

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTRUTURAÇÃO E COMPORTAMENTO FÍSICO-QUÍMICO
DE SISTEMAS COLOIDAISSOB EFEITO DE CAMPO ELÉTRICO
EXTERNO COMO PERSPECTIVA PARA A CIÊNCIA
MACROMOLECULAR**

TESE DE DOUTORADO

Fernando Carlos Giacomelli

Porto Alegre, março de 2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor no período de março de 2005 a fevereiro de 2009, no Instituto de Química da UFRGS sob a orientação da Dra. Nádyá Pesce da Silveira. No período de novembro de 2007 a outubro de 2008, parte do trabalho foi desenvolvido no Institute of Macromolecular Chemistry, em Praga, na República Tcheca, sob supervisão do Dr. Petr Štěpánek.

Fernando Carlos Giacomelli

Orientadora: Dra. Nádyá Pesce da Silveira

Supervisor de Doutorado Sanduíche: Dr. Petr Štěpánek.

Comissão Examinadora:

Eloi da Silva Feitosa

Departamento de Física: UNESP - São José do Rio Preto

Flavio Horowitz

Instituto de Física - UFRGS

Marly Antonia Maldaner Jacobi

Instituto de Química - UFRGS

Clara Ismeria Damiani Bica

Instituto de Química - UFRGS

*“If I have been able to see further, it was only because
I stood on the shoulders of Giants”*

Isaac Newton

À minha esposa Manuela e aos meus pais Domingos e Rosalina,
pelo apoio em todos os momentos desta importante etapa em minha vida.

AGRADECIMENTOS

Tenho muito a agradecer àqueles com quem convivi até hoje e que me trouxeram até aqui. Mas, nesta tese, agradeço especialmente a minha orientadora Dra. Nádyá Pesce da Silveira e ao meu supervisor de doutorado sanduíche, Dr. Petr Stepánek, por terem supervisionado de forma extremamente responsável todas as etapas de preparação desta tese e por terem me proporcionado a suficiente liberdade e independência científica necessária ao final do período de doutorado. Quero agradecer também a oportunidade que tivemos de desenvolver neste período laços de amizade que continuarão para sempre;

Gostaria de agradecer muito aos meus pais Domingos Giacomelli e Rosalina Bartelle Giacomelli pelo apoio incondicional e incentivo aos estudos que recebo desde os meus cinco anos de idade;

Ao suporte financeiro do CNPq, não só no período de doutorado, mas durante os últimos sete anos da minha vida, período em que fui financiado pelo CNPq como bolsista de iniciação científica, doutorado e doutorado sanduíche;

Quero agradecer também as agências de fomento que tornaram viável a realização deste trabalho: o CNPq e a Academia de Ciências da República Tcheca;

Aos professores Cesar Liberato Petzhold (IQ-UFRGS), Abdellatif Moussaid (ESRF-França) e Zdenek Tuzar (IMC – República Tcheca) por terem disponibilizado os materiais poliméricos utilizados no decorrer do trabalho;

Agradeço a amizade de muitos colegas do Institute of Macromolecular Chemistry: Cestmir Konák, Daniel Gromadzki, Peter Cernoch, Jerka Pánek e Eva Miskovska, por todas as discussões científicas do período e por fazerem da República Tcheca um país que eu e minha esposa com certeza voltaremos;

Gostaria de agradecer o Dr. Milos Steinhart pela ajuda durante as medidas de SAXS e ao Dr. Josef Plestil pela ajuda nos ajustes do perfil de espalhamento de raios-X de micelas de copolímeros em bloco;

Aos técnicos Frantisek Sedlacek e Rudolf Svoboda (IMC – República Tcheca) e Paulinho (IF-UFRGS) pela construção e ajuda na montagem dos capacitores utilizados nas medidas de espalhamento de luz e raios-X sob efeito de campo elétrico;

A todos os colegas que passaram pelo LINDIM nestes últimos quatro anos, em especial a Aline, Omar, Maria, Quellen, Yasmine, Mateus e Felipe pela amizade e companheirismo;

E principalmente, quero agradecer à minha esposa Manuela, pelo seu incentivo constante, companheirismo e suporte, por termos sonhado e realizado vários sonhos juntos, e por termos compartilhado momentos durante este período de doutorado que jamais serão esquecidos. Eu amo você!

Finalmente, de uma forma geral, quero agradecer a todas as pessoas que de uma forma direta ou indireta contribuíram para a realização desta tese.

LISTA DE TRABALHOS GERADOS A PARTIR DOS RESULTADOS DESCRITOS NA TESE

CAPÍTULO DE LIVRO PUBLICADO

Giacomelli, F. C.; da Silveira, N. P.

Espalhamento de Luz Aplicado a Caracterização de Polímeros e Nanopartículas. In: Centro de Nanociência e Nanotecnologia (CNCT-CNANO). (Org.). *Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia*. 1. Ed. Porto Alegre: UFRGS, 2008. v. 1. p. 93-106.

ARTIGOS PUBLICADOS

Giacomelli, F. C.; Riegel, I. C.; Petzhold, C. L.; da Silveira, N. P.; Stepánek, P.

Internal Structural Characterization of Triblock Copolymer Micelles with Looped Corona Chains.

Langmuir, **2009** – *impresso*

Giacomelli, F. C.; Riegel, I. C.; Petzhold, C. L.; da Silveira, N. P.; Stepánek, P.

Aggregation Behavior of a new series of ABA triblock copolymers bearing short outer A blocks in B-selective solvent: from free chains to bridged micelles.

Langmuir, v. 25, p. 731-738, **2009**.

Giacomelli, F. C.; Riegel, I. C.; Petzhold, C. L.; da Silveira, N. P.

Block Copolymer Solutions under External Electric Field: Dynamic Behavior Monitored by Light Scattering.

Macromolecules, v.41, p. 2677 - 2682, **2008**.

Giacomelli, F. C.; Pereira, F. V.; Moussaid, A.; da Silveira, N. P.

Dynamic Behavior of PMMA-PHSA Hard Spheres Suspensions under External Electric Field.

Macromolecular Symposia, v. 56 (6), p. 549-561, **2006**.

ARTIGOS EM PREPARAÇÃO

Giacomelli, F. C.; da Silveira, N. P.; Stepánek, P.

Temperature Dependence on the Dynamic Behavior of PMMA-PHSA Hard Spheres Suspensions under External Electric Field.

Giacomelli, F. C.; da Silveira, N. P.; Tuzar, Z.; Kadlec, P.; Nallet, F.; Stepánek, P.

Sphere-to-Cylinder Transition in Microemulsions Induced by Electric Field

ARTIGOS NÃO RELACIONADOS AO PLANO DE TESE

Heineck, M. E.; Cardoso, M. B.; **Giacomelli, F. C.;** da Silveira, N. P.

Evidences of Amylose Coil-to-Helix Transition in Stored Dilute Solutions.

Polymer, v. 49, p. 4386-4392, **2008**.

Ritter, O. M. S.; **Giacomelli, F. C.;** Passo, J. A.; da Silveira, N. P.; Merlo, A. A.

Synthesis of 3,5-Disubstituted Isoxazolines as a Template for Liquid-Crystalline polymers

Polymer Bulletin, v. 56 (6), p. 549-561, **2006**.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO	1
1.1 Considerações Preliminares	2
1.2 Objetivos	3
1.3 Referências	4

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS DAS TÉCNICAS DE ESPALHAMENTO	6
2.2 Espalhamento de Luz	7
2.2.1 Espalhamento de Luz Estático (SLS)	9
2.2.2 Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)	15
2.3 Espalhamento de Raios-X a Baixos Ângulos	20
2.3.1 Fator Forma	23
2.3.2 Polidispersão	25
2.3.3 Valores Limites de $I(q)$	25
2.3.4 Fator Estrutura	26
2.4 Referências	30

CAPÍTULO 3

DESENVOLVIMENTO DE INSTRUMENTAÇÃO	32
3.1 Fabricação e Validação de Capacitor Para Medidas de Espalhamento de Luz com Campo Elétrico Aplicado <i>in-situ</i>	33
3.2 Fabricação e Validação de Capacitor para Medidas de Espalhamento de Raios-X com Campo Elétrico Aplicado <i>in-situ</i>	37
3.3 Descrição dos Equipamentos Utilizados	40
3.3.1 Equipamento de Espalhamento de Luz Convencional Brookhaven	40
3.3.2 Equipamento de Espalhamento de Luz Convencional ALV	41
3.3.3 Equipamento de Espalhamento de Raios-X	41
3.4 Referências	42

CAPÍTULO 4

COMPORTAMENTO DINÂMICO DE ESFERAS RÍGIDAS DE PMMA-PHSA SOB EFEITO DE CAMPO ELÉTRICO43

4.1	Introdução	44
4.1.1	Sistemas Coloidais sob Efeito de Campo Elétrico	44
4.1.2	Esferas Rígidas de PMMA-PHSA.....	45
4.2	Preparação das Amostras e Medidas	47
4.3	Resultados e Discussão	48
4.3.1	Medidas a Temperatura Ambiente	48
4.3.2	Estudo da Influência da Temperatura.....	55
4.4	Considerações Finais	63
4.5	Referências	63

CAPÍTULO 5

MICELIZAÇÃO DE COPOLÍMEROS TRIBLOCO DO TIPO ABA ESTUDADA POR ESPALHAMENTO DE LUZ66

5.1	Introdução	67
5.1.1	Separação de Fases em Copolímeros em Bloco	67
5.1.2	Auto-Associação de Copolímeros em Bloco em Solventes Seletivos.....	69
5.1.3	Micelas de Copolímeros Tribloco do Tipo ABA em Solvente B-seletivo	74
5.2	Materiais e Preparação das Amostras	77
5.3	Resultados e Discussão	79
5.4	Considerações Finais	94
5.5	Referências	95

CAPÍTULO 6

ESTRUTURA INTERNA DE MICELAS DE COPOLÍMEROS TRIBLOCO ACESSADA POR SAXS99

6.1	Introdução	100
6.1.1	Modelos para o Fator Forma de Micelas de Copolímeros em Bloco	100

6.1.2	Medidas de SAXS em Micelas de Copolímeros em Bloco	105
6.2	Preparação das Amostras e Medidas	106
6.3	Resultados e Discussão	107
6.3	Considerações Finais	118
6.4	Referências	118

CAPÍTULO 7

EFEITO DE CAMPO ELÉTRICO SOBRE A DINÂMICA DE PARTÍCULAS FORMADAS A PARTIR DE COPOLÍMERO TRIBLOCO

7.1	Introdução	121
7.2.	Preparação das Amostras	121
7.3	Resultados e Discussão	122
7.3.1	Comportamento em Solventes Polares	122
7.3.2	Comportamento em Solvente Apolar	127
7.4	Considerações Finais	131
7.5	Referências	131

CAPÍTULO 8

EFEITO DE CAMPO ELÉTRICO NA ESTRUTURA DE ARRANJOS TRIDIMENSIONAIS FORMADOS A PARTIR DE COPOLÍMERO DIBLOCO

8.1	Introdução	134
8.1.1	Obtenção de Estruturas Auto-Organizadas em Misturas de Solventes Parcialmente Miscíveis	134
8.1.2	Efeitos de Campo Elétrico na Estrutura de Copolímeros em Bloco	136
8.2	Preparação das Amostras e Medidas	139
8.3	Resultados e Discussão	139
8.4	Considerações Finais	143
8.5	Referências	144

CAPÍTULO 9

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Vista superior da geometria básica para um experimento de espalhamento de luz.....	8
Figura 2.2. Relação entre vetor de espalhamento e partículas em observação.	9
Figura 2.3. Representação esquemática para o valor de R_G de uma cadeia polimérica.	9
Figura 2.4. Exemplo de gráfico de Zimm (obtido para o polímero natural amilose dissolvido em soluções aquosas alcalinas). A concentração de polímero está expressa em mg/ml. ⁵	14
Figura 2.5. Exemplo de uma função de correlação temporal (A) e da distribuição dos tempos de relaxação (B) obtida pela análise utilizando o algoritmo REPES. A curva cheia em cinza em (A) corresponde ao ajuste da função de correlação temporal pelo método dos cumulantes.	18
Figura 2.6. Esquema mostrando a diferença entre R_H (linha pontilhada) e R_G (linha cheia) para um novolo polimérico aleatório em solução.....	19
Figura 2.7. Geometria básica para um experimento de SAXS.	21
Figura 2.8. Interação de raios-X com objetos arranjados em planos paralelos.....	27
Figura 2.9. Direções (A) e planos (B) de espalhamento característicos para uma estrutura cúbica.....	28
Figura 2.10. Principais planos de espalhamento para um sistema hexagonal.....	30
Figura 3.1. Esquema de capacitor construído para aplicação de campo elétrico durante medidas de espalhamento de luz; PMT significa fotomultiplicadora - detector utilizado. Abaixo e a direita está mostrado o circuito utilizado para monitorar a corrente e a tensão atravessando as amostras durante as medidas.	33

Figura 3.2. Fotografia digital do capacitor construído para medidas de espalhamento de luz em soluções e suspensões sob efeito de campo elétrico externo. O capacitor está imerso em uma cubeta de vidro ótico utilizada como porta-amostra.	34
Figura 3.3. Ampliação esquemática do volume de espalhamento (A), vista do capacitor inteiro (B) e vista inferior do capacitor construído (C).	35
Figura 3.4. Esquema do capacitor construído para medidas de SAXS com aplicação de campo elétrico <i>in-situ</i>	37
Figura 3.5. Dimensões (em mm) do capacitor construído para realização de medidas de SAXS com campo elétrico aplicado <i>in-situ</i>	38
Figura 3.6. Fotografias digitais do capacitor construído para medidas de SAXS com campo elétrico aplicado <i>in-situ</i> : aberto (A), fechado (B) e acoplado ao equipamento de medidas (C). ...	39
Figura 3.7. Fotografia digital do equipamento Brookhaven utilizado nas medidas de espalhamento de luz em amostras sob efeito de campo elétrico.	40
Figura 3.8. Fotografia digital do equipamento comercial ALV utilizado nas medidas de espalhamento em luz.	41
Figura 3.9. Equipamento convencional de espalhamento de raios-X Molecular Metrology SAXS system.	42
Figura 4.1. Diagrama de fases para um sistema de esferas rígidas.	45
Figura 4.2. Esquema mostrando os componentes de uma esfera rígida de PMMA-PHSA.	47
Figura 4.3. Funções de correlação temporal medidas em $\theta = 90^\circ$ para nanoesferas rígidas de PMMA-PHSA suspensas em diferentes solventes (A). Distribuições dos tempos de relaxação obtidas através do tratamento matemático das funções utilizando-se o algoritmo REPES (B).	49

Figura 4.4. Funções de correlação temporal medidas em $\theta = 90^\circ$ para nanoesferas rígidas de PMMA suspensas em THF na ausência e na presença de campo elétrico com intensidade igual a 75 kV/m (A). Γ vs. q^2 para os mesmos casos (B).....	49
Figura 4.5. Funções de correlação temporal medidas em $\theta = 90^\circ$ para nanoesferas rígidas de PMMA suspensas em decalina na ausência e na presença de campo elétrico com intensidade igual a 75 kV/m (A). Γ vs. q^2 para os mesmos casos (B).....	50
Figura 4.6. D_E vs. E para partículas de PMMA-PHSA suspensas em THF.....	51
Figura 4.7. D_E vs. E^2 para partículas de PMMA-PHSA suspensas em diferentes solventes.	52
Figura 4.8. Variação teórica do parâmetro β conforme a equação 4.3 quando uma esfera sólida de constante dielétrica igual a 2,6 é suspensa em solventes com diferentes constantes dielétricas	54
Figura 4.9. Arranjo experimental para medidas de espalhamento de luz a baixas temperaturas.	55
Figura 4.10. Distribuição dos tempos de relaxação para esferas rígidas de PMMA-PHSA suspensas em THF a 223 K (linha tracejada) e a 323 K (linha sólida).	56
Figura 4.11. Frequência de relaxação característica do movimento das esferas rígidas de PMMA-PHSA na ausência de campo elétrico aplicado (Γ_0) contra a razão T/η_{THF} (A). R_H determinado utilizando a equação de Stokes-Einstein para as mesmas partículas a diferentes temperaturas (B).....	58
Figura 4.12. Γ_E/Γ_0 vs. E^2 para esferas rígidas de PMMA-PHSA suspensas em THF para temperatura de 248 K (quadrados cheios); 273 K (círculos abertos) e 323 K (círculos cheios)....	59
Figura 4.13. Variação da inclinação $d(\Gamma_E/\Gamma_0)/dE^2$ contra o recíproco da temperatura ($1/T$) (quadrados cheios) e os mesmos valores divididos pro $\epsilon_{THF}\beta$ (círculos abertos).....	59

Figura 4.14. ϵ_{PMMA} (A) e ϵ_{THF} (B) vs. T (os dados foram obtidos das referências 21 (Δ) e 23 (\square)).	61
Figura 4.15. $\epsilon_{\text{THF}}\beta$ vs. $1/T$ para o sistema de esferas rígidas de PMMA-PHSA suspensas em THF.	62
Figura 5.1. Representação esquemática das estruturas mais comuns para copolímeros em bloco lineares AB no limite de forte segregação em função do aumento na fração volumétrica de um dos blocos (f_A).	68
Figura 5.2. Representação esquemática para uma micela do tipo “ <i>crew-cut</i> ” (esquerda) e de uma micela do tipo estrela (direita).	71
Figura 5.3. Organização micelar de um copolímero dibloco AB em solvente seletivo para o bloco A (a); prováveis tipos de organização de copolímeros tribloco do tipo ABA dissolvidos em um solvente B-seletivo (b e c). Em (b) - formação de micelas do tipo flor, separadas e em (c) - formação de micelas do tipo flor, interligadas. No esquema, blocos A são representados em vermelho e blocos B em verde.	74
Figura 5.4. Estrutura química do unímero 5-(<i>N,N</i> -dietilamino)isopreno (esquerda) e estireno (direita).	78
Figura 5.5. Intensidade de luz espalhada para soluções contendo homopolímero PAI ($M_w = 20.000$ g/mol) e concentração $c = 5$ mg/ml dissolvido em misturas de THF e DMF, para diferentes frações volumétricas de DMF (ϕ_{DMF}).	79
Figura 5.6. Distribuições dos tempos de relaxação revelados utilizando o algoritmo REPES para uma solução de PAI ₁₁ PS ₂₇₁ PAI ₁₁ em concentração $c = 5$ mg/ml em misturas de THF/DMF e nos solventes puros. As autofunções de correlação foram monitoradas no ângulo de espalhamento $\theta = 60^\circ$ (A). Amplitude relativa da distribuição dos agregados (a_{agregado}) em relação ao componente	

das cadeias livres ($a_{\text{unímero}}$) somada à componente dos agregados nas distribuições dos tempos de relaxação em função da fração volumétrica de DMF presente (B). Em (B) também está mostrada a intensidade de luz espalhada pelas diversas soluções nas mesmas condições.81

Figura 5.7. Funções de correlação temporal e respectivas distribuições de tempos de relaxação revelados pela análise utilizando o algoritmo REPES para soluções com concentração polimérica $c = 5$ mg/ml dos copolímeros PAI₄PS₁₃₅PAI₄ (a), PAI₆PS₁₅₅PAI₆ (b), PAI₉PS₁₂₆PAI₉ (c), PAI₁₁PS₂₇₁PAI₁₁ (d), PAI₃₀PS₆₇₀PAI₃₀ (e) e PAI₈PS₁₃₂ (f) dissolvidos em DMF puro. Todas as autofunções de correlação temporal foram adquiridas em um ângulo de espalhamento $\theta = 90^\circ$. Nas figuras, as escalas do eixo das ordenadas (à esquerda) e a escala das abscissas são sempre as mesmas.83

Figura 5.8. Função de correlação temporal adquirida a $\theta = 90^\circ$ e respectiva distribuição dos tempos de relaxação para o copolímero PAI₄PS₁₃₅PAI₄ a uma concentração $c = 100$ mg/ml dissolvido em DMF puro (A) e as respectivas dependências $\Gamma_{\text{rápido}}$ vs. q^2 (quadrados cheios) e Γ_{lento} vs. q^3 (círculos abertos) em (B).85

Figura 5.9. Γ e Πq^2 vs. q^2 para os copolímeros PAI₁₁PS₂₇₁PAI₁₁ (círculos) e PAI₈PS₁₃₂ (quadrados) ($c = 5$ mg/ml) dissolvidos em DMF.87

Figura 5.10. Kc/R_θ vs. q^2 para PAI₃₀PS₆₄₀PAI₃₀ (círculos cheios) PAI₁₁PS₂₇₁PAI₁₁ (quadros cheios) e PAI₄PS₁₃₅PAI₄ (quadrados vazios) dissolvidos em DMF e $c = 5$ mg/ml em DMF puro.88

Figura 5.11. Distribuições de R_H para as amostras PAI₁₁PS₂₇₁PAI₁₁ (A) e PAI₃₀PS₆₄₀PAI₃₀ (B) dissolvidas em DMF puro e em diferentes concentrações. As funções de autocorrelação foram adquiridas no ângulo de espalhamento $\theta = 90^\circ$92

Figura 5.12. Kc/R_θ vs. q^2 para o copolímero PAI ₃₀ PS ₆₄₀ PAI ₃₀ ($c = 5$ mg/ml - quadrados cheios; $c = 30$ mg/ml - quadrados vazios) dissolvido em DMF.....	93
Figura 6.1. Esquematização da estrutura micelar de acordo com o fator forma de objetos do tipo núcleo-coroa.	100
Figura 6.2. Fator forma para micelas esféricas (linha sólida – $R_{total} = 390$ Å) com densidade de comprimento de espalhamento uniforme; para o modelo núcleo-coroa (linha tracejada – $R_c = 150$ Å e $L = 240$ Å) e para micelas com núcleo esférico uniforme e coroa apresentando um perfil de densidade eletrônica como uma função da distância radial (linha pontilhada – $R_c = 150$ Å, $L = 240$ Å e $x = 4/3$). ¹	102
Figura 6.3. Esquema para o entendimento do fator forma micelar de acordo com o modelo para micelas de copolímeros em bloco apresentando um núcleo esférico. O modelo considera um núcleo denso de raio R_c e cadeias Gaussianas com raio de giro $R_{G(cadeia)}$ ancoradas ao núcleo..	103
Figura 6.4. Perfil de SAXS para o copolímero PAI ₄ PS ₁₃₅ PAI ₄ dissolvido em DMF puro e concentração $c = 30$ mg/ml. A linha sólida representa o ajuste dos pontos experimentais utilizando-se a função de Debye.	107
Figura 6.5. Perfis de SAXS para a amostra PAI ₁₁ PS ₂₇₁ PAI ₁₁ dissolvida em DMF e diferentes concentrações: 15 mg/ml (□) e 30 mg/ml (□). As curvas foram normalizadas pela fração mássica de copolímero presente.....	109
Figura 6.6. Perfil de SAXS para a amostra PAI ₉ PS ₁₂₆ PAI ₉ dissolvida em DMF com $c = 30$ mg/ml. A linha sólida mostra o melhor ajuste alcançado para os pontos experimentais utilizando-se o modelo núcleo-coroa.....	110
Figura 6.7. Perfis de SAXS para as amostras PAI ₆ PS ₁₅₅ PAI ₆ (A), PAI ₉ PS ₁₂₆ PAI ₉ (B); PAI ₁₁ PS ₂₇₁ PAI ₁₁ (C) e PAI ₈ PS ₁₃₂ (D) dissolvidas em DMF a concentração $c = 30$ mg/ml. As	

linhas sólidas mostram os melhores ajustes alcançados usando-se o modelo de micelas de copolímeros em bloco com núcleo esférico.	113
Figura 7.1. Função de correlação temporal medida a 90° (A) e distribuição dos tempos de relaxação (B) reveladas utilizando o algoritmo REPES para uma solução contendo PAI ₁₁ PS ₂₇₁ PAI ₁₁ dissolvido em THF ($c = 5$ mg/ml).....	122
Figura 7.2. Representação esquemática das estruturas formadas a partir da dissolução do copolímero tribloco PAI ₁₁ PS ₂₇₁ PAI ₁₁ ($c = 5$ mg/ml) em THF (esquerda) e em DMF (direita)...	123
Figura 7.3. Γ vs. E^2 para PAI ₁₁ PS ₂₇₁ PAI ₁₁ dissolvido em THF (quadrados abertos) e DMF (quadrados fechados) a $c = 5$ mg/ml.	124
Figura 7.4. Γ vs. q^2 para PAI ₁₁ PS ₂₇₁ PAI ₁₁ dissolvido em DMF ($c = 5$ mg/ml) na ausência de campo elétrico e sob efeito de campo elétrico com diferentes intensidades conforme a legenda.	125
Figura 7.5. Dependência de D_E e de Γ_0 em função de E^2 para PAI ₁₁ PS ₂₇₁ PAI ₁₁ ($c = 5$ mg/ml) dissolvido em DMF.....	126
Figura 7.6. Esquema ilustrando o comportamento das micelas sob efeito de campo elétrico ($\beta < 0$).....	126
Figura 7.7. Função de correlação temporal (A) e distribuição dos tempos de relaxação (B) para uma solução de PAI ₁₁ PS ₂₇₁ PAI ₁₁ dissolvido em cicloexano ($c = 5$ mg/ml).	127
Figura 7.8. $\Gamma_{\text{rápido}}$ e Γ_{lento} vs. q^2 para PAI ₁₁ PS ₂₇₁ PAI ₁₁ dissolvido em cicloexano livre de aplicação de campo elétrico ($c = 5$ mg/ml).	128
Figura 7.9. $\Gamma_{\text{rápido}}$ e Γ_{lento} vs. E^2 para PAI ₁₁ PS ₂₇₁ PAI ₁₁ dissolvido em cicloexano ($c = 5$ mg/ml).....	128

Figura 7.10. Distribuições dos tempos de relaxação obtidos a partir de funções de correlação monitoradas a $\theta = 60^\circ$ em função do tempo quando um campo elétrico com intensidade igual a 225 kV/m é aplicado sobre uma solução de PAI₁₁PS₂₇₁PAI₁₁ (5 mg/ml) dissolvido em cicloexano (A). Razão de Rayleigh e amplitude relativa da componente dos agregados (a_2) com relação às cadeias livres (a_1), ambos em função do tempo de aplicação do campo elétrico (B). 129

Figura 7.11. Esquema ilustrando o comportamento dos agregados sem estrutura definida sob efeito de campo elétrico ($\beta > 0$). 130

Figura 8.1. Copolímero dibloco como emulsificador de solventes imiscíveis. Os dois líquidos se separam em fases formando uma interface macroscópica. O copolímero se dirige à interface reduzindo a tensão interfacial. A saturação da interface macroscópica conduz à formação de microdomínios com a interface coberta por cadeias do copolímero em bloco. 134

Figura 8.2. Curva de coexistência para cicloexano e DMF em função da temperatura e fração volumétrica de DMF (ϕ_{DMF}). 136

Figura 8.3. Iq^2 vs. q para o copolímero dibloco PS₁₆PB₇₉ dissolvido em mistura de cicloexano e DMF ($\phi_{DMF} = 0,20$), na ausência de campo elétrico ($E = 0$ kV/mm). 140

Figura 8.4. Representação do arranjo cúbico sugerido pelo perfil de SAXS mostrado na Figura 8.3 para o copolímero dibloco PS₁₆PB₇₉ dissolvido em mistura de cicloexano e DMF ($\phi_{DMF} = 0,20$). 140

