da análise das Figuras 35 e 36, percebe-se que a presença do líquido iônico BVI_mTf₂N nos copolímeros lhes confere uma maior estabilidade térmica, ao contrário do que acontece com os copolímeros à base de BVI_mCl. Esta situação deve-se principalmente à maior estabilidade térmica do BVI_mTf₂N relativamente ao BVI_mCl¹²². Esta diferença não acontece apenas para o catião 1-butil-3-vinilimidazólio, mas existem na literatura muitos trabalhos que confirmam que, para o mesmo catião, o anião Tf₂N⁻ leva a que o líquido iônico tenha uma estabilidade térmica maior do que o anião Cl⁻ ^{123–125}.

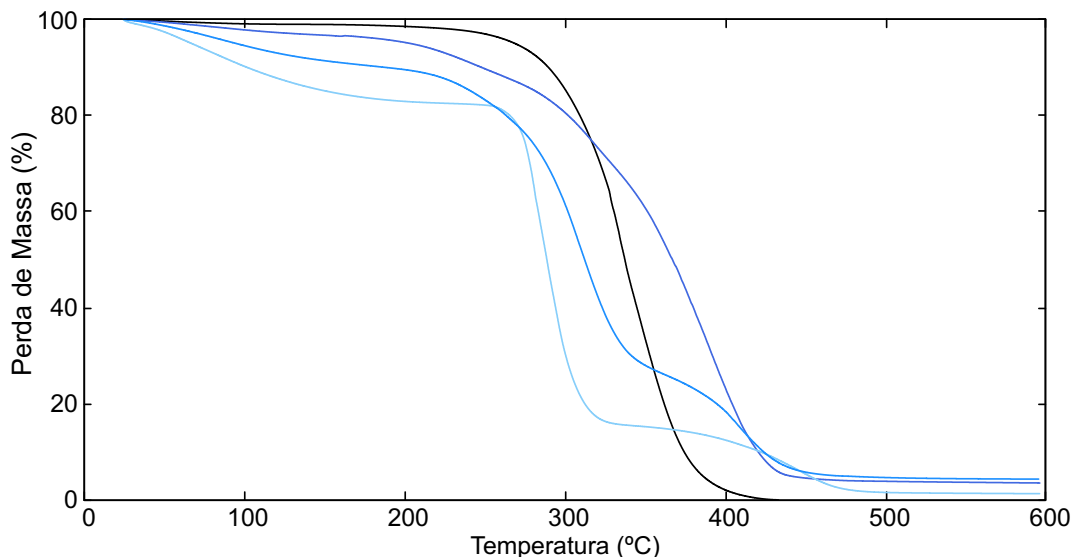


Figura 36 – Representação gráfica dos perfis de degradação térmica do P(MEO₂MA) (—), cop/Cl/15 (—), cop/Cl/50 (—) e P(BVImCl) (—).

Pelo contrário, a incorporação de BVImCl na matriz de MEO₂MA parece diminuir a estabilidade térmica dos copolímeros relativamente ao P(MEO₂MA), aproximando-se o perfil de degradação cada vez mais do perfil do P(BVImCl) à medida que se aumenta o teor em líquido iónico.

A análise termogravimétrica dos IPNs sintetizados permite, por sua vez, uma melhor compreensão do efeito do método de incorporação do líquido iónico na matriz de P(MEO₂MA) nas propriedades térmicas dos materiais conseguidos. Os perfis de degradação obtidos para os materiais com 50% de teor em líquido iónico encontram-se representados nas Figuras 37 e 38.

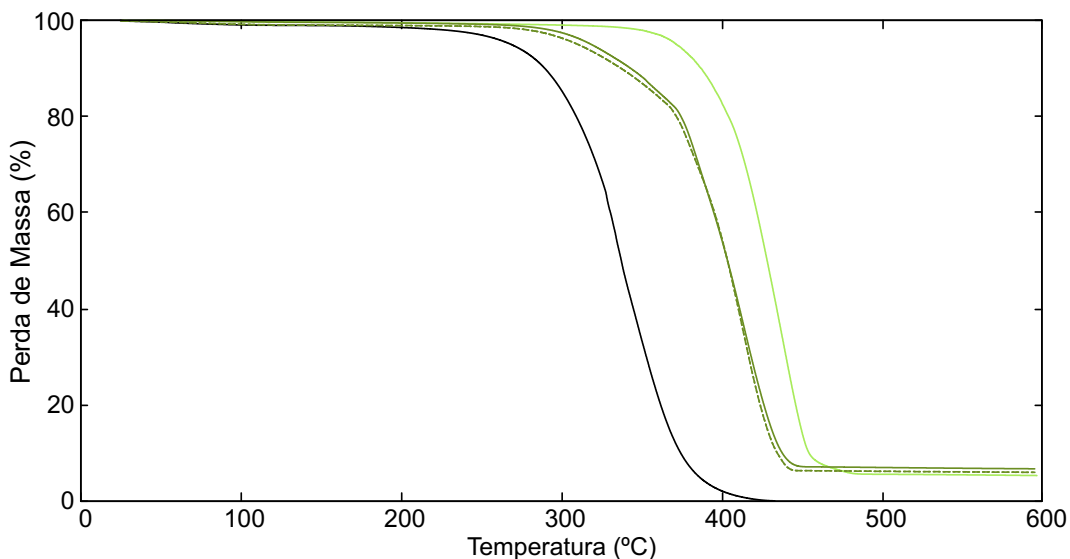


Figura 37 – Representação gráfica dos perfis de degradação do P(MEO₂MA) (—), IPN/Tf₂N/50/R2.5 (—), IPN/Tf₂N/50/R5 (—), cop/Tf₂N/50 (—) e P(BVImTf₂N) (—).

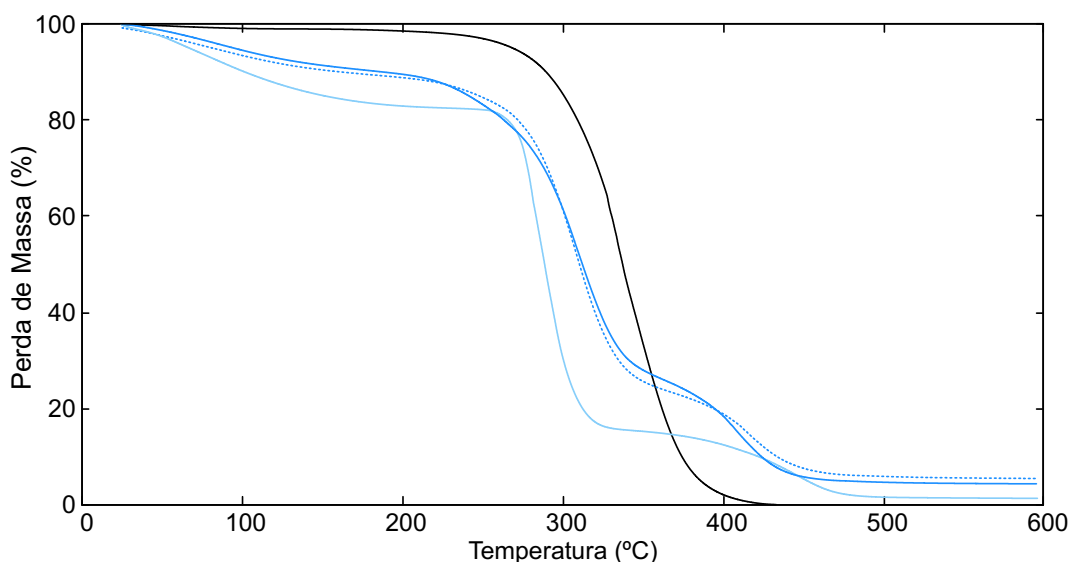


Figura 38 – Representação gráfica dos perfis de degradação do P(MEO₂MA) (—), IPN/Cl/50/R5 (⋯⋯), cop/Cl/50 (—) e P(BVImCl) (—).

Nestas figuras, verifica-se uma ligeira diferença entre os copolímeros e os IPNs com 50% de líquido iónico, quase desprezável quando se trata do anião Tf₂N⁻. A diferença no grau de reticulação não parece ter efeito no perfil de degradação uma vez que os perfis termogravimétricos dos IPNs com BVImTf₂N se sobrepõem.

A partir dos perfis termogravimétricos, é ainda possível determinar a perda de massa até aos 200°C, devida à perda da água que ainda se encontra retida na amostra¹²⁶, bem como a temperatura de *onset*, temperatura em que a perda de massa se inicia, extrapolada da intersecção da massa inicial com a tangente à curva aquando da decomposição. Estes valores encontram-se apresentados na Tabela 5.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5 verifica-se que quando o BVImCl é inserido na matriz, o copolímero resultante apresenta uma perda de água significativamente maior do que quando é introduzido o BVImTf₂N, o que se justifica pelo carácter higroscópico desse líquido iónico.

Confirma-se ainda que a copolimerização do monómero MEO2MA com o BVImTf₂N aumenta a estabilidade térmica do copolímero em relação ao P(MEO2MA), conforme descrito na literatura¹²². Por outro lado, quando é feita a copolimerização com o BVImCl a estabilidade térmica do copolímero diminui em relação ao P(MEO2MA), aproximando-se ao P(BVImCl).

Comparativamente aos copolímeros, verifica-se que existe um ligeiro aumento da estabilidade térmica do material quando incorporado o LI através da síntese de uma RPI (de ~368°C para ~373°C no caso dos materiais à base de BVImTf₂N e de ~273°C para

~279°C no caso dos materiais à base de BVImCl), possivelmente devido ao aumento da reticulação da rede de poli(líquido iônico).

Tabela 5 – Resultados da análise termomecânica.

AMOSTRA	PERDA H ₂ O A 200°C (%)	T _{ONSET} (°C)	T _G (°C)
P(MEO₂MA)	1,28 ± 0,37	302 ± 6,21	-39,0 ± 2,55
COP/Tf₂N/15	1,28 ± 0,04	347 ± 2,40	-28,4 ± 1,79
COP/Tf₂N/50	0,79 ± 0,14	368 ± 0,04	24,4 ± 4,01
COP/Tf₂N/85	0,49 ± 0,04	381 ± 1,82	27,4 ± 0,90
P(BVImTf₂N)	0,51 ± 0,03	401 ± 0,56	26,0 ± 3,09
COP/Cl/15	5,03 ± 0,35	271 ± 2,77	-35,7 ± 2,69
COP/Cl/50	10,8 ± 0,71	274 ± 0,69	15,8 ± 3,04
P(BVImCl)	17,1 ± 0,02	272 ± 0,10	7,20 ± 2,69
IPN/Cl/50/R5	12,5 ± 1,81	279 ± 0,56	14,6 ± 4,55
IPN/Tf₂N/50/R2.5	0,75 ± 0,21	373 ± 1,27	23,6 ± 0,26
IPN/Tf₂N/50/R5	1,14 ± 0,09	373 ± 1,38	11,3 ± 1,03

Os perfis de calorimétricos (Figuras 39 a 42) permitiram a determinação da temperatura de transição vítrea dos materiais em estudo, caracterizada por uma inflexão no perfil calorimétrico. A temperatura de transição vítrea, T_g, resulta do arranjo à escala molecular que origina uma transição entre o estado rígido e o sólido amorfo dos materiais.

Ao observar as Figuras 39 e 40 percebe-se que a presença do líquido iônico na matriz polimérica tem efeito na T_g dos copolímeros.

A determinação dos valores de T_g foi realizada a partir dos perfis de DSC apresentados e os valores são apresentados na Tabela 5.

Enquanto o P(MEO₂MA) apresenta uma T_g de aproximadamente -39°C, de acordo com os valores reportados na literatura (entre -40°C e -33°C)^{35,127,128}, o P(BVImCl) apresenta uma T_g de ~7°C e o P(BVImTf₂N) de ~26°C. É importante salientar que, apesar de existirem bastantes referências à T_g do P(MEO₂MA) na literatura, existem muito poucos artigos que recorram à síntese do polímero sem reticulação ou solvente. Sendo estes dois

fatores importantes nas propriedades mecânicas de um polímero, muitos dos valores da literatura não são comparáveis com os determinados nesta secção.

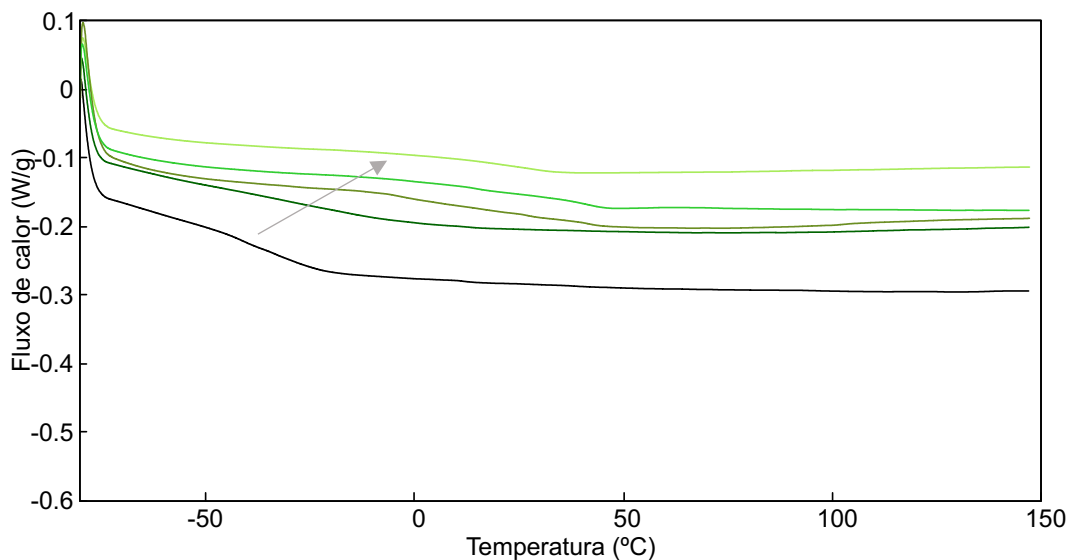


Figura 39 – Representação gráfica dos perfis de DSC do P(MEO₂MA) (—), cop/Tf₂N/15 (—), cop/Tf₂N/50 (—), cop/Tf₂N/85 (—) e P(BVImTf₂N) (—).

