

# Eletrofiação do Poli(álcool vinílico) Via Solução Aquosa

Lilia M. Guerrini, Márcia C. Branciforti, Rosario E. S. Bretas  
*Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar*

Maurício P. de Oliveira  
*Hexion Química Ind. e Com. S.A., Cotia, SP*

**Resumo:** Neste trabalho foi sintetizado o poli(álcool vinílico) (PVOH) através da hidrólise alcalina do poli (acetato de vinila). As mantas nanofibrilicas de PVOH foram processadas através da eletrofiação das soluções de PVOH/água e PVOH/água/cloreto de alumínio, ambos na concentração de 12,4% m/v. A morfologia das fibras foi analisada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). O grau de cristalinidade dos materiais foi medido por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e difração raios x de alto ângulo (WAXD). Os efeitos da tensão elétrica aplicada e da presença de cloreto de alumínio foram verificados na morfologia e no diâmetro médio das fibras de PVOH. Os resultados obtidos mostraram que as fibras de PVOH na ausência do cloreto de alumínio apresentaram diâmetros maiores do que na presença do cloreto de alumínio devido à diferença observada na condutividade elétrica das soluções. Variando-se a tensão de 15 a 18 kV foi observado um decréscimo 140 nm no diâmetro médio das fibras. A cristalinidade das fibras eletrofiadas com sal e sem sal é menor do que para o PVOH isotrópico.

**Palavras-chave:** *Eletrofiação, poli(álcool vinílico), nanofibras.*

## Electrospinning of Aqueous Solution of Poly(vinyl alcohol)

**Abstract:** Poly(vinyl alcohol) (PVOH) was prepared by solution polymerization of vinyl acetate. PVOH nanofibers were produced by electrospinning in aqueous solution of 12.4% w/v with and without 1% v/v of aluminum chloride. The nanofiber morphology was observed using a scanning electron microscope (SEM). The degree of crystallinity was measured by differential scanning calorimetry (DSC) and wide-angle x ray diffraction (WAXD). The effects of electric voltage and the addition of aluminum chloride were verified on the morphology and average fiber diameter. The results showed that the PVOH nanofibers without aluminum chloride had diameters higher than the nanofibers prepared with the salt due to the different electrical conductivity of the solutions. A decrease of 140 nm on the average diameter fibers was observed when the voltage varied from 15 to 18 kV. The nanofibers crystallinity with and without salt was lower than the isotropic PVOH.

**Keywords:** *Electrospinning, poly (vinyl alcohol), nanofibers.*

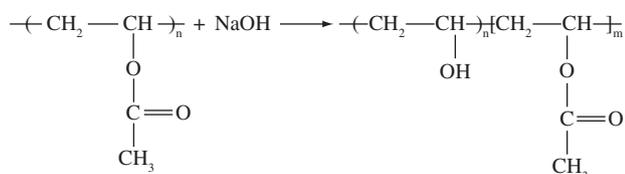
## Introdução

O poli(álcool vinílico) (PVOH) é um polímero solúvel em água, obtido industrialmente através da hidrólise alcalina do poli(acetato de vinila) em solução (Figura 1) e utilizado em diversas aplicações, como por exemplo, fibras, mantas, membranas, filmes, fabricação de adesivos, revestimento de papéis e estabilizantes para polimerizações<sup>[1]</sup>. Atualmente, devido a sua biocompatibilidade e biodegradabilidade o PVOH está sendo muito utilizado na fabricação de hidrogéis, lentes de contato, componentes artificiais do organismo e sistemas de liberação de fármacos<sup>[2,3]</sup>.

Industrialmente, são produzidos diversos tipos de PVOH, possuindo diferentes graus de hidrólise (GH) e diferentes graus de polimerização (Pn). Os PVOHs utilizados na produção de fibras e como estabilizantes para polimerização são em sua grande maioria parcialmente hidrolizados

(88% mol) ou altamente hidrolizados (98-99% mol)<sup>[4]</sup>. Estes polímeros possuem excelente resistência química, resistência à tração, compressão e abrasão. Estas propriedades associadas à boa estabilidade química resultam em um vasto campo de aplicação tais como filmes e fibras. As fibras de PVOH na faixa de 5 a 500  $\mu\text{m}$  são produzidas por processos convencionais, tais como fiação do fundido, fiação úmida ou fiação seca<sup>[5]</sup>. Porém, para aplicações específicas como filtros de sistemas particulados, membranas semi-impermeáveis, nanocompósitos, roupas protetoras, revestimentos de pele humana e sistemas de liberação de fármacos, são necessárias fibras com dimensões de nanômetros. Estas fibras são geradas na forma de manta não tecida, utilizando-se o processo de eletrofiação via solução<sup>[6]</sup>.

O processo de eletrofiação via solução polimérica consiste na aplicação de forças eletrostáticas e de arraste na so-



**Figura 1.** Estrutura química do poli(álcool vinílico) obtido através da hidrólise alcalina do poli(acetato de vinila).

lução para a formação de nanofibras. Um eletrodo conectado a uma fonte de alta tensão positiva (ou negativa) é inserido na solução polimérica contida em um tubo capilar. Inicialmente, a solução é mantida pela sua tensão superficial na forma de uma gota na extremidade do capilar. Com o aumento da tensão elétrica, a superfície da gota se alonga para formar um cone, conhecido como cone de Taylor. Quando as forças eletrostáticas superam a tensão superficial, um jato carregado da solução na extremidade do cone é ejetado. Durante a trajetória do jato, o solvente evapora e o polímero solidifica-se, formando uma manta nanofibrilica que se deposita em um coletor (superfície metálica com aterramento). Algumas variáveis podem influenciar a obtenção das membranas nanofibrilicas durante o processamento, como por exemplo, a concentração polímero/solvente, tensão elétrica aplicada na solução, adição de sais na solução, vazão de alimentação (saída da solução do capilar) e distância de trabalho (entre a extremidade do capilar até o coletor)<sup>[6]</sup>.