Figura 8.5. Iq^2 vs. q para o copolímero dibloco PS₁₆PB₇₉ dissolvido em mistura de cicloexano e DMF ($\phi_{DMF} = 0,20$) na presença de campo elétrico aplicado *in-situ* com intensidade igual a 2 kV/mm. 141

Figura 8.6. Representação para o arranjo de cilindros empacotados de forma hexagonal sugerido pelo perfil de SAXS mostrado na Figura 8.5 para o copolímero em bloco PS₁₆PB₇₉ dissolvido em

mistura de cicloexano e DMF ($\phi_{\text{DMF}} = 0,20$) e sob efeito de campo elétrico com intensidade $E = 2$ kV/mm..... 142

Figura 8.7. Representação de um arranjo cúbico de corpo centrado genérico (A) e de um sistema de cilindros empacotados de forma hexagonal (B). A flecha espessa preta em (A) mostra as esferas brancas que se interconectam para formar cilindros durante uma transição de fase do tipo BCC-HEX promovida pela temperatura.²³ 142

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Valores de ρ para partículas com topologias típicas.	20
Tabela 2.2. Dependência q^{-p} na região de Porod para partículas com diferentes geometrias.	26
Tabela 3.1. Intensidade absoluta de luz espalhada pelo solvente puro (decalina) em diferentes ângulos na presença do capacitor construído.	36
Tabela 4.1. Parâmetros físicos dos solventes orgânicos utilizados nas medidas.	47
Tabela 4 2. Frequência de relaxação (T), coeficiente de difusão (D) e raio hidrodinâmico (R_H) determinados para nanoesferas rígidas de PMMA-PHSA suspensas em diferentes solventes, na ausência de campo elétrico.	49
Tabela 5.1. Características moleculares dos copolímeros em bloco.	78
Tabela 5.2. Parâmetros micelares determinados através de medidas de espalhamento de luz	86
Tabela 6.1. Parâmetros usados para a determinação de $\beta_{\text{núcleo}}$ e β_{coroa} para a série de amostras de diferentes copolímeros em bloco estudados.	112
Tabela 6.2. Parâmetros micelares adquiridos usando o modelo de micelas de copolímeros em bloco com núcleo esférico para diferentes amostras. R_c , $R_{G(\text{cadeia})}$ e R_{mic} são dados em nm.	113
Tabela 6.3. Parâmetros micelares determinados com base nas medidas de SAXS. As dimensões R_c , L , $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ são dadas em nm e A_c/n é mostrada em nm^2	114

LISTA DE ABREVIATURAS

A_c/n	área superficial do núcleo para cada cadeia da coroa micelar
β	parâmetro de contraste dielétrico
$\beta_{\text{núcleo}}$	excesso de comprimento de espalhamento do bloco formador do núcleo
β_{coroa}	excesso de comprimento de espalhamento do bloco formador da coroa
c	concentração
CMC	concentração de micelização crítica
D	coeficiente de difusão
DLS	espalhamento de luz dinâmico
dn/dc	incremento do índice de refração com relação à concentração
ε	constante dielétrica
ϕ_{DMF}	fração volumétrica de DMF
η	viscosidade
Γ	frequência de relaxação
η	viscosidade do solvente
k_B	constante de Boltzmann
K	contraste ótico
L	espessura da coroa micelar
LS	espalhamento de luz
λ	comprimento de onda
M_w	massa molecular ponderal média
N_A	número de Avogadro
n_0	índice de refração do solvente
N_w	número de agregação
PAI	poli[5-(<i>N,N</i> -dietilamino)isopreno]
PB	polibutadieno
PHSA	poli(12-hidroxi ácido esteárico)
PMMA	polimetilmetacrilato
PS	poliestireno

q	vetor de espalhamento
θ	ângulo de espalhamento
$\langle r \rangle$	comprimento entre finais de cadeia para um polímero
R_c	raio de núcleo micelar
R_G	raio de giro ou raio de giração
R_H	raio hidrodinâmico
R_θ	razão de Rayleigh
SLS	espalhamento de luz estático
SAXS	espalhamento de raios-X a baixos ângulos
σ	densidade de comprimento de espalhamento
T	temperatura
ρ	parâmetro sensitivo à forma
w_{PAI}	fração mássica de PAI

RESUMO

Esta tese relata a preparação de sistemas coloidais a partir de copolímeros em bloco e o estudo de diferentes sistemas sob efeito de campo elétrico externo. Etapas importantes do projeto estiveram focadas na construção e validação de capacitores para serem acoplados às técnicas de espalhamento de luz e espalhamento de raios-X a baixos ângulos, visando o objetivo posterior de estudar a influência da presença de campo elétrico aplicado *in-situ* sobre a dinâmica e estrutura de sistemas organizados.

Primeiramente, estudou-se a influência da aplicação de campo elétrico sobre o comportamento dinâmico de suspensões de esferas rígidas de PMMA-PHSA, como sistema modelo. Em uma etapa paralela, estudou-se a auto-organização de uma série de copolímeros tribloco do tipo $PAI_mPS_nPAI_m$. Quando estas amostras são dissolvidas em DMF (solvente seletivo para PS), pode ocorrer a formação de micelas em forma de flor. Discutiu-se, neste contexto, a influência das características poliméricas sobre os parâmetros micelares determinados. Nesta etapa, o uso da técnica de SAXS foi particularmente interessante para se avaliar a estrutura interna das micelas formadas.

Em seguida, estudou-se a influência da aplicação de campo elétrico em soluções contendo o copolímero tribloco $PAI_{11}PS_{271}PAI_{11}$. Os experimentos demonstraram que é possível modificar o movimento Browniano clássico de partículas coloidais quando estas estão sob efeito de campo elétrico externo. Entretanto, isso somente acontece quando alguns parâmetros dos sistemas forem respeitados. Estudou-se a influência da constante dielétrica do solvente, do tamanho de partícula, da intensidade de campo elétrico e da temperatura no comportamento dinâmico das partículas sob efeito de campo elétrico externo. Pôde-se concluir que os efeitos de campo elétrico são maiores, quanto menor for a temperatura e quanto maior for o tamanho da partícula.

Finalmente, avaliou-se o efeito de campo elétrico na estrutura tridimensional de microemulsões formadas a partir da dissolução de um copolímero dibloco ($PS_{16}PB_{79}$) em solventes parcialmente miscíveis (DMF e cicloexano). Os experimentos de SAXS com campo elétrico aplicado *in-situ* sugerem que deve ocorrer uma transição de fase de uma estrutura com arranjo cúbico de corpo centrado, para uma estrutura hexagonal quando a microemulsão é sujeita à aplicação de campo elétrico externo com $E = 2$ kV/mm.

ABSTRACT

Herein, we report the preparation of colloidal particles from block copolymer samples and the study of distinct systems under the influence of external electric field. An important part of the project was devoted for planning, construction and validation of two capacitors to be attached to conventional light and X-ray scattering instruments with the main objective of further studies concerning the influence of external electric field applied *in-situ* on the dynamic and structure of organized particles.

Firstly, we have studied the influence of the electric field on the dynamic behaviour of PMMA-PHSA hard-spheres suspensions. In parallel, attention was given to the self-assembly behaviour of a series of triblock copolymers $\text{PAI}_m\text{PS}_n\text{PAI}_m$. When they are dissolved in DMF (selective solvent for PS), it might occur the self-assembly of the samples as flowerlike micelles. Focusing this issue, the influence of block copolymer characteristics such as copolymer composition, molar mass, mass fraction of PAI, among others, were correlated to the micellar parameters determined in each case. Particularly important were also the SAXS measurements in order to shed some light on the internal structure of the block copolymer micelles.

Further, the influence of external electric field on the dynamic behaviour of solutions containing the triblock copolymer $\text{PAI}_{11}\text{PS}_{271}\text{PAI}_{11}$ was evaluated. The experimental results showed that it is possible to modify the classical Brownian motion of colloidal particles when they are under external electric field. However, it only happens when some key parameters of the systems are respected. The influence of the dielectric constant of the solvent, particle size, electric field intensity and temperature was checked. It was concluded that the effects of electric field are more pronounced when the temperature of the system is as low as possible and when the diffusing particles are relatively large.

Finally, it was also evaluated the influence of the electric field in the tridimensional arrangement in microemulsion developed from the dissolution of a diblock copolymer ($\text{PS}_{16}\text{PB}_{79}$) in partially miscible solvents (DMF and cyclohexane). The SAXS experiments with *in-situ* applied electric field suggested that there should be a phase transition from a body centered cubic phase initially present, to a structure formed by hexagonally packed DMF cylinders when an applied electric field $E = 2 \text{ kV/mm}$ is switched on and crosses the microemulsion.

ORGANIZAÇÃO DA TESE

Com o intuito de facilitar a leitura e compreensão desta tese, a mesma está dividida em nove capítulos, conforme descritos abaixo. Em cada capítulo encontra-se inserida a revisão bibliográfica relacionada.

- **Capítulo 1:** trata da introdução da tese, onde aborda-se de maneira geral sistemas coloidais (especialmente os gerados a partir de copolímeros em bloco) e o efeito da aplicação de forças externas em sistemas envolvendo este tipo de material. Neste capítulo, ainda são detalhados os objetivos específicos do projeto de doutorado;
- **Capítulo 2:** é destinado à descrição dos fundamentos teóricos das técnicas de espalhamento de radiação (espalhamento de luz estático e dinâmico e espalhamento de raios-X a baixos ângulos). Estas foram as principais técnicas utilizadas para a execução da parte experimental da tese;
- **Capítulo 3:** descreve a instrumentação utilizada e especifica as partes da instrumentação especialmente construídas para o desenvolvimento do projeto. Inclui ainda a validação dos capacitores utilizados em parte dos procedimentos experimentais focados em avaliar o efeito da aplicação de campo elétrico externo sob a estrutura e dinâmica de sistemas coloidais.
- **Capítulo 4:** é o primeiro capítulo de resultados, descrevendo o comportamento dinâmico de esferas rígidas de PMMA-PHSA suspensas em diferentes solventes e sob efeito de campo elétrico externo. Esta etapa foi realizada utilizando-se medidas de espalhamento de luz dinâmico. Avaliou-se o efeito do campo elétrico sobre a dinâmica destas esferas rígidas a baixas temperaturas, sendo que a temperatura mínima atingida foi de 223 K;
- **Capítulo 5:** aborda o estudo da auto-associação de copolímeros tribloco altamente assimétricos formados por poli[5-(*N,N*-dimetilamino)isopreno] como blocos curtos

de final de cadeia e uma cadeia longa de poliestireno como bloco do meio, por meio de medidas de espalhamento de luz. A formação de micelas em forma de flor é apresentada e alguns parâmetros do sistema necessários para que isto ocorra são discutidos;

- **Capítulo 6:** é voltado à caracterização da estrutura interna das micelas em forma de flor previamente observadas e discutidas no Capítulo 5, por meio de medidas de espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS);
- **Capítulo 7:** é destinado ao estudo do comportamento dinâmico de diferentes objetos espalhantes (cadeias livres, micelas e agregados grandes sem forma definida) formados a partir de um dos copolímeros em bloco estudados nos Capítulos 5 e 6, em diferentes solventes. A idéia principal foi a complementação dos resultados mostrados no Capítulo 4 e a elucidação da influência de diferentes parâmetros na dinâmica das partículas sob efeito de campo elétrico externo;
- **Capítulo 8:** é o último capítulo de resultados e é direcionado ao estudo da estrutura de arranjos tridimensionais formados a partir de um copolímero dibloco dissolvido em solventes parcialmente miscíveis e sob efeito de campo elétrico externo;
- **Capítulo 9:** é o último capítulo da tese, sumariza os resultados obtidos e descreve perspectivas futuras de investigação na área.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES

Os resultados apresentados nesta tese foram obtidos no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e no Institute of Macromolecular Chemistry (Academy of Sciences of the Czech Republic).

Estudos envolvendo o comportamento de sistemas coloidais vêm se tornando cada vez mais atraentes, tanto pela sua importância crescente na ciência básica quanto pelas suas aplicações tecnológicas.^{1,2} Uma importante fração dos estudos relacionados à química de colóides está diretamente vinculada a sistemas envolvendo a auto-organização de copolímeros em bloco,³ os quais são descritos como polímeros formados por seqüências de diferentes monômeros.

A obtenção de sistemas coloidais a partir de copolímeros em bloco depende geralmente da incompatibilidade entre as seqüências de monômeros que compõem o material. Copolímeros formados por blocos quimicamente diferentes podem ser dissolvidos em solventes seletivos, i. e., termodinamicamente bons solventes para apenas uma parte do copolímero e desta forma ocorre a auto-associação do material, gerando estruturas micelares. Estas estruturas são tipicamente formadas por um núcleo, constituído pelos blocos solvofóbicos, e por uma coroa, formada pelas cadeias solvofílicas. Os agregados micelares são estabilizados em solução pelas interações dos segmentos solúveis com o solvente.⁴

Uma vez que a maioria dos sistemas coloidais encontra-se estruturada normalmente em escala nanométrica (menor do que 100 nm) ou submicrométrica (entre 100 e 1000 nm), a caracterização dos mesmos pode ser realizada por meio das técnicas de espalhamento de luz estático (SLS) e espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS). Da mesma forma, os processos dinâmicos podem ser acessados por medidas de espalhamento de luz dinâmico (DLS).⁵

Além disso, forças mecânicas externas têm sido utilizadas na orientação de copolímeros em bloco fundidos ou em solução. Dentre estas forças, podemos citar, por exemplo, o uso de cisalhamento,⁶⁻⁸ extrusão⁹ e gradiente de temperatura.¹⁰ A aplicação de campo elétrico também tem se mostrado promissora no que se refere ao alinhamento de copolímeros em bloco organizados em filmes finos¹¹⁻¹³ ou em soluções concentradas.¹⁴ Estas últimas contribuições envolveram a aplicação de campo elétrico externo durante medidas de SAXS. A realização de experimentos com efeitos externos aplicados *in-situ* confere um desafio adicional: a construção de dispositivos para serem anexados a equipamentos comerciais de espalhamento de radiação, os

quais não devem interferir na geometria de espalhamento, a fim de evitar-se resultados indesejáveis.

Apesar de uma literatura abundante relativa ao uso de campo elétrico para alinhamento de microdomínios em copolímeros em bloco, tanto do ponto de vista teórico quanto experimental, a literatura relacionada aos efeitos de campo elétrico na dinâmica de sistemas coloidais é bastante escassa. Somente alguns trabalhos experimentais relacionados à dinâmica de soluções poliméricas sob efeito de campo elétrico externo são encontrados,¹⁵⁻¹⁷ quando se trata do monitoramento dos efeitos por técnicas de espalhamento de radiação.

Da mesma forma, a aplicação de campo elétrico em sistemas de copolímeros em bloco somente tem sido investigada focando alinhamento de microdomínios em amostras em massa, soluções concentradas ou em filmes finos. Muito pouco se sabe sobre a influência da aplicação de campo elétrico no arranjo tridimensional de sistemas formados a partir destes materiais. Sabe-se, entretanto, que em filmes finos de PS-*b*-PMMA, a aplicação de campo elétrico com uma intensidade bastante elevada (~40 kV/mm) é capaz de induzir transição de fase desde esferas desordenadas até um arranjo de cilindros empacotados de forma hexagonal.¹⁸

Com a finalidade de aprofundar a temática discutida acima, esta tese trata principalmente da obtenção de estruturas organizadas a partir de copolímeros em bloco dissolvidos em solventes seletivos e da avaliação da estrutura e dinâmica destes sistemas coloidais na ausência e na presença de campo elétrico externo. A parte inicial da tese está ainda relacionada ao o estudo de um sistema modelo constituído de esferas poliméricas rígidas em suspensão e sob efeito de campo elétrico externo.

1.2 OBJETIVOS

Com base nas considerações preliminares acima descritas, a presente tese teve como principais objetivos:

- Projetar, construir e validar dois capacitores para a aplicação de campo elétrico externo durante as medidas de LS e SAXS;
- Avaliar os efeitos de aplicação de campo elétrico externo no comportamento dinâmico de um sistema modelo de esferas rígidas de PMMA-PHSA suspensas em diferentes solventes;

- Estudar a auto-associação de uma série de copolímeros em bloco do tipo ABA, contendo pequenos blocos de PAI (A) e um bloco majoritário de PS (B), em solvente seletivo para PS.
- Avaliar os efeitos de aplicação de campo elétrico externo no comportamento dinâmico de diferentes partículas formadas a partir da dissolução de um copolímero tribloco do tipo ABA em diferentes solventes;
- Estudar a auto-associação de um copolímero dibloco contendo um bloco PS e um bloco PB dissolvido em solventes parcialmente miscíveis, e verificar a influência da aplicação de campo elétrico externo na estrutura do arranjo tridimensional formado.

1.3 REFERÊNCIAS

- (1) Pham, K. N.; Puertas, A. M.; Bergenholtz, J.; Egelhaaf, S. U.; Moussaïd, A.; Pusey, P. N.; Schofield, A. B.; Cates, M. E.; Fuchs, M.; Poon, W. C. K. *Science*, **2002**, 296, 104.
- (2) Alexandris, P.; Lindman, B. *Amphiphilic Block Copolymers: Self-Assembly and Applications*; Elsevier: Amsterdam, 2000.
- (3) Massimo, L.; Guojun, L.; Lecommandoux, S. *Block Copolymers in Nanoscience*; Wiley-VCH: Weinheim, 2006.
- (4) Hamley, I. W. *Block Copolymer in Solution: Fundamentals and Applications*; John Wiley: New York, 2006.
- (5) Giacomelli, F.C.; da Silveira, N. P. Espalhamento de Luz Aplicado a Caracterização de Polímeros e Nanopartículas. In: Centro de Nanociência e Nanotecnologia (CNCT-CNANO). (Org.). *Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia*. 1. Ed. Porto Alegre: UFRGS, 2008. v. 1. p. 93-106.
- (6) Wiesner, U. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 3319.
- (7) Chen, Z. R.; Kornfield, J. A.; Smith, S. D.; Grothaus, J. T.; Satkowski, M. M. *Science* **1997**, 277, 1248.
- (8) Chen, Z. R.; Kornfield, J. A. *Polymer* **1998**, 39, 4679.
- (9) Keller, A.; Pedemonte, E.; Willmouth, F. M. *Nature* **1970**, 225, 538.
- (10) Hashimoto, T.; Bodycomb, J.; Funaki, Y.; Kimishima, K. *Macromolecules* **1999**, 32, 952.

- (11) Amundson, K.; Helfand, E.; Davis, D. D.; Quan, X.; Patel, S. S.; Smith, S. D. *Macromolecules* **1991**, *24*, 6546.
- (12) Morkved, T. L.; Lu, M.; Urbas, A. M.; Ehrichs, E. E.; Jaeger, H. M.; Mansky, P.; Russell, T. P. *Science* **1996**, *273*, 931.
- (13) Thum-Albrecht, T.; DeRouchey, J.; Russell, T. P.; Jaeger, H. M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 3250.
- (14) Boker, A.; Elbs, H.; Hansel, H.; Knoll, A.; Ludwigs, S.; Zettl, H.; Zvelindovsky, A. V.; Sevink, G. J. A.; Urban, V.; Abetz, V.; Muller, A. H. E.; Krausch, G. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8078.
- (15) Price, C.; Deng, N.; Lloyd, F. R.; Li, H.; Booth, C. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1995**, *91*, 1357.
- (16) Sun, Z.; Wang, H. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2605.
- (17) Wang, C. H.; Huang, Q. R. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 2819.
- (18) Xu, T.; Zvelindovsky, A. V.; Sevink, G. J. A.; Gang, O.; Ocko, B.; Zhu, Y.; Gido, S. P.; Russel, T. P. *Macromolecules* **2004**, *37*, 6980.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TÉORICOS DAS TÉCNICAS DE ESPALHAMENTO

Os princípios das técnicas de espalhamento de luz, raios-X e nêutrons são os mesmos, estando relacionados com a interação da radiação com a matéria. Para espalhamento de raios-X e luz, a radiação eletromagnética se diferencia em seu comprimento de onda (λ), que para luz visível está na região entre 370 e 700 nm e para raios-X varia de cerca de 0,01 até 0,2 nm. Além disso, a intensidade de espalhamento de luz e raios-X dependem respectivamente do contraste de índice de refração e do contraste de densidade eletrônica no sistema.

2.2 ESPALHAMENTO DE LUZ

Em espalhamento de luz (LS), um feixe de luz monocromático incide sobre uma amostra e a onda eletromagnética original é espalhada para todas as direções. Nestes experimentos, a amostra a ser analisada está em uma pequena célula de vidro que está inserida em uma cuba, também de vidro, e preenchida com um solvente de índice de refração similar ao do vidro (tolueno, $n_0=1,497$ ou decalina, $n_0= 1,469$). Desta forma, eventuais reflexões oriundas da parede da célula porta-amostra são minimizadas. Um feixe de luz, normalmente uma fonte de laser de He-Ne ou de Ar^+ , com potência entre 15 e 100 mW incide sobre a amostra e a pequena intensidade de luz espalhada é detectada tipicamente por uma fotomultiplicadora, colocada horizontalmente a um ângulo de espalhamento θ em relação ao feixe de radiação incidente. A geometria básica de um experimento de espalhamento de luz convencional está mostrada na Figura 2.1.

A radiação incidente apresenta um vetor de onda (\vec{k}_i) paralelo à direção de propagação, com magnitude de $2\pi/\lambda$. A frequência do vetor de onda da luz espalhada (\vec{k}_e) é igual ou muito próxima à da radiação incidente. Essa radiação espalhada corresponde ao que se conhece por espalhamento Rayleigh, desde que a dimensão da partícula sob análise seja bem menor do que λ . Uma vez definidos os vetores \vec{k}_i e \vec{k}_e , pode-se definir o parâmetro conhecido como vetor de espalhamento $|\vec{q}|$, cujo módulo denominaremos simplesmente q . A parte superior à direita na Figura 2.1 mostra como o valor de q é derivado de uma dada geometria, o qual é simplesmente a diferença vetorial entre \vec{k}_i e \vec{k}_e . Deve-se levar em conta o valor de θ e o índice de refração do solvente onde as partículas estão imersas (n_0), uma vez que este muda o comprimento de onda da luz incidente comparado com o valor no ar.

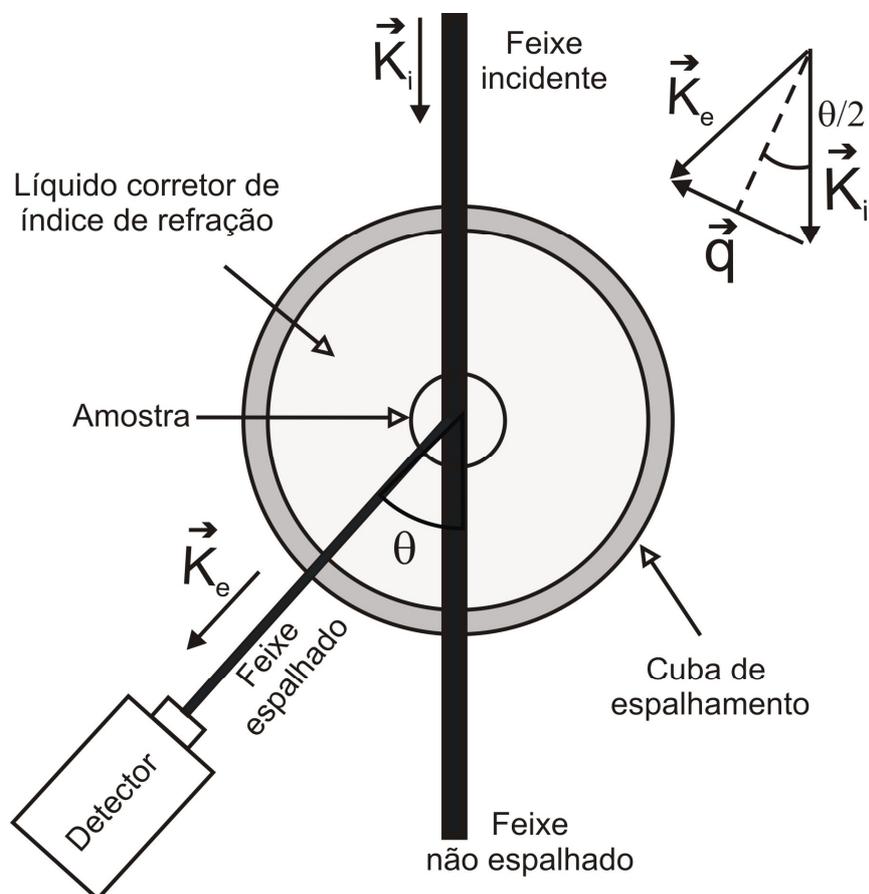


Figura 2.1. Vista superior da geometria básica para um experimento de espalhamento de luz.

O módulo do vetor de espalhamento é então definido pela equação:¹

$$q = \frac{4\pi n_0}{\lambda} \operatorname{sen} \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (2.1)$$

e permite a observação dos objetos, que no nosso caso são polímeros ou nanopartículas micelares, com maior ou menor nitidez. A Figura 2.2 exemplifica fisicamente o significado de q .

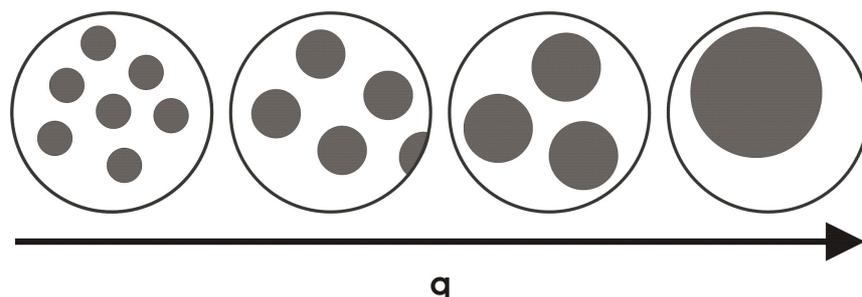


Figura 2.2. Relação entre vetor de espalhamento e partículas em observação.

Quanto menor o valor de q (menor ângulo de observação), menor é a magnificação da estrutura observada. Também pode-se dizer que a técnica de espalhamento de luz funciona como um microscópio ao inverso, pois q possui dimensão inversamente proporcional ao tamanho da partícula em observação.

2.2.1 Espalhamento de Luz Estático (SLS)

Para amostras contendo partículas grandes (partículas com raio de giro - $R_G > \lambda/20$), através de SLS podem-se acessar basicamente três parâmetros físicos importantes de um determinado sistema: a massa molecular ponderal média (M_w) e R_G do objeto espalhante, e o valor do segundo coeficiente virial (A_2). Também é possível determinar a chamada dimensão fractal (d_f) de uma espécie em solução.

Fisicamente, R_G é definido como a distância radial desde o centro de massa, no qual toda a massa de um objeto pode ser concentrada, para se obter o mesmo momento de inércia.² A Figura 2.3 representa diferentes valores de raio r_i , utilizados para determinar matematicamente o valor de R_G , o qual é dado pela equação 2.2.

$$R_G^2 = \frac{\sum m_i r_i^2}{\sum m_i} \quad (2.2)$$

Figura 2 3. Representação esquemática para o valor de R_G de uma cadeia polimérica.