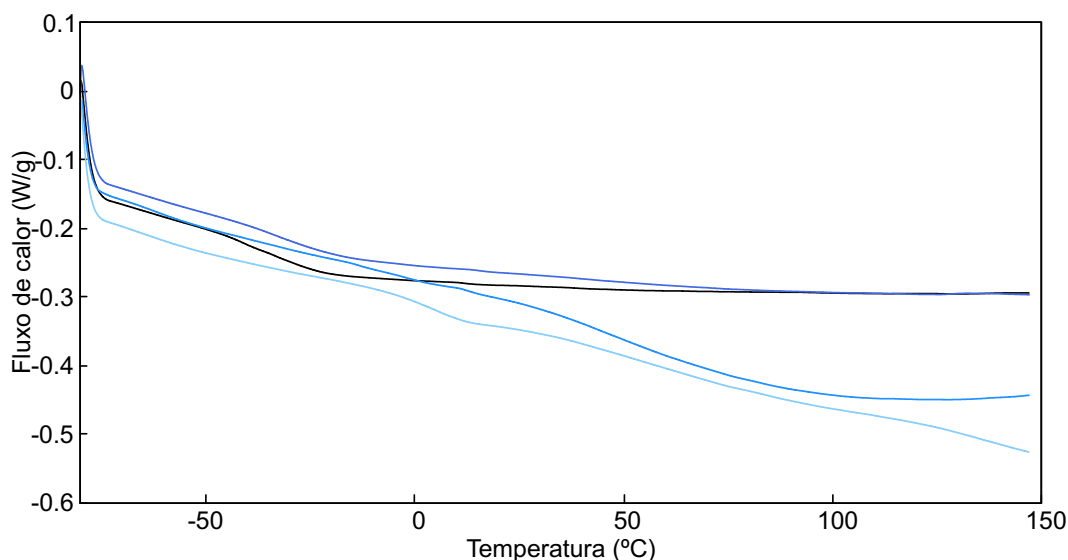


Figura 40 – Representação gráfica dos perfis de DSC do P(MEO₂MA) (—), cop/Cl/15 (—), cop/Cl/50 (—) e P(BVImCl) (—).

Ao analisar os resultados dos homopolímeros verifica-se uma diferença de cerca de 20°C nas T_g dos PIL, sendo a do P(BVImCl) mais baixa e justificada pela maior quantidade de água na amostra aquando da análise, funcionando esta como um plastificante¹²⁹. Por sua vez, o aumento do teor em líquido iónico (seja ele o BVImCl ou o BVImTf₂N) leva a um aumento da temperatura de transição vítrea dos copolímeros em relação ao P(MEO₂MA).

As Figuras 41 e 42 apresentam os perfis de calorimetria diferencial de varrimento dos IPNs sintetizados.

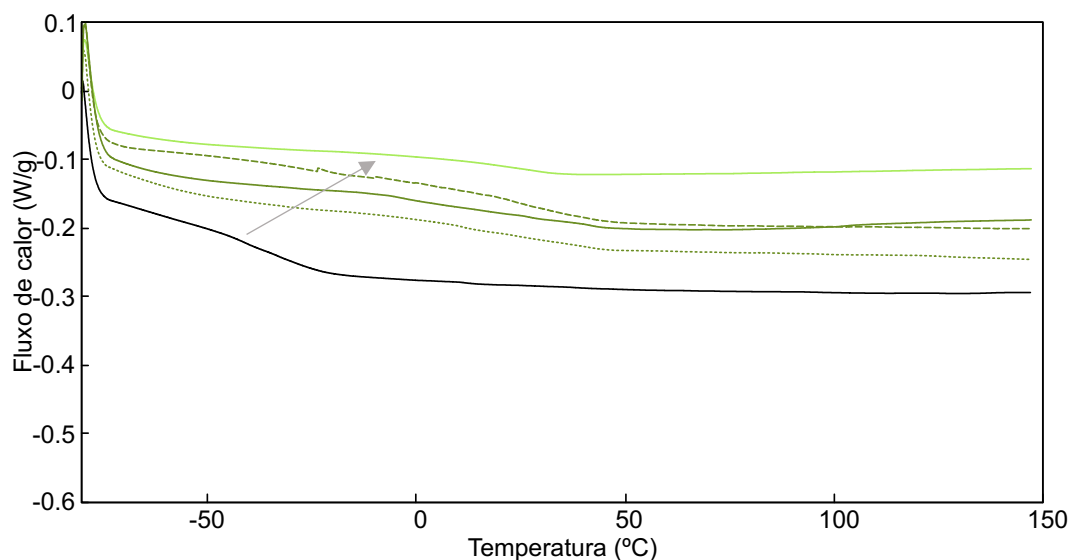


Figura 41 – Representação gráfica dos perfis de DSC do P(MEO₂MA) (—), IPN/Tf₂N/50/R2.5 (---), IPN/Tf₂N/50/R5 (---), cop/Tf₂N/50 (---) e P(BVImTf₂N) (---).

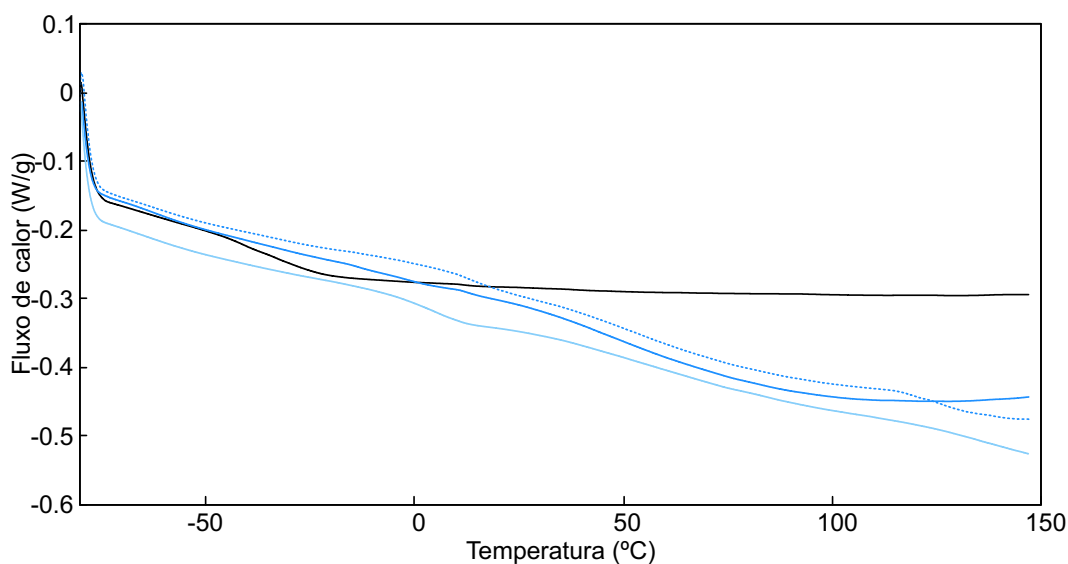


Figura 42 – Representação gráfica dos perfis de DSC do P(MEO₂MA) (—), IPN/Cl/50/R5 (---), cop/Cl/50 (---) e P(BVImCl) (---).

É importante ter em atenção que a reticulação dos copolímeros e dos IPNs não é a mesma, sendo que as propriedades termomecânicas dos materiais são afetadas por este parâmetro. Assim, regista-se uma semelhança entre as T_g dos materiais contendo o BVImCl. Quanto aos materiais com BVImTf₂N, a IPN com 2,5% de reticulação apresenta uma T_g semelhante à do copolímero cop/Tf₂N/50. Por outro lado, o aumento da reticulação leva a uma diminuição da T_g , ao contrário do que seria de esperar. Este fenómeno pode ser

explicado pelo tamanho do reticulante utilizado. Tratando-se de um reticulante relativamente grande (de peso molecular de aproximadamente 550 g/mol), quando inserido entre as cadeias de PIL induz um aumento do volume livre entre as cadeias do polímero, funcionando como plastificante interno, tornando-o mais flexível¹³⁰.

5.6 Determinação da hidrofiliicidade das superfícies dos homo e copolímeros

As propriedades de superfície de um material podem ser alteradas por uma série de fatores e influenciar a interação do material com o meio que o rodeia. Desta forma, as propriedades de superfície dos polímeros sintetizados foram investigadas através da determinação dos ângulos de contacto entre a água e a superfície dos materiais, sendo os resultados representados nas Figuras 43 e 44.

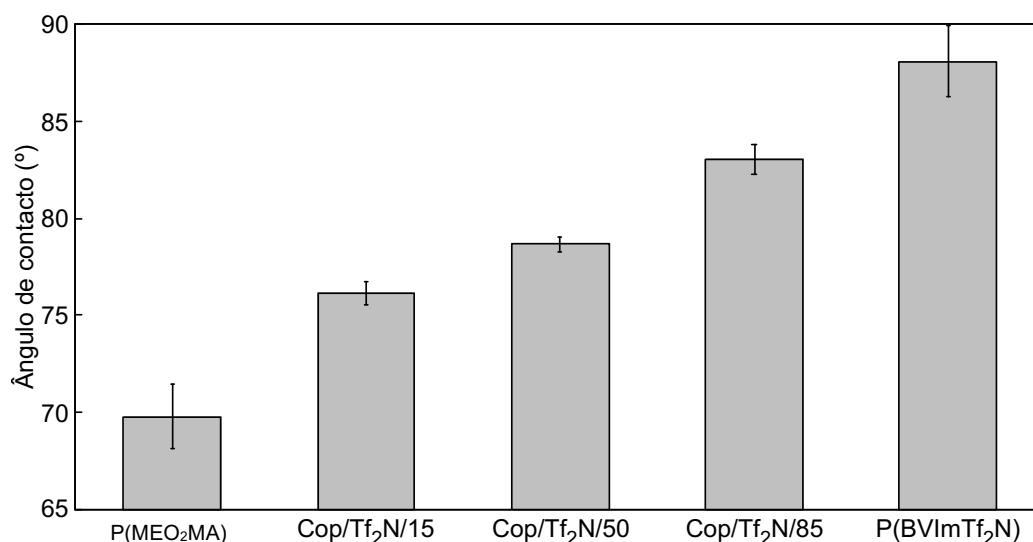


Figura 43 – Ângulos de contacto entre a água e a superfície dos materiais à base de BVImTf₂N.

Com base nos resultados obtidos conclui-se que a incorporação de BVImTf₂N numa matriz de P(MEO₂MA) leva a uma diminuição da hidrofiliicidade da superfície do material à medida que a quantidade de IL na matriz aumenta, o que se justifica pela hidrofobicidade deste líquido iónico. De acordo com os resultados da sorção de água, os copolímeros à base de BVImTf₂N são mais hidrofóbicos do que o P(MEO₂MA). Os resultados da medida dos ângulos de contacto vêm corroborar este resultado.

Por outro lado, seria de esperar que a hidrofiliicidade do copolímero à base de BVImCl fosse superior à determinada para o P(MEO₂MA) devido à hidrofiliicidade deste

líquido iónico (conforme comprovado com os resultados da sorção de água), o que não corresponde à realidade. Esta desconformidade pode dever-se ao facto de, durante a reação de síntese do copolímero, as cadeias alquílicas do catião do líquido iónico se poderem rearranjar à superfície (em contacto com o acetato do molde) e tornarem assim a superfície do polímero mais hidrofóbica. O efeito da superfície de polimerização foi tido em conta durante a optimização do processo de síntese (Anexo A).

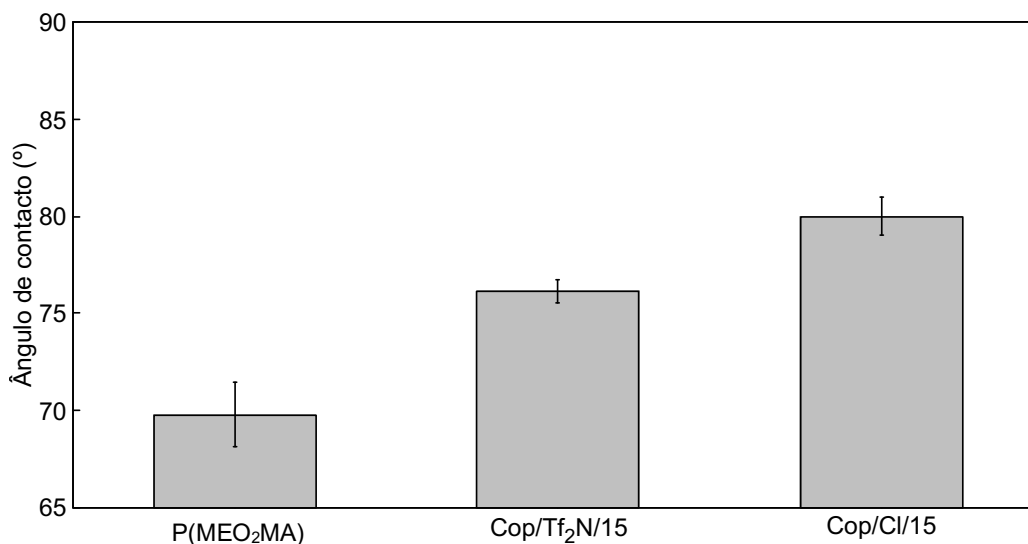


Figura 44 – Comparação dos ângulos de contacto do P(MEO₂MA), cop/Tf₂N/15 e cop/Cl/15.

Esperava-se ainda que a incorporação da mesma quantidade de IL com diferentes contra-íões levasse a que o cop/Cl/15 fosse mais hidrofílico que o cop/Tf₂N/15 (conforme observado nos resultados da sorção de água) e tivesse, consequentemente, um ângulo de contacto menor, o que também não se verifica.

Haveria interesse em estudar o efeito do aumento da quantidade de BVImCl na matriz de P(MEO₂MA), no entanto o facto da amostra cop/Cl/50 não manter a sua estrutura tridimensional após a lavagem e secagem não permitiu o estudo das suas propriedades de superfície através deste método.