Diversas soluções de polímeros têm sido eletrofiadas tais como: poli (L ácido láctico (PLLA) e poli (D, L ácido láctico) (PDLA) em tetrahidrofurano (TFH) e dimetilformamida (DMF)<sup>[7]</sup>, poliuretanoúrea com DMF<sup>[8]</sup>, poli (tereftalato de trimetileno) e um sistema de solventes compostos por ácido trifluoroacético e cloreto de metileno<sup>[9]</sup>, poli (óxido de etileno) dissolvido em água<sup>[10-12]</sup> e náilon 6/ ácido fórmico<sup>[13]</sup>. O poli(álcool vinílico) também tem sido bastante estudado na eletrofição<sup>[14-21]</sup>. Lee et al.<sup>[14]</sup> eletrofiaram soluções de PVOH/água em diferentes graus de polimerização ( $P_n = 1700$  e  $P_n = 7000$ ) variando a concentração, distância de trabalho e tensão aplicada. Eles observaram que o PVOH de maior massa molar seria melhor para formar mantas. Variando o grau de hidrólise e adicionando cloreto de sódio, Zhang et al.<sup>[15]</sup> eletrofiaram PVOH em água. Na adição de 0,2% m/v do sal, os autores verificaram que com o aumento da condutividade elétrica, o diâmetro das fibras diminuía. Observaram também partículas do sal nas micrografias das morfologias das mantas. Son et al.<sup>[16]</sup> correlacionaram o efeito do pH de soluções de 7% m/v de PVOH dissolvidos em meio básico (NaOH) ou ácido (HCl) na distância de trabalho de 10 cm e tensão de 19 kV. Eles verificaram que variando o pH, as viscosidades e tensões superficiais das soluções não se alteravam. No entanto, foi verificado um comportamento parabólico em relação às condutividades elétricas das soluções, ou seja, maiores valores para pHs ácidos e básicos e menores para neutros (ou quase neutros). Os diâmetros das fibras processadas através das soluções ácida ou básica foram mais finos. Outros autores, como Zeng et al.<sup>[17]</sup>, eletrofiaram PVOH com soro bo-

vino de albumina (BSA) em água e encontraram fibras com diâmetro de 250 a 300 nm. A adição de proteínas ao PVOH tem sido utilizada para verificar a eficiência da liberação de fármacos. Também no campo da medicina, Kenaway et al.<sup>[18]</sup> encontraram através de cultura de músculos e fibroblastos, grande aplicação de mantas nanofibrilicas de poli(etileno-co-álcool vinílico) eletrofiadas em soluções de 30/70% v/v de 2-propanol/água. Em aplicações eletrônicas, Sui et al.<sup>[19]</sup> eletrofiaram compósitos de poli(álcool vinílico)/óxido de zinco. Os autores verificaram a aplicação deste compósito em diodos emissores de luz (LEDs) brancos e mostradores planos de luz branca. Além de compósitos, soluções de PVOH/água também foram fiadas com agentes de reticulação por Ding et al.<sup>[20]</sup>. Os autores verificaram que conforme aumentava a porcentagem do glicolal, os índices de cristalinidades das mantas decresciam (as maiores cristalinidades foram atribuídas ao PVOH isotrópico) e as mantas se tornavam mais resistentes à água.

O objetivo deste trabalho foi sintetizar o poli(álcool vinílico) e processar mantas nanofibrilicas através da eletrofição do poli(álcool vinílico) em solução aquosa. Foram correlacionadas a tensão elétrica aplicada na solução e a adição de eletrólito (cloreto de alumínio) com a morfologia das membranas nanofibrilicas e cristalinidade das mesmas.

## Experimental

### Materiais

O monômero acetato de vinila (VAc) obtido junto à Hexion Química foi purificado utilizando-se uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 1% m/v, destilado sob pressão reduzida a temperatura ambiente e armazenado em geladeira a - 4 °C antes de ser utilizado. Os reagentes, álcool metílico e hidróxido de sódio ambos com grau de pureza analítico (99,99%) foram obtidos junto à Merk e utilizados sem purificação prévia. Como iniciador de polimerização foi utilizado o 2,2'-azobis-isobutironitrila (AIBN) da Du Pont, com grau de pureza igual a 99,5% m/v. Em todas as diluições e purificações foi utilizada água deionizada com condutividade elétrica igual a 1,12  $\mu\text{S cm}^{-1}$ .

### Polimerização do poli(acetato de vinila)

O poli(acetato de vinila) (PVAc) foi obtido através da polimerização em solução do acetato de vinila em metanol, utilizando-se como iniciador o AIBN. A polimerização foi realizada em sistema batelada, utilizando-se um reator de vidro com volume igual a 2,0 L, equipado com um condensador de refluxo e um banho termostático. Para este sistema de polimerização foi utilizado um agitador mecânico tipo âncora trabalhando com velocidade de 200 rpm. A polimerização foi conduzida a 63 °C por um período de 4 h e sob atmosfera de nitrogênio durante toda a reação. A formulação e as condições experimentais estão descritas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Formulação e condições experimentais utilizadas na síntese do PVAc.