Na equação 2.2, m_i é a massa da i^{th} subunidade na partícula e r_i é a distância desta subunidade até o centro de massa do objeto. Já o valor de A_2 pode ser considerado como uma medida da não-idealidade no comportamento de uma solução ou suspensão. Como exemplo, pode-se discutir uma solução polimérica. Quando para este tipo de solução, a entropia de mistura compensa as forças repulsivas polímero-solvente e as forças de atração polímero-polímero, A_2 tende a assumir um valor muito próximo de zero ($A_2 \sim 0$). Isso acontece para polímeros dissolvidos em um solvente teta. Neste caso, as dimensões de cadeia são somente dependentes dos comprimentos e ângulos de ligação na macromolécula. Um bom solvente por outro lado, estende as cadeias poliméricas. Esta interação favorável polímero-solvente é evidenciada por um valor positivo de A_2 . Em um solvente pobre, as interações polímero-polímero são favorecidas e o valor de A_2 tende a ser negativo.³

A teoria de SLS foi primeiramente desenvolvida por Rayleigh para moléculas gasosas pequenas. Neste caso, o comprimento de onda da luz espalhada é considerado exatamente igual ao comprimento de onda da luz incidente e a luz espalhada é detectada em uma escala de tempo muito maior que o tempo correspondente ao movimento das partículas, conhecido como movimento Browniano. O espalhamento da radiação pelas partículas imersas em um meio depende da polarizabilidade (α) das mesmas, o que está basicamente relacionado à diferença do índice de refração entre partícula e solvente e é definida pela equação 2.3.

$$\alpha = \frac{n_0 c}{2 \pi N} \left(\frac{dn}{dc} \right) \quad (2.3)$$

Na equação 2.3, c é a concentração, N é o número de partículas no volume de espalhamento v e dn/dc é o incremento do índice de refração com relação à concentração de soluto. Assim, o processo de espalhamento de luz só é observado em um meio com índice de refração não-homogêneo. A intensidade de luz espalhada por uma única partícula depende de uma série de fatores e quantitativamente pode ser expressa pela equação 2.4.⁴

$$I_e = I_0 \frac{16 \pi^4 \alpha^2 \sin^2 \theta}{\lambda^4 r^2} \quad (2.4)$$

Introduzindo a equação 2.3 em 2.4, obtemos:

$$I_e = I_0 \frac{4\pi^2 n_0^2 c^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \text{sen}^2 \theta}{N^2 \lambda^4 r^2} \quad (2.5)$$

onde I_0 é a intensidade de luz incidente e I_e é a intensidade de luz espalhada por uma única partícula. Na parte direita da equação, r é a distância entre o detector e o volume de espalhamento.

A fim de eliminar fatores geométricos e normalizar a intensidade de luz espalhada pelas partículas de acordo com a luz incidente, a intensidade total de luz espalhada costuma ser expressa na forma da razão de Rayleigh (R_θ), a qual é definida a partir da equação 2.6 (considerando-se espalhamento detectado a $\theta = 90^\circ$).

$$R_{90^\circ} = \frac{I_e r^2}{I_0} = \frac{4\pi^2 n_0^2 c^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2}{N^2 \lambda^4} \quad (2.6)$$

Na prática, R_θ é determinada medindo-se experimentalmente a intensidade de luz espalhada por uma amostra ($I_{amostra}$), subtraindo-se o valor da intensidade do solvente puro ($I_{solvente}$) em um determinado ângulo e relacionando-se o valor com o valor da intensidade de luz espalhada por um solvente padrão (geralmente tolueno), e finalmente, normalizando-se o resultado pela razão de Rayleigh do solvente padrão ($R_{padrão}$). Neste caso, todas as intensidades devem ser medidas usando a mesma geometria de espalhamento.

$$R_\theta = \left(\frac{I_{amostra} - I_{solvente}}{I_{padrão}} \right) R_{padrão} \quad (2.7)$$

O valor da razão de Rayleigh para o tolueno (padrão) é igual a $1,406 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ a 298 K e $\lambda = 633 \text{ nm}$.

Sabendo-se ainda que o número de partículas (N) pode ser dado pela relação:

$$N = \frac{cN_A}{M_w} \quad (2.8)$$

podemos agora determinar a intensidade de espalhamento por unidade de volume, multiplicando-se a parte direita da equação 2.6 pela equação 2.8.

$$R_\theta = \frac{4\pi^2 n_0^2 c M_w \left(\frac{dn}{dc} \right)^2}{N_A \lambda^4} \quad (2.9)$$

Da equação 2.9, o agrupamento de todas as constantes gera o chamado contraste ótico (K).

$$K = \frac{4\pi^2 n_0^2 \left(\frac{dn}{dc} \right)^2}{N_A \lambda^4} \quad (2.10)$$

Conseqüentemente, a equação 2.9 pode ser expressa como:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} \quad (2.11)$$

a equação 2.11 somente é válida para partículas pequenas e diluição infinita. Para concentrações finitas, existe a possibilidade de interações intermoleculares que geram flutuações na polarizabilidade das moléculas dependentes do potencial químico, e que, portanto, podem ser relacionadas com a pressão osmótica. Assim, os casos não ideais são resolvidos adicionando-se coeficientes viriais à equação 2.11:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots \quad (2.12)$$

onde somente o segundo coeficiente, A_2 , não é negligenciável.

Quando as partículas espalhantes são maiores que $\lambda/20$, o feixe incidente pode ser espalhado por diferentes partes do objeto e assim, percorre diferentes distâncias antes de chegar ao detector. Isto ocasiona interferências destrutivas que reduzem a intensidade de luz espalhada em determinados ângulos de espalhamento. Esta questão é resolvida através da introdução do fator forma $P(\theta)$ à equação 2.12:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w P(\theta)} + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots \quad (2.13)$$

$P(\theta)$ depende da forma da partícula espalhante e está relacionado com o R_G de uma macromolécula apresentando conformação de novelo aleatório, da seguinte maneira:

$$\frac{1}{P(\theta)} = 1 + \frac{16\pi^2 n_0^2 R_G^2}{3\lambda^2} \text{sen}^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.14)$$

Incorporando-se as correções impostas por $P(\theta)$ à equação 2.13 chegamos finalmente na conhecida equação de Zimm:⁴

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} \left[1 + \frac{16\pi^2 n_0^2 R_G^2}{3\lambda^2} \text{sen}^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \right] + 2A_2c \quad (2.15)$$

Assim, o SLS clássico envolve a medida da razão de Rayleigh da solução contendo partículas espalhantes como uma função de θ e da concentração de material na solução ou suspensão. A análise dos dados obtidos é comumente feita usando-se o formalismo de Zimm para soluções diluídas.

Para a determinação dos parâmetros físicos gerados pelo gráfico de Zimm necessita-se conhecer previamente o valor de dn/dc para o sistema em estudo, determinado no mesmo comprimento de onda da radiação incidente que se vai utilizar no experimento. Usualmente, dn/dc é determinado por meio de um refratômetro diferencial, utilizando-se uma série de soluções com concentrações crescentes. Graficando-se Δn (diferença do índice de refração do solvente puro e de cada solução medida) contra c (concentração das soluções utilizadas em g/ml), gera-se

uma linha reta, da qual o coeficiente angular corresponde ao valor estimado de dn/dc . O valor de dn/dc é então dimensionado em ml/g.

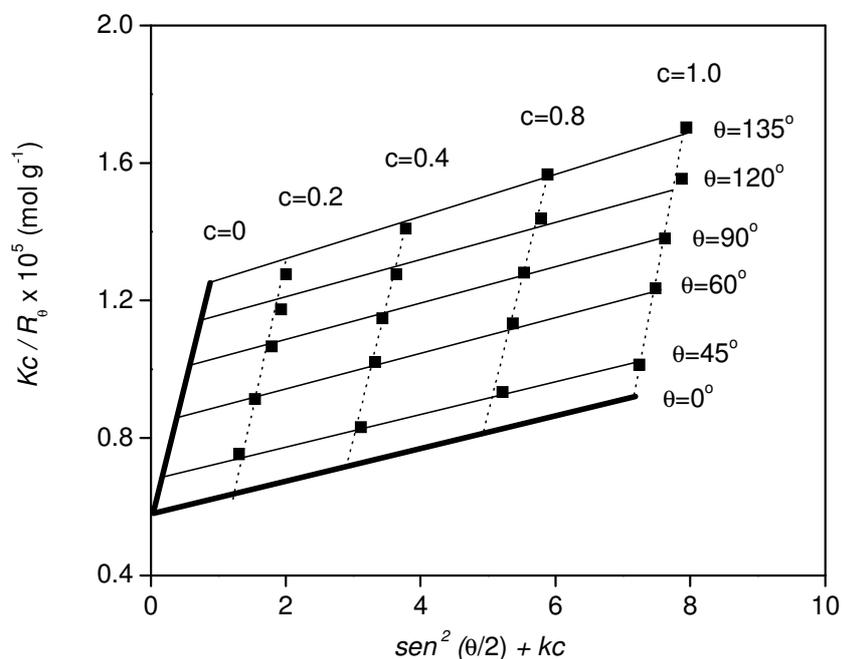


Figura 2 4. Exemplo de gráfico de Zimm (obtido para o polímero natural amilose dissolvido em soluções aquosas alcalinas). A concentração de polímero está expressa em mg/ml.⁵

Para construir um gráfico de Zimm necessita-se preparar pelo menos quatro concentrações diferentes de soluto, nas quais R_θ é determinada em diversos ângulos de espalhamento (normalmente entre 30° e 150°). Os valores de Kc/R_θ são então graficados contra os valores de $\text{sen}^2(\theta/2) + kc$, onde k é uma constante arbitrária empregada para separar os pontos nas curvas e facilitar a extrapolação dos dados mais facilmente. A Figura 2.4 mostra o gráfico de Zimm obtido para a determinação dos parâmetros M_w , R_G e A_2 para polímero natural amilose dissolvido em meio alcalino.

Dois tipos de curva são obtidos: uma curva une os pontos de mesmo ângulo de espalhamento (linhas sólidas) e outra curva une os pontos de mesma concentração (linhas pontilhadas). Estas curvas são extrapoladas para $c \rightarrow 0$ e $\theta \rightarrow 0$ (linhas mais espessas). De acordo com a equação 2.15, a inclinação da reta gerada pela extrapolação de cada ângulo para $c \rightarrow 0$ e a inclinação da reta gerada pela extrapolação de cada concentração para $\theta \rightarrow 0$ são respectivamente iguais aos termos mostrados em 2.16(A) e 2.16(B).

$$incl_{c \rightarrow 0} = \frac{1}{M_w} \frac{16 \pi^2 n_0^2}{3 \lambda^2} R_G^2 \quad (A) \quad \quad \quad incl_{\theta \rightarrow 0} = \frac{2 A_2}{k} \quad (B) \quad (2.16)$$

Assim, a através da equação 2.16(A) determina-se o valor de R_G e por meio de 2.16(B) obtém-se o valor de A_2 . As duas retas extrapoladas interceptam o eixo das ordenadas (y) em um valor absoluto igual ao recíproco de M_w . Através do gráfico de Zimm, podemos determinar M_w , R_G e A_2 sem o auxílio de padrões de referência externos. Os resultados obtidos correspondem a valores absolutos, uma grande vantagem do método.

Quando os dados de espalhamento de luz são disponíveis somente para uma concentração, pode-se usar somente a extrapolação para $\theta \rightarrow 0$ para se obter o valor de M_w , desde que a solução esteja suficientemente diluída. O valor de R_G também pode ser determinado da inclinação desta mesma curva, desde que se conheça o valor de dn/dc .

2.2.2 Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)

Como é de se esperar, as partículas espalhantes em meio líquido encontram-se em movimento. Se as partículas estão se movendo, as flutuações na intensidade de luz espalhada estão diretamente relacionadas com o movimento Browniano. Para quantificar e analisar este movimento faz-se necessário o uso do chamado espalhamento de luz dinâmico (DLS),¹ o qual também pode ser encontrado na literatura com o nome de espectroscopia de correlação de fótons (PCS) ou espalhamento de luz quase elástico (QELS). A técnica é eficaz para se detectar flutuações temporais na intensidade de luz espalhada devido a flutuações de concentração e densidade na amostra (causas do movimento Browniano). O número de fótons que entra no detector é gravado e analisado por meio de um correlador digital. O sinal da radiação é assim adquirido na forma de uma função de correlação temporal.

$$g_2(t) = \lim_{T \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{T} \int_0^T I(t') I(t' + t) dt' \right] \quad (2.17)$$

O subscrito “2” na equação 2.17 indica uma função de correlação de segunda ordem que envolve medidas de intensidade de luz, as quais são proporcionais ao quadrado do campo elétrico. A função $g_2(t)$ pode ser relacionada com a função de correlação do campo elétrico através da relação de Siegert:⁶

$$g_2(t) = 1 + \omega |g_1(t)|^2 \quad (2.18)$$

onde ω é um parâmetro instrumental. A equação 2.18 somente é válida para concentrações finitas, partículas não-interativas e sistemas ergódicos (que apresentam as mesmas propriedades espalhantes em todas as direções espaciais).

Em muitos casos, $g_1(t)$ está relacionada com uma função exponencial simples:

$$g_1(t) = \exp(-\Gamma t) \quad (2.19)$$

onde Γ ($\Gamma = \tau^{-1}$) é a frequência de relaxação do movimento dinâmico da partícula em observação. Entretanto, sistemas de objetos espalhantes reais sempre apresentam certa polidispersão de tamanho em torno de um valor médio, conhecido como índice de polidispersão. Para análise de sistemas particulados com essas características, um método facilmente disponível para o tratamento das funções de correlação é o método dos cumulantes,⁶ representado através de um polinômio.

$$g_1(t) = A \exp(-\bar{\Gamma} t) \left(1 + \frac{1}{2!} \mu_2 t^2 + \dots \right) \quad (2.20)$$

Na equação 2.20, “A” corresponde à amplitude da distribuição, Γ é a frequência de relaxação média e μ_2 é denominado segundo cumulante ou segundo momento, e corresponde à uma expectativa de ocorrência. Geralmente, o método é disponível acompanhando os programas de aquisição de dados. Este método é particularmente interessante no estudo de sistemas

coloidais porque a distribuição de tamanho das partículas pode ser estimada utilizando-se o segundo cumulante, medindo-se assim a largura da distribuição de tamanhos (assumindo esta ser monomodal). O resultado é um índice de polidispersão (p).

$$p = \frac{\mu_2}{\Gamma^2} \approx \frac{(M_w/M_n - 1)}{4} \quad (2.21)$$

O método é empregado para sistemas com $p < 0.3$. Se este não é o caso, métodos não-lineares de análises precisam ser usados e as funções de correlação são classicamente tratadas aplicando-se a operação matemática denominada transformada inversa de Laplace de acordo com a equação 2.22.

$$g_2(t) - 1 = \omega \left[\int A(\tau) \exp(-t/\tau) d\tau \right]^2 \quad (2.22)$$

Esta transformação normalmente é feita com o auxílio de programas comerciais como o CONTIN⁷ ou o algoritmo REPES incorporado ao programa comercial GENDIST.⁸

O resultado desta transformação $A(\tau)$ é uma distribuição de tempos de relaxação que pode consistir de um pico ou de vários picos, correspondendo à presença de uma única população de partículas ou a diferentes populações de partículas em uma mesma amostra, respectivamente. A Figura 2.5 ilustra uma função de correlação (A) e o resultado de sua análise (B).

Através do valor de Γ obtido da análise de uma função de correlação temporal pode-se determinar o coeficiente de difusão (D) da partícula por meio da relação com q .⁶

$$D = \frac{\Gamma}{q^2} \quad (2.23)$$

Finalmente, a partir de um valor de D , é possível determinar o raio hidrodinâmico (R_H) da partícula espalhante, desde que se conheça a viscosidade do solvente (η) onde esta está imersa a uma dada temperatura (T) através da equação de Stokes-Einstein (2.24). Na equação 2.24, k_B é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$).

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (2.24)$$

Para sistemas monodispersos e objetos esféricos, a medida de D somente no ângulo de observação de 90° gera valores de R_H bastante confiáveis. Para amostras polidispersas, que é o caso da maioria das nanopartículas ou polímeros, faz-se necessário o monitoramento das funções de correlação em diferentes ângulos, e o coeficiente de difusão é obtido através da inclinação de Γ vs. q^2 .

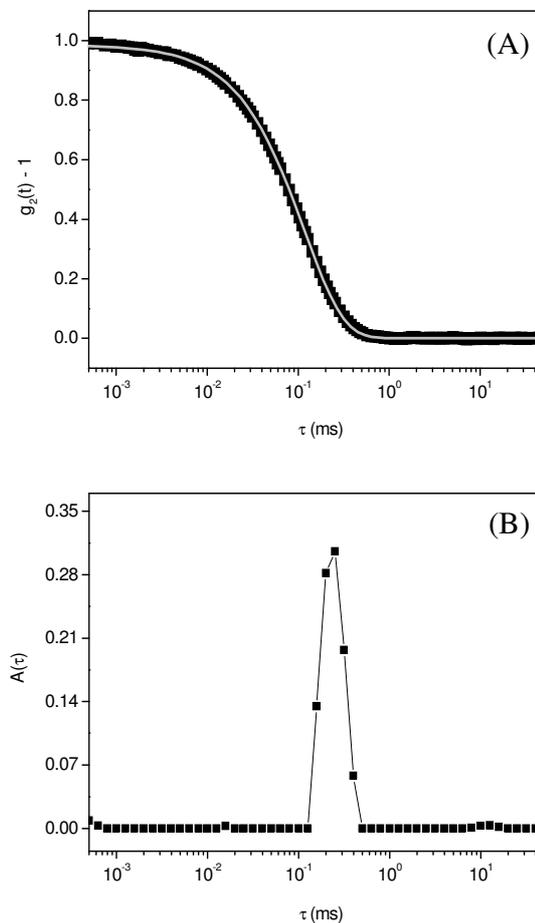


Figura 2.5. Exemplo de uma função de correlação temporal (A) e da distribuição dos tempos de relaxação (B) obtida pela análise utilizando o algoritmo REPES. A curva cheia em cinza em (A) corresponde ao ajuste da função de correlação temporal pelo método dos cumulantes.

Quando ainda deseja-se eliminar os efeitos da concentração no cálculo de R_H , calcula-se o coeficiente de difusão através da inclinação de Γ vs. q^2 para uma série de concentrações. Assim, construindo-se o gráfico de D_c em função de c e extrapolando a reta resultante para $c \rightarrow 0$ chega-se no valor do coeficiente de difusão a diluição infinita (D_0).

$$D_c = D_0(1 + k_D c) \quad (2.25)$$

onde k_D refere-se ao coeficiente virial da difusão relacionado com as interações termodinâmicas entre a partícula e o solvente que a rodeia.

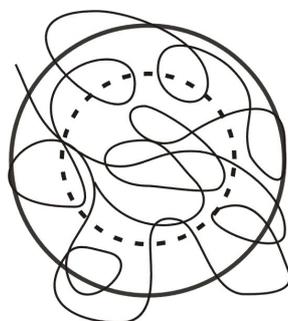


Figura 2.6. Esquema mostrando a diferença entre R_H (linha pontilhada) e R_G (linha cheia) para um novolo polimérico aleatório em solução.

É interessante também descrever o significado físico do valor de R_H . Este corresponde a um valor hipotético do raio de uma esfera rígida que difunde com a mesma velocidade que a partícula em estudo. Entretanto, muitas partículas não são esféricas e estão solvatadas, portanto, o valor de R_H calculado reflete um tamanho aparente da partícula levando em conta a sua hidratação ou solvatação. O tamanho geométrico de uma mesma partícula, que pode ser acessado por técnicas microscópicas é, devido a este fato, geralmente um pouco menor que o seu valor de R_H .

A representação na Figura 2.6 procura ilustrar as diferenças entre R_G e R_H para um novolo polimérico em solução. A linha pontilhada representa a dimensão R_H e a linha cheia a dimensão R_G .

Por fim, a forma da partícula espalhante pode ser estimada combinando-se os resultados de SLS e DLS por meio do cálculo do parâmetro sensível à forma (ρ), através da equação 2.26.

$$\rho = \frac{R_G}{R_H} \quad (2.26)$$

O valor deste parâmetro adimensional conduz a uma importante indicação da topologia da partícula espalhante, especialmente para partículas pequenas (com dimensão entre 20-100 nm).

A Tabela 2.1 mostra os valores de ρ calculados teoricamente para as topologias mais freqüentemente encontradas.

Tabela 2.1. Valores de ρ para partículas com topologias típicas.⁹

Topologia	ρ
esfera rígida homogênea	0,774
novelo aleatório monodisperso	
<i>condição teta</i>	1,504
<i>bom solvente</i>	1,78
esfera oca	1,0
microgel	0,3-0,5
bastão rígido	> 2

2.3 ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXOS ÂNGULOS (SAXS)

A técnica de espalhamento de raios-X pode ser dividida em espalhamento de raios-X a altos ângulos (WAXS – *wide-angle X-ray scattering*) e espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS – *small-angle X-ray scattering*). Ambas não apresentam diferenças físicas fundamentais. Entretanto, em experimentos de SAXS, os ângulos de espalhamento acessados são muito menores, o que possibilita a caracterização de materiais em uma escala de comprimento consideravelmente maior.

A técnica de SAXS é utilizada para investigar detalhes estruturais de sistemas com comprimentos de correlação na região entre 0,5 e 50 nm, enquanto que experimentos de WAXS

revelam basicamente correlação a um nível atômico intramolecular (na ordem de poucos ângstrons). Considerando-se SAXS e SLS, três diferenças fundamentais devem ser explicitadas: i) a radiação eletromagnética difere no seu comprimento de onda (a luz visível apresenta comprimento de onda entre 370-700 nm enquanto que feixes de raios-X têm comprimento de onda variando entre 0,01 e 0,2 nm); ii) a geometria de espalhamento é diferente (enquanto que em SLS convencional acessa-se ângulos de espalhamento na região entre 20° e 150°, os ângulos acessados nos experimentos de SAXS estão geralmente na região entre 0,5° e 4°) e iii) o espalhamento de luz propriamente dito está relacionado com diferenças no índice de refração de uma determinada matriz líquida e a amostra analisada, enquanto que a intensidade de espalhamento de raios-X está relacionada com a diferença na densidade eletrônica entre diferentes partes de um sistema em estudo.

A Figura 2.7 mostra a geometria clássica para um experimento de SAXS.

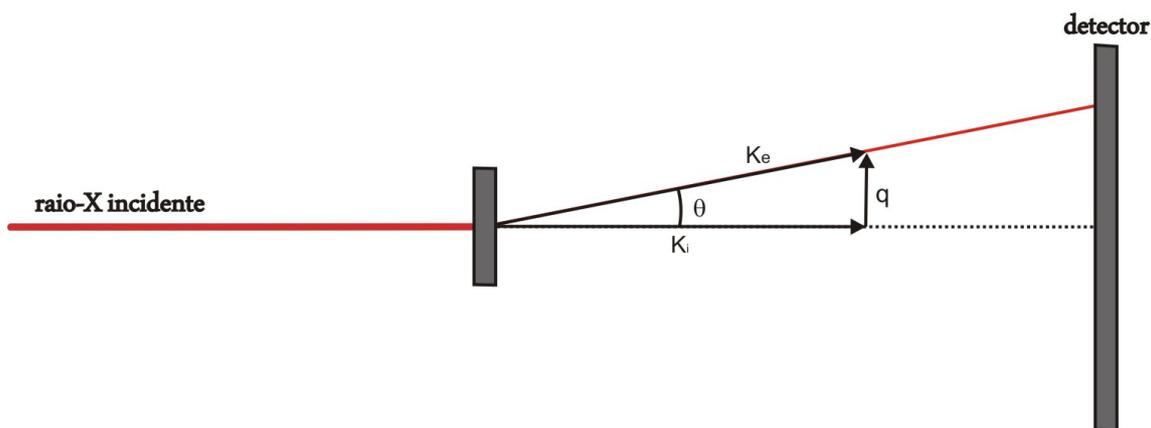


Figura 2.7. Geometria básica para um experimento de SAXS.

Um feixe de raios-X altamente colimado e monocromático com comprimento de onda variável é incidido sobre uma amostra e o espalhamento gerado neste caso é coletado na maioria das vezes por um detector bidimensional. No experimento, o número de fótons como função do ângulo de espalhamento é medido. Para o cálculo de q em experimentos de SAXS, utiliza-se a equação 2.1, com $n_0 = 1$.

A intensidade de raios-X espalhada por uma determinada amostra em função de q é dada por:¹⁰

$$I_s(q) = \frac{N_s(q)}{t_s} = I_0(\lambda) A_s \Delta\Omega \epsilon T t \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right) (q) + BG \quad (2.27)$$

onde $I_s(q)$ é a intensidade medida durante um experimento e corresponde ao número de fótons (N_s) espalhados para um ângulo θ , que chega em uma pequena área do detector por unidade de tempo t_s . O parâmetro $I_0(\lambda)$ corresponde ao fluxo incidente, A_S é a área iluminada pelo feixe, $\Delta\Omega$ é o ângulo solido definido pelo tamanho do pixel do detector, ε é a eficiência do detector, T e t são respectivamente a transmitância e a espessura da amostra e BG é o ruído (*background*). Finalmente, $d\Sigma/d\Omega(q)$ é o espalhamento diferencial da seção transversal (*differential scattering cross section*), dado em cm^{-1} .

O uso da intensidade absoluta $d\Sigma/d\Omega(q)$ em medidas de SAXS pode ser interessante para a comparação de intensidades de espalhamento entre diferentes amostras investigadas em diferentes instrumentos ou para diferentes volumes de espalhamento. O uso da intensidade absoluta é muito importante também nos ajustes de perfis de espalhamento experimentais por modelos teóricos disponíveis na literatura.

A calibração para intensidades absolutas é realizada usando-se um padrão com valor de $d\Sigma/d\Omega(q)$ conhecido ($d\Sigma/d\Omega(q)_{\text{padrão}}$). Expressando-se a intensidade de espalhamento pelo padrão (de acordo com a equação 2.27) e dividindo-se a mesma pela mesma expressão para a amostra em análise, chega-se à equação 2.28.

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{\text{amostra}}(q) = \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{\text{padrao}}(q) \frac{I_{\text{amostra}}(q) - BG_{\text{amostra}}}{t_{\text{amostra}} \cdot T_{\text{amostra}}} \cdot \frac{t_{\text{padrão}} T_{\text{padrão}}}{I_{\text{padrão}}(q) - BG_{\text{padrão}}} \quad (2.28)$$

Nesta equação, todos os termos relacionados à geometria de espalhamento são cancelados. A equação 2.28 relaciona $d\Sigma/d\Omega(q)_{\text{amostra}}$ com $d\Sigma/d\Omega(q)_{\text{padrão}}$ e quantidades que devem ser conhecidas antes dos experimentos, ou seja, a espessura e a transmitância das amostras e do material padrão. Assim, para cada amostra medida (com intensidade em unidade arbitrária), um fator de calibração deve ser utilizado, de forma a se obter o valor de $d\Sigma/d\Omega(q)_{\text{amostra}}$ (intensidade na escala absoluta). Este fator de calibração (FC) é dado pela equação 2.29.

$$FC = \frac{d\Sigma}{d\Omega}(q)_{\text{padrao}} \frac{t_{\text{padrão}} T_{\text{padrão}}}{I_{\text{padrão}}(q) - BG_{\text{padrão}}} \quad (2.29)$$

Uma observação importante é que os tempos de exposição a raios-X para as amostras e o padrão devem ser exatamente os mesmos. Normalmente, medidas de SAXS que requerem os valores de intensidade na escala absoluta são realizadas utilizando-se materiais padrões estáveis e com alta intensidade de raios-X em um determinado valor de q . Alguns dos exemplos que podemos citar são o polietileno (PE) com valor conhecido de $d\Sigma/d\Omega = 36,6 \text{ cm}^{-1}$ em $q = 0,223 \text{ nm}^{-1}$ ou carbono vítreo, que apresenta $d\Sigma/d\Omega = 36,63 \text{ cm}^{-1}$ em $q = 0,6 \text{ nm}^{-1}$.¹⁰ No decorrer deste trabalho, $d\Sigma/d\Omega (q)$ é denotado simplesmente de $I(q)$ em cm^{-1} .