De acordo com os resultados obtidos, o P(BVImTf₂N) apresenta um ângulo de contacto significativamente maior que o P(MEO₂MA). Assim, separando as duas redes conseguem manipular-se as propriedades de superfície do material final. De forma a obter esta confirmação, os materiais IPN/Tf₂N/50/R2.5 e IPN/Tf₂N/50/R5 foram testados e comparados ao correspondente copolímero. Apresentam-se os resultados na Figura 45.

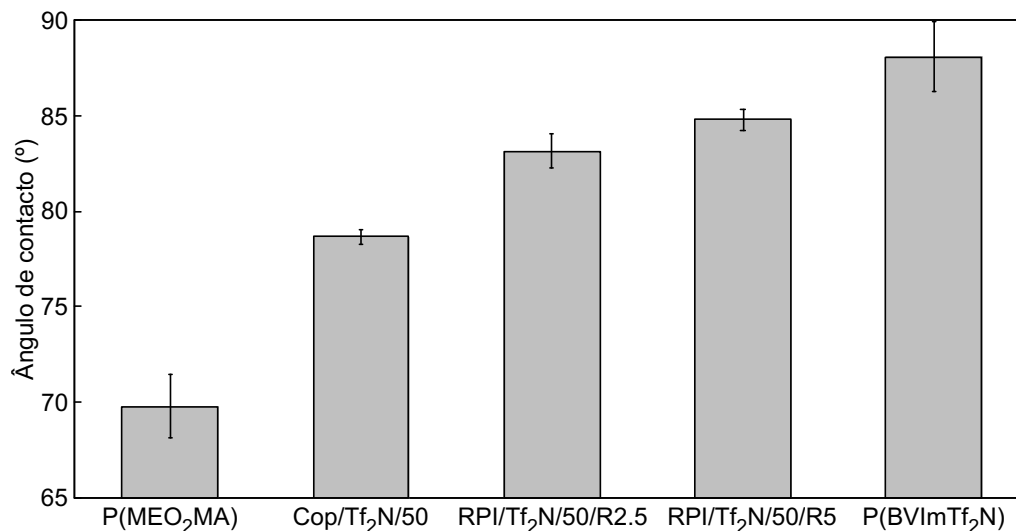


Figura 45 – Ângulos de contacto das IPNs e copolímeros com BVImTf₂N.

Com base nos resultados acima apresentados, verifica-se que o método de incorporação dos monómeros a polimerizar tem efeito nas propriedades de superfície, aproximando-as, neste caso, das propriedades de superfície do PIL. Estes resultados vêm ao encontro do esperado, já que a primeira rede (P(MEO₂MA)) se encontra retida no interior da segunda rede (P(BVImTf₂N), mais hidrofóbica).

Seria também interessante estudar este efeito aquando da incorporação do BVImCl, mas mais uma vez o material sintetizado não apresentou uma estrutura estável o suficiente para realizar esta avaliação.

5.7 Sorção e libertação de Ácido Acetilsalicílico

O ácido acetilsalicílico é a substância ativa do medicamento comumente conhecido por “Aspirina” que, quando exposto ao contacto com água, sofre hidrólise, dando origem a ácido salicílico e ácido acético, de acordo com a reação apresentada na Figura 46.

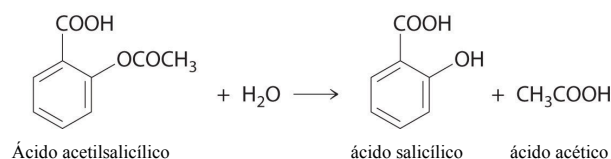


Figura 46 – Hidrólise do ácido acetilsalicílico.

Assim, apesar de se ter inicialmente planeado a sorção e libertação de ácido acetilsalicílico, a solução foi deixada a agitar até se passar a ter apenas ácido salicílico na solução. Uma vez que o ácido salicílico tem um valor de pKa de 2.9, a um pH superior encontra-se parcialmente desprotonado, tendo, portanto, uma carga negativa. O ácido salicílico (AS) funciona assim como molécula modelo para a sorção. As estruturas protonada e desprotonada do AS são apresentadas na Figura 47.

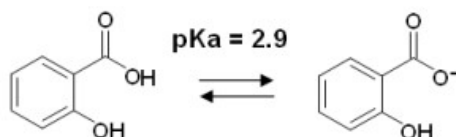


Figura 47 – Estruturas protonada e desprotonada do ácido salicílico.

De acordo com a literatura, o ácido salicílico apresenta um máximo de absorção nos 296 nm (ver Anexo C). Deste modo, foram utilizados para fazer a quantificação os valores de absorvância nesse comprimento de onda.

Sorção de AS

Os resultados da sorção de ácido salicílico ao fim de 48 horas encontram-se representados nas Figuras 48 e 49.

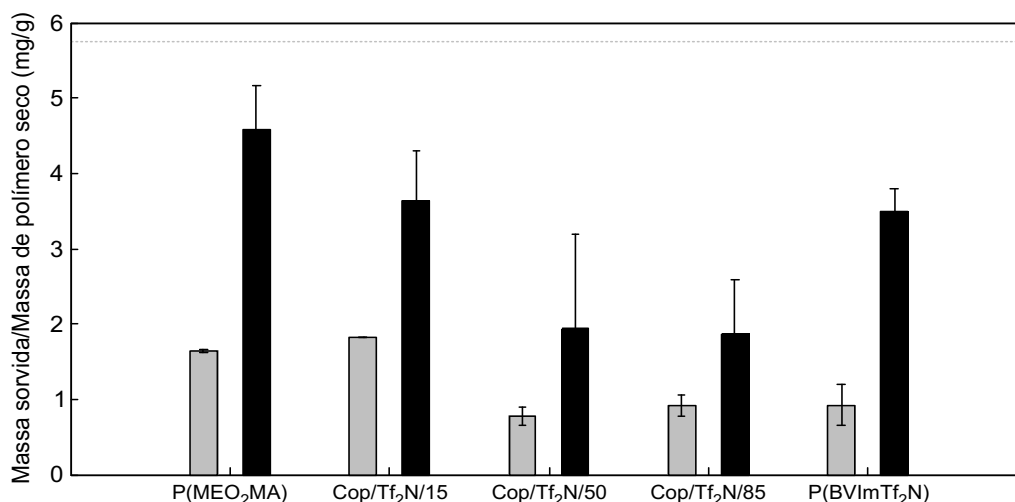


Figura 48 – Resultados da sorção de AS pelos copolímeros à base de BVImTf₂N a 25 (cinza) e 37°C (preto) ao fim de 48 horas. A linha tracejada representa a massa de AS em solução por grama de polímero.

Ao fazer a análise das Figuras 48 e 49 verifica-se, em primeiro lugar, que existe uma diferença na grandeza dos desvios dos copolímeros à base de BVImTf₂N e dos copolímeros à base de BVImCl. Depois de uma análise cuidada dos espectros obtidos para

cada um dos materiais verificou-se que o P(MEO₂MA) e polímeros à base de BVImTf₂N libertaram iniciador durante o ensaio. Esta libertação de iniciador pode dever-se a fatores como uma lavagem incompleta dos materiais ou, uma vez que só aconteceu nos polímeros sem reticulação, degradação dos polímeros e consequente perda das cadeias mais curtas.

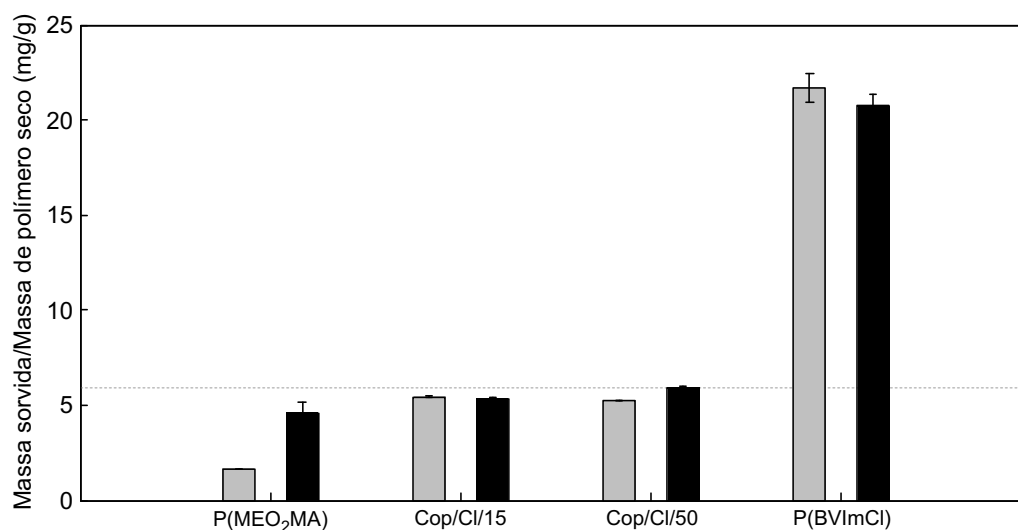


Figura 49 – Resultados da sorção de AS pelos copolímeros à base de BVImCl a 25 (cinza) e 37°C (preto) ao fim de 48 horas. A linha tracejada representa a massa de AS em solução por grama de polímero (assumindo que foram usados 0,1g de polímero).

Os espectros da solução de AS e de Irgacure 2959 encontram-se no Anexo C e permitem verificar que há sobreposição das bandas dos mesmos. Assim, foi necessário ter em conta esta situação aquando da quantificação do AS, recorrendo-se ao método da quantificação espectrofotométrica simultânea¹³¹ apresentado no sistema de equações 5 para os copolímeros à base de BVImTf₂N, onde a_{AS} corresponde ao declive da curva de calibração do ácido salicílico, a_{inic} ao declive da curva de calibração do iniciador Irgacure 2959 e A_m à absorvância da solução em que as duas existem.

$$\begin{cases} c_{inic} = \frac{a_{AS296nm} A_{m280nm} - a_{AS280nm} A_{m296nm}}{a_{inic280nm} a_{AS296nm} - a_{inic296nm} a_{AS280nm}} \\ c_{AS} = \frac{a_{inic280nm} A_{m296nm} - a_{inic296nm} A_{m280nm}}{a_{inic280nm} a_{AS296nm} - a_{inic296nm} a_{AS280nm}} \end{cases} \quad (5)$$

Tendo em conta os resultados da sorção de água, era esperado que o P(MEO₂MA) absorvesse, por difusão, maior quantidade de ácido salicílico a 25°C do que a 37°C, uma vez que as cadeias de polímero estão mais colapsadas a 37°C. Contudo, aconteceu o oposto,

podendo isto ser justificado por diferenças na difusividade do fármaco nas diferentes temperaturas e pelo facto das partes apolares do polímero sofrerem um empacotamento aquando do aumento da temperatura, podendo levar à exposição das partes polares do polímero e favorecendo a interação com o fármaco^{75,111}.

Quanto aos copolímeros à base de BVImTf₂N, verifica-se o mesmo efeito da temperatura na sorção de AS. O efeito da quantidade de IL é mais evidente na Figura 50, onde se apresenta a mesma informação em função da quantidade molar de IL em vez da massa de copolímero.

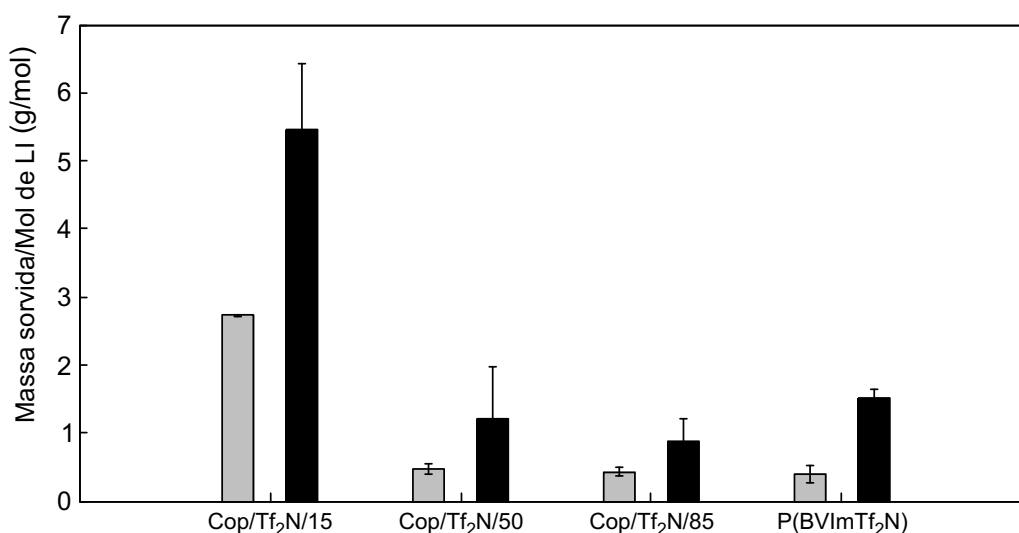


Figura 50 – Resultados da sorção de AS pelos copolímeros à base de BVImCl a 25 (cinza) e 37°C (preto), em função da quantidade de IL no polímero.

A análise da Figura 50 permite verificar que o copolímero com 15% de teor em BVImTf₂N absorve mais por mol de IL do que os copolímeros com maior teor em IL quer a 25 quer a 37°C, o que se justifica pela maior quantidade de MEO₂MA neste copolímero e, conseqüentemente, maior quantidade de cadeias etilenoglicol (polares) expostas aquando do colapso do polímero. No caso dos materiais com maior teor em IL, o maior número de cargas dentro do polímero deveria levar a que entrasse uma maior quantidade de água para dentro do mesmo (de modo a diminuir o gradiente de cargas entre o interior e o exterior do polímero) e conseqüentemente uma maior quantidade de AS. No entanto, o facto dos polímeros serem muito hidrofóbicos (de acordo com os resultados da sorção de água e da medida de hidrofiliçidade da superfície) não permite a entrada de água, sendo a sorção menor que o do Cop/Tf₂N/15 e muito semelhante entre eles (em termos de mol de IL). Não tendo os copolímeros cop/Tf₂N/50 e cop/Tf₂N/85 uma diferença significativa de

capacidade de sorção de água entre os 25°C e os 37°C, a diferença que se verifica na sua capacidade de sorção de fármaco justifica-se por diferenças na difusão do AS, uma vez que a 37°C as cadeias poliméricas se encontram mais flexíveis (as temperaturas de transição vítrea dos copolímeros com 50% e 85% de teor em BVImTf₂N são, respetivamente, de aproximadamente 24°C e 27°C).