Reagentes (g)	PVAc
VAc	683,0
H <sub>2</sub> O	808,0
AIBN	9,0
*Conversão global = 84,1%; *Teor de sólidos = 38,3%	
Tempo de reação = 240 min Temperatura = 62 - 63 °C	

\*Resultados obtidos na síntese do PVAc.

### Obtenção do poli(álcool vinílico)

O PVOH foi obtido através da hidrólise parcial do poli(acetato de vinila), utilizando-se uma solução de hidróxido de sódio em metanol (MeOH) sob forte agitação, durante 1 h. Após, foi adicionado lentamente a solução de MeOH, a massa formada (gel) foi aquecida até 40 °C utilizando-se uma mistura de metanol, acetato de metila e água deionizada. Seguidamente, o PVOH obtido foi lavado duas vezes com água gelada, triturado e seco em estufa com circulação de ar a 40 °C durante 24 h. A concentração da solução de MeOH utilizada neste trabalho foi a mesma utilizada por Moritani et al.<sup>[22,23]</sup> e proporcional ao grau de hidrólise requerido para o PVOH. O PVOH em pó obtido através da síntese foi indexado neste trabalho de PVOHP. A solução de PVOH utilizada na eletrofiação foi obtida através da dissolução PVOHP em água quente (85 °C) por 2 h sob agitação. Após completa dissolução do PVOH, a solução foi resfriada até 25 °C. Em uma parte desta solução foi adicionado 1% de cloreto de alumínio (em solução a 45% m/v em água). Esta adição teve como finalidade melhorar a condutividade elétrica da solução de PVOH durante o processamento das fibras. Neste trabalho, as soluções com e sem sal são denominadas PVOHS e PVOH, respectivamente.

## Caracterização das Soluções

### Determinação da concentração

A conversão global da síntese do poli(acetato de vinila) foi determinada dividindo-se o resultado do teor de sólidos obtido no final da polimerização pelo teor de sólidos teórico. A concentração das soluções de PVOH foi determinada utilizando-se a técnica de análise gravimétrica, onde uma alíquota (aproximadamente 1 g) de cada amostra foi pesada em suportes de alumínio e seca a 105 °C por 1 h.

### Grau de hidrólise (GH)

O grau de hidrólise do PVOH utilizado neste trabalho foi determinado através do índice de saponificação do poli(álcool vinílico), o qual foi obtido através das análises de titulação potenciométrica, utilizando-se uma bureta automática marca Metrohm, modelo 665. Para efeito de comparação, o índice de saponificação também foi determinado através das análises manuais por titulação ácido-base, utilizando-se fenolftaleína a 1% (p/v) como indicador. Foram pe-

sados 25,0 g da solução de PVOH a 12,4% m/v, adicionado 30 mL da solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaOH e aquecido a 90 °C por 1 h. Após este período, foi adicionado 30 mL da solução de HCL 0,1 mol L<sup>-1</sup> e titulado lentamente com uma solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaOH<sup>[16,24,25]</sup>. De maneira similar, provas em branco foram realizadas para determinar a acidez residual (ácido acético) presente no PVOH. Através do índice de saponificação, o grau de hidrólise foi extraído das tabelas de grau de hidrólise em função do índice de saponificação<sup>[16,24,26]</sup>. O grau de hidrólise obtido foi de 94%.

### pH e condutividade elétrica das soluções

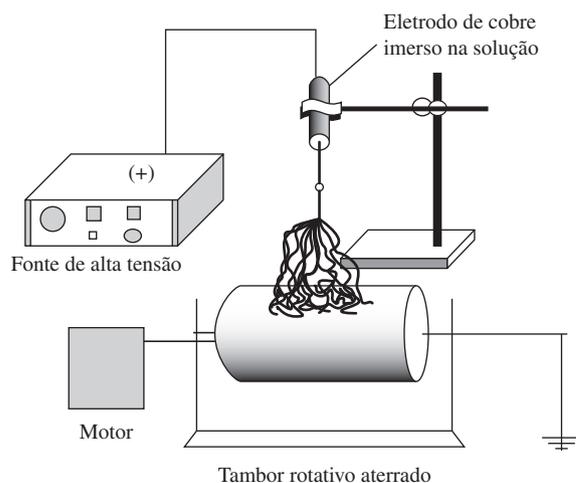
O pH das soluções foi medido com o auxílio de um pHmetro digital, marca Orion, modelo 310. A condutividade elétrica foi determinada utilizando-se um condutivímetro, marca Micronal, modelo B330 equipado com eletrodo de platina.

### Viscosidade das soluções

A viscosidade das soluções de PVOH a 12,4% m/v com e sem sal, (PVOHS) e (PVOH), respectivamente, foram determinadas com o auxílio de um viscosímetro digital Brookfield, modelo DV-E a 25 °C. Nesta mesma temperatura, foi medida a viscosidade a baixas taxas de cisalhamento (0,01 s<sup>-1</sup> até 100 s<sup>-1</sup>), utilizando-se um reômetro ARES da Rheometrics com geometria tipo Couette, (cilindros concêntricos) com distancia de 2 mm entre os cilindros.