Para um determinado sistema, a intensidade de raios-X espalhada é resultado da multiplicação dos fatores forma – $P(q)$ e estrutura – $S(q)$, de acordo com a equação 2.30:¹¹

$$I(q) = NP(q)S(q) \quad (2.30)$$

onde N é o número de partículas por unidade de volume. $P(q)$ é chamado de fator forma e está relacionado com o espalhamento de uma partícula simples isolada e $S(q)$ é denominado fator estrutura e é proveniente de interações entre partículas.

Geralmente, em um regime diluído não ocorre interação entre partículas e o espalhamento total resulta da soma dos espalhamentos de partículas individuais que não interagem. Neste caso, pode-se obter informações importantes sobre a forma e o tamanho das partículas espalhantes. Por outro lado, quando o sistema é composto por um número muito maior de partículas, a intensidade de espalhamento conterá contribuições de $P(q)$ e $S(q)$. Neste caso, aplicando-se um tratamento matemático que inclua o perfil teórico de uma das contribuições, pode-se separar $P(q)$ e $S(q)$ de um mesmo espectro de espalhamento.

2.3.1 Fator Forma

Para sistemas diluídos contendo N partículas uniformes por unidade de volume, a interação entre as partículas pode ser desprezada e a intensidade de espalhamento de raios-X, dada na equação 2.31, é basicamente dependente da forma e do tamanho das partículas,¹²

$$I(q) = N |F(q)|^2 \quad (2.31)$$

onde $F(q)$ é a soma das amplitudes de espalhamento de centros espalhantes individuais dentro de uma dada partícula. $F(q)$ é dado pela transformada de Fourier da distribuição de densidade eletrônica. Em medidas de SAXS, a densidade eletrônica pode ser aproximada como uma função contínua e assim, a amplitude de espalhamento de uma partícula é definida como:

$$F(q) = \int \sigma_p(r) e^{iqr} dV_p \quad (2.32)$$

com V_p sendo o volume da partícula e $\sigma(r)$ a densidade eletrônica da partícula, que na literatura pode ser encontrada como a “densidade de comprimento de espalhamento” (*scattering length density*) ao longo da partícula. Quando as unidades de espalhamento estão imersas em um meio (solvente), o contraste de densidade eletrônica ($\Delta\sigma = \sigma_p - \sigma_M$) é o parâmetro que determina o poder de espalhamento da amostra. σ_p e σ_M são as densidades de comprimento de espalhamento da partícula e do meio, respectivamente.

$$F(q) = \int (\sigma_p(r) - \sigma_M) e^{iqr} dV_p \quad (2.33)$$

Inserindo-se a média espacial do fator fase para partículas isotrópicas na equação 2.33, a transformada de Fourier se reduz a:

$$F(q) = 4\pi \int_0^{\infty} \Delta\sigma(r) \frac{\text{sen}(qr)}{qr} r^2 dr \quad (2.34)$$

e para partículas espalhantes orientadas randomicamente, a intensidade será isotrópica no plano azimutal. Exemplificando-se para partículas esféricas uniformes com raio R e volume V_p , a equação 2.34 resulta em:

$$|F(q)|^2 = V_p^2 \Delta\sigma^2 \left(\frac{3[\text{sen}(qR) - qR \cos(qR)]}{(qR)^3} \right)^2 = V_p^2 \Delta\sigma^2 P(q, R) \quad (2.35)$$

A forma da partícula é descrita pela função de Bessel entre parênteses e $P(q,R)$ é o fator forma para uma esfera. Fatores forma para partículas com diferentes geometrias e particularidades são detalhados do decorrer do Capítulo 6.

2.3.2 Polidispersão

Para sistemas reais, a distribuição de tamanho das partículas espalhantes deve ser levada em conta e esta pode ser descrita como uma função de distribuição de tamanhos - $D(r)$ - assim, a função $I(q)$ é dada pela equação 2.36.¹³

$$I(q) = N\Delta\sigma^2 \int D(r)V^2(r)P(q,R)dR \quad (2.36)$$

Para sistemas de micelas de copolímeros em bloco, a função $D(r)$ é geralmente descrita pela função de distribuição de tamanhos de Schulz:¹²

$$D(r) = \left(\frac{Z+1}{R_m}\right)^{Z+1} \frac{R^Z}{\Gamma(Z+1)} \exp\left(-\frac{Z+1}{R_m}R\right) \quad (2.37)$$

com $Z = 1/(1-p^2)$ sendo p a polidispersão e R_m o tamanho médio de raio.

2.3.3 Valores Limites de $I(q)$

Na região de baixos valores de q , o valor de $I(q)$ é descrito pela lei de Guinier¹⁴ como:

$$I(q) = NV^2\Delta\sigma^2 \exp\left(-\frac{q^2R_G^2}{3}\right) \quad (2.38)$$

esta aproximação é válida somente para $qR_G < 1$ e é muito utilizada para a determinação de R_G de partículas espalhantes.

No limite de altos valores de q , o espalhamento provém da interface das partículas. No caso de partículas homogêneas, com área superficial média - S - a intensidade de espalhamento $I(q)$ segue a lei de Porod.¹²

$$I(q) = 2\pi N \Delta \sigma^2 S q^{-4} \quad (2.39)$$

Quando esta lei é obedecida no experimento, significa que a amostra apresenta uma interface bem definida entre as partículas espalhantes e o meio circundante. Outras leis de escala são observadas nesta região de espalhamento, as quais estão resumidas abaixo.¹⁵

Tabela 2.2. Dependência q^{-p} na região de Porod para partículas com diferentes geometrias.

	$p = 4$ – interface bem definida
	$3 \leq p \leq 4$ – superfície fractal
$I(q) \propto q^{-p}$	$p < 3$ – massa fractal
	$p \sim 2$ – cadeias poliméricas gaussianas
	$p \sim 1$ – cilindros

2.3.4 Fator Estrutura

A medida que o sistema particulado se torna concentrado, o parâmetro $I(q)$ envolve o termo adicional relacionado com a interação entre as partículas – $S(q)$ – o qual é mais pronunciado à medida que se aumenta a concentração de partículas na amostra. A análise de resultados de medidas de SAXS onde $P(q)$ e $S(q)$ estão presentes não é trivial, particularmente quando nenhum dos dois parâmetros é conhecido.

Quando um feixe de raios-X incide sobre um sistema concentrado onde existe interação entre partículas, as quais estão parcial ou totalmente organizadas em uma estrutura tridimensional, o conjunto de planos de espalhamento da estrutura pode ser acessado via SAXS. Os feixes refletidos por dois planos subsequentes apresentarão o fenômeno da difração, i.e, se a diferença entre seus caminhos óticos for um número inteiro de comprimento de onda, haverá superposição construtiva dos feixes incidentes, resultando em um pico no perfil de espalhamento observado. Caso contrário, haverá superposição destrutiva, i.e., não se observará qualquer sinal de raios-X discutível.

Na Figura 2.8 é mostrado um conjunto de objetos arranjados em dois planos paralelos e espaçados de uma distância d .

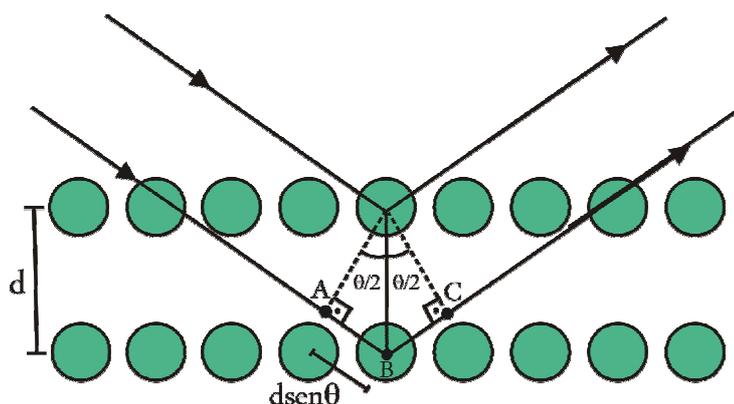


Figura 2.8. Interação de raios-X com objetos arranjados em planos paralelos.

Se um feixe monocromático com comprimento de onda λ incide sobre estes planos, a um ângulo θ medido entre o raio incidente e o plano formado pelas partículas, interferências construtivas entre os feixes refletidos irão ocorrer quando:

$$AB + BC = 2d \operatorname{sen} \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (2.40)$$

onde o caminho $AB + BC$ deve ser igual a um número inteiro de λ .¹⁶

$$n \lambda = 2d \operatorname{sen} \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (2.41)$$

A equação 2.41 corresponde à conhecida lei de Bragg. Se a lei de Bragg for expressa em termos de q , chega-se na relação 2.42:

$$q = n \left(\frac{2\pi}{d} \right) \quad (2.42)$$

É conhecido que muitos sistemas coloidais se organizam para formar sistemas com ordem a longo alcance. Por exemplo, surfactantes e copolímeros em bloco em diferentes solventes podem apresentar diferentes arranjos tridimensionais.¹⁷ A lei de Bragg pode ser usada para se determinar a estrutura destes arranjos formados.

Sistemas cúbicos, hexagonais ou lamelares, os quais são comumente encontrados em arranjos de copolímeros em bloco,¹⁷ geram perfis de SAXS diferentes. Um arranjo cúbico, por

exemplo, apresenta planos de espalhamento que o diferencia de outros arranjos. Para a determinação exata das direções e planos de espalhamento de uma estrutura específica, foi criada uma notação apropriada que é chamada de Índices de Miller (hkl). Na Figura 2.9 são mostrados respectivamente direções (A) e planos de espalhamento (B) característicos de uma estrutura cúbica.

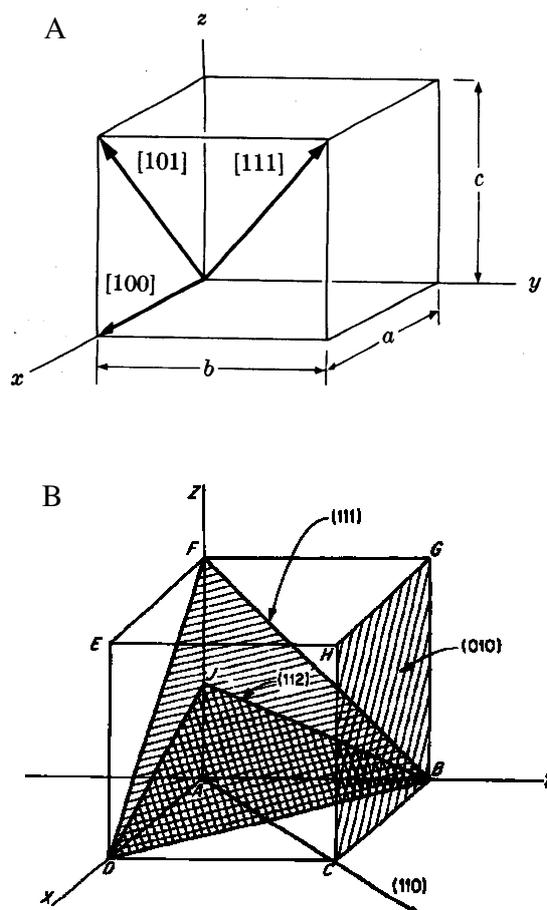


Figura 2.9. Direções (A) e planos (B) de espalhamento característicos para uma estrutura cúbica.

Os índices de uma direção estão relacionados com as coordenadas de um ponto com relação à origem do sistema de eixos. Assim, a direção $[100]$ corresponde a um vetor paralelo ao eixo x (onde $h = 1, k = 0$ e $l = 0$) enquanto que a direção $[010]$ corresponde a um vetor paralelo ao eixo y ($h = 0, k = 1$ e $l = 0$). No caso dos planos, os índices correspondem ao inverso do valor das interseções do plano com os eixos. Deste modo, um plano (100) é paralelo aos eixos y e z enquanto que um plano (010) é paralelo aos eixos x e z .

Para uma estrutura cúbica de corpo centrado (bcc – *body centered cubic*), o pico principal do perfil de SAXS está relacionado com a distância entre planos de espalhamento nomeados, segundo os índices de Miller, de (110). Sabe-se que para estas estruturas cúbicas a distância entre planos hkl (d_{hkl}) é dada por:¹⁸

$$d_{hkl}^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2.43)$$

onde a é a medida da aresta da célula cúbica unitária.

Desta forma, segue-se que:

$$d_{hkl} = \frac{a\sqrt{2}}{2} \quad (2.44)$$

e finalmente, o pico principal de espalhamento notado (q^*) pode ser relacionado com a dimensão a :

$$q^* = \frac{2\pi}{d} = \frac{2\pi\sqrt{2}}{a} \quad (2.45)$$

Através da relação do valor de q^* (pico principal) com a posição relativa dos picos de Bragg provenientes do espalhamento gerado pelos planos secundários, é possível determinar-se a simetria de arranjos tridimensionais existentes. Neste contexto, uma estrutura cúbica simples ou cúbica de corpo centrado deve possuir uma correlação entre os picos de espalhamento da seguinte forma: q^* , $\sqrt{2}q^*$, $\sqrt{3}q^*$. Esta seqüência não é encontrada em uma estrutura cúbica de face centrada. Entretanto, é impossível prever se a estrutura formada é cúbica de corpo centrado ou cúbica simples. Somente observando-se a correlação em $\sqrt{7}q^*$ (a qual geralmente apresenta uma intensidade muito baixa) para estruturas cúbicas de corpo centrado e a ausência da mesma para um sistema cúbico simples as diferenciariam.

Na formação de um arranjo hexagonal formado por cilindros empacotados, os principais máximos de espalhamento correspondem ao espaçamento entre os planos D_{10} (principal) e D_{11} conforme mostrado na Figura 2.10.

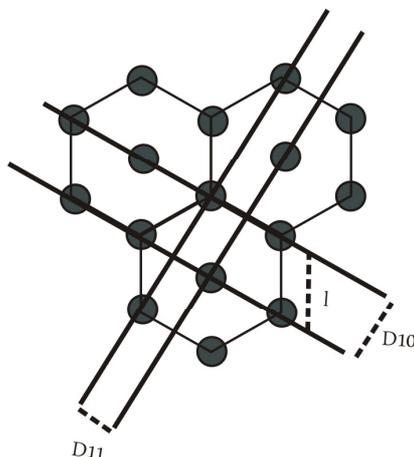


Figura 2.10. Principais planos de espalhamento para um sistema hexagonal.

A distância entre os principais planos de espalhamento (D_{10}) é igual à altura de um triângulo equilátero de lado l , onde l é a distância entre os cilindros.

$$q^* = \frac{2\pi}{d} = \frac{4\pi}{l\sqrt{3}} \quad (2.46)$$

Neste caso, deve-se visualizar uma correlação entre máximos de espalhamento da seguinte forma: q^* , $\sqrt{3}q^*$. Assim, a presença de um pico com correspondência $\sqrt{2}q^*$ ou a ausência do mesmo diferencia uma estrutura cúbica de corpo centrado ou cúbica simples de uma estrutura hexagonal.¹⁹

Finalmente, na formação de lamelas, o perfil de SAXS mostra máximos de espalhamento com correlação q^* , $2q^*$, $3q^*$ etc.

2.4 REFERÊNCIAS

- (1) Berne, B. J.; Pecora, R. *Dynamic Light Scattering*; John Wiley & Sons: New York, 1976.

- (2) Grosberg, A. Y.; Khokhlov, A. R. *Statistical Physics of Macromolecules*; AIP Press: New York, 1994
- (3) Hiemenz, P. C. *Polymer Chemistry: The Basic Concepts*; Marcel Dekker: New York, 1984.
- (4) Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E. E. C. *Caracterização de Polímeros*; e-papers: Rio de Janeiro, 2001.
- (5) Heineck, M. E.; Cardoso, M. B.; Giacomelli, F. C.; Silveira, N. P. *Polymer* **2008**, *49*, 4386.
- (6) Stepánek, P.; In *Dynamic light scattering: The Method and Some Applications*; Brown, W., Ed.; Oxford Science Publications: Oxford, 1993.
- (7) Provencher, S. W. *Comput. Phys. Commun.* **1982**, *27*, 229.
- (8) Jakes, J. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1995**, *60*, 1781.
- (9) Burchard, W.; *Cellulose* **2003**, *10*, 213.
- (10) Dreiss, C. A.; Jack, K. S.; Parker, A. P. *J. Appl. Cryst.* **2006**, *39*, 32.
- (11) Craievich, A. F. *Mater. Res.* **2002**, *5*, 1.
- (12) Narayanan, T. In: *Soft-Matter Characterization*; Borsali, R. and Pecora, R., Eds.; Springer: New York, 2008.
- (13) Pedersen, J. S. In: *Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*; Lindner, P. and Zemb, T., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2002.
- (14) Guinier, A. and Fournet, G. *Small-Angle Scattering of X-rays*; Wiley: New York, 1955.
- (15) Schmidt, P. W. In: *Modern Aspects of Small-Angle Scattering*; Brumberger, H., Ed.; Kluwer Academic: Dordrecht, 1995.
- (16) Guinier, A. *X-ray Diffraction In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*; Dover Publications, Inc: New York, 1994.
- (17) Hamley, I. W. *Block Copolymers in Solution: Fundamentals and Applications*; Wiley: Chichester, 2005.
- (18) Nobutami, K.; Masai, K. *X-ray Diffraction by Macromolecules*; Springer: New York, 2005.
- (19) Sota, N.; Sakamoto, N.; Saijo, K.; Hashimoto, T. *Polymer* **2006**, *47*, 3636.

CAPÍTULO 3

DESENVOLVIMENTO DE INSTRUMENTAÇÃO

Para as medidas de DLS e SAXS com aplicação de campo elétrico *in-situ*, fez-se necessário construir dois capacitores que foram acoplados aos respectivos instrumentos comerciais de medidas. A construção destes dois dispositivos é detalhada neste capítulo.

3.1 FABRICAÇÃO E VALIDAÇÃO DE CAPACITOR PARA MEDIDAS DE ESPALHAMENTO DE LUZ COM CAMPO ELÉTRICO APLICADO *IN-SITU*.

Os experimentos de espalhamento de luz com aplicação de campo elétrico *in-situ* foram realizados utilizando o equipamento comercial de espalhamento de luz produzido pela Brookhaven, descrito na Seção 3.3.1. Para medidas a baixas temperaturas também com aplicação de campo elétrico *in-situ*, o mesmo capacitor foi utilizado, entretanto, neste caso, utilizou-se um equipamento de espalhamento de luz não comercial (*home-built*) projetado e construído no IMC conforme detalhado na Seção 4.3.2

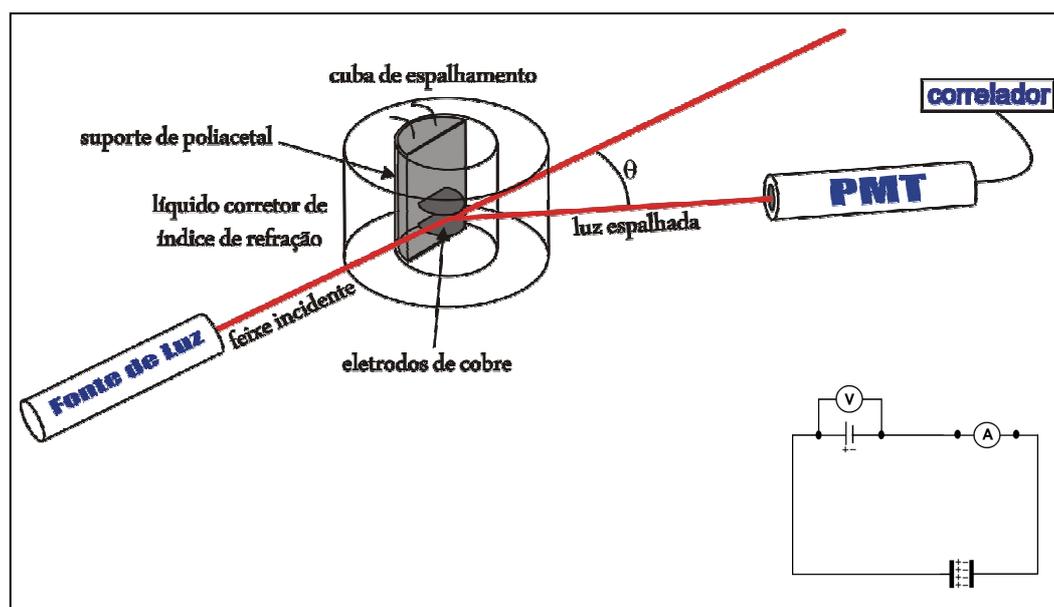


Figura 3.1. Esquema de capacitor construído para aplicação de campo elétrico durante medidas de espalhamento de luz; PMT significa fotomultiplicadora - detector utilizado. Abaixo e a direita está mostrado o circuito utilizado para monitorar a corrente e a tensão atravessando as amostras durante as medidas.

A Figura 3.1 mostra o esquema do aparato construído para medidas de espalhamento de luz com campo elétrico aplicado *in-situ*. O capacitor foi construído utilizando-se restos de poliacetal com acabamento preto como suporte para dois eletrodos metálicos de cobre. Durante as medidas, o capacitor construído foi imerso numa cubeta de vidro ótico (porta-amostra). Esta cubeta apresenta um diâmetro de 20 mm e contém a amostra a ser analisada. A Figura 3.2 mostra uma fotografia do capacitor construído e imerso na cubeta de vidro ótico utilizada como porta-amostra.

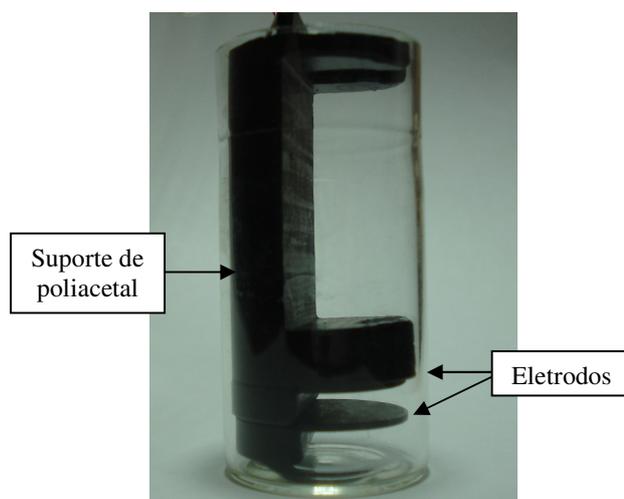


Figura 3.2. Fotografia digital do capacitor construído para medidas de espalhamento de luz em soluções e suspensões sob efeito de campo elétrico externo. O capacitor está imerso em uma cubeta de vidro ótico utilizada como porta-amostra.

Como o capacitor é imerso na amostra a ser analisada, escolheu-se poliacetal para se fabricar o suporte para os eletrodos metálicos por este ser um material atóxico e inerte à maioria dos solventes comerciais, possibilitando a realização de experimentos em diferentes meios orgânicos. A Figura 3.3 mostra fotografias do capacitor construído de diferentes ângulos para que possam ser visualizadas as dimensões relevantes do dispositivo. O suporte de poliacetal possuiu a mesma altura da cubeta de vidro ótico utilizada nas medidas (50 mm). Os retalhos de cobre foram recortados em formato semicircular. De maneira a evitar reflexões provenientes dos mesmos, estes foram escurecidos pelo método da oxidação negra. As placas foram mergulhadas por 90 segundos em uma solução comercial oxiblack[®]. Isso foi necessário porque as tintas comerciais normalmente se dissolvem em solventes orgânicos. A separação fixa dos eletrodos no

capacitor é igual a 4 mm. Esta é a dimensão mais importante do dispositivo. Todas as outras foram escolhidas adequando-se ao porta-amostras utilizado nas medidas.

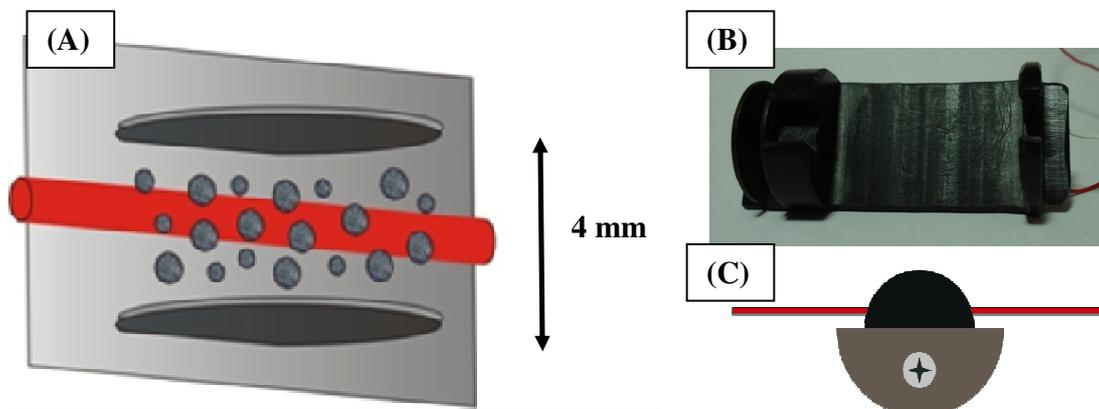


Figura 3.3. Ampliação esquemática do volume de espalhamento (A), vista do capacitor inteiro (B) e vista inferior do capacitor construído (C).

Na configuração de placas paralelas, todos os pontos dentro do capacitor possuem o mesmo vetor campo elétrico em módulo, direção e sentido. Sendo assim, as linhas de força são paralelas e equidistantes.¹ A intensidade de campo elétrico produzido por um capacitor com esta configuração é dada por:

$$E = \frac{V}{d} \quad (3.1)$$

onde V é a tensão aplicada e d é a separação entre os eletrodos. Para a geração do campo elétrico entre os eletrodos de cobre, utilizou-se uma fonte contínua de alta tensão Ortec® modelo 456. Com o uso desta fonte, foi possível a geração de campo elétrico com intensidade de até 750 kV/m (ou seja, uma tensão aplicada de até 3 kV).

A temperatura da solução foi monitorada durante o decorrer dos experimentos e mesmo para campos elétricos bastante elevados não foi observado efeito Joule (ou seja, não ocorreu em nenhum momento a dissipação da energia elétrica em energia térmica que prejudicasse o decorrer dos experimentos por aquecimento da amostra). A tensão aplicada e a corrente elétrica induzida

nos sistemas foram monitoradas de acordo com a configuração do circuito simples mostrado na Figura 3.1 (esquema inserido abaixo e a direita), onde “A” é um amperímetro e “V” é um voltímetro.

A presença do capacitor acoplado no equipamento convencional de espalhamento de luz poderia gerar algum tipo de reflexão de luz indesejada em alguma direção específica. Devido a isto, a calibração do equipamento na presença do capacitor foi realizada entre os ângulos de observação de 45° e 135°. A Tabela 3.1 mostra a intensidade de luz espalhada para o solvente puro decalina quando as medidas são feitas na presença do capacitor construído.

Tabela 3.1. Intensidade absoluta de luz espalhada pelo solvente puro (decalina) em diferentes ângulos na presença do capacitor construído.