Não sendo o P(BVImTf₂N) termo-sensível, esperar-se-ia que não houvesse uma diferença entre a sorção de ácido salicílico a 25°C e a 37°C. No entanto, verificou-se uma maior capacidade de sorção do fármaco a 37°C, que pode ser justificada essencialmente por fatores difusivos tendo em conta que, de acordo com os resultados de DSC e conforme mencionado anteriormente para os copolímeros, as cadeias poliméricas são mais flexíveis a 37°C ($T_g \sim 26^\circ\text{C}$). Apesar do PIL ser mais hidrofóbico que os copolímeros com 50 e 85% de teor em BVImTf₂N, a hidrofobicidade deste diminui à medida que o anião Tf₂N é trocado com o AS, justificando deste modo a maior capacidade de sorção do homopolímero P(BVImTf₂N) em relação aos copolímeros já mencionados.

Nos resultados correspondentes aos copolímeros à base de BVImCl, não se verifica efeito das diferentes quantidades de IL na sorção, uma vez que 15% de IL é suficiente para absorver em 48 horas todo o AS existente na solução. Apesar de parecer que o P(BVImCl) absorve muito mais que os copolímeros, é importante ter em atenção que, devido à grande capacidade de sorção de água deste homopolímero, foram utilizados apenas 25mg de polímero neste ensaio, cerca de ¼ da massa de copolímero utilizado. Além disso, não se verifica um efeito significativo da temperatura.

Na Figura 51 é apresentada a cinética de sorção de AS dos materiais P(MEO₂MA), Cop/Cl/15 e Cop/Tf₂N/15 a 25°C.

A análise desta figura permite verificar que o copolímero com 15% de teor em BVImCl absorve todo o ácido salicílico da solução ao fim de 24 horas. Assim, de forma a conseguir fazer-se um estudo mais apropriado, seria interessante realizar medidas frequentes nas primeiras horas do ensaio, bem como diminuir a massa de material utilizada. Verifica-se ainda que, a 25°C, o comportamento do P(MEO₂MA) e do Cop/Tf₂N/15 é muito semelhante, chegando em 17 dias ao mesmo grau de sorção. Verifica-se, portanto, que o anião do líquido iónico tem efeito na capacidade de sorção de fármaco dos materiais.

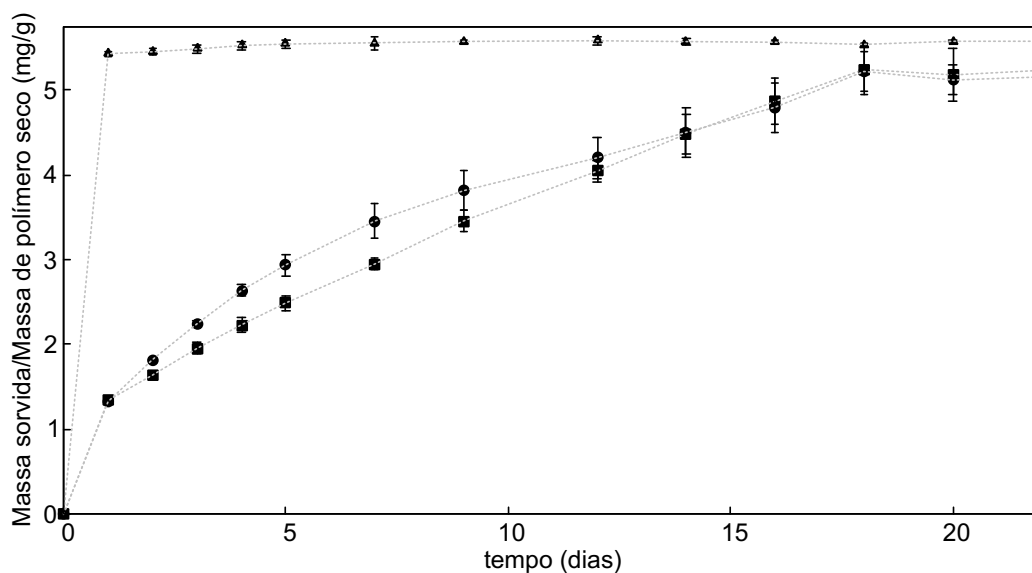


Figura 51 – Cinética de sorção de AS a 25°C dos materiais P(MEO2MA) (■), Cop/Tf₂N/15 (●) e Cop/Cl/15 (▼).

De modo a verificar o efeito do tipo de incorporação, apresentam-se nas Figuras 52 e 53 os resultados do ensaio de sorção de ácido salicílico para as redes interpenetrantes sintetizadas.

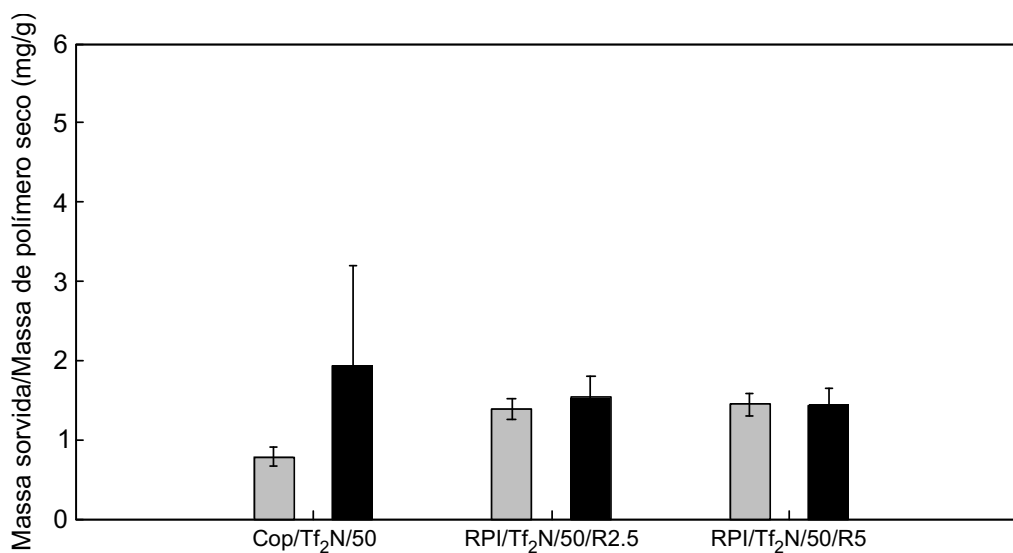


Figura 52 – Resultados da sorção de AS pelas IPNs à base de BVImTf₂N a 25 (cinza) e 37°C (preto).

Começando pelos materiais à base de BVImTf₂N, verifica-se que a incorporação do líquido iónico num copolímero ou num IPN tem efeito na capacidade de sorção de moléculas carregadas. A 25°C os IPNs absorvem mais ácido salicílico que o copolímero correspondente, enquanto que a 37°C absorvem ligeiramente menos. De acordo com os

resultados da sorção de água, os IPNs à base de BVImTf₂N absorvem mais água, podendo o ácido salicílico difundir mais facilmente no IPN do que no copolímero correspondente. Além disto, ao sintetizar as redes de P(MEO₂MA) e de PIL independentemente, as propriedades termo-sensíveis do P(MEO₂MA) e a eventual diminuição da hidrofobicidade do polímero à medida que vai trocando o anião Tf₂N pelo ácido salicílico, contribuem para o aumento da absorção deste último a 25°C. É importante salientar que neste caso podem analisar-se os resultados em função da massa de polímero, uma vez que os materiais a ser comparados têm a mesma quantidade de líquido iónico. A quantidade de reticulante dos IPNs não parece ter efeito na capacidade de sorção de moléculas carregadas.

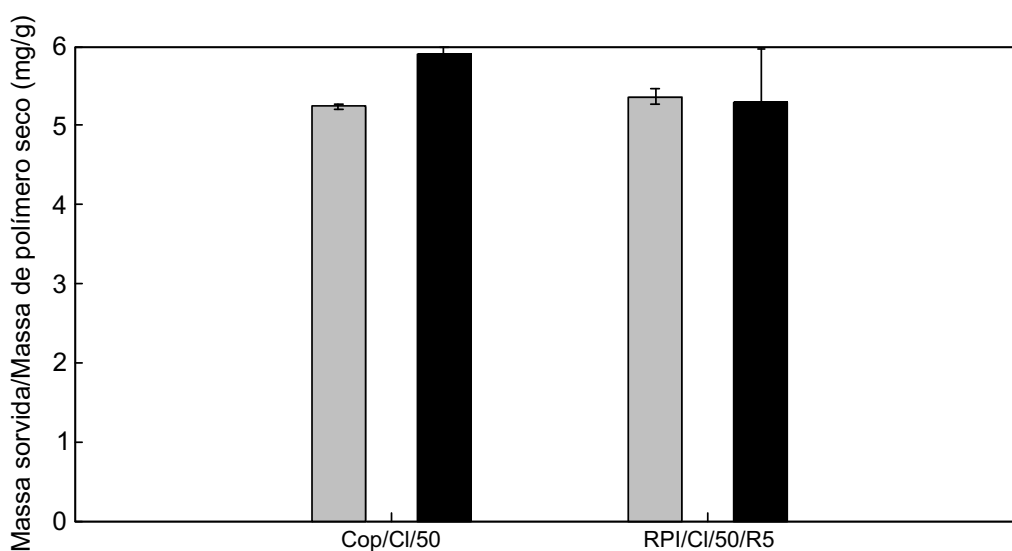


Figura 53 – Resultados da sorção de AS pelos IPNs à base de BVImCl a 25 (cinza) e 37°C (preto).

Quanto aos materiais à base de BVImCl, não se consegue, mais uma vez, perceber o efeito em estudo devido à grande capacidade de sorção de ambos os materiais.

Conclui-se então que a forma de incorporação do líquido iónico tem efeito na sorção de moléculas com carga.

Os materiais foram deixados na solução de ácido salicílico até atingirem o equilíbrio, acabando todos por absorver todo o AS existente na solução, o que foi confirmado por Cromatografia líquida de alta eficiência.

Libertação de AS

De forma a verificar a possibilidade de utilizar os materiais sintetizados em sistemas de libertação controlada de fármacos, foi realizado um ensaio de libertação de AS após a sorção de acordo com o protocolo descrito na secção 4.3.7 desta dissertação.

O ensaio mostrou que nenhum dos materiais libertou o ácido salicílico previamente absorvido, o que foi mais tarde confirmado por HPLC, invalidando a sua aplicação em sistemas de libertação de fármacos. Estes resultados demonstram, no entanto, potencial para aplicação em processos de separação.

Sorção de AS com estímulo elétrico

Conforme explicado na secção 4.3.8, o ensaio de sorção de ácido salicílico com estímulo elétrico foi realizado com o intuito de inferir o efeito do estímulo elétrico na capacidade e velocidade de sorção dos materiais.

Os resultados do ensaio encontram-se representados na Figura 54.

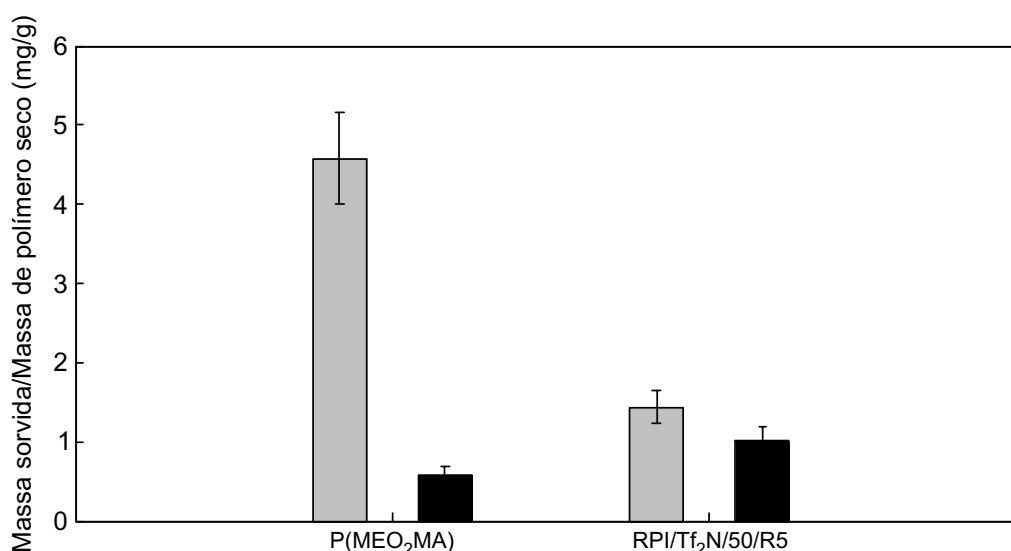


Figura 54 – Resultados da sorção estática de AS (a cinza) e com estímulo elétrico (a preto).

Ao contrário do que acontece na sorção estática, em que em 48 horas o P(MEO₂MA) absorve/adsorve muito mais ácido salicílico que o IPN/Tf₂N/50/R5, no caso da sorção com estímulo elétrico a absorção de AS pelo IPN estudado é maior do que a do polímero sem cargas, absorvendo em 3 horas cerca de 2/3 o que absorve em 48 horas. Ao submeter a matriz com líquido iónico a um potencial elétrico, o anião Tf₂N⁻ é forçado a separar-se do catião, deixando as cargas positivas do IL expostas ao mesmo tempo que a hidrofobicidade do polímero é diminuída. Assim, são favorecidas as trocas iónicas entre o anião Tf₂N⁻ e o ácido salicílico. A inserção do líquido iónico BVI_mTf₂N na matriz polimérica confere, de acordo com os resultados deste ensaio, sensibilidade a estímulos elétricos.

Seria, de futuro, interessante fazer este estudo para os outros materiais caracterizados neste trabalho, de modo a obter-se mais informações acerca da sensibilidade dos materiais caracterizados a estímulos elétricos.