## Eletrofiação das Soluções de PVOH

A eletrofiação (obtenção das nanofibras) foi realizada utilizando-se um sistema constituído por uma fonte de alta tensão (marca Bertan e modelo 30-R), um coletor constituído por um cilindro rotativo, coberto com folha de alumínio, sob aterramento e um capilar (Figura 2). O capilar consiste de uma seringa de vidro (sem o êmbolo) de 20 mL, com agulha do tipo Hamilton de diâmetro de 1,5 mm e compri-



**Figura 2.** Esquema do equipamento utilizado na eletrofiação da solução de PVOH.

mento de 30 mm e um eletrodo de cobre. A eletrofiação foi realizada utilizando-se soluções de PVOH (12,4% m/v) em água destilada com 1% m/v de cloreto de alumínio em solução (PVOH3 e PVOH4) e sem a adição do sal (PVOH1 e PVOH2). As amostras foram eletrofiadas nas tensões de 15 e 18 kV, com tempo de processamento (coleta das mantas) de 30 min. A rotação do coletor foi mantida constante em 20 rpm e a distância de trabalho entre a ponta da agulha e o coletor foi de 10 cm.

## Caracterização das Fibras

### Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia das mantas, após serem recobertas com ouro, foi analisada utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura, MEV, marca Zeiss, modelo DSM 960, operando com voltagem de 15 kV. O diâmetro médio das fibras formadas foi calculado utilizando-se um programa de análise de imagens, IMAGE PRO-PLUS.

### Difração de raios x a altos ângulos

O índice de cristalinidade aparente das mantas (PVOH1, PVOH2, PVOH3 e PVOH4) e do pó de poli(álcool vinílico), (PVOHP), foram medidos por difração de raios x utilizando-se um difratômetro da Siemens modelo D5005, com radiação de  $\text{CuK}_\alpha$  filtrada por Ni, operando a 40 kV e 40 mA. Para o cálculo do índice de cristalinidade foi realizada a deconvolução dos picos de difração das regiões cristalina e amorfa aplicando programa de rotina na determinação as áreas dos picos por meio de aproximação Gaussiana. A cristalinidade é dada pela relação entre a somatória das áreas dos picos cristalinos e a somatória das áreas dos picos cristalino e amorfo.

### Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As temperaturas de fusão, de cristalização e a porcentagem de cristalinidade foram obtidas através de medidas no

DSC. A massa das amostras (tanto isotrópica como das mantas) foi de 8 mg. As taxas de aquecimento e de resfriamento utilizadas foram de 10 °C/min, na faixa de temperatura de 30 a 250 °C. O  $\Delta H_f^0_m = 159 \text{ J/g}^{[27]}$ .

## Resultados e Discussão

### Efeito da variação de tensão

Os experimentos foram realizados nas tensões de 15 kV (PVOH1 e PVOH2) e 18 kV (PVOH3 e PVOH4) e com a distância de trabalho de 10 cm. Os resultados obtidos são mostrados nas Figuras 3 a 6. De acordo com estes resultados, é possível observar um decréscimo do diâmetro médio das fibras com o aumento da tensão. Na Figura 3b é possível observar que a maioria dos diâmetros obtidos para a amostra PVOH1 está distribuída entre 700 e 1100 nm enquanto que na Figura 4b, a maioria dos diâmetros está entre 500 e 800 nm. O mesmo comportamento pode ser verificado nas Figuras 5b e 6b na presença do cloreto de alumínio. Estes resultados também podem ser comprovados analisando os valores dos diâmetros médios das fibras ilustrados na Tabela 3. Esta diminuição do diâmetro ocorreu devido ao aumento da tensão, que provocou um aumento da velocidade do jato, resultando no decréscimo do volume da gota e da remoção mais rápida da solução na agulha. Além disso, com o aumento da tensão, ocorre um aumento da habilidade de espalhamento da gota. O mesmo comportamento foi observado por Ding et al.<sup>[20]</sup> para fibras de PVOH variando a tensão de 7 kV para 19 kV. Porém, na literatura existe uma controvérsia com relação à redução do diâmetro médio das fibras. Alguns autores, como Zhang et al.<sup>[15]</sup> verificaram um aumento de 150 nm no diâmetro médio das fibras com o aumento da tensão de 10 a 13 kV, devido ao aumento na viscosidade da solução, dificultando a formação do jato. Esta controvérsia também foi verificada durante a eletrofiação das soluções de PLA/DMF<sup>[7]</sup> e poli(óxido de etileno) (PEO)/água<sup>[11]</sup>.

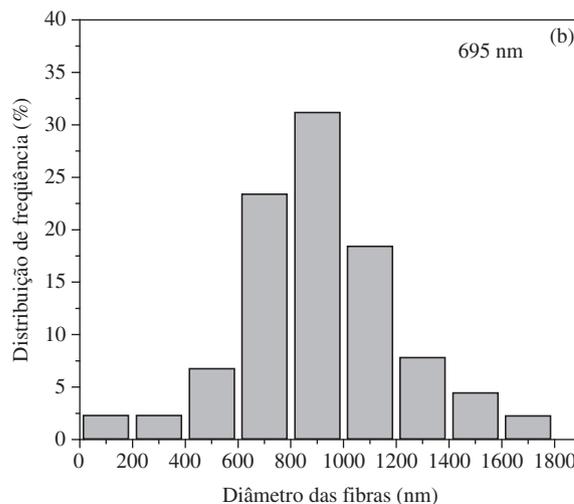
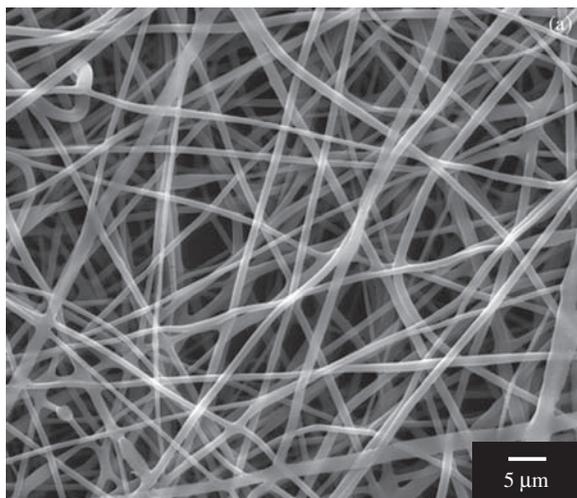


Figura 3. a) Micrografia MEV; e b) distribuição de frequência para a amostra de PVOH1 nas condições de 15 k e DT igual a 10 cm.