θ (graus)	Intensidades de espalhamento de luz (kHz)	Intensidades de espalhamento de luz corrigidas ^a	Erro (%) ^b
45	52,34	37,00	1,71
50	47,99	36,76	1,05
60	42,07	36,43	0,13
75	37,52	36,24	-0,40
90	36,03	36,02	-0,98
105	37,30	36,03	-0,96
120	41,71	36,12	-0,73
130	47,19	36,14	-0,66
135	51,89	36,69	0,84

a – As intensidades foram corrigidas pelo seno do ângulo de espalhamento.

b – Os erros foram calculados levando-se em conta a média das intensidades de luz corrigidas na região de θ listada.

A intensidade de luz espalhada para os diversos ângulos, depois da correção de geometria, deve ser praticamente a mesma, uma vez que não existe a dependência angular da luz espalhada para partículas pequenas (que é o caso de moléculas do solvente).²

Percebe-se que na região de medidas ($45^\circ < \theta < 135^\circ$), erros sempre menores que $\pm 2\%$ foram determinados para a intensidade de luz espalhada, o que corresponde a um bom ajuste de acordo com o fabricante do equipamento.³ Isto mostra que o processo de fabricação e acabamento

do capacitor foi eficiente para evitar reflexões indesejadas de luz no experimento. Para ângulos maiores ou menores aos listados na Tabela 3.1, erros maiores foram detectados e, por precaução, medidas nestes ângulos não foram realizadas.

3.2 FABRICAÇÃO E VALIDAÇÃO DE CAPACITOR PARA MEDIDAS DE ESPALHAMENTO DE RAIOS-X COM CAMPO ELÉTRICO APLICADO *IN-SITU*.

Nas medidas de SAXS com campo elétrico aplicado *in-situ*, a força foi aplicada nas amostras estudadas através de um capacitor esquematicamente representado na Figura 3.4.

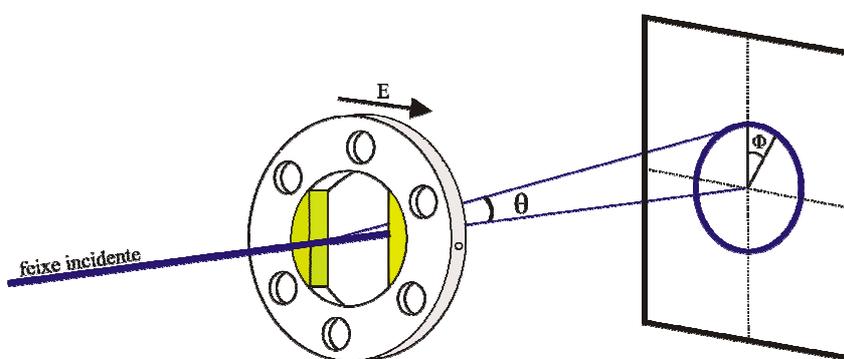


Figura 3.4. Esquema do capacitor construído para medidas de SAXS com aplicação de campo elétrico *in-situ*.

O capacitor construído para medidas de SAXS é constituído por dois eletrodos semicirculares de ouro presos a um suporte de PTFE circular com espessura de 2 mm. Como mostrado na Figura 3.4, o vetor campo elétrico aplicado tem uma direção perpendicular ao feixe de raios-X incidente. A Figura 3.5 mostra o desenho com as dimensões do suporte de PTFE e dos eletrodos construídos. Os eletrodos de ouro apresentam uma separação fixa de 3 mm, o que possibilita a aplicação de campo elétrico com intensidade de até 3500 kV/m usando-se uma fonte de alta tensão EMCO modelo 4100. As amostras foram inseridas no suporte de PTFE contendo os eletrodos e seladas com duas janelas de mica e por duas outras placas de aço-inox para garantir a vedação total do dispositivo. Uma vez que as janelas de mica são boas isolantes, a diferença de potencial foi aplicada somente entre os eletrodos de ouro.

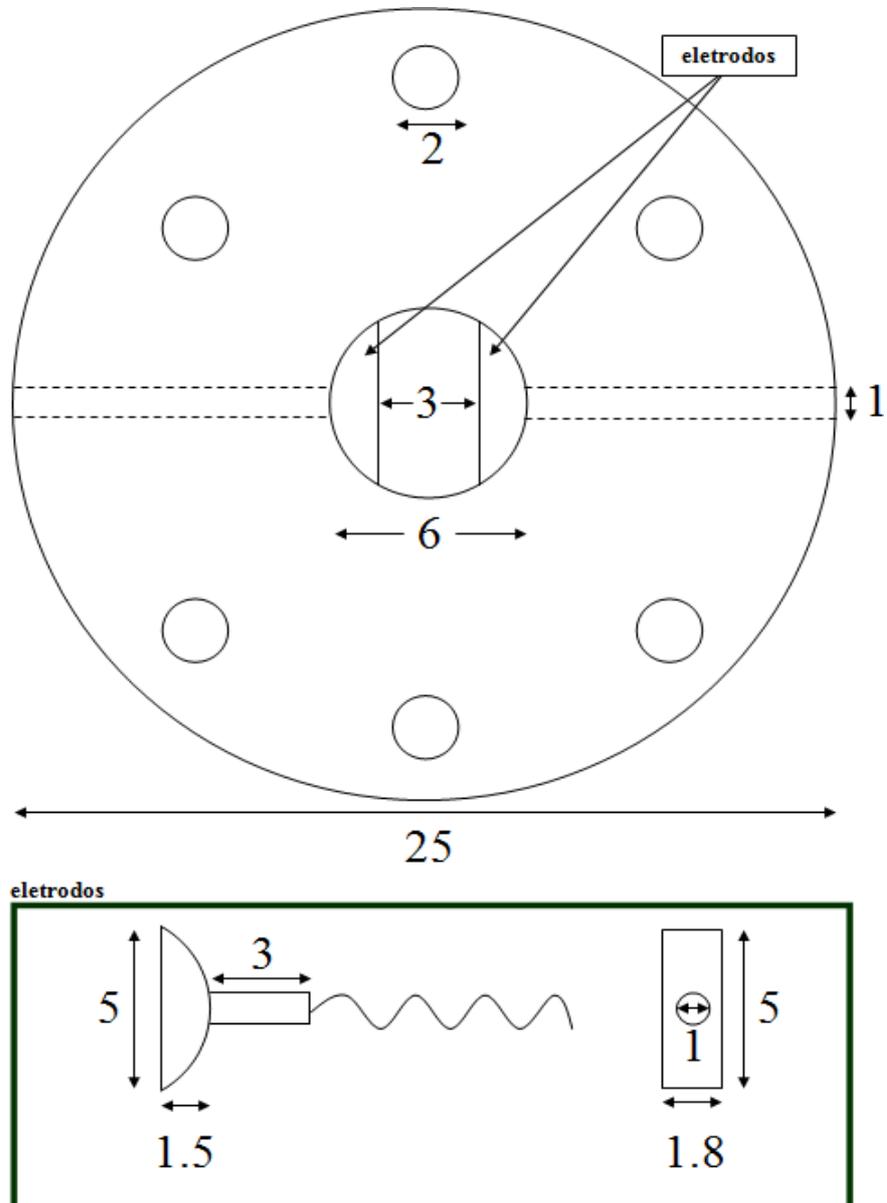


Figura 3.5. Dimensões (em mm) do capacitor construído para realização de medidas de SAXS com campo elétrico aplicado *in-situ*.

A Figura 3.6 mostra fotografias digitais do dispositivo construído (A e B) bem como o capacitor acoplado ao equipamento convencional para medidas de SAXS (C).

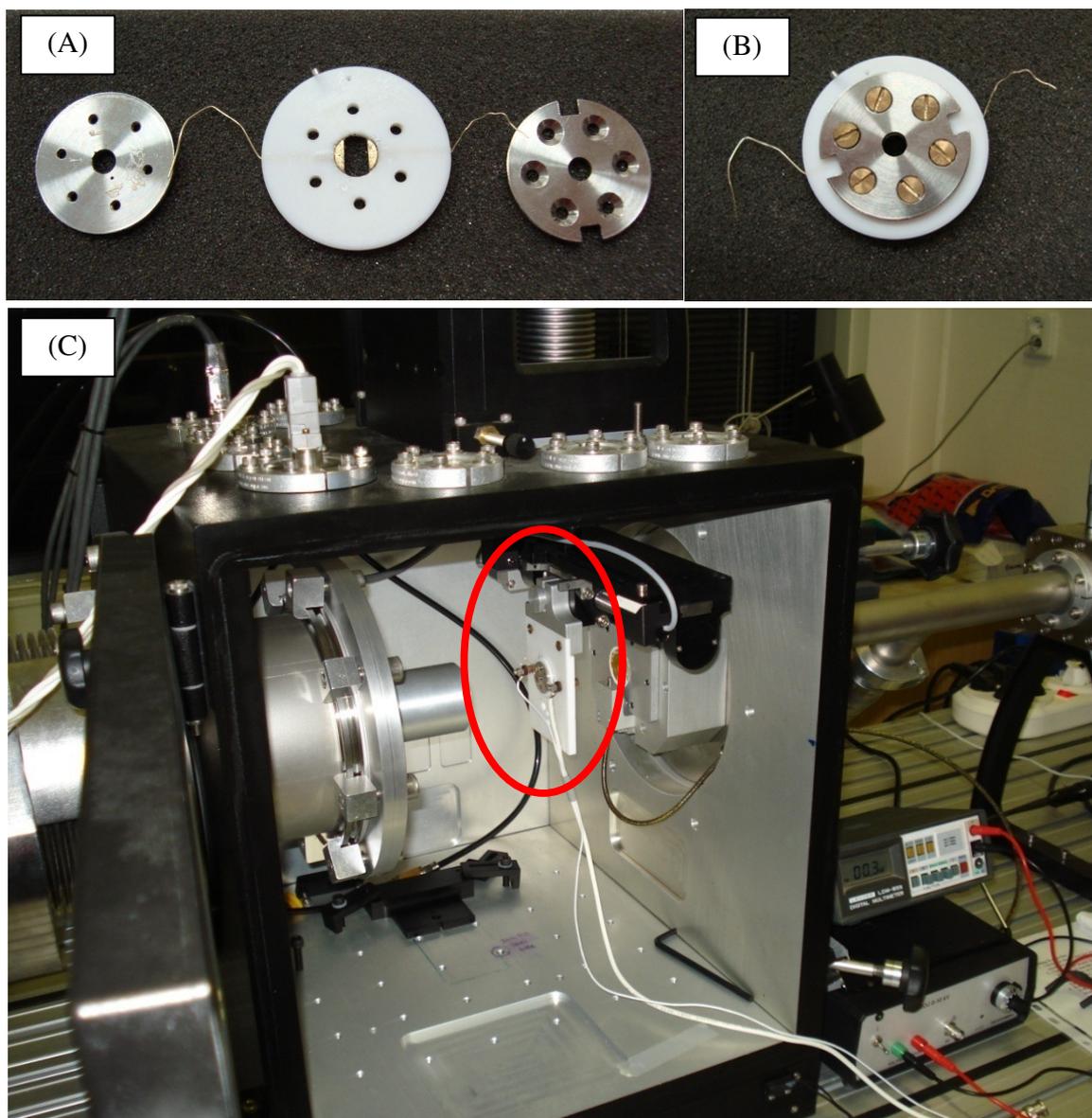


Figura 3.6. Fotografias digitais do capacitor construído para medidas de SAXS com campo elétrico aplicado *in-situ*: aberto (A), fechado (B) e acoplado ao equipamento de medidas (C).

A geometria e o dispositivo construído não interferem na detecção da radiação espalhada. Ao passar pela amostra sob efeito de campo elétrico externo, a intensidade de raios-X espalhada é monitorada por um detector bidimensional, conforme detalhado a seguir (Seção 3.3.3).

3.3 DESCRIÇÃO DOS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

3.3.1 Equipamento de Espalhamento de Luz Comercial Brookhaven

Todas as medidas de espalhamento de luz sob efeito de campo elétrico externo (a temperatura ambiente de $20^{\circ}\text{C} \pm 1$) foram realizadas utilizando-se um equipamento Brookhaven padrão (goniômetro BI200M e correlador digital BI9000AT) e uma fonte de luz laser verticalmente polarizada Coherent He-Ne Laser ($\lambda = 633 \text{ nm}$). Uma fotografia do equipamento utilizado é mostrada na Figura 3.7.

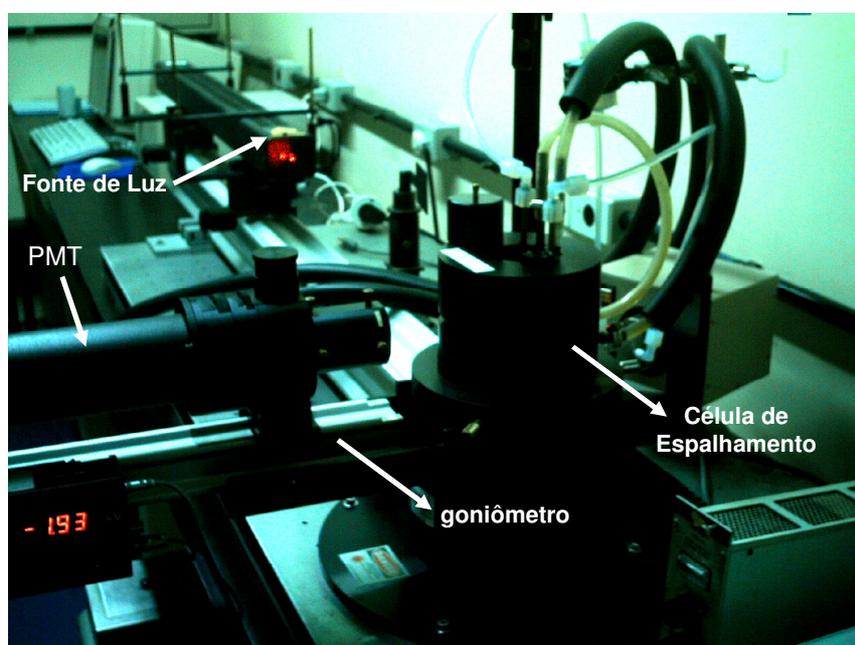


Figura 3.7. Fotografia digital do equipamento Brookhaven utilizado nas medidas de espalhamento de luz em amostras sob efeito de campo elétrico.

O volume de espalhamento foi minimizado sempre que possível, usando-se uma abertura de 0,4 mm, além de um filtro de interferência a 10 mm da entrada do detector. Funções de correlação temporal $g_2(t)$ foram obtidas usando-se um correlador de fótons multi- τ com 224 canais. A cubeta contendo o capacitor foi imersa em um líquido corretor de índice de refração (decalina) e a luz espalhada foi analisada na região de ângulos já mencionada.

3.3.2 Equipamento de Espalhamento de Luz Convencional ALV

As medidas mostradas no Capítulo 5 também foram obtidas a temperatura ambiente ($20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$), utilizando-se um fotogoniômetro ALV CGE equipado com um laser de He-Ne Uniphase com potência igual a 22 mW e $\lambda = 633 \text{ nm}$ como fonte de luz. O correlador utilizado foi um ALV 6010 e fotodiodos operando no modo de pseudo correlação cruzada. As medidas foram realizadas na região angular de 30° até 150° , em intervalos de 15° . Uma fotografia digital do aparelho utilizado está mostrada na Figura 3.8.

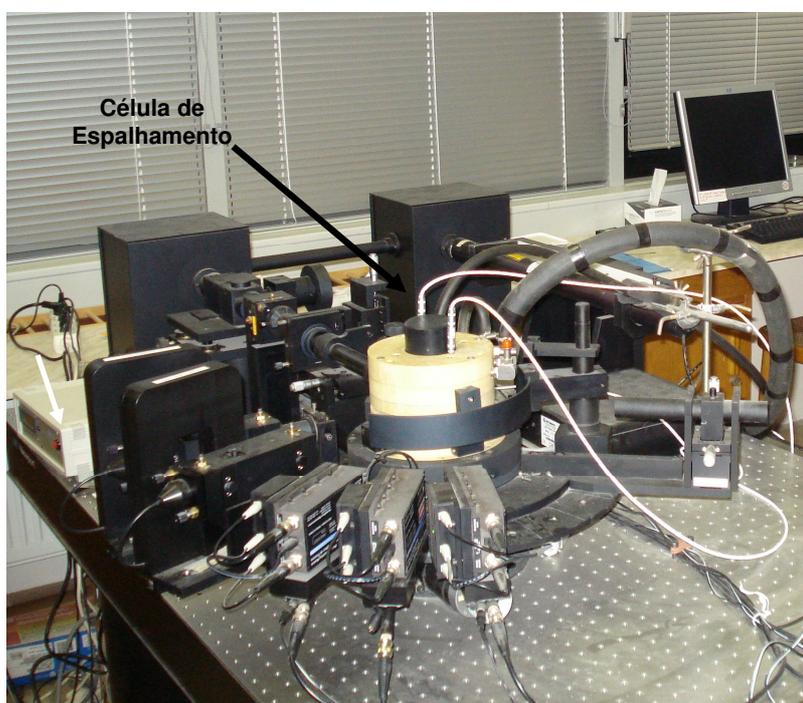


Figura 3.8. Fotografia digital do equipamento comercial ALV utilizado nas medidas de espalhamento em luz.

3.3.3 Equipamento de Espalhamento de Raios-X

Os dados de SAXS foram coletados usando-se um equipamento Molecular Metrology SAXS System acoplado a um gerador de raios-X micro-focado (Osmic MicroMax 002) operando a 45 kV e 0,66 mA e gerando um feixe incidente de raios-X com $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. O feixe colimado atravessa as amostras através de uma câmara de vácuo e é difratado para um detector a gás

bidimensional com uma área ativa de 20 cm. O equipamento de raios-X utilizado está mostrado na Figura 3.9.

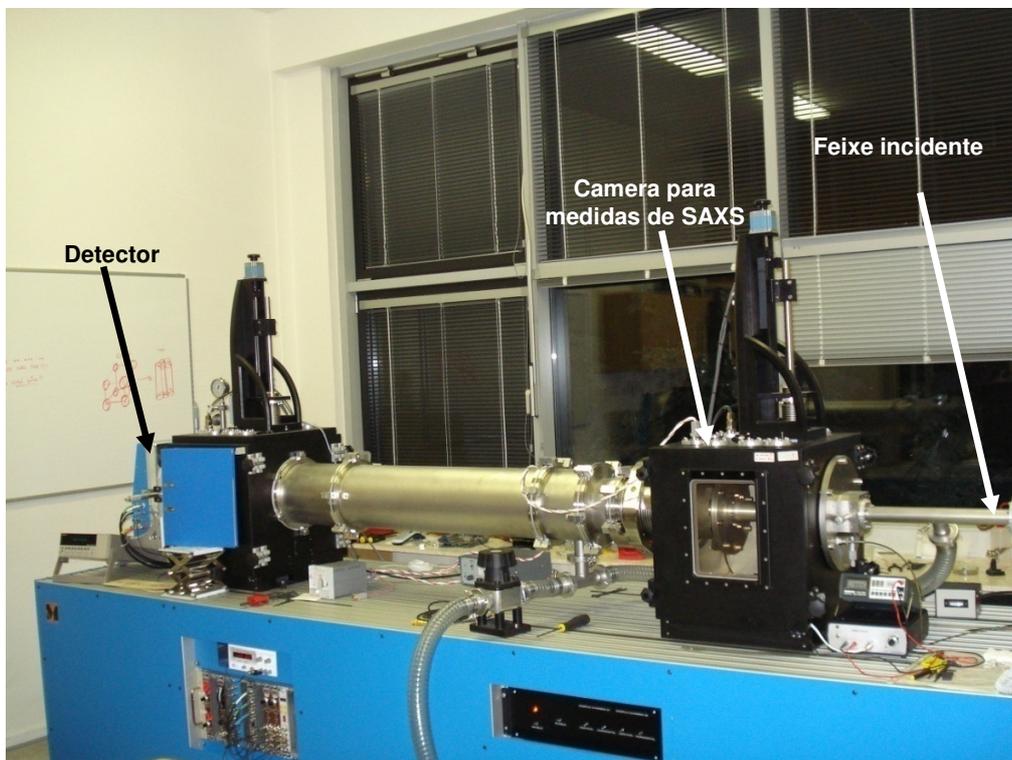


Figura 3.9. Equipamento convencional de espalhamento de raios-X Molecular Metrology SAXS system.

3.4 REFERÊNCIAS

- (1) Tipler, P. A. *Física*, LTC: São Paulo, 4^a Edição, 2000.
- (2) van de Hulst, H. C. *Light Scattering by Small Particles*, John Wiley and Sons: New York, 1981.
- (3) Brookhaven Instruments Corporation - Instruction Manual for BI-200SM Goniometer, Ver. 2.0.

CAPÍTULO 4

COMPORTAMENTO DINÂMICO DE ESFERAS RÍGIDAS DE PMMA-PHSA SOB EFEITO DE CAMPO ELÉTRICO

4.1 INTRODUÇÃO

4.1.1 Sistemas Coloidais sob Efeito de Campo Elétrico

A dinâmica de sistemas coloidais tem sido estudada nas últimas décadas devido ao seu potencial para aplicação em diferentes áreas, tais como nas indústrias farmacêutica, cosmética, de tintas e de alimentos. Também há muito interesse no que diz respeito à compreensão de questões fundamentais nestes sistemas. Somente para exemplificar, sabe-se, por exemplo, que mesmo o movimento Browniano de partículas coloidais em concentrações elevadas num meio líquido está muito longe de ser completamente entendido.¹ Processos dinâmicos em solução e/ou suspensão podem ser estudados por diferentes técnicas, sendo uma das mais utilizadas, a técnica de DLS, que é muito importante na investigação de fluídos complexos.^{2,3} Através de DLS se analisa flutuações temporais na luz espalhada que geram informações a respeito da dinâmica das amostras. Por outro lado, um número muito escasso de estudos focados nos efeitos de forças externas (por exemplo, efeito de campo elétrico) em soluções e suspensões através da técnica de espalhamento de luz é encontrado na literatura. Este fato deve estar relacionado com as dificuldades para se preparar um arranjo experimental confiável e evitar reflexões da luz ocasionadas pelo acoplamento de peças adicionais a equipamentos comerciais de espalhamento de luz, e também à necessidade de se evitar efeitos eletroforéticos durante as medidas, o que é possível somente quando o sistema apresenta algumas características especiais.⁴

Na literatura, somente alguns trabalhos focados no comportamento de soluções de poliestireno (PS) sob influência de campo elétrico externo podem ser encontrados,⁵⁻⁷ e alguns deles^{6,7} parecem sugerir interpretações diferentes para os efeitos observados. Além disso, existem algumas contribuições teóricas,⁸⁻¹⁰ entretanto, as regiões de intensidade de campo elétrico estudadas teoricamente são bem maiores que as regiões possíveis de serem acessadas experimentalmente.

Devido a esta escassez de trabalhos focando esta temática, boa parte desta tese é voltada ao estudo do comportamento dinâmico de partículas estruturadas no meio líquido e sob o efeito de campo elétrico externo. Para se tentar compreender de uma forma simples os efeitos de campo elétrico externo na dinâmica de partículas coloidais, as medidas foram inicialmente realizadas

utilizando-se um sistema coloidal modelo, composto por partículas de polimetilmetacrilato (PMMA) cobertas por uma fina camada superficial de poli(12-hidróxi ácido esteárico) (PHSA) enxertado. O comportamento de fase deste sistema é muito próximo ao comportamento esperado para esferas rígidas.¹¹ Nos referimos a este material no decorrer da tese como esferas rígidas de PMMA-PHSA.

4.1.2 Esferas Rígidas de PMMA-PHSA

Geralmente, sistemas coloidais são formados por partículas com dimensões no intervalo entre 0,1 μm e 10 μm e são freqüentemente usados na indústria de alimentos em produtos como *ketchup*, detergentes, molhos para salada dentro outros, e também em outros setores como, por exemplo, na indústria de tintas. Suspensões coloidais muito usadas como sistemas modelo são as compostas por “esferas rígidas”. Esferas rígidas não experimentam forças inter-partículas, exceto quando estas estão em contato, onde experimentarão uma repulsão infinita.¹² Desta forma, as suas energias de interação podem ser consideradas nulas e a energia livre depende somente da entropia, o que favorece um sistema desordenado. Entretanto, quando a razão volume de partícula/volume de solvente aumenta, há menos espaço para as partículas se moverem e estas tentam minimizar os seus espaços. Desta forma, acontece certa competição entre a tentativa de minimização do volume livre por partícula e a condição mais favorável de continuar como um sistema desordenado pela entropia configuracional. Isso gera o diagrama de fases mostrado esquematicamente na Figura 4.1.

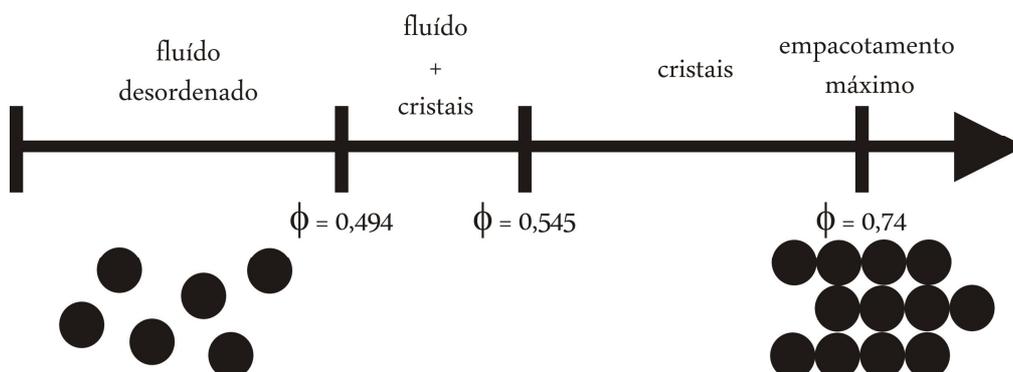


Figura 4.1. Diagrama de fases para um sistema de esferas rígidas.¹³

Como se observa na Figura 4.1, as partículas experimentam uma transição desde um líquido desordenado até um sistema de cristal empacotado de forma hexagonal. Em fração volumétrica menor que 0,494, o sistema se comporta como um fluido desordenado. Entre ϕ 0,494 - 0,545, há a co-existência entre a fase líquida e a fase cristalina. Para frações volumétricas maiores que 0,545, o sistema se torna inteiramente cristalino, e seu maior empacotamento acontece na fração volumétrica de 0,74. Sistemas de esferas rígidas são os sistemas mais fundamentais a serem estudados, sendo um modelo convencional para se entender a estrutura e a dinâmica que muitas suspensões coloidais apresentam.

Um sistema coloidal bastante utilizado como modelo compreende partículas esféricas compostas de polimetilmetacrilato (PMMA) contendo enxertos de cadeias de poli(12-hidróxi ácido esteárico) (PHSA) na superfície. Estas últimas têm a função de reduzir a agregação entre partículas que acontece devido às forças de atração de van der Waals. As forças de van der Waals são reduzidas ainda mais quando estas partículas estão suspensas em um bom solvente para PHSA, como é o caso da decalina. Este sistema mostrou comportar-se como um sistema muito próximo ao sistema de esferas rígidas.¹³⁻¹⁴ Além de ser um bom solvente para PHSA, decalina é comumente utilizada na preparação deste tipo de suspensão porque apresenta índice de refração muito próximo ao das esferas rígidas ($n_{\text{PMMA}} = 1,503$ e $n_{\text{decalina}} = 1,475$). Este artifício minimiza os espalhamentos múltiplos, principalmente quando a concentração de esferas é alta no solvente, o que possibilita o estudo da dinâmica e da estrutura dos sistemas pelos métodos de espalhamento de luz, mesmo em concentrações elevadas. A Figura 4.2 mostra esquematicamente a configuração de uma esfera rígida de PMMA-PHSA.