6 Conclusões

A presente dissertação teve como objetivo a síntese e caracterização de copolímeros e redes poliméricas interpenetrantes multi-responsivas à base de di(etilenoglicol) metil éter metacrilato e dois líquidos iónicos da família dos imidazólio (cloreto de 1-butil-3-vinylimidazólio e bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-butil-3-vinylimidazólio), de modo a determinar o efeito do tipo e quantidade de líquido iónico, bem como da forma como este é incorporado nas propriedades físicas e químicas do material final.

De acordo com os resultados obtidos, o tipo de líquido iónico afeta fortemente as propriedades físicas e químicas do material, exprimindo-se através de diferenças significativas na capacidade de sorção de água (os polímeros à base de BVImCl são muito mais hidrofílicos que os polímeros à base de BVImTf₂N), nas propriedades termomecânicas (com os polímeros à base de BVImTf₂N a apresentarem maior estabilidade térmica e temperaturas de transição vítrea mais elevadas), nas propriedades de superfície (os copolímeros à base de BVImTf₂N apresentam ângulos de contacto menores) e na capacidade de absorver moléculas carregadas (os materiais à base de BVImCl absorvem mais rapidamente do que os materiais à base de BVImTf₂N).

Também a quantidade de líquido iónico tem um efeito significativo que se manifesta de forma diferente para cada tipo de IL. Para os copolímeros à base de BVImCl, o aumento do teor em líquido iónico leva a um aumento da capacidade de sorção de água quer em meio aquoso quer em meio salino, da estabilidade térmica do polímero e da temperatura de transição vítrea. Infelizmente não foi possível fazer o estudo do efeito da quantidade de IL nas propriedades de superfície dos copolímeros à base de BVImCl. O ensaio de sorção de ácido salicílico permitiu verificar que a incorporação de 15% de BVImCl numa matriz de P(MEO₂MA) levou à sorção de todo o ácido salicílico presente no meio. Para os copolímeros à base de BVImTf₂N verificou-se que o aumento da quantidade de IL leva uma diminuição da capacidade de sorção de água em meio aquoso e em meio salino, ao aumento da estabilidade térmica e temperatura de transição vítrea, bem como ao aumento da hidrofobicidade da superfície do material e à diminuição da capacidade de sorção de moléculas carregadas.

Por sua vez, o facto da incorporação do IL ter sido feito através da sua copolimerização com o monómero MEO₂MA ou da síntese de redes poliméricas interpenetrantes teve também influência nas propriedades dos materiais obtidos. Os IPNs à base de BVImTf₂N apresentam capacidades de sorção de água superiores à do copolímero

correspondente, não sendo, no entanto, a estabilidade térmica e a temperatura de transição vítrea (no caso em que é utilizado 2.5% de reticulação) fortemente afetada. Estes IPNs apresentam ainda superfícies mais hidrofóbicas e diferentes capacidades de sorção de ácido salicílico quando comparadas quando o copolímero cop/Tf₂N/50. Verificou-se ainda que o aumento da reticulação da rede de P(BVImTf₂N) dos IPNs apenas apresenta um efeito significativo na temperatura de transição vítrea do polímero. Quanto aos materiais à base de BVImCl, verificou-se que o IPN apresenta menor capacidade de sorção de água e maior estabilidade térmica do que o copolímero respectivo. Não se verificou uma diferença significativa na temperatura de transição vítrea e, mais uma vez, os materiais à base deste líquido iônico absorveram todo o ácido salicílico disponível.

Os materiais sintetizados apresentaram, na sua maioria, sensibilidade quer à temperatura quer à força iônica. Verificou-se ainda que a presença do líquido iônico leva à obtenção de materiais sensíveis a estímulos elétricos, levando a aplicação de um estímulo elétrico ao aumento da velocidade com que os materiais absorvem moléculas carregadas.

7 Trabalhos Futuros

Durante a realização do trabalho apresentado nesta dissertação foram surgindo algumas ideias alternativas e/ou complementares que, ao serem executadas, ofereceriam novas informações e possíveis respostas a problemas que não conseguiram ser resolvidos. São apresentadas de seguida.

Em primeiro lugar, seria interessante fazer a síntese dos copolímeros à base de BVImTf₂N nas mesmas condições dos copolímeros à base de BVImCl para despistar possíveis diferenças que sejam devidas ao solvente ou reticulação, bem como a optimização do teor em líquido iónico que permita que as IPNs mantenham uma sensibilidade à temperatura semelhante à do P(MEO₂MA).

De seguida, haveria interesse em fazer o despiste da causa da libertação de iniciador pelos materiais não reticulados quando colocados na solução (lavagem ineficiente ou degradação do polímero) e, depois de solucionado, voltar a realizar os ensaios de sorção e libertação. Seria ainda importante a realização de ensaios de sorção com um novo protocolo que permita averiguar a cinética de sorção, principalmente nos materiais à base de BVImCl.

Além disto, a resposta dos materiais a estímulos elétricos deveria ser averiguada quer em termos de atuação quer em termos de sorção/libertação de moléculas com carga.

Por último, seria interessante a adição de novas sensibilidades (pH ou moléculas nocivas a células como CO₂ ou radicais livres de oxigénio) através da introdução de outros monómeros na rede, e caracterização dos materiais obtidos.

Bibliografía

1. Manouras, T. & Vamvakaki, M. Field responsive materials: photo-, electro-, magnetic- and ultrasound-sensitive polymers. *Polym. Chem.* 8, 74–96 (2017).
2. Wei, M., Gao, Y., Li, X. & Serpe, M. J. Stimuli-responsive polymers and their applications. *Polym. Chem.* 8, 127–143 (2017).
3. Hoffman, A. S. Stimuli-responsive polymers: Biomedical applications and challenges for clinical translation. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 65, 10–16 (2013).
4. Alarcón, C. de las H., Pennadam, S. & Alexander, C. Stimuli responsive polymers for biomedical applications. *Chem. Soc. Rev.* 34, 276–285 (2005).
5. Aguilar, M. R., Elvira, C., Gallardo, A., Vázquez, B. & Román, J. S. Smart Polymers and Their Applications as Biomaterials. *Top. Tissue Eng.* 3, 1–27 (2007).
6. Schmaljohann, D. Thermo- and pH-responsive polymers in drug delivery. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 58, 1655–1670 (2006).
7. Jeong, B. & Gutowska, A. Lessons from nature : stimuli- responsive polymers and their biomedical applications. *TRENDS Biotechnol.* 20, 305–311 (2002).
8. Chaterji, S., Kwon, I. K. & Park, K. Smart polymeric gels: Redefining the limits of biomedical devices. *Prog. Polym. Sci.* 32, 1083–1122 (2007).
9. Gil, E. S. & Hudson, S. M. Stimuli-responsive polymers and their bioconjugates. *Prog. Polym. Sci.* 29, 1173–1222 (2004).
10. Pasparakis, G. & Vamvakaki, M. Multiresponsive polymers: nano-sized assemblies, stimuli-sensitive gels and smart surfaces. *Polym. Chem.* 2, 1234 (2011).
11. Kadlubowski, S. *et al.* Radiation-induced synthesis of thermo-sensitive, gradient hydrogels based on 2-(2-methoxyethoxy)ethyl methacrylate. *Radiat. Phys. Chem.* 100, 23–31 (2014).
12. Roy, D., Cambre, J. N. & Sumerlin, B. S. Future perspectives and recent advances in stimuli-responsive materials. *Prog. Polym. Sci.* 35, 278–301 (2010).
13. Wang, Y., Dong, A., Yuan, Z. & Chen, D. Fabrication and characterization of temperature-, pH- and magnetic-field-sensitive organic/inorganic hybrid poly (ethylene glycol)-based hydrogels. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 415, 68–76 (2012).
14. Kim, Y.-J. & Matsunaga, Y. T. Thermo-responsive polymers and their application as smart biomaterials. *J. Mater. Chem. B* 5, 4307–4321 (2017).
15. Gandhi, A., Paul, A., Sen, S. O. & Sen, K. K. Studies on thermoresponsive polymers:

- Phase behaviour, drug delivery and biomedical applications. *Asian J. Pharm. Sci.* 10, 99–107 (2015).
16. Seuring, J. & Agarwal, S. Polymers with upper critical solution temperature in aqueous solution. *Macromol. Rapid Commun.* 33, 1898–1920 (2012).
 17. Winnik, F., Aseyev, V., Tenhu, H. & Winnik, F. M. Non-Ionic Thermoresponsive Polymers in Water Non-ionic Thermoresponsive Polymers in Water. (2010). doi:10.1007/12
 18. Ward, M. A. & Georgiou, T. K. Thermoresponsive polymers for biomedical applications. *Polymers (Basel)*. 3, 1215–1242 (2011).
 19. Utracki, L. A. Polymer blends: fundamentals BT - Polypropylene: An A-Z reference. in (ed. Karger-Kocsis, J.) 601–605 (Springer Netherlands, 1999). doi:10.1007/978-94-011-4421-6_81
 20. Mishra, J., Tiwari, S. K., Abolhasani, M. M., Azimi, S. & Nayak, G. C. 2 - Fundamental of polymer blends and its thermodynamics. in *Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering* (eds. Mishra, R. K., Thomas, S. & Kalarikkal, N. B. T.-M. and N. F. C. (MFCs and Nfc. from P. B.) 27–55 (Woodhead Publishing, 2017). doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101991-7.00002-9
 21. Teotia, A. K., Sami, H. & Kumar, A. *Thermo-responsive polymers: Structure and design of smart materials. Switchable and Responsive Surfaces and Materials for Biomedical Applications* (Elsevier Ltd, 2015). doi:10.1016/B978-0-85709-713-2.00001-8
 22. Phillips, D. J. & Gibson, M. I. Towards being genuinely smart: ‘isothermally-responsive’ polymers as versatile, programmable scaffolds for biologically-adaptable materials. *Polym. Chem.* 6, 1033–1043 (2015).
 23. Fujishige, S., Kubota, K. & Ando, I. Phase transition of aqueous solutions of poly(N-isopropylacrylamide) and poly(N-isopropylmethacrylamide). *J. Phys. Chem.* 93, 3311–3313 (1989).
 24. Hoffman, A. S. *et al.* Really smart bioconjugates of smart polymers and receptor proteins. *J. Biomed. Mater. Res.* 52, 577–586 (2000).
 25. Zhang, W., Shi, L., Wu, K. & An, Y. Thermoresponsive micellization of poly(ethylene glycol)-b-poly(N-isopropylacrylamide) in water. *Macromolecules* 38, 5743–5747 (2005).
 26. Zhang, X. Z., Yang, Y. Y., Chung, T. S. & Ma, K. X. Preparation and characterization of fast response macroporous poly(N-isopropylacrylamide)

- hydrogels. *Langmuir* 17, 6094–6099 (2001).
27. Pastorczak, M., Okrasa, L., Yoon, J. A., Kowalewski, T. & Matyjaszewski, K. Kinetics of the temperature-induced volume phase transition in poly(2-(2-methoxyethoxy)ethyl methacrylate) hydrogels of various topologies. *Polym. (United Kingdom)* 110, 25–35 (2017).
 28. Wang, Y., Dong, A., Yuan, Z. & Chen, D. Fabrication and characterization of temperature-, pH- and magnetic-field-sensitive organic/inorganic hybrid poly (ethylene glycol)-based hydrogels. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 415, 68–76 (2012).
 29. Lutz, J. F., Andrieu, J., Üzgün, S., Rudolph, C. & Agarwal, S. Biocompatible, thermoresponsive, and biodegradable: Simple preparation of “All-in-one” biorelevant polymers. *Macromolecules* 40, 8540–8543 (2007).
 30. Lutz, J. F. Polymerization of oligo(ethylene glycol) (meth)acrylates: Toward new generations of smart biocompatible materials. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 46, 3459–3470 (2008).
 31. Lutz, J. F. & Hoth, A. Preparation of ideal PEG analogues with a tunable thermosensitivity by controlled radical copolymerization of 2-(2-methoxyethoxy)ethyl methacrylate and oligo(ethylene glycol) methacrylate. *Macromolecules* 39, 893–896 (2006).
 32. Lutz, J.-F. *et al.* One-Pot Synthesis of PEGylated Ultrasmall Iron-Oxide Nanoparticles and Their in Vivo Evaluation as Magnetic Resonance Imaging Contrast Agents. *Biomacromolecules* 7, 3132–3138 (2006).
 33. Ishizone, T. *et al.* Anionic Polymerizations of Oligo(ethylene glycol) Alkyl Ether Methacrylates: Effect of Side Chain Length and ω -Alkyl Group of Side Chain on Cloud Point in Water. *Macromolecules* 41, 2963–2967 (2008).
 34. París, R., García, J. & Quijada-Garrido, I. Thermo- and pH-sensitive hydrogels based on 2-(2-methoxyethoxy)ethyl methacrylate and methacrylic acid. *Polym. Int.* 60, 178–185 (2011).
 35. Han, S., Hagiwara, M. & Ishizone, T. Synthesis of thermally sensitive water-soluble polymethacrylates by living anionic polymerizations of oligo(ethylene glycol) methyl ether methacrylates. *Macromolecules* 36, 8312–8319 (2003).
 36. Dong, H. & Matyjaszewski, K. Thermally responsive P(M(EO)₂MA- co -OEOMA) copolymers via AGET ATRP in miniemulsion. *Macromolecules* 43, 4623–4628 (2010).