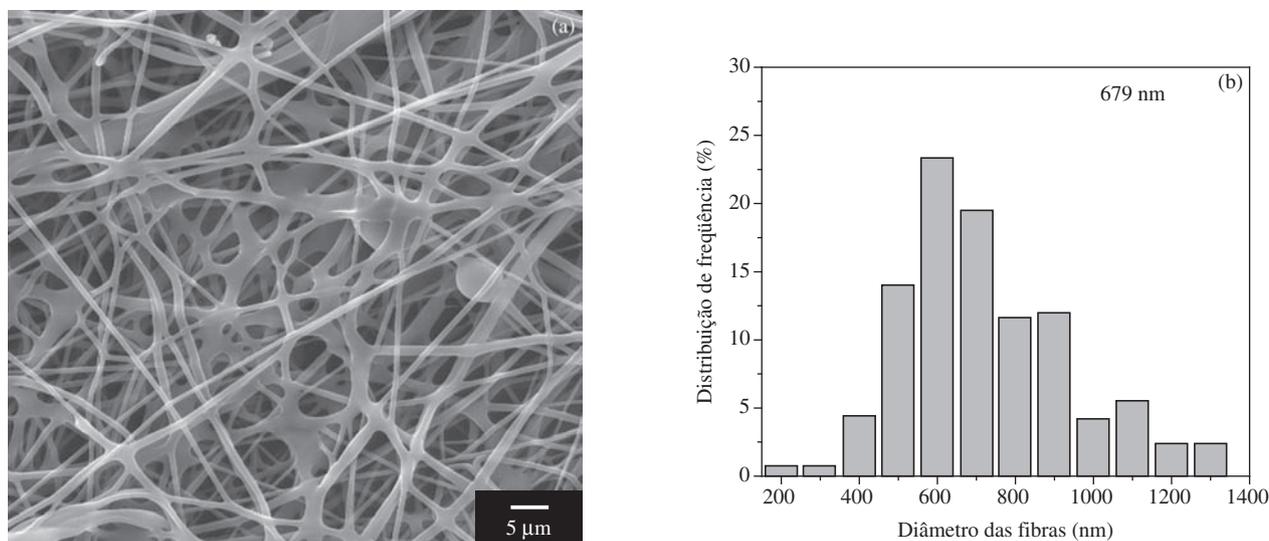


Figura 4. a) Micrografia MEV; e b) distribuição de frequência para a amostra de PVOH2 nas condições de 18 kV e DT igual a 10 cm.

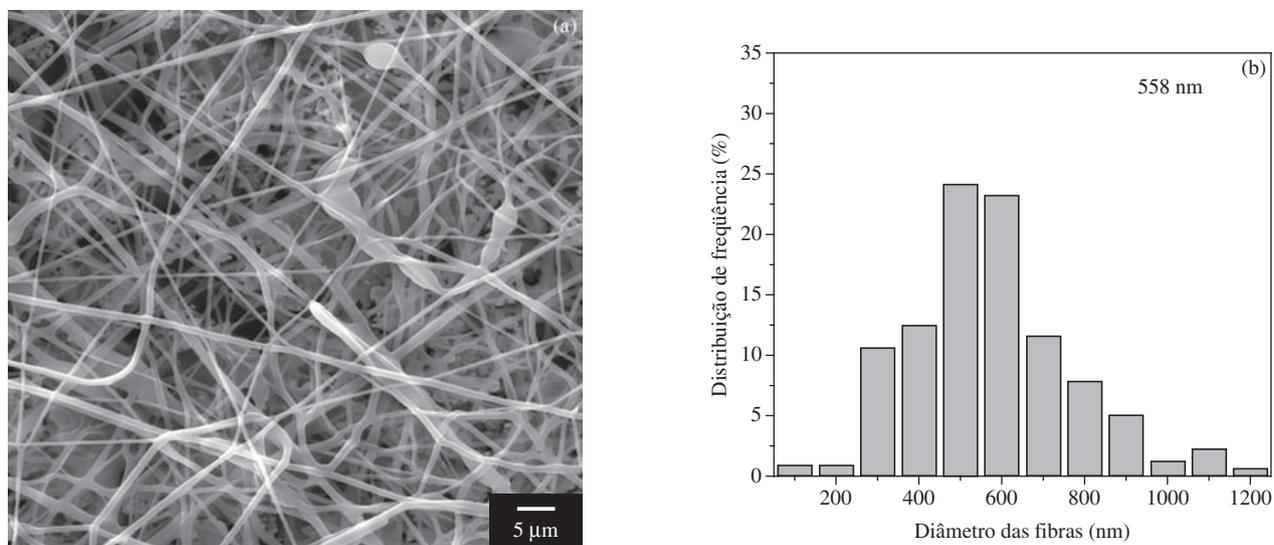


Figura 5. a) Micrografia MEV; e b) distribuição de frequência para a amostra de PVOH3 nas condições de 15 kV e DT igual a 10 cm.