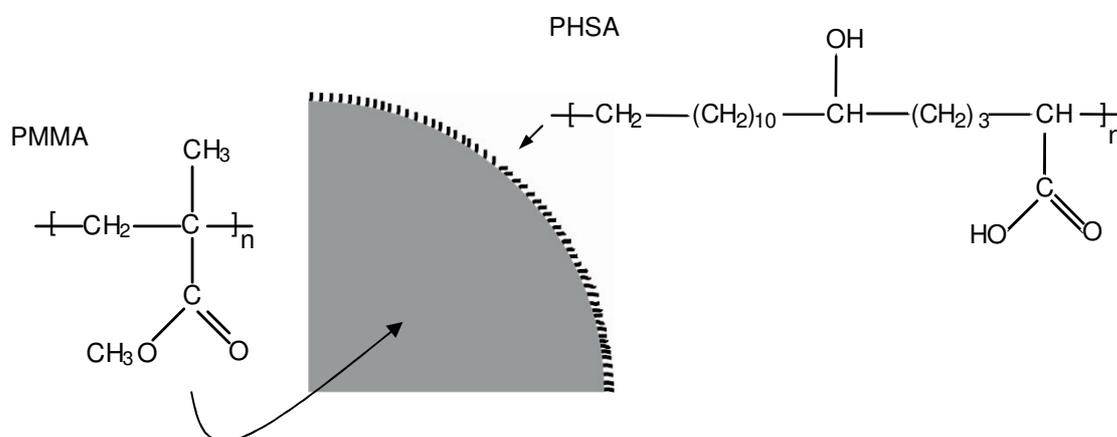


Figura 4.2. Esquema mostrando os componentes de uma esfera rígida de PMMA-PHSA.

A motivação para se iniciar os estudos sob efeito de campo elétrico externo por este sistema de colóides está ligado ao fato de que neste sistema, os movimento das partículas suspensas em um líquido são puramente difusivos e este possuiu um valor genérico, pelo fato de se tratar de um sistema modelo.

4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E MEDIDAS

As esferas de PMMA-PHSA foram sintetizadas de acordo com o procedimento descrito na literatura¹⁵. As mesmas foram doadas pelo Dr. Abdelatiff Moussaid (ESRF) para a realização dos experimentos. Por se comportarem como um sistema de esferas rígidas, quando a fração volumétrica de esferas suspensas em decalina está abaixo do valor de 0,494, o comportamento é o de um fluido completamente desordenado. Na preparação das suspensões, partiu-se de um estoque de esferas suspensas em decalina com fração volumétrica igual a 0,330. Desta, foi tomada uma alíquota de 200 μ l adicionada gota a gota a 5 ml de solvente orgânico (DMF, THF ou decalina), de grau analítico (Merck). Os solventes foram escolhidos por apresentarem distintos valores de constante dielétrica (Tabela 4.1).

Tabela 4.1. Parâmetros físicos dos solventes orgânicos utilizados nas medidas.¹⁶

Solvente	η (mPa s)	n_0 ($\lambda = 633$ nm)	ϵ
DMF	0,92	1,431	38,25
THF	0,55	1,407	7,52
Decalina	2,61 ^a	1,475	2,22

a - este valor foi determinado a 20° C utilizando-se um viscosímetro de Ostwald.

No decorrer das medidas as nanoesferas rígidas de PMMA-PHSA se mostraram estáveis, sem processos de agregação ou mudança de tamanho. A fração volumétrica final de esferas nas suspensões foi de 0,013. Nesta diluição, foram obtidas suspensões completamente transparentes, o que é muito importante no intuito de se evitar espalhamentos múltiplos neste experimento.

Capítulo 4. Suspensões de Esferas Rígidas de PMMA-PHSA sob efeito de Campo Elétrico

Todas as medidas de espalhamento foram realizadas utilizando-se o equipamento comercial de espalhamento de luz Brookhaven descrito no Capítulo 3 (Seção 3.3) com o capacitor para aplicação de campo elétrico *in-situ*.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Medidas a Temperatura Ambiente

Com o objetivo de se verificar o tamanho e a distribuição das nanoesferas nos diferentes solventes, considerou-se que as mesmas estão se movendo em um meio contínuo de acordo com o modelo Browniano. A Figura 4.3 mostra as funções de correlação temporal monitoradas em $\theta = 90^\circ$ para as nanoesferas suspensas nos diferentes solventes (A). As respectivas distribuições dos tempos de relaxação reveladas utilizando-se o algoritmo REPES são mostradas em 4.3(B).

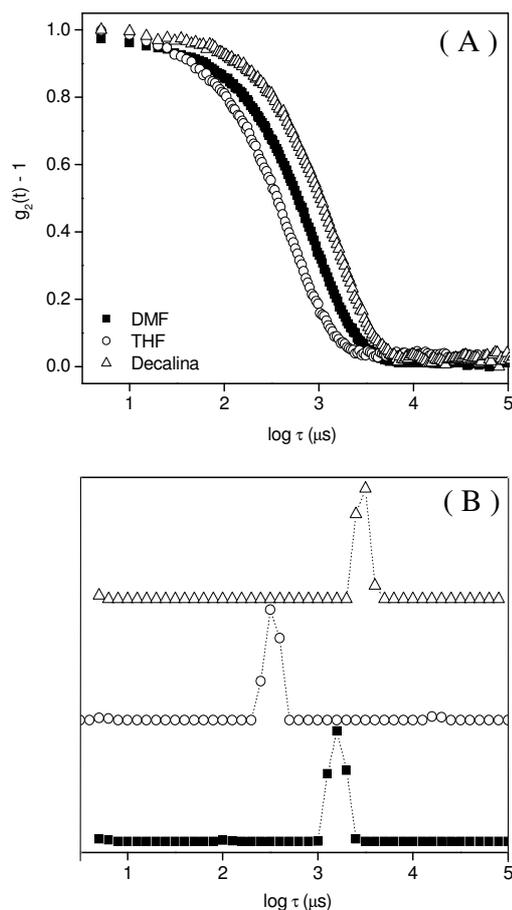


Figura 4.3. Funções de correlação temporal medidas em $\theta = 90^\circ$ para nanoesferas rígidas de PMMA-PHSA suspensas em diferentes solventes (A). Distribuições dos tempos de relaxação obtidas através do tratamento matemático das funções utilizando-se o algoritmo REPES (B).

Todos os sistemas são descritos por um decaimento exponencial simples e uma estreita faixa de distribuição de tamanhos. Como pode ser observado nos dados listados na Tabela 4.2, o valor de R_H das partículas não sofre alteração pelo fato destas estarem imersas em diferentes meios. Em qualquer condição, os valores se encontram no intervalo entre 136,0-140,0 nm. As medidas feitas somente a 90° servem como uma boa aproximação em se tratando de objetos esféricos.

Tabela 4.2. Freqüência de relaxação (Γ), coeficiente de difusão (D) e raio hidrodinâmico (R_H) determinados para nanoesferas rígidas de PMMA-PHSA suspensas em diferentes solventes, na ausência de campo elétrico.

Solvente	$\Gamma(\text{ms}^{-1})$	$D (10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1})$	$R_H (\text{nm})$
DMF	0,64	1,64	140,0
THF	1,18	2,84	137,5
Decalina	0,35	0,87	136,0

A Figura 4.4 mostra as funções de correlação temporal obtidas para as esferas rígidas de PMMA-PHSA suspensas em THF na ausência e na presença de campo elétrico com intensidade igual a 75 kV/m (A).

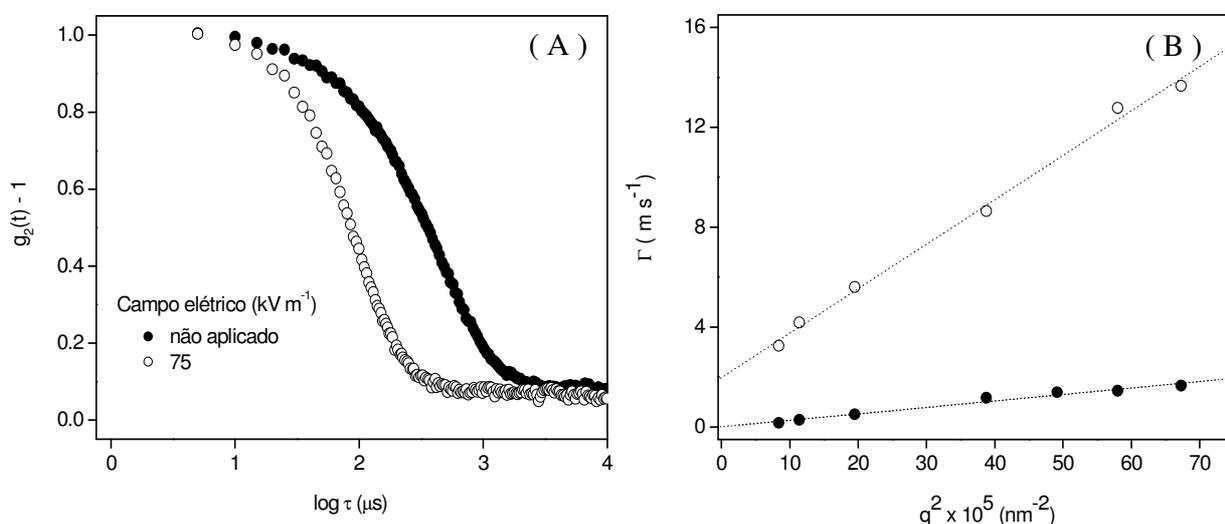


Figura 4.4. Funções de correlação temporal medidas em $\theta = 90^\circ$ para nanoesferas rígidas de PMMA-PHSA suspensas em THF na ausência e na presença de campo elétrico com intensidade igual a 75 kV/m (A). Γ vs. q^2 para os mesmos casos (B).

Percebe-se um claro deslocamento do decaimento característico da função para regiões de tempos mais rápidos. Em 4.4(B) é mostrada a relação Γ vs. q^2 para os dois casos. Na ausência de campo elétrico, o perfil da curva sugere que as partículas se movimentam aleatoriamente respeitando o movimento Browniano. Quando um campo elétrico relativamente elevado é aplicado sobre a suspensão, o comportamento linear de Γ vs. q^2 é mantido, entretanto, nota-se também o surgimento de um coeficiente linear (Γ_0), ou seja, um parâmetro de frequência está sendo adicionado às frequências de relaxação observadas. Visualmente, observa-se também que o coeficiente angular relacionado ao coeficiente de difusão translacional das nanoesferas aumenta sob efeito do campo elétrico. Este comportamento também foi observado com uma magnitude ainda maior para as esferas rígidas suspensas em DMF.

Por outro lado, um campo elétrico de mesma intensidade parece não exercer efeito sobre o comportamento dinâmico das nanoesferas quando estas estão suspensas em decalina (Figura 4.5).

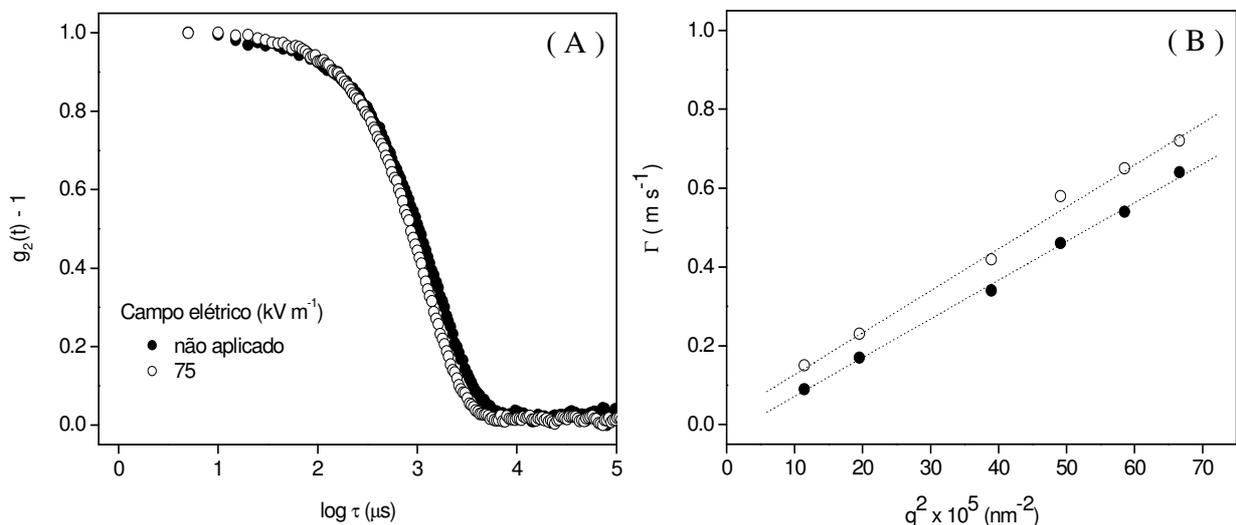


Figura 4.5. Funções de correlação temporal medidas em $\theta = 90^\circ$ para nanoesferas rígidas de PMMA-PHSA suspensas em decalina na ausência e na presença de campo elétrico com intensidade igual a 75 kV/m (A). Γ vs. q^2 para os mesmos casos (B).

O valor do coeficiente de difusão translacional calculado a partir do coeficiente angular da curva de Γ vs. q^2 para as nanoesferas suspensas em THF é igual $2,84 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ na ausência de campo elétrico externo. Por outro lado, quando um campo elétrico de 75 kV/m é aplicado sobre o sistema, o valor aumenta em torno de seis vezes, passando para $17,8 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$. Nas mesmas condições, em decalina, os valores encontrados foram iguais a $0,98$ e $1,02 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, ou seja, as nanoesferas difundem praticamente com a mesma taxa.

A relação entre o coeficiente de difusão translacional das partículas e o campo elétrico aplicado é bastante interessante. A Figura 4.6 mostra os valores de D_E (sendo D_E o valor do coeficiente de difusão translacional das nanoesferas sob efeito de campo elétrico com diferentes intensidades) graficados contra o campo elétrico aplicado (E) na suspensão de THF.

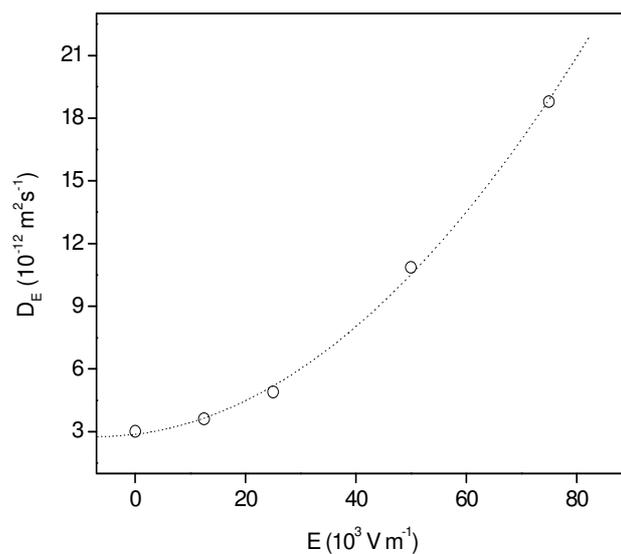


Figura 4.6. D_E vs. E para partículas de PMMA-PHSA suspensas em THF.

Um perfil parabólico bastante comportado é observado. O coeficiente de correlação para o ajuste dos pontos de acordo com uma equação de segundo grau foi igual a $0,998$. A forma parabólica da curva sugere que há uma interessante relação entre D_E e E^2 . Esta relação também se preserva para a suspensão de DMF como se observa na Figura 4.7. Na realização de medidas em amostras que contém DMF, enfrentamos alguns problemas de ordem instrumental. Por isso, a

Capítulo 4. Suspensões de Esferas Rígidas de PMMA-PHSA sob efeito de Campo Elétrico

intensidade máxima de campo elétrico aplicada sobre as suspensões foi igual 75 kV/m. Para intensidades maiores, percebemos a deterioração dos eletrodos de cobre em solventes muito polares (como é o caso do DMF e também da água).

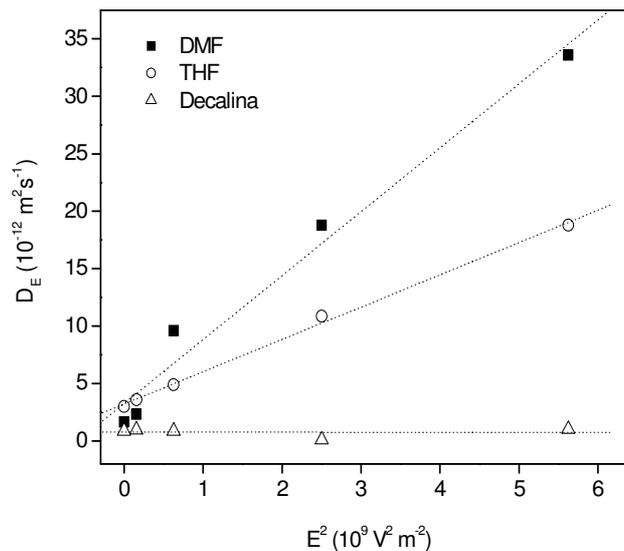


Figura 4.7. D_E vs. E^2 para partículas de PMMA-PHSA suspensas em diferentes solventes.

Uma vez que as partículas conservam o mesmo tamanho em qualquer um dos meios orgânicos, a princípio, a constante dielétrica do solvente é um parâmetro ímpar a ser avaliado. Tendo em mente o valor da constante dielétrica para o solvente decalina ($\epsilon_{\text{decalina}} = 2,2$) e sabendo que o polímero PMMA apresenta constante dielétrica em torno de $2,6^{17}$, o pequeno contraste dielétrico entre o material que compõe as nanoesferas e o solvente ($\Delta\epsilon \sim 0,4$) deve ter uma influência significativa na inércia desta suspensão frente ao campo elétrico. Os valores de $\Delta\epsilon$ para as suspensões de THF e DMF estão respectivamente em torno de 4,9 e 35,6.

Assim, acreditamos que um modelo de polarização que leve em conta este contraste dielétrico pode ser utilizado para descrever de forma simplificada o comportamento dos sistemas, uma vez que este parâmetro parece ser bastante importante na magnitude da força elétrica produzida pela aplicação do campo elétrico externo. Sabe-se que nas suspensões contendo THF e

Capítulo 4. Suspensões de Esferas Rígidas de PMMA-PHSA sob efeito de Campo Elétrico

DMF, o campo elétrico está induzindo um momento de dipolo considerável sobre as nanoesferas. A interação entre momentos de dipolo de partículas relativamente próximas altera o regime hidrodinâmico clássico presente. Quando as partículas são esféricas, quantitativamente, o momento de dipolo (p) produzido pela aplicação de um campo elétrico (E) nas mesmas pode ser expresso pela equação 4.1.

$$p = 4\pi\epsilon_s\epsilon_o\beta R^3 E \quad (4.1)$$

Neste caso, ϵ_o é a permissividade do vácuo ($8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$), ϵ_s representa a constante dielétrica do solvente e R é o raio da partícula. Este momento de dipolo gerado produz uma força elétrica que passa a fazer parte do sistema. Segundo um modelo simples de polarização descrito por Adriani e Gast,¹⁸ a importância relativa desta força elétrica gerada frente à força térmica presente no sistema pode ser expressa pela razão mostrada na equação 4.2.

$$\frac{E_{elétrica}}{E_{térmica}} = \frac{pE}{k_B T} = \frac{4\pi\epsilon_s\epsilon_o\beta R^3 E^2}{k_B T} \quad (4.2)$$

O contraste dielétrico contribui na magnitude da força elétrica presente, sendo responsável pelo valor do parâmetro β que envolve a constante dielétrica da partícula, onde neste caso estamos considerando que a partícula é formada somente por PMMA como uma aproximação para o cálculo (ϵ_{PMMA}) - e do solvente (ϵ_S) onde esta está imersa, de acordo com a equação 4.3.

$$\beta = \frac{\epsilon_{PMMA} - \epsilon_S}{\epsilon_{PMMA} + 2\epsilon_S} \quad (4.3)$$

A Figura 4.8 mostra a variação teórica do parâmetro β , conforme a equação 4.3, quando uma esfera sólida de constante dielétrica igual a 2,6 (caso das esferas de PMMA-PHSA) é suspensa em solventes com diferentes constantes dielétricas. Percebe-se que o valor de β para o caso das esferas suspensas em decalina ($\sim -0,049$) é muito próximo a zero, o que gera um momento de dipolo negligenciável. Por isso, mesmo quando campos relativamente elevados foram aplicados, o módulo da força elétrica oferecida foi insignificante frente à força térmica já presente. Os valores de β calculados para as suspensões de THF e DMF foram respectivamente iguais a -0,28 e -0,45. Nestes casos a força elétrica se torna importante no sistema. O parâmetro

β , entretanto, não é linearmente dependente da constante dielétrica do solvente. Isto pode explicar porque a inclinação da reta de D_E vs. E^2 para a suspensão de DMF não é muito superior à inclinação determinada para a suspensão em THF, mesmo sabendo-se que o solvente DMF apresenta constante dielétrica aproximadamente cinco vezes maior que THF. Os valores das inclinações para estas duas condições foram iguais a 5,59 e 2,81 C^2s^3/kg^2 .

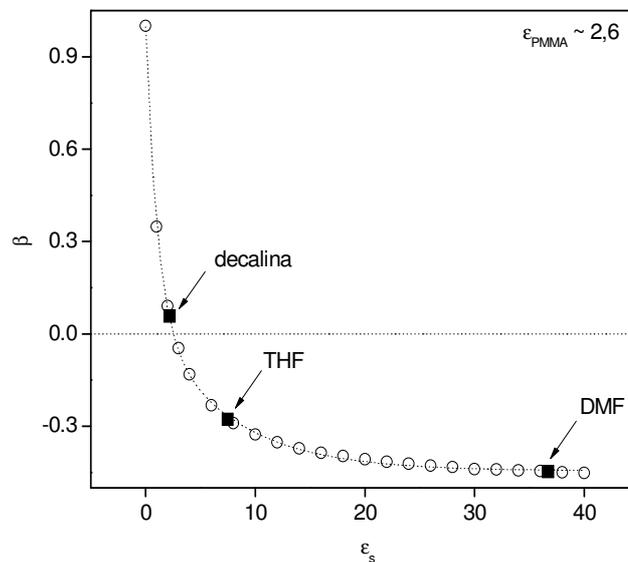


Figura 4.8. Variação teórica do parâmetro β conforme a equação 4.3 quando uma esfera sólida de constante dielétrica igual a 2,6 é suspensa em solventes com diferentes constantes dielétricas.

Até o momento, não conseguimos relacionar estes valores com algum parâmetro físico do sistema, sendo puramente a força da dependência do coeficiente de difusão translacional das nanoesferas com relação ao quadrado do campo elétrico aplicado, uma vez que as retas podem ser descritas pela equação 4.4:

$$D_E = D_0 + kE^2 \quad (4.4)$$

onde k é o coeficiente linear das curvas e D_0 é o coeficiente de difusão das partículas na ausência

de campo elétrico.

Acredita-se, desta forma, que o momento de dipolo produzido nas partículas envolvidas pelas moléculas de solvente de alguma forma as acelere devido à energia adicionada, aumentando a velocidade de difusão das mesmas.

4.3.2 Estudo da Influência da Temperatura

As medidas em temperaturas extremamente baixas foram realizadas utilizando-se o mesmo capacitor discutido na Seção 3.1 acoplado a um equipamento não comercial de espalhamento de luz construído e disponível no Institute of Macromolecular Chemistry (Praga - Rep. Tcheca). Para a realização das medidas a baixas temperaturas, um arranjo experimental como o mostrado na Figura 4.9 foi utilizado.

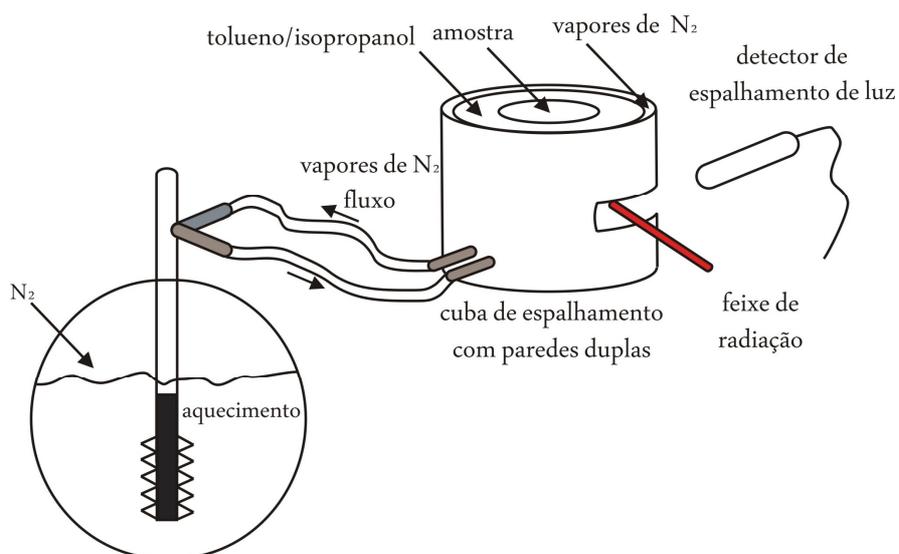


Figura 4.9. Arranjo experimental para medidas de espalhamento de luz a baixas temperaturas.

Neste caso, um aquecedor é colocado dentro de um recipiente contendo nitrogênio líquido, produzindo vapores que penetram na cuba de espalhamento com paredes duplas. Ocorre desta forma, o preenchimento do compartimento entre as paredes duplas do equipamento com nitrogênio. Os vapores reduzem a temperatura de toda a cuba de espalhamento até aproximadamente $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (173 K). Neste caso, o líquido corretor de índice de refração

Capítulo 4. Suspensões de Esferas Rígidas de PMMA-PHSA sob efeito de Campo Elétrico

compreende uma mistura de tolueno e isopropanol (70/30 v/v). Uma pequena quantidade de isopropanol deve ser usada para se evitar a presença de cristais de água que podem eventualmente serem produzidos a temperaturas abaixo de 0° C, os quais poderiam atravessar o caminho do feixe de luz incidente ou espalhado, prejudicando as medidas. Na presença de isopropanol, a formação de possíveis cristais de água é evitada, uma vez que gotículas de água estarão dissolvidas no líquido corretor de índice de refração, mesmo a temperaturas bem menores que 0 °C. Todos os solventes utilizados nestes experimentos (THF, tolueno e isopropanol) foram secos com CaCl₂. Um controlador de temperatura anexo a cuba de espalhamento, a qual possuiu um sistema de aquecimento acoplado, é utilizado posteriormente para se ajustar a temperatura desejada.

A Figura 4.10 mostra as distribuições de tempos de relaxação para esferas rígidas de PMMA-PHSA suspensas em THF, na ausência de campo elétrico, e para os limites inferior e superior de temperatura acessados.