37. París, R. & Quijada-Garrido, I. Swelling behaviour of thermo-sensitive hydrogels based on oligo(ethylene glycol) methacrylates. *Eur. Polym. J.* 45, 3418–3425 (2009).
38. París, R. & Quijada-Garrido, I. Temperature- and pH-responsive behaviour of poly(2-(2-methoxyethoxy)ethyl methacrylate-co-N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) hydrogels. *Eur. Polym. J.* 46, 2156–2163 (2010).
39. Marrucho, I. M., Branco, L. C. & Rebelo, L. P. N. Ionic Liquids in Pharmaceutical Applications. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 5, 527–546 (2014).
40. Yuan, J., Mecerreyes, D. & Antonietti, M. Poly(ionic liquid)s: An update. *Prog. Polym. Sci.* 38, 1009–1036 (2013).
41. Welton, T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.* 99, 2071–2084 (1999).
42. Plechkova, N. V & Seddon, K. R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. (2008). doi:10.1039/b006677j
43. Nishimura, N. & Ohno, H. 15th anniversary of polymerised ionic liquids. *Polymer (Guildf)*. 55, 3289–3297 (2014).
44. Chen, F., Guo, J., Xu, D. & Yan, F. Thermo- and pH-responsive poly(ionic liquid) membranes. *Polym. Chem.* 7, 1330–1336 (2016).
45. Shaplov, A. S., Marcilla, R. & Mecerreyes, D. Recent Advances in Innovative Polymer Electrolytes based on Poly(ionic liquid)s. *Electrochim. Acta* 175, 18–34 (2015).
46. Shaplov, A. S., Ponkratov, D. O. & Vygodskii, Y. S. Poly(ionic liquid)s: Synthesis, properties, and application. *Polym. Sci. Ser. B* 58, 73–142 (2016).
47. Qian, W., Texter, J. & Yan, F. Frontiers in poly(ionic liquid)s: syntheses and applications. *Chem. Soc. Rev.* 46, 1124–1159 (2017).
48. Gardas, R. L. & Coutinho, J. A. P. Group Contribution Methods for the Prediction of Thermophysical and Transport Properties of Ionic Liquids. *AIChE J.* 55, (2009).
49. Ohno, H. Molten salt type polymer electrolytes. 46, 1407–1411 (2001).
50. Poole, C. F. & Poole, S. K. Extraction of organic compounds with room temperature ionic liquids. *J. Chromatogr. A* 1217, 2268–2286 (2010).
51. Lu, J., Yan, F. & Texter, J. Advanced applications of ionic liquids in polymer science. *Prog. Polym. Sci.* 34, 431–448 (2009).
52. He, Y. & Lodge, T. P. A thermoreversible ion gel by triblock copolymer self-assembly in an ionic liquid. *Chem. Commun.* 2732–2734 (2007).

doi:10.1039/B704490A

53. Karjalainen, E., Chenna, N., Laurinmäki, P., Butcher, S. J. & Tenhu, H. Diblock copolymers consisting of a polymerized ionic liquid and poly(N-isopropylacrylamide). Effects of PNIPAM block length and counter ion on self-assembling and thermal properties. *Polym. Chem.* 4, 1014–1024 (2013).
54. Yuan, J. & Antonietti, M. Poly(ionic liquid)s: Polymers expanding classical property profiles. *Polymer (Guildf)*. 52, 1469–1482 (2011).
55. Tang, H., Tang, J., Ding, S., Radosz, M. & Shen, Y. Atom transfer radical polymerization of styrenic ionic liquid monomers and carbon dioxide absorption of the polymerized ionic liquids. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 43, 1432–1443 (2005).
56. Mecerreyes, D. Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes. *Prog. Polym. Sci.* 36, 1629–1648 (2011).
57. Ohno, H. & Ito, K. Room-Temperature Molten Salt Polymers as a Matrix for Fast Ion Conduction. *Chemistry Letters* 27, 751–752 (1998).
58. Gu, H., Yan, F. & Texter, J. Polymerized Paired Ions as Polymeric Ionic Liquid-Proton Conductivity. *Macromol. Rapid Commun.* 37, 1218–1225 (2016).
59. Ogihara, W., Washiro, S., Nakajima, H. & Ohno, H. Effect of cation structure on the electrochemical and thermal properties of ion conductive polymers obtained from polymerizable ionic liquids. *Electrochim. Acta* 51, 2614–2619 (2006).
60. Joao, K. G., Tome, L. C., Isik, M., Mecerreyes, D. & Marrucho, I. M. Poly(ionic liquid)s as phase splitting promoters in aqueous biphasic systems. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 27462–27472 (2015).
61. Marcilla, R., Blazquez, J. A., Rodriguez, J., Pomposo, J. A. & Mecerreyes, D. Tuning the Solubility of Polymerized Ionic Liquids by Simple Anion-Exchange Reactions. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 42, 208–212 (2004).
62. Cammarata, L., Kazarian, S. G., Salter, P. A. & Welton, T. Molecular states of water in room temperature ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 5192–5200 (2001).
63. Marcilla, R. *et al.* Synthesis of novel polycations using the chemistry of ionic liquids. *Macromol. Chem. Phys.* 206, 299–304 (2005).
64. Ando, T., Kohno, Y., Nakamura, N. & Ohno, H. Introduction of hydrophilic groups onto the ortho-position of benzoate anions induced phase separation of the corresponding ionic liquids with water. *Chem. Commun.* 49, 10248–10250 (2013).
65. Dyson, P. J., Ellis, D. J. & Welton, T. A temperature-controlled reversible ionic

- liquid - water two phase - single phase protocol for hydrogenation catalysis. *Can. J. Chem.* 79, 705–708 (2001).
66. Tsuji, Y. & Ohno, H. Facile Synthesis of Thermally Stable Benzimidazolate-type Ionic Liquids. *Chem. Lett.* 42, 527–529 (2013).
 67. Kohno, Y., Arai, H., Saita, S. & Ohno, H. Material design of ionic liquids to show temperature-sensitive LCST-type phase transition after mixing with water. *Aust. J. Chem.* 64, 1560–1567 (2011).
 68. Nockemann, P. *et al.* Task-Specific Ionic Liquid for Solubilizing Metal Oxides. *J. Phys. Chem. B* 110, 20978–20992 (2006).
 69. Dullius, J. E. L. *et al.* Selective Catalytic Hydrodimerization of 1,3-Butadiene by Palladium Compounds Dissolved in Ionic Liquids. *Organometallics* 17, 815–819 (1998).
 70. Cerdeiriña, C. A. *et al.* Criticality of the [C₄mim][BF₄] + Water System. in *Ionic Liquids III A: Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities* 901, 13–175 (American Chemical Society, 2005).
 71. Najdanovic-Visak, V. *et al.* Phase behaviour of room temperature ionic liquid solutions: an unusually large co-solvent effect in (water + ethanol). *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, 1701–1703 (2002).
 72. Weingärtner, H., Kleemeier, M., Wiegand, S. & Schröer, W. Coulombic and non-Coulombic contributions to the criticality of ionic fluids. An experimental approach. *J. Stat. Phys.* 78, 169–196 (1995).
 73. Kleemeier, M., Schröer, W. & Weingärtner, H. Critical behavior of the ionic system n-Propyl-tri-n-butylammonium iodide + water near its upper and lower consolute points. *J. Mol. Liq.* 73–74, 501–511 (1997).
 74. Kohno, Y., Deguchi, Y. & Ohno, H. Ionic liquid-derived charged polymers to show highly thermoresponsive LCST-type transition with water at desired temperatures. *Chem. Commun.* 48, 11883 (2012).
 75. Kohno, Y., Saita, S., Men, Y., Yuan, J. & Ohno, H. Thermoresponsive polyelectrolytes derived from ionic liquids. *Polym. Chem.* 6, 2163–2178 (2015).
 76. Okafuji, A., Kohno, Y. & Ohno, H. Thermoresponsive Poly (Ionic Liquid) s in Aqueous Salt Solutions : Salting-Out Effect on Their Phase Behavior and Water Absorption / Desorption Properties. *Macromol. Rapid Commun.* 37, 1130–1134 (2016).
 77. De Santis, S., La Mesa, C. & Masci, G. On the upper critical solution temperature

- of PNIPAAm in an ionic liquid: Effect of molecular weight, tacticity and water. *Polym. (United Kingdom)* 120, 52–58 (2017).
78. Soll, S., Antonietti, M. & Yuan, J. Double Stimuli-Responsive Copolymer Stabilizers for Multiwalled Carbon Nanotubes. (2012).
 79. Gupta, N. & Srivastava, A. K. Interpenetrating polymer networks: A review on synthesis and properties. *Polym. Int.* 35, 109–118 (1994).
 80. Sperling, L. H. & Mishra, V. The current status of interpenetrating polymer networks. *Polym. Adv. Technol.* 7, 197–208 (1996).
 81. Dragan, E. S. Design and applications of interpenetrating polymer network hydrogels. A review. *Chem. Eng. J.* 243, 572–590 (2014).
 82. Maleki, L., Edlund, U. & Albertsson, A.-C. Synthesis of full interpenetrating hemicellulose hydrogel networks. *Carbohydr. Polym.* 170, 254–263 (2017).
 83. Khurma, J. R. & Nand, A. V. Temperature and pH sensitive hydrogels composed of chitosan and poly(ethylene glycol). *Polym. Bull.* 59, 805–812 (2008).
 84. Cui, L., Jia, J., Guo, Y., Liu, Y. & Zhu, P. Preparation and characterization of IPN hydrogels composed of chitosan and gelatin cross-linked by genipin. *Carbohydr. Polym.* 99, 31–38 (2014).
 85. Guo, B., Yuan, J., Yao, L. & Gao, Q. Preparation and release profiles of pH/temperature-responsive carboxymethyl chitosan/P(2-(dimethylamino) ethyl methacrylate) semi-IPN amphoteric hydrogel. *Colloid Polym. Sci.* 285, 665–671 (2007).
 86. Yuan, Y. *et al.* The effect of cross-linking of chitosan microspheres with genipin on protein release. *Carbohydr. Polym.* 68, 561–567 (2007).
 87. Shi, J., Alves, N. M. & Mano, J. F. Drug release of pH/temperature-responsive calcium alginate/poly(N- isopropylacrylamide) semi-IPN beads. *Macromol. Biosci.* 6, 358–363 (2006).
 88. Kim, S. J., Yoon, S. G., Lee, Y. H. & Kim, S. I. Bending behavior of hydrogels composed of poly(methacrylic acid) and alginate by electrical stimulus. *Polym. Int.* 53, 1456–1460 (2004).
 89. Chirila, T. V., George, K. A., Abdul Ghafor, W. A., Pas, S. J. & Hill, A. J. Sequential homo-interpenetrating polymer networks of poly(2-hydroxyethyl methacrylate): Synthesis, characterization, and calcium uptake. *J. Appl. Polym. Sci.* 126, (2012).
 90. Hoare, T. R. & Kohane, D. S. Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges. *Polymer (Guildf)*. 49, 1993–2007 (2008).

91. Peak, C. W., Wilker, J. J. & Schmidt, G. A review on tough and sticky hydrogels. *Colloid Polym. Sci.* 291, 2031–2047 (2013).
92. Takashi, M., Noriko, A., Kaori, O. & Tadashi, U. Rapid response of a poly(acrylamide) hydrogel having a semi-interpenetrating polymer network structure. *Polym. Adv. Technol.* 17, 794–797
93. Zhang, J.-T., Bhat, R. & Jandt, K. D. Temperature-sensitive PVA/PNIPAAm semi-IPN hydrogels with enhanced responsive properties. *Acta Biomater.* 5, 488–497 (2009).
94. Liu, M., Su, H. & Tan, T. Synthesis and properties of thermo- and pH-sensitive poly(N-isopropylacrylamide)/polyaspartic acid IPN hydrogels. *Carbohydr. Polym.* 87, 2425–2431 (2012).
95. Masaki, M. & Kokufuta, E. Polyampholyte gels of a cross-linked polyanion or polycation network into which an oppositely charged polyion was immobilized. *Colloid Polym. Sci.* 291, 669–681 (2013).
96. Xu, K. *et al.* A novel multi-responsive polyampholyte composite hydrogel with excellent mechanical strength and rapid shrinking rate. *J. Colloid Interface Sci.* 345, 360–368 (2010).
97. Nayak, P. K., Hathorne, A. P. & Bermudez, H. Critical solution behavior of poly(N-isopropyl acrylamide) in ionic liquid–water mixtures. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 1806 (2013).
98. Zuo, Y. *et al.* Novel reversible thermoresponsive nanogel based on poly(ionic liquid)s prepared via RAFT crosslinking copolymerization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 54, 169–178 (2016).
99. Men, Y., Drechsler, M. & Yuan, J. Double-stimuli-responsive spherical polymer brushes with a poly(ionic liquid) core and a thermoresponsive shell. *Macromol. Rapid Commun.* 34, 1721–1727 (2013).
100. Illescas, J. *et al.* Poly(ionic liquid)s derived from 3-octyl-1-vinylimidazolium bromide and N-isopropylacrylamide with tunable properties. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 52, 3521–3532 (2014).
101. Lu, Y. *et al.* Design and synthesis of thermoresponsive ionic liquid polymer in acetonitrile as a reusable extractant for separation of tocopherol homologues. *Macromolecules* 48, 915–924 (2015).
102. Feng, X. *et al.* Highly Swellable, Dual-Responsive Hydrogels Based on PNIPAM and Redox Active Poly(ferrocenylsilane) Poly(ionic liquid)s: Synthesis, Structure,

- and Properties. *Macromol. Rapid Commun.* 37, 1939–1944 (2016).
103. Tauer, K., Weber, N. & Texter, J. Core-shell particle interconversion with di-stimuli-responsive diblock copolymers. *Chem. Commun. (Camb)*. 6065–6067 (2009). doi:10.1039/b912148j
 104. Mori, H., Yanagi, M. & Endo, T. RAFT polymerization of N-vinylimidazolium salts and synthesis of thermoresponsive ionic liquid block copolymers. *Macromolecules* 42, 8082–8092 (2009).
 105. Mori, H., Ebina, Y., Kambara, R. & Nakabayashi, K. Temperature-responsive self-assembly of star block copolymers with poly(ionic liquid) segments. *Polym. J.* 44, 550–560 (2012).
 106. Jain, K., Vedarajan, R., Watanabe, M., Ishikiriyama, M. & Matsumi, N. Tunable LCST behavior of poly(N-isopropylacrylamide/ionic liquid) copolymers. *Polym. Chem.* 6, 6819–6825 (2015).
 107. Nakabayashi, K., Sato, Y., Isawa, Y., Lo, C.-T. & Mori, H. Ionic Conductivity and Assembled Structures of Imidazolium Salt-Based Block Copolymers with Thermoresponsive Segments. *Polymers (Basel)*. 9, 616 (2017).
 108. Gallagher, S., Florea, L., Fraser, K. J. & Diamond, D. Swelling and shrinking properties of thermo-responsive polymeric ionic liquid hydrogels with embedded linear pNIPAAm. *Int. J. Mol. Sci.* 15, 5337–5349 (2014).
 109. Tudor, A., Florea, L., Gallagher, S., Burns, J. & Diamond, D. Poly(Ionic liquid) semi-interpenetrating network multi-responsive hydrogels. *Sensors (Switzerland)* 16, (2016).
 110. García-García, J. M., Liras, M., Quijada-Garrido, I., Gallardo, A. & París, R. Swelling control in thermo-responsive hydrogels based on 2-(2-methoxyethoxy)ethyl methacrylate by crosslinking and copolymerization with N-isopropylacrylamide. *Polym. J.* 43, 887–892 (2011).
 111. Sun, S. & Wu, P. On the thermally reversible dynamic hydration behavior of oligo(ethylene glycol) methacrylate-based polymers in water. *Macromolecules* 46, 236–246 (2013).
 112. Jalota, S., Bhaduri, S., Bhaduri, S. & Cuneyt Tas, A. A Protocol to Develop Crack-Free Biomimetic Coatings on Ti6Al4V Substrates. *J. Mater. Res. - J MATER RES* 22, (2007).
 113. Guo, L., Deng, Q., Fang, G., Gao, W. & Wang, S. *Preparation and evaluation of molecularly imprinted ionic liquids polymer as sorbent for on-line solid-phase*