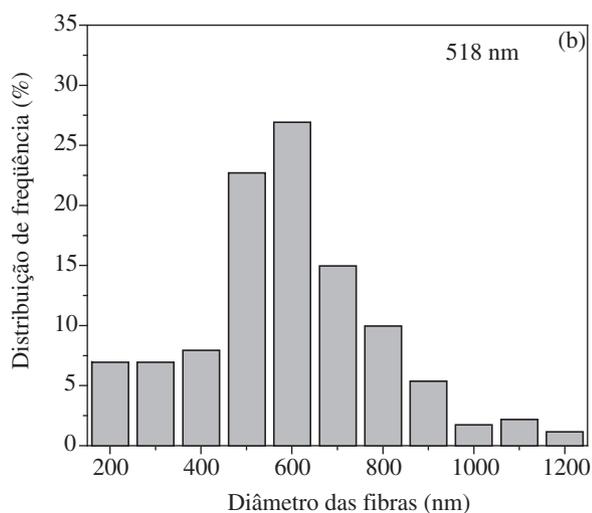
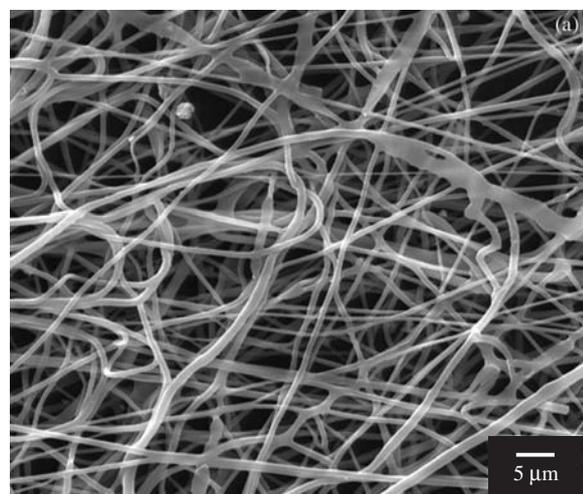
Comparando as Figuras 3a e 4a pode ser observado uma mudança na morfologia, passando de uma forma cilíndrica para forma de fita com junções com o aumento da tensão. Esta mudança da morfologia pode ser explicada pelo aumento da tensão que promove uma diminuição do diâmetro médio das fibras, dificultando a evaporação do solvente durante a sua deposição no coletor. Esta mudança de morfologia também foi observada por Zhang et al.<sup>[15]</sup> e Kenawy et al.<sup>[18]</sup>. Este efeito da morfologia foi menos acentuado para as fibras obtidas na presença do cloreto de alumínio (Figuras 5a e 6a), resultando em fibras mais homogêneas, devido ao aumento mais efetivo das forças elétricas.

#### Efeito da adição de eletrólito

A adição de eletrólitos na eletrofiação resulta em uma diminuição no diâmetro médio das fibras pelo aumento da condutividade elétrica e diminuição do pH. O efeito da adição do clo-

reto de alumínio na morfologia e no diâmetro médio das fibras pode ser comparado analisando as Figuras 3 e 5 para 15 kV e 4 e 6 para 18 kV. Neste caso é possível observar um decréscimo no diâmetro médio das fibras de 695 para 558 nm (15 kV) e de 679 para 518 nm (18 kV) com a adição do sal (Tabela 3). Este comportamento ocorre porque a adição do eletrólito faz com que ocorra um aumento da condutividade elétrica, de 0,77 para 3,29 mS/cm<sup>-1</sup> (Tabela 2). Este aumento na condutividade elétrica resulta em uma maior mobilidade dos íons na solução. Esta maior mobilidade associada ao campo elétrico externo aplicado faz com que a gota tenha um aumento na força de alongação, se espalhando em segmentos mais finos e resultando em fibras com menores diâmetros<sup>[7,28]</sup>. O mesmo comportamento foi observado por Zhang et al.<sup>[15]</sup> e Son et al.<sup>[7]</sup>. Um comportamento semelhante também foi observado por Zong et al.<sup>[7]</sup> através da adição de cloreto de sódio na solução de poli (D, L ácido láctico) e Fong et al.<sup>[13]</sup> em soluções de poli (óxido de etileno) variando a concentração de cloreto de sódio.

Analisando o comportamento reológico das soluções de PVOH a 94% de hidrólise (Figura 7) e os valores de viscosidades apresentados na Tabela 2 é possível correlacionar esta diminuição do diâmetro das fibras com o decréscimo da viscosi-



**Figura 6.** a) Micrografia MEV; e b) distribuição de frequência para a amostra de PVOH4 nas condições de 18 kV e DT igual a 10 cm.

**Tabela 2.** Resultados das caracterizações das soluções de PVOH a 12,4% p/v e dos filmes estirados em placa de vidro (amostras anisotrópicas).