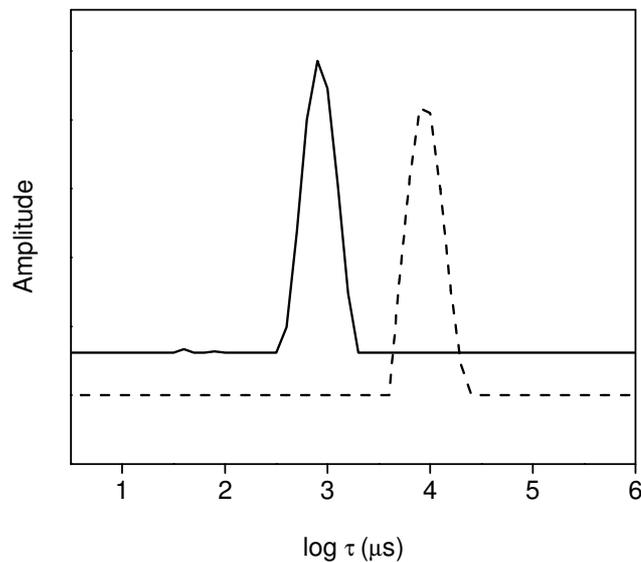


Figura 4.10. Distribuição dos tempos de relaxação para esferas rígidas de PMMA-PHSA suspensas em THF a 223 K (linha tracejada) e a 323 K (linha sólida).

Na região de temperaturas de 223 até 323 K, os experimentos de espalhamento de luz são capazes de detectar somente uma única e estreita distribuição de tempos de relaxação que está relacionada com a difusão das esferas rígidas de PMMA-PHSA no solvente orgânico.

Capítulo 4. Suspensões de Esferas Rígidas de PMMA-PHSA sob efeito de Campo Elétrico

A correção para a viscosidade do solvente THF foi realizada utilizando-se a equação 4.5. Esta equação foi construída por meio de valores tabelados.¹⁹

$$\log \eta_{\text{THF}} = -4.82 + \frac{4761}{(T + 1034)} \quad (4.5)$$

neste caso, os valores de temperatura devem ser dados em °C e os valores de viscosidade em mPa.s.

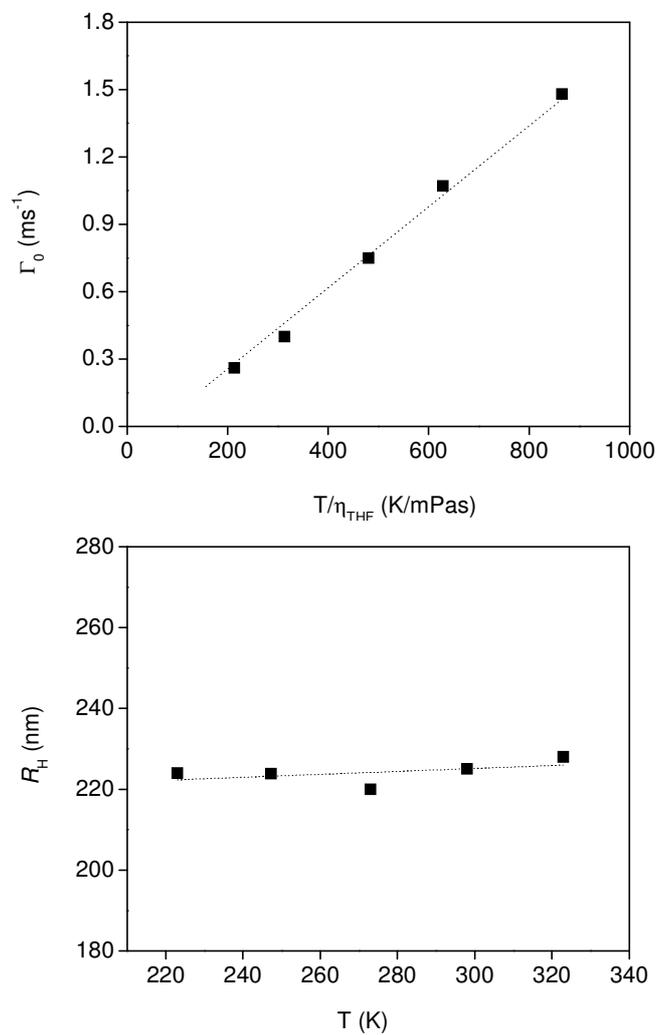


Figura 4.11. Frequência de relaxação característica do movimento das esferas rígidas de PMMA-PHSA na ausência de campo elétrico aplicado (Γ_0) contra a razão T/η_{THF} (A). R_H determinado utilizando a equação de Stokes-Einstein para as mesmas partículas a diferentes temperaturas (B).

Os valores de Γ_0 relacionados a D das esferas rígidas na ausência de campo elétrico são linearmente dependentes de T/η_{THF} como é mostrado na Figura 4.11(A). Os valores de R_H determinados para as partículas permaneceram constantes, em torno de $R_H \sim 220$ nm em todo o intervalo de temperatura estudado - Figura 4.11(B).

Este comportamento é extremamente importante, uma vez que como mencionado anteriormente, o raio da partícula espalhante é um parâmetro que influencia a intensidade de campo elétrico necessário para provocar mudanças dinâmicas no sistema, perceptíveis por DLS. É importante notar que os valores de R_H apresentados nesta seção são diferentes dos mostrados na Seção 4.3.1. Isto está provavelmente relacionado ao fato dos experimentos mostrados nas duas seções terem sido realizados com o mesmo estoque de esferas rígidas de PMMA-PHSA, mas com um intervalo de tempo entre as medidas de aproximadamente dois anos. Acredita-se assim, que o valor de R_H maior para as mesmas esferas reportado nesta seção esteja relacionado com um possível inchamento das mesmas, uma vez que a solução estoque compreende esferas rígidas de PMMA-PHSA suspensas em decalina.

A Figura 4.12 mostra a dependência dos valores de Γ_E/Γ_0 contra o quadrado do campo elétrico aplicado para três temperaturas monitoradas.

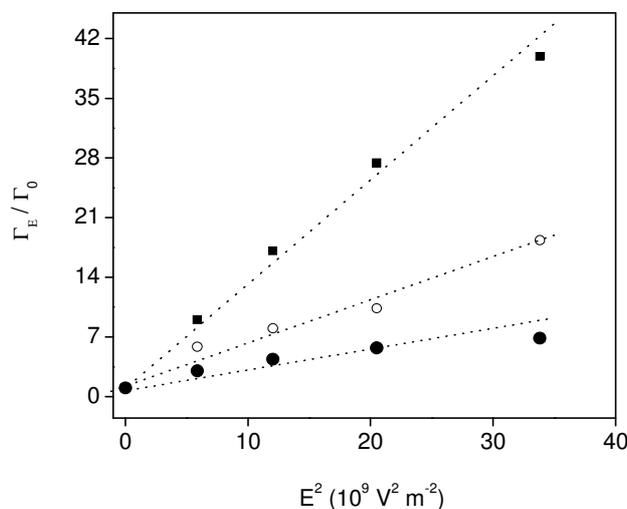


Figura 4.12. Γ_E/Γ_0 vs. E^2 para esferas rígidas de PMMA-PHSA suspensas em THF para temperatura de 223 K (quadrados cheios); 273 K (círculos abertos) e 323 K (círculos cheios).

Como pode ser visto, a redução da temperatura conduz a um acréscimo mais pronunciado de Γ_E/Γ_0 em função de E^2 . Este resultado corrobora as suposições mencionadas na seção anterior, ou seja, a indução de um momento dipolo como sendo responsável pelas influências observadas via espalhamento de luz no comportamento dinâmico das esferas rígidas de PMMA-PHSA. A redução na temperatura do sistema está ligada a um aumento da razão entre a força elétrica e a força térmica presentes (equação 4.2). Isto significa que a força elétrica presente deve ter uma importância progressiva à medida que a temperatura do sistema é reduzida, considerando-se a mesma intensidade de campo elétrico aplicada. Sabe-se que a viscosidade tem uma importância ímpar na dinâmica da partícula em solução. Entretanto, quando os valores de Γ sob efeito de campo elétrico são normalizados pelos obtidos na ausência da força (Γ_E/Γ_0), pode-se noticiar claramente os efeitos puramente relacionados à aplicação de campo elétrico no movimento das partículas.

A Figura 4.13 mostra a variação da inclinação $d(\Gamma_E/\Gamma_0)/dE^2$ contra o recíproco da temperatura ($1/T$) (quadrados cheios).

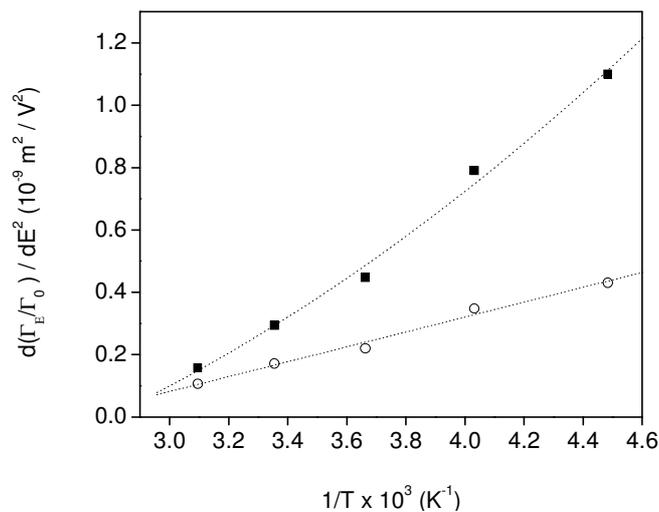


Figura 4.13. Variação da inclinação $d(\Gamma_E/\Gamma_0)/dE^2$ contra o recíproco da temperatura ($1/T$) (quadrados cheios) e os mesmos valores divididos por $\epsilon_{THF}\beta$ (círculos abertos).

A curva mostra que a redução na temperatura do sistema gera um perfil acrescente de $d(\Gamma_E/\Gamma_0)/dE^2$ vs. $1/T$. Considerando-se somente a diminuição da temperatura do sistema como causadora do efeito observado, um perfil linear acrescente deveria ser observado. Entretanto, outro fenômeno deve estar relacionado ao comportamento experimental observado.

Sabe-se que as partículas preservam o seu tamanho em toda a faixa de temperatura acessada. A possibilidade de um inchamento rápido das partículas pelo solvente não deveria ser descartado, entretanto, percebeu-se que para temperatura de 323 K, em um intervalo de tempo de 3 horas (aproximadamente o tempo da realização da rampa de campo elétrico para todas as temperaturas), não observou-se mudança significativa nos valores de R_H das esferas rígidas de PMMA-PHSA.

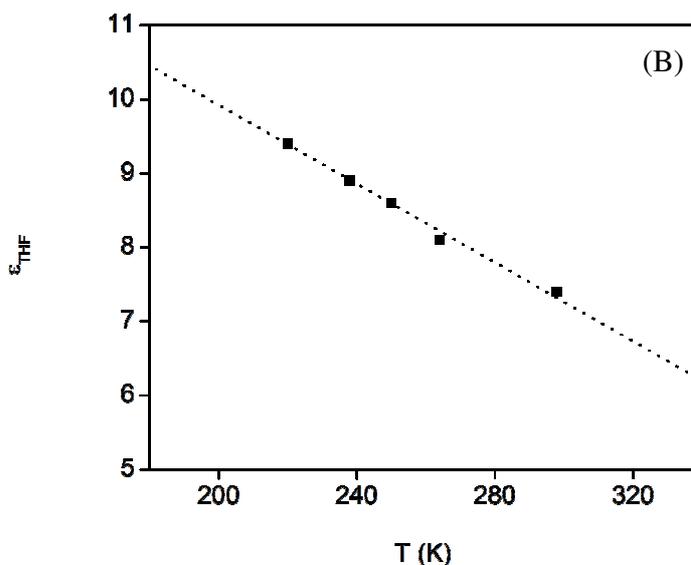
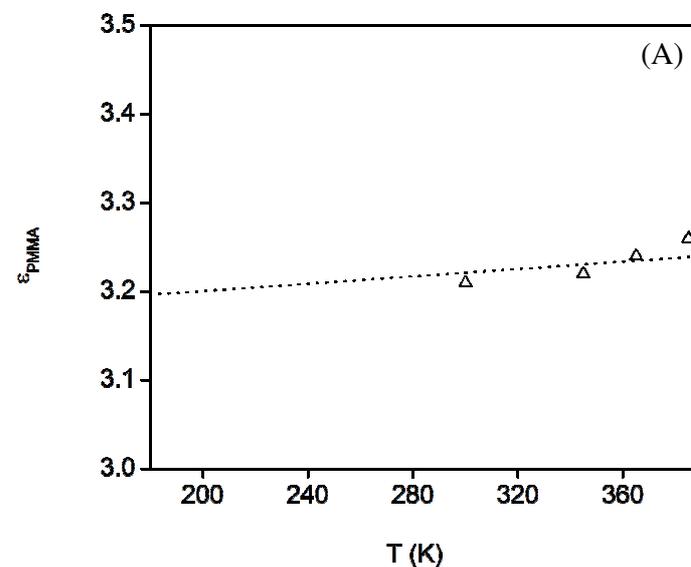


Figura 4.14. ϵ_{PMMA} (A) e ϵ_{THF} (B) vs. T (os dados foram obtidos das referências 21 (Δ) e 23(\blacksquare)).

Por outro lado, deve-se ter cuidado em analisar a dependência da constante dielétrica dos componentes do sistema (THF e PMMA) em função da temperatura. A variação na constante dielétrica de polímeros polares e apolares é diferente. Geralmente, para polímeros bastante polares, a constante dielétrica aumenta com a temperatura, e a mesma propriedade para polímeros apolares é independente da temperatura.²⁰ O polímero PMMA apresenta uma natureza fracamente polar e sua constante dielétrica é praticamente independente da temperatura. Infelizmente, não encontrou-se os valores para a constante dielétrica do PMMA na região de temperaturas acessada. Entretanto, de 303 K até 383 K, a constante dielétrica deste polímero aumenta somente em torno de 0,06 (de 3,18 até 3,24) conforme a Figura 4.14(A).²¹ O aumento na polarização é responsável por este pequeno aumento na constante dielétrica do PMMA nesta região de temperatura.²² A transição vítrea característica do polímero PMMA está na região ~ 110 °C.¹⁷ Assim, é bem provável que a constante dielétrica do PMMA se mantenha muito próxima a estes valores também a baixas temperaturas.

Por outro lado, a constante dielétrica do solvente THF varia consideravelmente em função da temperatura. A Figura 4.14(B) mostra os valores de ϵ_{THF} vs. T .²³ De 218 até 323 K, um decréscimo em ϵ_{THF} é notado (de 9,7 até 6,9). Levando-se em consideração os valores de ϵ_{PMMA} e ϵ_{THF} nesta região de temperatura, calculou-se o parâmetro $\epsilon_{\text{THF}}\beta$ e graficou-se contra o recíproco da temperatura como demonstrado na Figura 4.15. O módulo de $\epsilon_{\text{THF}}\beta$ é linearmente dependente de $1/T$.

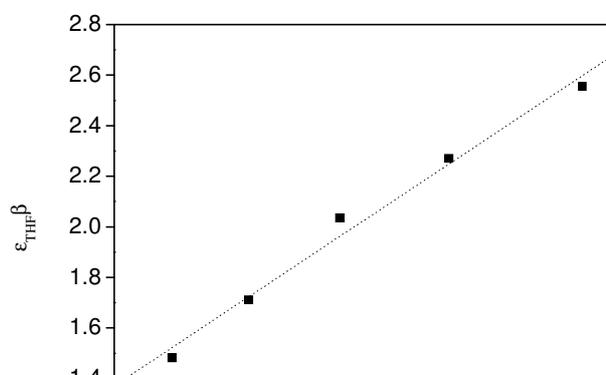


Figura 4.15. $\varepsilon_{\text{THF}} \beta$ vs. $1/T$ para o sistema de esferas rígidas de PMMA-PHSA suspensas em THF.

Estas evidências sugerem que o aumento assintótico de $d(\Gamma_E/\Gamma_0)/dE^2$ em função de $1/T$ mostrado na Figura 4.13 (quadrados cheios) está relacionado com dois efeitos adicionais: i) o decréscimo na temperatura do sistema (ou seja, a redução da energia térmica); ii) o aumento no módulo de $\varepsilon\beta$ com a redução da temperatura. Podemos então prever a relação mostrada abaixo.

$$\frac{d(\Gamma_E/\Gamma_0)}{dE^2} \sim \varepsilon_{\text{THF}} \beta \cdot \frac{1}{T} \quad (4.6)$$

A divisão de $d(\Gamma_E/\Gamma_0)/dE^2$ pelo módulo de $\varepsilon_{\text{THF}}\beta$ resulta em um perfil linear dos pontos em função de $1/T$ (Figura 4.13 – círculos abertos) e desta maneira, pode-se observar claramente o efeito do campo elétrico em função da temperatura no comportamento dinâmico das esferas rígidas de PMMA-PHSA. Em outras palavras, os efeitos relacionados somente à redução da temperatura no comportamento dinâmico de esferas rígidas de PMMA-PHSA são perceptíveis, posteriormente a este simples tratamento. O valor de $d(\Gamma_E/\Gamma_0)/dE^2$ é igual a zero quando $1/T = 0,00267$. Isto significa que a uma temperatura igual a 375 K, a dinâmica das partículas começa a ser dominada pela força térmica do sistema.

4.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta primeira parte do trabalho, conseguimos demonstrar experimentalmente que o comportamento dinâmico de nanoesferas rígidas de PMMA-PHSA suspensas em diferentes solventes orgânicos pode ser modificado sob efeito de campo elétrico externo. Como trabalhamos com esferas que mantém o valor de R_H independente da natureza do solvente utilizado para suspê-las, notou-se que para induzir estas modificações, é necessário que o contraste dielétrico entre o material de composição das partículas e o solvente seja relativamente elevado, no intuito de se gerar um momento de dipolo que produza uma força elétrica significativa frente à força térmica já presente no sistema. As esferas rígidas de PMMA-PHSA tiveram sua dinâmica influenciada sob efeito de campo elétrico quando suspensas em THF e DMF, mas o mesmo não ocorreu quando as mesmas foram suspensas em decalina, na região de campo elétrico aplicado (até 75 kV/m). O aumento na frequência de relaxação característica do movimento difusivo das nanoesferas é linearmente dependente do quadrado do campo elétrico aplicado, corroborando a suposição de que a geração de um momento de dipolo nas esferas é responsável pelos efeitos evidenciados. Posteriormente, mostrou-se que os efeitos promovidos pela ação de campo elétrico são mais pronunciados à medida que a temperatura do sistema é reduzida. Mostrou-se que este efeito está relacionado com o aumento na razão $E_{elétrica}/E_{térmica}$ e também a um aumento na constante dielétrica do solvente THF com a redução da temperatura. Os dois efeitos adicionais puderam ser separados pela simples divisão dos valores de $d(\Gamma_E/\Gamma_0)/dE^2$ por $\epsilon_{THF}\beta$.

4.5 REFERÊNCIAS

- (1) Segré, P. N.; Pusey, P. N. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 772.
- (2) Pecora, R.; Berne, B. J. *Dynamic Light Scattering With Applications to Chemistry, Biology and Physics*. Dover Publications, INC: Mineola, NY, 2000.
- (3) Brown, W. *Dynamic Light Scattering. The Method and Some Applications*. Oxford University Press Inc.: New York, 1993.
- (4) Berne, B. J.; Pecora, R. *Dynamic Light Scattering*; John Wiley & Sons: New York, 1976.

Capítulo 4. Suspensões de Esferas Rígidas de PMMA-PHSA sob efeito de Campo Elétrico

- (5) Price, C.; Deng, N.; Lloyd, F. R.; Li, H.; Booth, C. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 1357.
- (6) Sun, Z.; Wang, C. H. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2605.
- (7) Wang, C. H. Huang, Q. R. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 2819.
- (8) Lipson, J. E. P.; Stockmayer, W. H. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 3373.
- (9) Lipson, J. E. G.; Stockmayer, W. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1950.
- (10) Chen, C.; Hua, C.; Wu, C. *Macromol. Theory Simul.* **2001**, *10*, 644.
- (11) Pham, K. N.; Puertas, A. M.; Bergenholtz, J.; Egelhaff, S.; Moussaid, A.; Pusey, P. N.; Schofield, A. B.; Cates, M. E.; Fuchs, M.; Poon, W. C. K. *Science* **2002**, *296*, 104.
- (12) Underwood, S. M.; Taylor, J. R.; van Meegen, W. *Langmuir* **1994**, *10*, 3550.
- (13) Pusey, P. N. In *Liquids, Freezing and the Glass Transition*; Hansen, J. P., Levesque, D., Zinn-Justin, J., Eds.; Elsevier Science Publishers B. V.: Amsterdam, 1991.
- (14) Bartlett, P.; van Meegen, W. In: *Granular Materials*; Mehta, A.; Ed.; Springer-Verlag: Berlin, 1993.
- (15) Antl, L.; Goodwin, J. W.; Hill, R. D.; Ottewill, R. H.; Owens, S. M.; Papworth, S.; Waters, J. A. *Colloids Surf.* **1986**, *17*, 67.
- (16) David, R. L. “*Handbook of Chemistry and Physics*”, 78th ed., CRC Press, Inc. New York 1997–1998.
- (17) Brandrup, E. H. Immergut, “*Polymer Handbook*”, 3rd ed., Wiley, New York 1991.
- (18) Adriani, P. M.; Gast, A. P. *Phys. Fluids* **1988**, *31*, 2757.
- (19) *Angew. Z.; Phys.* **1955**, *372*, 376.
- (20) Shekar, B. C.; Na, M.; Lee, J.; Rhee, S. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2004**, *424*, 43.
- (21) Mittal, A.; Jain, V.; Mittal, J. *Asian J. Chem.* **2001**, *3*, 1216.
- (22) Gross, S.; Camozzo, D.; Noto, V. D.; Armelao, L. A.; Tondello, E. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 673.
- (23) Gee, N.; Shinsaka, K.; Dodelet, J. P.; Freeman, G. R. *J. Chem. Thermodyn.* 1986, *18*, 221.

Capítulo 4. Suspensões de Esferas Rígidas de PMMA-PHSA sob efeito de Campo Elétrico

CAPÍTULO 5

MICELIZAÇÃO DE COPOLÍMEROS TRIBLOCO DO TIPO ABA ESTUDADA POR ESPALHAMENTO DE LUZ

5.1 INTRODUÇÃO

5.1.1 Separação de Fases em Copolímeros em Bloco

Copolímeros em bloco são compostos por monômeros quimicamente diferentes e ligados covalentemente. A arquitetura mais simples para este tipo de material é o caso de copolímeros em bloco lineares do tipo AB, ou seja, composto por uma seqüência de monômeros A ligadas covalentemente a outra seqüência de monômeros B. A composição total do material pode ser definida por $f = N_A/N$ onde $N = N_A + N_B$ (N representa o grau de polimerização total do copolímero em bloco e N_A e N_B definem os graus de polimerização dos respectivos blocos A e B). Muitos dos pares formadores de copolímeros em bloco são imiscíveis e conseqüentemente, a mistura de dois tipos diferentes de cadeias poliméricas resulta em separação de fases.¹ A tendência deste tipo de material de se auto-organizar devido à microseparação dos blocos é governada por duas forças: *i*) a tendência de minimizar as interações de energia não-favoráveis entre os diferentes segmentos pela formação de regiões ricas em A e B, e desta forma, a menor razão área interfacial/volume é alcançada, minimizando-se a energia livre por unidade de volume; *ii*) uma vez que a separação de fases está associada com um significativo alongamento das cadeias poliméricas (perda de entropia translacional e configuracional), uma penalidade de energia entrópica precisa ser balanceada pelo ganho da energia relacionada à redução da área interfacial.²

Os parâmetros relevantes que influenciam a separação de fase em copolímeros dibloco do tipo AB são o grau de polimerização total das cadeias (N), a fração volumétrica dos blocos individuais (f_A e $f_B = 1 - f_A$) e o parâmetro de interação de Flory-Huggins (χ) que descreve as interações entre os segmentos A e B. O produto χN é usado para expressar o balanço entálpico-entrópico. O parâmetro χ é calculado usando-se os parâmetros de solubilidade dos componentes A e B através da equação de van-Laar-Hildebrand:^{1,2}

$$\chi_{AB} = \frac{V}{RT} [\delta_A - \delta_B]^2 \quad (5.1)$$

onde δ_A e δ_B são os parâmetros de solubilidade dos segmentos A e B de um copolímero em bloco e são dimensionados em $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$. O parâmetro V (em cm^3/mol) é o volume do segmento molar calculado através do valor médio do volume molar de ambos os segmentos que são derivados da massa molar das unidades repetitivas e de suas respectivas densidades. Ainda, R é a constante universal dos gases [$\text{cal}/(\text{K}\cdot\text{mol})$] e T é a temperatura absoluta.

Teoricamente, a separação de fases em copolímeros em bloco foi descrita por Matsen e Bates através do uso da teoria do campo-médio (*mean-field theory*).³ De acordo com os estudos, o produto χN tem uma função importante na previsão das separações de fase. Dependendo do grau de incompatibilidade, o produto χN define os regimes de fraca $\chi N \leq 10$ e de forte segregação $\chi N \gg 10$. No caso de $\chi N < 1$, os efeitos entrópicos dominam sobre a tendência dos copolímeros de minimizarem as energias de interação não-favoráveis dos dois diferentes segmentos. Desta forma, a formação de uma massa misturada, isotrópica é observada, e os segmentos das cadeias de diferentes blocos penetram umas nas outras. Aumentando-se o valor de χN por meio do aumento da incompatibilidade dos blocos ou por meio do aumento do grau de polimerização, os fatores entálpicos começam a ser dominantes e chega-se à região de fraca segregação causando a transição para uma fase ordenada. Quando os copolímeros em bloco finalmente se encontram em um regime de forte segregação, há forte incompatibilidade entre os segmentos gerando a separação bem definida dos segmentos A e B em estruturas ordenadas com diferentes morfologias. Nestes casos, o parâmetro f_A é determinante e controla a geometria dos microdomínios formados. A Figura 5.1 mostra as mais comuns estruturas formadas a partir de um copolímero dibloco linear AB em função da fração volumétrica de um dos blocos (f_A).

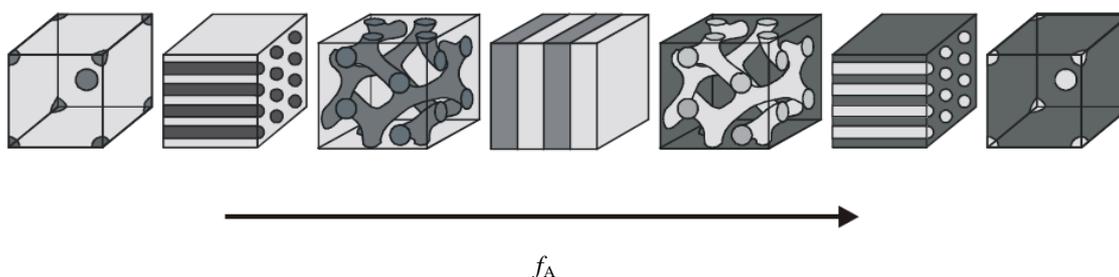


Figura 5.1. Representação esquemática das estruturas mais comuns para copolímeros dibloco lineares AB no limite de forte segregação em função do aumento da fração volumétrica de um dos blocos (f_A).