- extraction of chlorsulfuron in environmental water samples. Journal of chromatography. A* 1218, (2011).
114. Cheng, J., Shan, G. & Pan, P. Temperature and pH-dependent swelling and copper(ii) adsorption of poly(N-isopropylacrylamide) copolymer hydrogel. *RSC Adv.* 5, 62091–62100 (2015).
 115. Minamimoto, H. *et al.* Polymerization of Room-Temperature Ionic Liquid Monomers by Electron Beam Irradiation with the Aim of Fabricating Three-Dimensional Micropolymer/Nanopolymer Structures. *Langmuir* 31, 4281–4289 (2015).
 116. Wojnarowska, Z. *et al.* Effect of Pressure on Decoupling of Ionic Conductivity from Segmental Dynamics in Polymerized Ionic Liquids. *Macromolecules* 48, 8660–8666 (2015).
 117. Chen, X. *et al.* Bis-imidazolium based poly(ionic liquid) electrolytes for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem.* 22, 18018 (2012).
 118. Paschoal, V. H., Faria, L. F. O. & Ribeiro, M. C. C. Vibrational Spectroscopy of Ionic Liquids. *Chem. Rev.* 117, 7053–7112 (2017).
 119. Cha, S. & Kim, D. Anion Exchange in Ionic Liquid Mixtures. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 29786–29792 (2015).
 120. Gawande, N. & Mungray, A. A. Superabsorbent polymer (SAP) hydrogels for protein enrichment. *Sep. Purif. Technol.* 150, 86–94 (2015).
 121. Guilherme, M. R. *et al.* Superabsorbent hydrogels based on polysaccharides for application in agriculture as soil conditioner and nutrient carrier: A review. *Eur. Polym. J.* 72, 365–385 (2015).
 122. Dias, A. M. A. *et al.* Phosphonium ionic liquids as greener electrolytes for poly(vinyl chloride)-based ionic conducting polymers. *RSC Adv.* 6, 88979–88990 (2016).
 123. Cao, Y. & Mu, T. Comprehensive investigation on the thermal stability of 66 ionic liquids by thermogravimetric analysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 8651–8664 (2014).
 124. Maton, C., De Vos, N. & Stevens, C. V. Ionic liquid thermal stabilities: Decomposition mechanisms and analysis tools. *Chem. Soc. Rev.* 42, 5963–5977 (2013).
 125. Cassity, C. G. *et al.* Ionic liquids of superior thermal stability. *Chem. Commun.* 49, 7590–7592 (2013).
 126. Schild, H. G. Thermal decomposition of PNIPAAm: TGA-FTIR analysis. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 34, 2259–2262 (1996).

127. Kadlubowski, S., Matusiak, M., Adamus, A., Olejniczak, M. N. & Kozanecki, M. 2-(2-Methoxyethoxy)Ethyl Methacrylate Hydrogels With Gradient of Cross-Link Density. *Radiat. Phys. Chem.* 118, 107–110 (2014).
128. Kozanecki, M. *et al.* Evolution of high-temperature molecular relaxations in poly(2-(2-methoxyethoxy)ethyl methacrylate) upon network formation. *Colloid Polym. Sci.* 293, 1357–1367 (2015).
129. Levine, H. & Slade, L. *Water as a plasticizer: physico-chemical aspects of low-moisture polymeric systems. Water Science Reviews* 3 (2017). doi:10.1017/CBO9780511552083.002
130. Jerolimov, V., Jagger, R. G. & Millward, P. J. Effect of Cross-linking Chain Length on Glass Transition of a Dough-moulded Poly (methylmethacrylate) Resins. 28, 3–9 (1994).
131. Gonçalves, M. de L. S. S. *Métodos instrumentais para análise de soluções: análise quantitativa.* (Fundação Calouste Gulbenkian, 2001).

Anexos

Anexo A - Otimização do processo de síntese dos copolímeros e IPNs à base de MEO₂MA/IL

Solvente e Concentração

Inicialmente, foram testados diversos solventes para utilizar aquando da preparação da solução de monómeros por forma a determinar aquele que proporcionaria melhores propriedades térmicas e mecânicas. Os solventes e concentrações utilizados, bem como os resultados obtidos encontram-se resumidos na tabela A1. De notar que os testes foram realizados para a síntese de P(MEO₂MA), por ser o material controlo.

Tabela A1 – Resultados da optimização do tipo e quantidade de solvente.

Solvente	Concentração	Resultado	
		Propriedades térmicas	Propriedades mecânicas
Sem Solvente	-	Rápida transição de fase	Polímero muito resistente e elástico
Água e Etanol	5,3 M	Rápida transição de fase	Polímero muito resistente e elástico
	2 M	Rápida transição de fase	Filme muito quebradiço
	1 M	Rápida transição de fase	Não foi possível fazer filmes poliméricos
Dimetilsulfóxido	5,3 M	O polímero não ficou homogéneo	

Deste modo, uma vez que foi possível sintetizar o polímero em massa obtendo boas propriedades, optou-se por esta via.

Tipo e Quantidade de reticulante

O polímero P(MEO₂MA) começou por ser sintetizado sem reticulação, com poli(etilenoglicol)diacrilato e com etilenoglicol dimetacrilato. Percebeu-se então que o material sintetizado sem reticulação tinha boas propriedades mecânicas, optando-se por seguir sem reticulação. O mesmo aconteceu para os copolímeros com BVImTf₂N.

Pelo contrário, sendo o BVImCl muito hidrofílico, não foi possível a síntese de materiais estáveis sem reticulação, uma vez que os polímeros se dissolviam em água. Optou-se então pela utilização de 1% de reticulação com um reticulante de cadeia grande (massa molecular de 550 g/mol) – poli(etilenoglicol) dimetacrilato.

Superfície de polimerização

A síntese dos materiais estudados foi, inicialmente, realizada em vidro. No entanto, era muito difícil soltar os filmes mais hidrofóbicos dessa superfície, acabando estes por se danificar (ver Figura A1). Deste modo, foi testada a síntese em acetato, o que resultou numa maior facilidade de manuseamento do polímero.

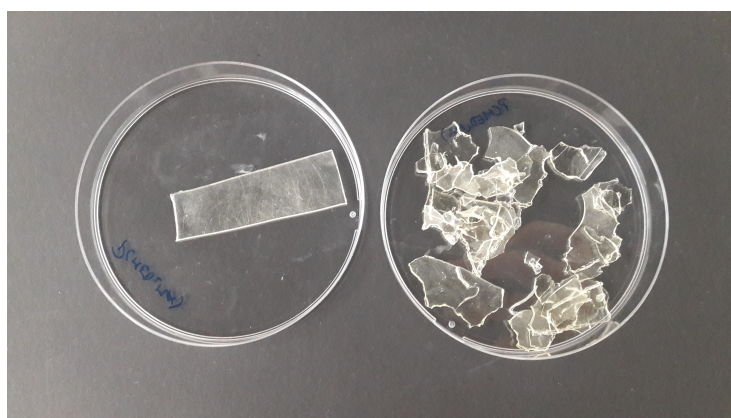


Figura A1 – P(MEO₂MA) sintetizado em acetato (à esquerda) e em vidro (à direita).

Para averiguar o efeito do material do molde nas propriedades de superfície dos materiais foram realizadas medidas dos ângulos de contacto da água com os materiais, sendo que em vidro se obteve um valor de 77° e em acetato um valor de ~70°.

Depois de analisados os resultados optou-se por fazer todas as sínteses em acetato, de modo a conservar a integridade do material.

Otimização do processo de síntese dos IPNs de MEO₂MA/IL

A síntese dos IPNs de MEO₂MA/IL começou por ser feita através da colocação de uma solução de IL, iniciador e reticulante por cima de um filme de P(MEO₂MA) em massa, sem reticulação. De seguida este sistema era colocado no frio (de forma a maximizar a absorção) durante a noite, sendo depois limpa a superfície do filme com etanol e feita a polimerização. Obtiveram-se, no entanto, materiais não homogéneos e não se conseguiu incorporar a quantidade desejada de IL (15%). É importante salientar que no caso dos IPNs

não foi possível sintetizar sem reticulante, já que a definição de IPN implica que pelo menos uma das redes seja reticulada.

Tabela A2 – Resultados da análise elemental às primeiras IPNs sintetizadas.

Contra-ião	Solvente	Quantidade desejada (%)	Quantidade real (%)
Tf ₂ N	-	15	9,35 ± 1,80
Tf ₂ N	-	35	16,49 ± 2,60
Cl	H ₂ O	15	3,75 ± 0,90
Cl	Etanol	15	0,87 ± 0,10

Depois disto, tentou-se facilitar a difusão das moléculas de IL no P(MEO₂MA), através da prévia sorção de água ou etanol pela primeira rede, não tendo sido esta tentativa bem sucedida, já que a incorporação de líquido iónico foi nula.

Deste modo, decidiu-se utilizar P(MEO₂MA) dissolvido, em vez de em filme. Foram então analisados os resultados anteriormente mostrados e optou-se por utilizar uma concentração de P(MEO₂MA) de 1.5M. Foram então sintetizados IPNs com 15% de P(BVImCl) com 5 e 10% de reticulação, obtendo-se materiais que dissolviam quando colocados em água. O aspecto destes materiais depois de secos de novo é apresentado na Figura A2.

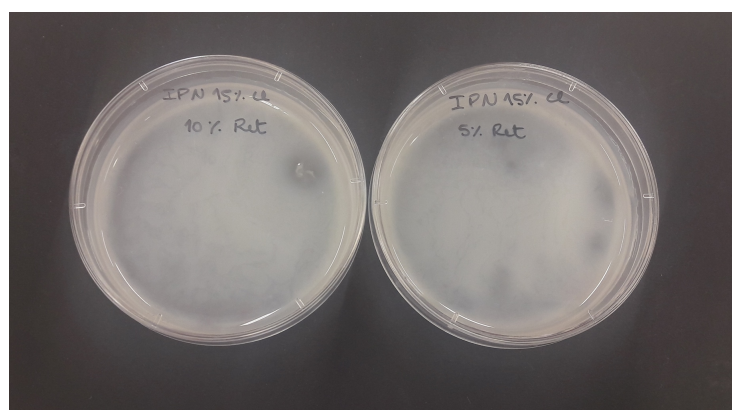


Figura A2 – Aspecto dos IPNs com 15% de P(BVImCl) com 5 (à direita) e 10% de reticulação (à esquerda).

Percebeu-se que, neste caso, o problema seria que a segunda rede, reticulada, estaria em muito pequena quantidade, não sendo suficiente para reticular todo o P(MEO₂MA) do material. Optou-se então por aumentar para 50% o teor em líquido iónico dos IPNs, testando para uma reticulação de 5%. Tendo em conta que foi possível sintetizar filmes destes materiais quer com BVImCl quer com BVImTf₂N, optou-se pelo estudo destes IPNs. Depois, de modo a aproximar os materiais o mais possível ao copolímero correspondente,

tentou-se diminuir a quantidade de reticulação para 2.5%, o que para o IPN com BVImCl não se conseguiu, uma vez que o P(MEO₂MA) se dissolveu durante a lavagem .

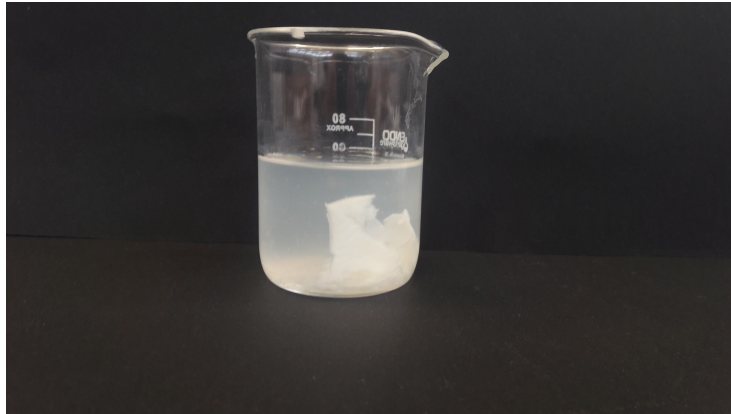


Figura A3 – Liberação de P(MEO₂MA) durante a lavagem do IPN à base de BVImCl com 2.5% de reticulação.

Anexo B – Curvas de calibração

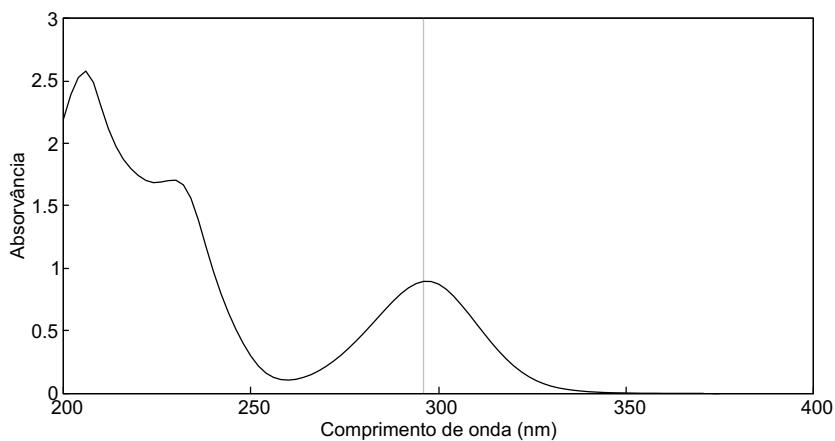


Figura B1 – Espectro de uma solução de 0.038mg/mL de ácido salicílico.