Soluções	pH	Viscosidade (cPs)	Condutividade Elétrica (mS cm <sup>-1</sup> )
PVOH	5,47	4000	0,77
PVOHS	3,75	3000	3,29

**Tabela 3.** Resultados das caracterizações das mantas eletrofiadas e da amostra isotrópica de PVOH a 12,4% m/v.

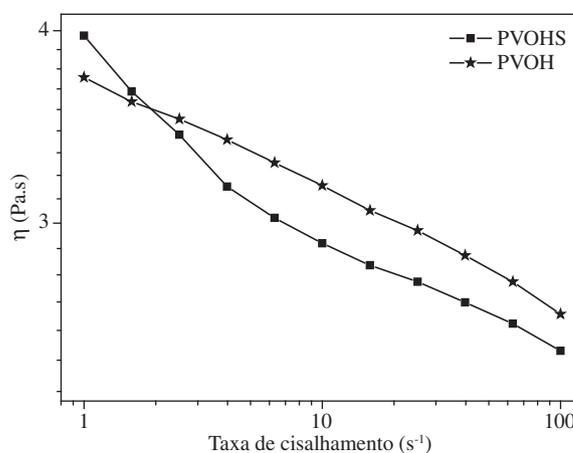
Amostras	Solução de AlCl <sub>3</sub> (%)	Tensão (kV)	Tf (°C)	Tc (°C)	Diâmetro médio (nm)	Grau de cristalinidade (%)	
						DSC	WAXD
PVOHP	-	-	199	127	-	29,1	44
PVOH1	-	15	211	161	695	26,8	29
PVOH2	-	18	209	155	679	27,4	30
PVOH3	1	15	197	132	558	17	23
PVOH4	1	18	199	113	518	14,5	33

dade também, porém, este decréscimo foi pouco significativo. Além disso, a pequena diminuição da amostra PVOHS pode ser atribuída à adição da solução de sal. Ambos apresentaram comportamentos pseudoplásticos possibilitando assim, uma maior competição entre forças viscosas e elétricas.

#### Medidas de cristalinidade das nanofibras

O grau de cristalinidade das fibras eletrofiadas é um importante parâmetro que define suas aplicações comerciais. O PVOH com alta cristalinidade é muito usado para filmes e fibras. Já o PVOH com baixa cristalinidade é utilizado para adesivos<sup>[29]</sup>. A cristalinidade do PVOH depende da estrutura molecular, como por exemplo, estereoespecificidade, o grupo 1,2-glicol, ramificações e grupos acetil da cadeia.

O grau de cristalinidade das amostras eletrofiada com e sem sal e isotrópica foram determinados por DSC e WAXD. A Figura 8 apresenta os difratogramas de raios x obtidos para as amostras. Os valores do grau de cristalinidade obtidos por DSC e WAXD foram concordantes e encontram-se listados na Tabela 3. As posições dos picos de difração no difratograma da amostra PVOHP são características indicando que a estrutura cristalina do PVOH é monoclinica. De acordo com os resultados verificou-se uma redução no valor do grau de da cristalinidade das mantas eletrofiadas com sal e sem sal em relação à cristalinidade do PVOH em pó (PVOHP). Esta redução do grau de cristalinidade também foi observada para o PVOH em pó quando comparado com as mantas eletrofiadas<sup>[20]</sup>. Zong et al.<sup>[7]</sup> também encontraram baixos



**Figura 7.** Comportamento reológico das soluções de PVOHS (com sal) e de PVOH (sem sal).

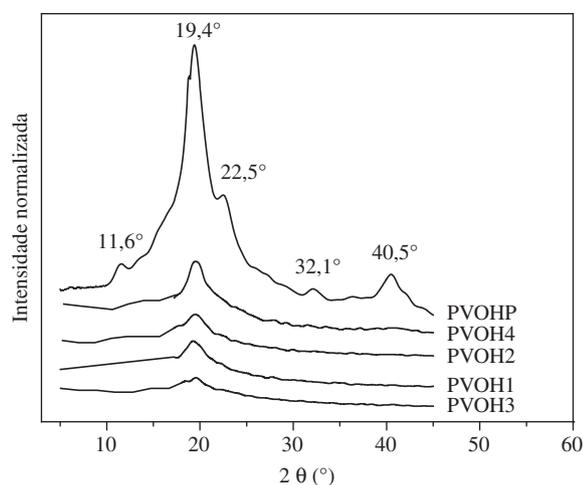


Figura 8. Difratograma de raios x das mantas e da amostra isotrópica.

índices de cristalinidade em mantas de PLLA eletrofiadas, comportamento atribuído a um retardamento no processo de cristalização das mantas associado à eletrofiação. Este processo de retardação ocorre devido à rápida solidificação das cadeias estendidas a altas taxas elongacionais durante os últimos estágios da eletrofiação, que significativamente inibem a formação dos cristais. Houve reduções das cristalinidades das mantas com sal em relação às sem o eletrólito. Esta redução também foi verificada por Ding et al. nas mantas de poli(álcool vinílico) com glioxal<sup>[20]</sup>.

Os valores das temperaturas de fusão ( $T_f$ ) e cristalização ( $T_c$ ) estão ilustrados na Tabela 3. De acordo com estes valores, há um deslocamento da temperatura de fusão das mantas sem sal para maiores valores em relação à amostra em pó. Este comportamento também foi observado por Ding et al. <sup>[20]</sup>, o qual atribui ao fato de que as mantas formam cristais mais perfeitos devido às forças elongacionais (alto ponto de fusão), porém, em menor quantidade (menores índices de cristalinidade) do que a amostra isotrópica.

## Conclusões

Os efeitos da tensão e da presença de cloreto de alumínio foram verificados na morfologia e no diâmetro médio das fibras de PVOH. Os resultados obtidos através da eletrofiação das soluções de PVOH mostraram que na ausência do cloreto de alumínio as fibras apresentaram uma redução do diâmetro de 16 nm, porém apresentaram uma ampla população na faixa de 500 a 900 nm na tensão de 18 kV e uma alteração na morfologia das fibras. O mesmo comportamento do diâmetro foi verificado para as amostras com cloreto de alumínio variando as tensões de 15 kV para 18 kV. Trabalhando com a mesma tensão, foram verificadas diminuições no diâmetro médio das fibras e alterações na morfologia com a adição do cloreto de alumínio. O grau de cristalinidade das mantas diminuiu e seus picos de fusão aumentaram em relação à amostra isotrópica.

## Agradecimentos

Os autores agradecem pelo suporte financeiro à CAPES, FAPESP e Rhodia Poliamida e Especialidades. As medidas de condutividade das soluções ao prof. Adhemar C. Rúvolo Filho, o empréstimo da fonte de alta tensão ao prof. Rinaldo Gregório Filho e a síntese do poli(álcool vinílico) à Hexion Química.

## Referências Bibliográficas

1. Park, J. S.; Park, J. W. & Ruckenstein, E. - *Polymer*, **42**, p. 4271 (2001).
2. Li, J. K.; Wang, N. & Wu, X. S. - *J. Control Release*, **56**, p. 117 (1998).
3. Finch, C. A. - "Poly(vinyl alcohol) development", Wiley, Chichester (1992).
4. Mark, H. F. & Gayload, N. G. - "Encyclopedia of polymer science and technology, Wiley Press, New York (1980).
5. Zwick, M. M.; Duiser, J. A. & van Bochove, C. - "Properties and Applications of Poli(vinil alcohol)", in: Phase Separation Spinning of Poly(vinyl alcohol) Fibres, Finch, C. A. (ed.), Staples Printers Limited, London (1978).
6. Formhals, A - "Process and apparatus for preparing artificial threads", Patente Americana 1.975.504, 2 Oct. 1934.
7. Zong, X.; Kim, K.; Fang, D.; Ran, S.; Hsiao, B. S. & Chu, B. - *Polymer*, **43**, p. 4403 (2002).
8. Demir, M. M.; Yilgor, I.; Yilgor, E. & Erman, B. - *Polymer*, **43**, p. 3304 (2002).
9. Khil, M.; Kim, H.; Kim, M. S.; Scong, Y. P. & Lee, D. - *Polymer*, **45**, p. 295 (2004).
10. Doshi, J. & Reneker, D. H. - *J. Electrostatics*, **35**, p. 151 (1995).
11. Deitzel, J. M.; Kleinmeyer, J.; Harris, D. & Beck Tan, N. C. - *Polymer*, **42**, p. 261 (2001).
12. Shin, Y. M.; Hohman, M. M.; Brenner, M. P. & Rutledge, G. C. - *Polymer*, **42**, p. 9955 (2001).
13. Fong, H.; Liu, W.; Wang, C. & Vaia, R. A. - *Polymer*, **43**, p. 775 (2002).
14. Lee, J. S.; Kyu, H. C.; Guim, H. D.; Kim, S. S.; Chun, D. H.; Kim, H. Y. & Lyoo, W. S. - *Journal of Applied Polymer Science*, **93**, p. 1638 (2004).
15. Zhang, C. Xiaoyan Y.; Wu, L. Han; Y.; Sheng, J. & Sheng, J. - *European Polymer Journal*, **41**, p. 423 (2005).
16. Son, W. K.; Youk, J. H.; Lee, T. S. & Park, W. H. - *Materials Letters*, **59**, p. 1571 (2005).
17. Zeng, J.; Aigner, A.; Czubyko, F.; Kissel, T.; Wendorff, J. & Greiner, A. - *Biomacromolecules*, **6**, p. 1484 (2005).

18. Kenawy, E.; Layman, J. M.; Watkins, J. R. & Bowlin, G. L. - *Biomaterials*, **24**, p. 907 (2003).
19. Sui, X. M. - *Appl. Phys. Lett.*, **87**, p. 113 (2005).
20. Ding, B.; Kim, H.; Lee, S., Shao, C.; Lee, D.; Park, S.; Kwag, G. & Choi, K. - *J. Polym. Sci. - Part B: Polym. Phys.*, **40**, p. 1261 (2002).
21. Yao, L.; Haas, T. W.; Guiseppe-Elie, A.; Bowlin, G. L, Simpson, D. G. & Wnek, G. S. - *Chem. Mater.*, **15**, p. 1860 (2003).
22. Moritani, T. & Kajitani, K. - *Polymer*, **38**, p. 2933 (1997).
23. Moritani, T. & Yamauchi, J. - *Polymer*, **39**, p. 559 (1998).
24. Finch, C. A. - "Poly Vinyl Alcohol" John Wiley, New York (1992).
25. Norma JIS K 6726-1977 - *Testing methods for polyvinyl alcohol* - JAS – Japanese Industrial Standard, Tokyo (1983).
26. Hackel, E. - "Properties and Applications of Poli(vinil alcohol)", in: *Industrial Methods for the Preparation of Poly(vinyl alcohol)*, Finch, C. A. (ed.), Staples Printers Limited, London (1978).
27. Van Krevelen, D. W. - "Properties of Polymers – Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions", in: *Calorimetric Properties*, Elsevier (ed.), Netherlands (1990).
28. Choi, J. S.; Lee, S. W.; Jeong, L.; Bae, S. H.; Min, B. C.; Youk, J. H. & Park, W. H. – *Int. J. Biol. Macromol.*, **34**, p. 249 (2004).
29. Toyoshima, K. - "Properties and Applications of Poli(vinil alcohol)", in: *Characteristics of the Aqueous Solution and Solid Properties of Poly(vinyl alcohol) and their Applications*, Finch, C. A.(ed.), Staples Printers Limited, London (1978).

*Enviado: 08/02/06*

*Reenviado: 03/07/06*

*Aprovado: 14/07/06*