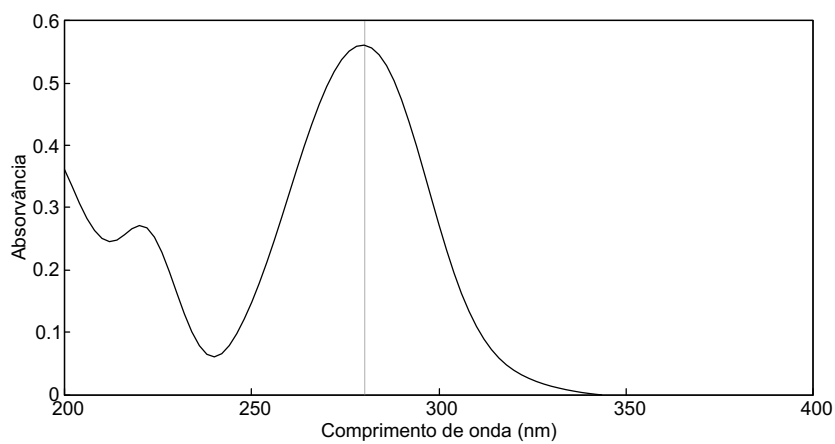


Figura B2 – Espectro de uma solução de 0.01mg/mL de Irgacure 2959.

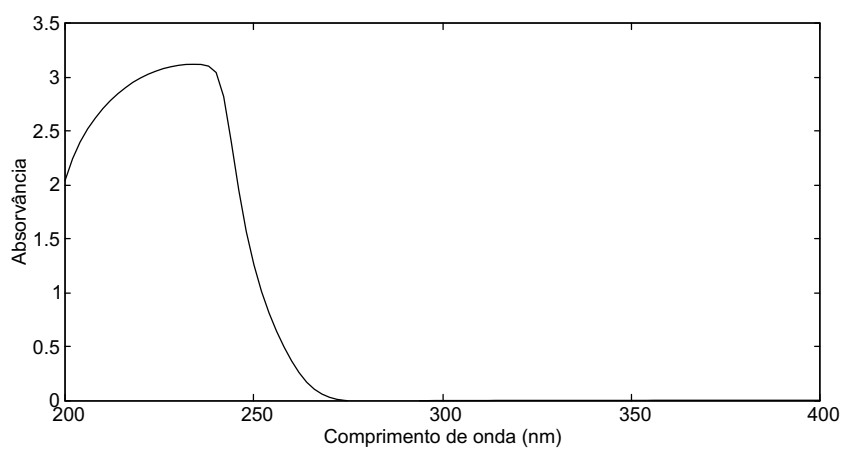


Figura B3 – Espectro de uma solução de 1mg/mL de BVImTf2N.

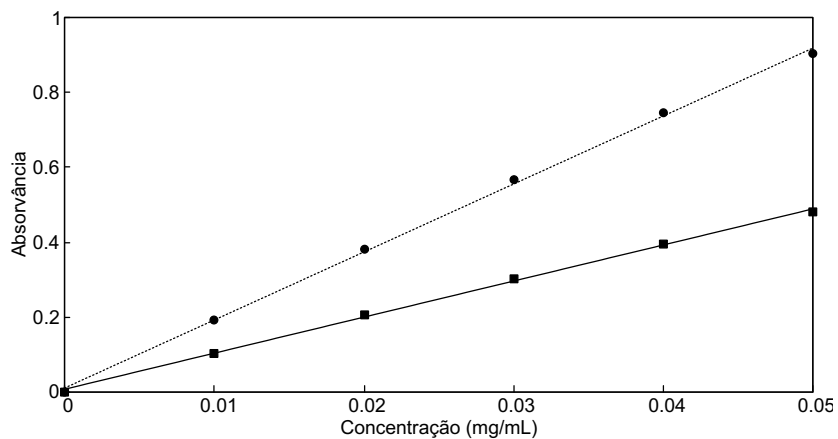


Figura B4 – Curva de calibração do ácido salicílico a 37°C. A 280 nm (linha contínua) Abs=9,83°C. A 296 nm (linha pontuada) Abs=18,45°C.

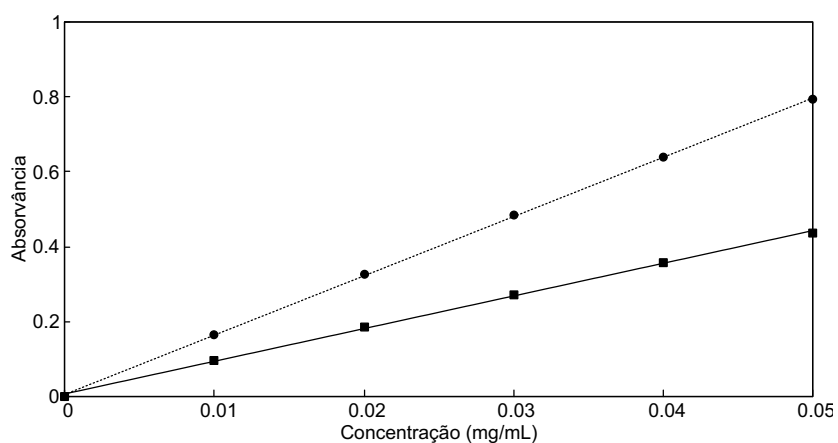


Figura B5 – Curva de calibração do ácido salicílico a 25°C. A 280 nm (linha contínua) Abs=8,90°C. A 296 nm (linha pontuada) Abs=15,98°C.

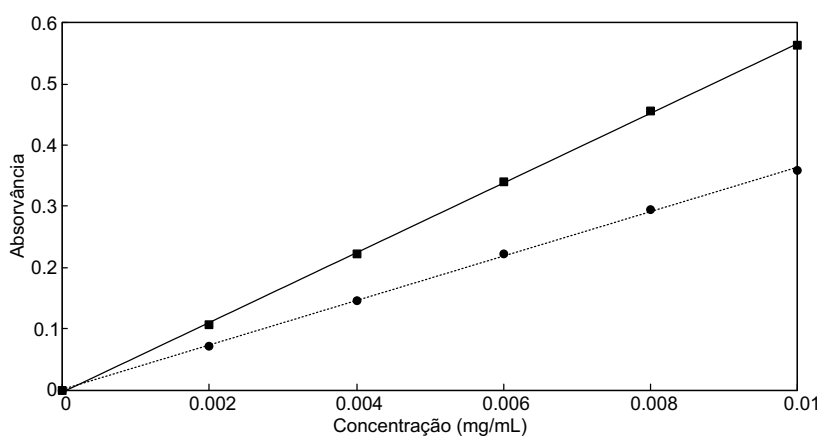


Figura B6 – Curva de calibração do ácido salicílico a 25°C. A 280 nm (linha contínua) Abs=57,47°C. A 296 nm (linha pontuada) Abs=36,86°C.

Anexo C – Ficha de propriedades dos reagentes utilizados

<i>Nome da Substância</i>	<i>Fórmula Química</i>	<i>Peso molecular (g/mol)</i>	<i>Ponto de Fusão (°C)</i>	<i>Ponto de Ebulição (°C)</i>	<i>Densidade (g/cm³)</i>
Di(etilenoglicol) metil éter metacrilato	C ₉ H ₁₆ O ₄	188,22	-	98 (a 4,7 hPa)	1,02 (a 25°C)
Cloreto de 1-butil-3-vinilimidazólio	C ₉ H ₁₅ ClN ₂	186,68			-
Bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-butil-3-vinilimidazólio	C ₁₁ H ₁₅ F ₆ N ₃ O ₄ S ₂	431,37	< 25	-	1,424 (a 25°C)
2-hidroxi-4-(2-hidroxietoxi)-2-metilpropilfenona	C ₁₂ H ₁₆ O ₄	224,25	88 - 90	-	-
Poli(etilenoglicol) dimetacrilato	(C ₄ H ₅ O).(C ₂ H ₄ O) _n .(C ₄ H ₅ O ₂)	550	-	> 200 (a 3hPa)	1,12 (a 25°C)
Ácido Acetilsalicílico	C ₉ H ₈ O ₄	180,16	134 - 136	-	-
Etanol	C ₂ H ₆ O	46,07	-114,1	78,37	0,789
Água	H ₂ O	18,01	0	100	0,98 (a 25°C)

Anexo D – Ficha de segurança dos reagentes utilizados

<i>Nome da Substância</i>	<i>Códigos H e P</i>	<i>Cuidados no manuseamento*</i>	<i>Cuidados no armazenamento*</i>	<i>Cuidados no descarte*</i>
Di(etilenoglicol) metil éter metacrilato	H315; H317; H319; H335 P261; P280; P305 + P351 + P338	Evitar o contacto com a pele e os olhos. Evitar a inalação do vapor ou da névoa. Medidas usuais de protecção preventiva contra incêndio.	Armazenar em local fresco. Guardar o recipiente herméticamente fechado em lugar seco e bem ventilado. Os contentores abertos devem ser cuidadosamente fechados de novo e têm que ficar direitos para evitar a dispersão. Temperatura recomendada de armazenagem: 2 - 8 °C Sensível ao calor.	Propor a entrega de soluções excedentes e não recicláveis a uma empresa idónea de tratamento de resíduos. Entrar em contato com um serviço profissional credenciado de descarte de lixo para descartar esse material.
Cloreto de 1-butil-3-vinilimidazólio	Ficha de segurança não disponível			
Bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-butil-3-vinilimidazólio	P262; P280; P305+P351+P338; P313	Manter longe de fontes de calor, faíscas ou chamas. Não usar em espaços fechados sem ventilação ou respirador adequados.	Armazenar em temperaturas moderadas, numa área devidamente ventilada.	Contactar empresas especialistas no descarte. Recuperar ou reciclar, se necessário.

<i>Nome da Substância</i>	<i>Códigos H e P</i>	<i>Cuidados no manuseamento*</i>	<i>Cuidados no armazenamento*</i>	<i>Cuidados no descarte*</i>
2-hidroxi-4-(2-hidroxietoxi)-2-metilpropilfenona		Evitar a formação de pó e aerossóis. Providenciar uma adequada ventilação em locais onde se formem poeiras. Medidas usuais de protecção preventiva contra incêndio.	Armazenar em local fresco. Guardar o recipiente herméticamente fechado em lugar seco e bem ventilado. Sensível à luz.	Propor a entrega de soluções excedentes e não recicláveis a uma empresa idónea de tratamento de resíduos. Dissolver ou misturar o material com um solvente combustível e queimar em incinerador químico equipado com pós-combustor e purificador de gases.
Poli(etilenoglicol) dimetacrilato	H315; H317; H318 P280; P305 + P351 + P338	Evitar o contacto com a pele e os olhos. Evitar a inalação do vapor ou da névoa.	Armazenar em local fresco. Guardar o recipiente hermeticamente fechado em lugar seco e bem ventilado. Os contentores abertos devem ser cuidadosamente fechados de novo e têm que ficar direitos para evitar a dispersão.	Propor a entrega de soluções excedentes e não recicláveis a uma empresa idónea de tratamento de resíduos.

<i>Nome da Substância</i>	<i>Códigos H e P</i>	<i>Cuidados no manuseamento*</i>	<i>Cuidados no armazenamento*</i>	<i>Cuidados no descarte*</i>
Ácido Acetilsalicílico	H302 P301 + P312 + P333	Evitar o contacto com a pele e os olhos. Evitar a formação de pó e aerossóis. Providenciar uma adequada ventilação em locais onde se formem poeiras.	Evitar o contacto com a pele e os olhos. Evitar a formação de pó e aerossóis. Providenciar uma adequada ventilação em locais onde se formem poeiras.	Evitar o contacto com a pele e os olhos. Evitar a formação de pó e aerossóis. Providenciar uma adequada ventilação em locais onde se formem poeiras.
Etanol	H225; H319 P210; P280; P305 + P351 + P338; P337 + P313; P403 + P235	Evitar o contacto com a pele e os olhos. Evitar a inalação do vapor ou da névoa. Manter afastado de qualquer chama ou fonte de ignição - Não fumar. Tomar medidas para impedir a formação de electricidade estática.	Armazenar em local fresco. Guardar o recipiente herméticamente fechado em lugar seco e bem ventilado. Os contentores abertos devem ser cuidadosamente fechados de novo e têm que ficar direitos para evitar a dispersão.	Queimar num incinerador químico equipado com pós-combustor e purificador de gases, mas tomar precauções adicionais ao colocar esse material em ignição, visto que é altamente inflamável. Propor a entrega de soluções excedentes e não recicláveis a uma empresa idónea de tratamento de resíduos.

Anexo E – Frases H e P dos reagentes utilizados

Frases H

- H225 - Líquido e vapor facilmente inflamáveis.
- H302 - Nocivo por ingestão.
- H315 - Provoca irritação cutânea.
- H317 - Pode provocar uma reacção alérgica cutânea.
- H318 - Provoca lesões oculares graves.
- H319 - Provoca irritação ocular grave.
- H335 - Pode provocar irritação das vias respiratórias.

Frases P

- P210 - Manter afastado do calor/faísca/chama aberta/superfícies quentes. — Não fumar.
- P261 - Evitar respirar as poeiras/fumos/gases/névoas/vapores/aerossóis.
- P262 - Não pode entrar em contacto com os olhos, a pele ou a roupa.
- P280 - Usar luvas de protecção/vestuário de protecção/protecção ocular/protecção facial.
- P313 - Consulte um médico.
- P301 + P312 - EM CASO DE INGESTÃO: caso sinta indisposição, contacte um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS ou um médico.
- P305 + P351 + P338 - SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar.
- P337 + P313 - Caso a irritação ocular persista: consulte um médico.
- P403 + P235 - Armazenar em local bem ventilado. Conservar em ambiente fresco.