Como pode ser observado, copolímeros dibloco AB podem apresentar separação de fase em morfologias que vão desde esferas em arranjo cúbico de corpo centrado ($f_A \sim 0-21\%$), passando por cilindros empacotados em forma hexagonal ($f_A \sim 21-33\%$) e lamelas ($f_A \sim 37-50\%$), as quais são bastante conhecidas. A fase giróide ($f_A \sim 33-37\%$) foi descoberta por dois grupos simultaneamente em 1994^{4,5} e parece ser a única fase termodinamicamente estável entre cilindros e lamelas.

5.1.2 Auto-Associação de Copolímeros em Bloco em Solventes Seletivos

Copolímeros em bloco têm sido bastante estudados não somente em massa, mas também em solução. Quando este tipo de copolímero é dissolvido em um solvente seletivo, ou seja, um solvente termodinamicamente bom somente para um dos blocos e pobre para outro, é de se esperar que o material se auto-organize no intuito de minimizar o contato do solvente com o bloco insolúvel incompatível e diminuir sua energia livre.⁶ Quando a concentração de cadeias em solução aumenta, a energia livre do sistema começa a aumentar devido às interações não-favoráveis do solvente com os blocos insolúveis, o que resulta na diminuição de entropia devido à estruturação do solvente. Numa região de concentração de cadeias poliméricas, conhecida como concentração de micelização crítica (CMC), várias moléculas se auto-organizam em partículas com tamanho coloidal.

A formação de micelas acontece quando os blocos solúveis se orientam na direção do solvente, formando a coroa micelar e os blocos insolúveis formam um núcleo compacto da estrutura, protegido do ambiente externo. Para que ocorra a formação destas entidades em solução, necessariamente deve haver a concorrência de duas forças opostas, i.e., forças atrativas entre os segmentos insolúveis, as quais levam à agregação, e forças repulsivas entre os segmentos solúveis, as quais previnem o crescimento infinito do agregado, evitando a formação de uma fase macroscópica. Portanto, cada micela é formada de certo número definido de cadeias, denominado número de agregação (N_w), o qual constitui importante parâmetro do sistema.

O balanço entre as duas forças geralmente é definido pelo grau de extensão das cadeias poliméricas no núcleo, tensão superficial na interface núcleo-coroa, interações entre as cadeias formadoras da coroa micelar, por χ_{AB} e pela fração volumétrica de cada constituinte. A formação de micelas a partir de copolímeros em bloco vem sendo estudada teoricamente por um número

relativamente grande de pesquisadores, os quais estão interessados em prever os parâmetros estruturais de micelas (CMC, N_w , raio do núcleo - R_c , espessura da coroa - L e R_H) como uma função das características do material polimérico (massa molecular e composição). Para copolímeros em bloco do tipo AB, onde B forma o núcleo micelar, estas características são basicamente relacionadas com os graus de polimerização correspondentes (N_A e N_B). Praticamente todas as teorias relacionadas à formação de micelas sugerem que a energia livre de uma micela contendo p cadeias de copolímeros é dada pela soma de diversas contribuições, principalmente aquelas relacionadas com o núcleo, coroa e interface núcleo/coroa:⁶

$$G_{micela} = G_{núcleo} + G_{coroa} + G_{int} \quad (5.2)$$

onde $G_{núcleo}$ é a energia livre relacionada à deformação das cadeias no núcleo micelar:

$$G_{núcleo} = p \frac{3}{2} k_B T \left(\frac{R_c^2}{N_B a^2} + \frac{N_B a^2}{R_c^2} - 2 \right) \quad (5.3)$$

R_c é o raio do núcleo, N_B é o número de agregação do bloco formador do núcleo micelar e a se refere ao comprimento do monômero em questão.

A energia livre relacionada com a coroa micelar contém contribuições da deformação das cadeias poliméricas e da entropia de mistura do solvente com as cadeias formadoras da coroa.

$$G_{coroa} = p \frac{3}{2} k_B T \left(\frac{L^2}{N_A a^2} + \frac{N_A a^2}{L^2} - 2 \right) + \frac{p k_B T N_A (1-x)}{x N_H} \ln(1-x) \quad (5.4)$$

Na Equação 5.4, x é a fração de unidades repetitivas pertencente às cadeias formadoras da coroa micelar e N_H é a grau de polimerização do solvente, de acordo com a teoria desenvolvida por Leibler et al.⁷ para formação de micelas em um solvente polimérico.

A energia livre da interface é dada pela equação 5.5.

$$G_{int} = 4\pi R_c^2 \left[\frac{k_B T}{a^2} \left(\frac{\chi_{AB}}{6} \right)^{1/2} \right] \quad (5.5)$$

De acordo com as revisões publicadas por Tuzar,⁸ Hamley,⁶ Gast⁹ e recentemente por Linse,¹⁰ estas teorias são baseadas por um lado em conceitos de escala derivados das teorias de Alexander-de Gennes e por outro lado, das teorias de campo-médio primeiramente desenvolvidas por Leibler et al.,⁷ Noolandi e Hong,¹¹ Nagarajan e Ganesh¹² e por Hurter et al.¹³ Estes trabalhos teóricos, completados com simulações computacionais contribuíram muito para se entender o processo de auto-associação de copolímeros em bloco em estruturas micelares.

As propostas das teorias de escala são estabelecer, baseado em modelos simples, as correlações entre as características macromoleculares de um copolímero em bloco (principalmente do tipo AB) e as características das estruturas micelares resultantes. Linse¹⁰ analisou dois limites de estruturas micelares: o primeiro, no qual $R_c \gg L$, onde ocorre a formação de micelas do tipo “*crew-cut*” e outro, em que $L \gg R_c$, onde ocorre a formação de micelas do tipo estrela. Estas duas configurações estão representadas na Figura 5.2.

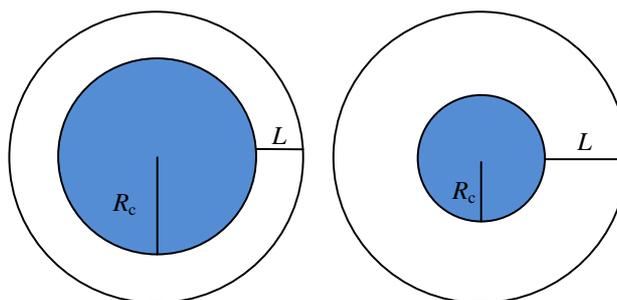


Figura 5.2. Representação esquemática para uma micela do tipo “*crew-cut*” (esquerda) e de uma micela do tipo estrela (direita).

Para o primeiro caso, as relações de escala foram desenvolvidas a partir das teorias de Alexander-de Gennes para polímeros em uma interface planar. Para micelas do tipo “*crew-cut*”, e assumindo cadeias uniformemente estendidas, a seguinte relação é prevista para R_c :

$$R_c \sim a\gamma^{1/3} N_B^{2/3} \quad (5.6)$$

onde γ é a tensão interfacial entre A e B e o parâmetro N_w é linearmente dependente do grau de polimerização do bloco formador do núcleo micelar (N_B).

$$N_w \sim N_B \gamma \quad (5.7)$$

A teoria de polímeros em forma de estrela de Daoud e Cotton¹⁴ pode ser aplicada para o segundo caso. Esta teoria é baseada numa figura geométrica de cadeias poliméricas com os finais de cadeia confinadas numa superfície esférica, e pode ser aplicada para micelas de copolímeros em bloco substituindo-se o número de braços (f) da teoria original por N_w . Este modelo prevê que em um bom solvente, L e N_w são respectivamente proporcionais a:

$$L \sim N_A^{3/5} N_w^{1/5} \quad (5.8)$$

$$N_w \sim N_B^{4/5} \quad (5.9)$$

Relações similares foram também desenvolvidas por Zhulina e Birshtein¹⁵ e por Helparin.¹⁶ Zhulina e Birshtein desenvolveram modelos de escala para casos específicos de micelas formadas por copolímeros em bloco do tipo AB em solvente A-seletivo. Foram definidas quatro regiões de acordo com a composição dos copolímeros: analisando os casos extremos, os autores identificaram que quando $N_B > N_A$ (região de formação de micelas “*crew-cut*”), a área interfacial núcleo/coroa (σ), R_c e N_w só dependem de N_B . Na Região onde $N_A > N_B$ (região de formação de micelas do tipo estrela), a curvatura do núcleo permite a cada bloco A ocupar uma grande área de interface e os parâmetros micelares N_w , R_c e L são proporcionais a:

$$R_c \sim N_B^{3/5} \quad (5.10)$$

$$N_w \sim N_B^{4/5} \quad (5.11)$$

$$L \sim N_A^{3/5} N_B^{6/25} \quad (5.12)$$

Estas relações estão de acordo com as relações derivadas por Daoud e Cotton.¹⁴ Helparin também desenvolveu um modelo para a região onde $N_A > N_B$ (região de formação de micelas do

tipo estrela) concluindo que o crescimento micelar é limitado ao confinamento da energia livre associada com a coroa micelar, e que o raio micelar total ($R = R_c + L$) é proporcional a:

$$(R_c + L) \sim N_B^{4/25} N_A^{3/5} \quad (5.13)$$

Esta teoria de escala demonstra a contribuição predominante da espessura da coroa (L) no tamanho micelar. É importante enfatizar que todas as teorias de escala (de Gennes, Daoud e Cotton, Zhulina e Brishtein, e Helparin) para micelas de copolímeros em bloco prevêm que para um raio de núcleo pequeno e um coroa micelar extensa, os parâmetros N_w e R_c são independentes do comprimento das cadeias poliméricas formadoras da coroa micelar.

Apesar da importância das teorias de escala, elas somente predizem a relação entre os parâmetros micelares e as características do material polimérico. Desta forma, as teorias de escala precisaram ser complementadas com cálculos mais detalhados. Boas revisões voltadas à aplicação da teoria do campo-médio na previsão de micelização de copolímeros em bloco foram apresentadas por Hamley,⁶ e por Linse¹⁰ que consideraram de um lado os modelos semi-analíticos e de outro as descrições numéricas da teoria do campo-médio. Com relação ao primeiro caso, as teorias de micelização de copolímeros em bloco foram formuladas em 1983 por Noolandi et al.¹¹ e por Leibler et al.⁷ Os primeiros autores derivaram as características micelares pela minimização da energia de Gibbs de uma micela isolada, onde foram calculadas as características de uma micela formada por PS-*b*-PB dissolvido em *n*-heptano (solvente seletivo para PB) usando-se valores numéricos do parâmetro de interação de Flory-Huggins - χ , massa molecular e composição do copolímero em bloco. Os valores teóricos estiveram de acordo com aqueles obtidos experimentalmente. Um avanço desta teoria foi proposta por Leibler et al.⁷ onde foi considerada a minimização da energia de Gibbs total e não somente para uma micela isolada.

De uma maneira similar, Nagarajan e Ganesh¹² desenvolveram outra teoria levando em consideração os volumes molares do solvente seletivo (v_S) e dos blocos A (v_A) e B (v_B) respectivamente. Como exemplos típicos, foram calculadas as relações para PPO-PEO em água (bom solvente para PEO).

$$R_c \sim N_A^{-0.17} N_B^{0.73} \quad (5.14)$$

$$N_w \sim N_A^{-0.51} N_B^{1.19} \quad (5.15)$$

$$L \sim N_A^{0.74} N_B^{0.06} \quad (5.16)$$

De acordo com estes resultados, parece que, em contraste com outras teorias, os blocos formadores da coroa (A) têm uma importante influência nas características micelares, especialmente quando o solvente é extremamente bom para o bloco A.

Considerando-se ainda a teoria do campo-médio, um estudo representativo também foi realizado por Forster et al.¹⁷ para poliestireno-*b*-poli(4-vinil piridina) dissolvido em tolueno (solvente seletivo para PS).

5.1.3 Micelas de Copolímeros Tribloco do Tipo ABA em Solvente B-seletivo

Geralmente, a micelização de copolímeros dibloco do tipo AB produz uma estrutura núcleo-coroa com configuração similar a mostrada na Figura 5.3-a. Este tipo de agregado foi, e vem sendo constantemente estudado tanto experimentalmente quanto de forma teórica, e o processo de micelização é bem conhecido.

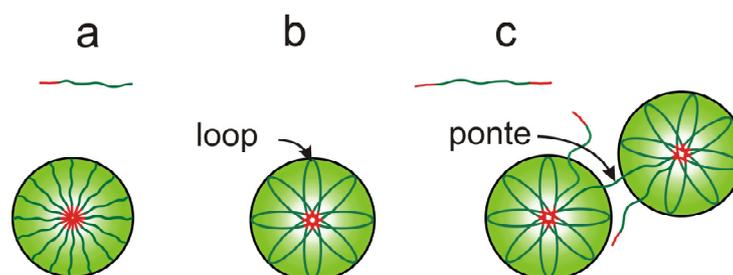


Figura 5.3. Organização micelar de um copolímero dibloco AB em solvente seletivo para o bloco A (a); prováveis tipos de organização de copolímeros tribloco do tipo ABA dissolvidos em um solvente B-seletivo (b e c). Em (b) - formação de micelas do tipo flor, separadas e em (c) - formação de micelas do tipo flor, interligadas. No esquema, blocos A são representados em vermelho e blocos B em verde.

Por outro lado, o processo de auto-associação de copolímeros tribloco do tipo ABA em um solvente seletivo para o bloco do meio (B) é muito mais complexo.¹⁸ Neste caso, para que ocorra a micelização e a formação de micelas bem definidas e separadas umas das outras, o bloco B do copolímero precisa estar necessariamente curvado (em forma de “loop”) e a mesma cadeia polimérica deve penetrar duas vezes no núcleo micelar. A arquitetura para micelas formadas a partir deste tipo de copolímero é mostrada na Figura 5.3-b.

As equações 5.2-5.5 também são válidas e descrevem a teoria de formação das estruturas micelares mostradas na Figura 5.3-b. Entretanto, uma vez que as cadeias “penetram” no núcleo duas vezes, as Equações 5.3 e 5.4 devem ser multiplicadas por dois. Ainda, e mais importante, a necessária conformação das cadeias em forma de “loop” para que ocorra a micelização gera uma penalidade entrópica considerável que é refletida em um termo adicional de energia livre:⁶

$$G_{loop} = k_B T \ln(\pi \chi_{AB} N_B) / 3 \quad (5.17)$$

onde χ_{AB} é o parâmetro de interação de Flory-Huggins para o par de monômeros e N_B é o grau de polimerização do bloco B (bloco do meio). Devido a esta penalidade entrópica existente, ao invés de formarem somente micelas do tipo núcleo-coroa, outro tipo de organização é suscetível de ocorrer: o mecanismo de associação fechada gera micelas separadas e em forma de flor (Figura 5.3-b) e por outro lado, a formação de uma estrutura ramificada devido à chance dos blocos de final de cadeia estarem localizados em diferentes núcleos micelares seguindo um mecanismo de associação aberta não deve ser descartada (Figura 5.3-c). Organizações como as mostradas na Figura 5.3-c, de acordo com a equação 5.17, são mais propícias de ocorrerem à medida que o bloco do meio (B) se torna mais longo (maior valor de N_B). Uma situação intermediária onde um dos blocos insolúveis está livre na coroa micelar é também possível, entretanto, termodinamicamente bem menos provável.

Desta forma, a auto-organização de copolímeros anfifílicos do tipo ABA dissolvidos em solvente B-seletivo é muito mais difícil de ocorrer, muito menos compreendida e é um tópico de particular interesse científico.¹⁹ Sem dúvida, o estudo de novos sistemas é de grande importância no intuito de se entender melhor as propriedades deste tipo de agregado micelar. Fundamentalmente, a complexidade no entendimento da agregação de copolímeros com este tipo de arquitetura está relacionada com o fato de que, termodinamicamente, o processo de

micelização é sempre resultado da competição entre duas forças: i) a perda de entropia associada à curvatura do bloco B, que favorece a formação de estruturas ramificadas; e ii) a penalidade da energia interfacial proveniente do deslocamento de um bloco A insolúvel, do núcleo micelar para o seio da solução, o que favorece a formação de micelas bem definidas em forma de flor.

Devido a isso, na literatura podem ser encontrados resultados bastante discrepantes com relação à micelização de copolímeros tribloco do tipo ABA em solvente B-seletivo. Antes de 1991, alguns autores até mesmo sugeriram que este tipo de copolímero não gerava estruturas organizadas em forma de micelas separadas e bem definidas,²⁰⁻²² como previsto teoricamente.²³ Entretanto, mais tarde foi demonstrado que a formação de micelas a partir de copolímeros com esta arquitetura é experimentalmente possível.²⁴ Foram observados também agregados sem estrutura definida ao invés de micelas em temperaturas elevadas a partir do copolímero PS-*b*-PI-*b*-PS (PI – poliisopreno) dissolvido em *n*-heptano (solvente seletivo para PI)²⁵ e a transição destes agregados sem forma e estrutura definida para micelas interligadas com a redução da temperatura.²⁶ Katime et al. observaram estruturas micelares partindo do copolímero PS-*b*-PE/B-*b*-PS (PE/B – poli(etileno/butileno)) dissolvido em *n*-octano coexistindo com agregados bem maiores, provavelmente sem uma estrutura definida.²⁷⁻²⁸ Entretanto, partindo-se de um copolímero de mesma natureza mas com elevada massa molecular, os mesmos autores verificaram somente a presença de cadeias livres difundindo em solução e agregados sem forma e estrutura definida ($R_H \sim 200$ nm).²⁹

Um trabalho bastante completo é encontrado na literatura relacionado com as propriedades de um copolímero tribloco contendo PS como blocos de final de cadeia e polibutadieno hidrogenado como bloco do meio dissolvido em *n*-heptano.³⁰⁻³³ Neste caso, micelas em forma de flor foram encontradas em soluções diluídas,³⁰⁻³² as quais podem ser progressivamente destruídas pelo aumento da temperatura.³³

Além disso, um grande número de contribuições está disponível na literatura com foco na micelização de copolímeros triblocos do tipo $PBO_nPEO_mPBO_n$ onde PBO – poli(óxido butileno) e PEO – poli(óxido etileno).³⁴⁻³⁹ Micelas em forma de flor são produzidas quando estas materias são dissolvidos em água (solvente seletivo para PEO). Como muitas amostras com esta arquitetura são disponíveis comercialmente, o efeito da arquitetura, massa molecular e do comprimento relativo do bloco do meio e dos blocos de final de cadeia foram cuidadosamente investigados. Algumas das mais importantes conclusões geradas a partir desta seqüência de

trabalhos serão detalhadas e comparadas com os resultados do presente estudo na seção de resultados e discussão deste capítulo.

Publicações mais recentes também podem ser encontradas com o foco na micelização de copolímeros tribloco dissolvidos em solventes seletivos para o bloco do meio.⁴⁰⁻⁴² Também interessantes são as contribuições focadas na auto-associação de polímeros solúveis em água e hidrofobicamente modificados em ambas as pontas, os quais lembram muito a presente série de copolímeros em estudo. Por exemplo, em poliisopreno sulfonado contendo blocos curtos de PS em ambas as pontas, foram encontradas micelas em forma de flor separadas ou interconectadas dependendo da concentração polimérica.⁴³ O mesmo comportamento foi observado em polietileno glicol modificado em ambas as pontas com fluorocarbonos⁴⁴ bem como em soluções aquosas do polímero poli(N^5 -(2-hidroxietil)L-glutamina) contendo grupos carbônicos anexados a ambas as pontas (C_{10} ou C_{12}).⁴⁵

Como podemos notar, um número considerável de contribuições pode ser encontrado na literatura, com o foco principal na micelização de copolímeros tribloco do tipo ABA dissolvidos em solvente B-seletivo. É muito interessante determinar-se quando os blocos de final de cadeia serão capazes de induzir auto-associação da amostra, e quando esta auto-associação seguirá um mecanismo de associação aberta ou fechada.

Neste contexto, 5-(N,N -dialquilamino)isoprenos representam uma classe de monômeros⁴⁶ os quais podem ser anexados a monômeros apolares via polimerização aniônica para formar interessantes copolímeros em bloco anfífilos com arquiteturas específicas, massa molecular bem definida e distribuição estreita e controlada. Previamente, foi verificado que os blocos curtos de PAI podem ser quaternizados induzindo a formação de agregados do tipo “*crew-cut*” em água.⁴⁷⁻⁴⁹ Entretanto, eles não foram sistematicamente estudados nas suas formas não-quaternizadas em um solvente seletivo para o bloco do meio (PS). Neste capítulo, a agregação de uma série de copolímeros com esta natureza química é estudada em solvente seletivo para PS (DMF) por meio de medidas de SLS e DLS.

5.2 MATERIAIS E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de copolímeros em bloco foram sintetizadas previamente no grupo do Prof. Cesar L. Petzhold do Instituto de Química da UFRGS. Todos os copolímeros estudados são compostos por blocos curtos de poli[5-(N,N -dietilamino)isopreno] – referenciado no texto como

PAI, e apresentando um bloco mais longo de poliestireno (PS). As estruturas químicas das unidades formadoras dos blocos são mostradas na Figura 5.4.

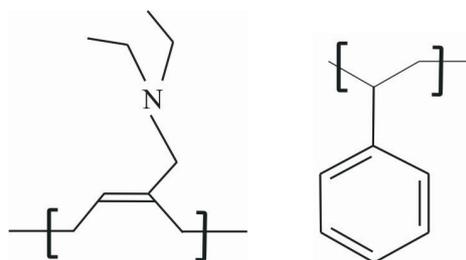


Figura 5.4. Estrutura química do únmero 5-(*N,N*-dietilamino)isopreno (esquerda) e estireno (direta).

Um total de seis copolímeros em bloco foram investigados. Os copolímeros foram sintetizados via polimerização aniônica seqüencial e os detalhes dos procedimentos de síntese podem ser encontrados na literatura.⁴⁶ A Tabela 5.1 resume as características dos copolímeros em bloco estudados.

Tabela 5.1. Características moleculares dos copolímeros em bloco.

Copolímeros ^a	M_w (g mol ⁻¹) ^b	w_{PAI} ^c	M_w/M_n
PAI ₄ PS ₁₃₅ PAI ₄	15100	0,07	1,16
PAI ₆ PS ₁₅₅ PAI ₆	17800	0,09	1,20
PAI ₉ PS ₁₂₆ PAI ₉	15600	0,16	1,26
PAI ₁₁ PS ₂₇₁ PAI ₁₁	31200	0,10	1,20
PAI ₃₀ PS ₆₄₀ PAI ₃₀	74900	0,11	1,50
PAI ₈ PS ₁₃₂	14800	0,07	1,06

^a Os números subscritos indicam o grau de polimerização médio para cada bloco determinado usando-se M_w e a fração mássica de PAI. ^b Determinada usando-se M_n e M_w/M_n de medidas prévias de GPC. ^c Fração mássica de PAI determinada a partir de medidas de ¹H NMR.

As soluções foram preparadas pela dissolução direta dos copolímeros secos em DMF. O método da dissolução direta na preparação dos agregados foi possível devido à fração mássica de PAI ser, em todas as amostras, menor que a fração mássica de PS. Alguns experimentos também foram realizados em THF ou em misturas de DMF/THF. As soluções resultantes foram agitadas gentilmente a temperatura ambiente durante uma noite (~ 12 horas). Depois disso, as amostras foram estabilizadas a 50 °C por outras 12 horas para se atingir estruturas de equilíbrio. Em alguns casos, foi possível verificar qualitativamente a presença de micelas devido ao aspecto azulado das amostras, detectado a olho nu. As amostras foram então filtradas usando-se filtros Millipore® com tamanho de poro de 1,2 μm para cubetas de espalhamento livres de poeira. Para o preparo das soluções, foram utilizados solventes – dimetilformamida (DMF) e tetraidrofurano (THF) – de grau analítico (Sigma-Aldrich) e usados como recebidos.

Todas as medidas de espalhamento de luz detalhadas neste capítulo foram realizadas utilizando-se o equipamento de espalhamento de luz comercial ALV descrito no Capítulo 3 (Seção 3.3.2).

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O solvente THF é um dos melhores solventes conhecidos para solubilizar PS. Experimentalmente, foi verificado que o homopolímero PAI é completamente solúvel em cicloexano e em THF, mas é completamente insolúvel em DMF. Este comportamento sugere que copolímeros em bloco formados a partir destes componentes são potencialmente interessantes para se obter agregados em DMF, no qual PAI deve sofrer um processo de agregação no intuito de diminuir seu contato com o solvente.

Em misturas de DMF e THF, a precipitação do homopolímero PAI começa a acontecer quando uma pequena quantidade de DMF está presente, como pode ser visto na Figura 5.5, que mostra a intensidade de luz espalhada para soluções contendo PAI ($M_w = 20.000 \text{ g mol}^{-1}$) a $c = 5 \text{ mg/ml}$ em misturas de THF/DMF, variando-se a fração volumétrica de DMF presente.

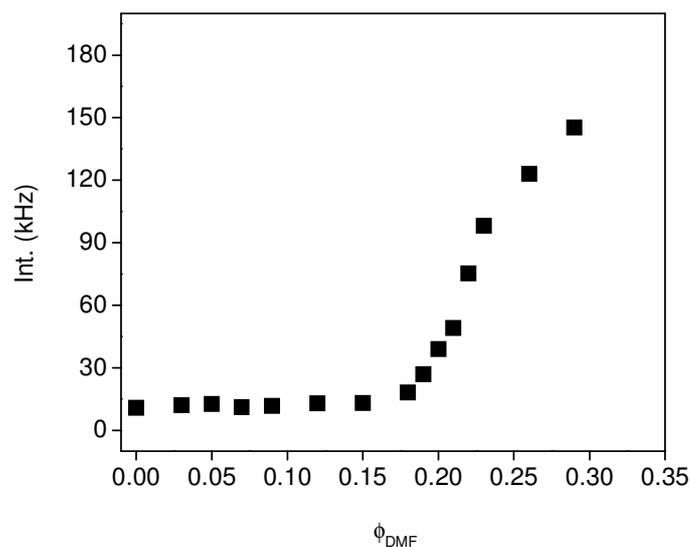


Figura 5.5. Intensidade de luz espalhada para soluções contendo homopolímero PAI ($M_w = 20.000 \text{ g mol}^{-1}$) e concentração $c = 5 \text{ mg/ml}$ dissolvido em misturas de THF e DMF, para diferentes frações volumétricas de DMF (ϕ_{DMF}).

Um incremento abrupto da intensidade de luz espalhada pela amostra quando $\phi_{\text{DMF}} \sim 0,20$ é observado. Em torno desta região, também se observa visualmente a precipitação de PAI. Esta é a causa do incremento da intensidade de luz espalhada monitorada pelo detector. Estes primeiros experimentos de espalhamento de luz sugerem que, apesar de THF ser um bom solvente para PAI, quando uma quantidade de DMF em torno de 0,18-0,23 está presente em mistura DMF/THF, esta já é experimentalmente um mau solvente para PAI.

A Figura 5.6 mostra a evolução da distribuição dos tempos de relaxação reveladas utilizando o algoritmo REPES para o copolímero tribloco $\text{PAI}_{11}\text{PS}_{271}\text{PAI}_{11}$ em concentração igual a 5 mg/ml dissolvido em misturas de THF/DMF bem como nos solventes puros, aumentando-se progressivamente a quantidade de DMF presente (A). As distribuições de tempo de relaxação foram obtidas a partir de funções de correlação temporal monitoradas em $\theta = 60^\circ$.

Para soluções ricas em THF, as distribuições dos tempos de relaxação são dominadas por um modo rápido relacionado à difusão de cadeias livres. O valor de R_H calculado para esta distribuição através da equação 2.24 esteve sempre entre 3,8-4,1 nm. Este resultado está de acordo com o comportamento esperado, uma vez que THF é um bom solvente para ambos os blocos (PS e PAI).

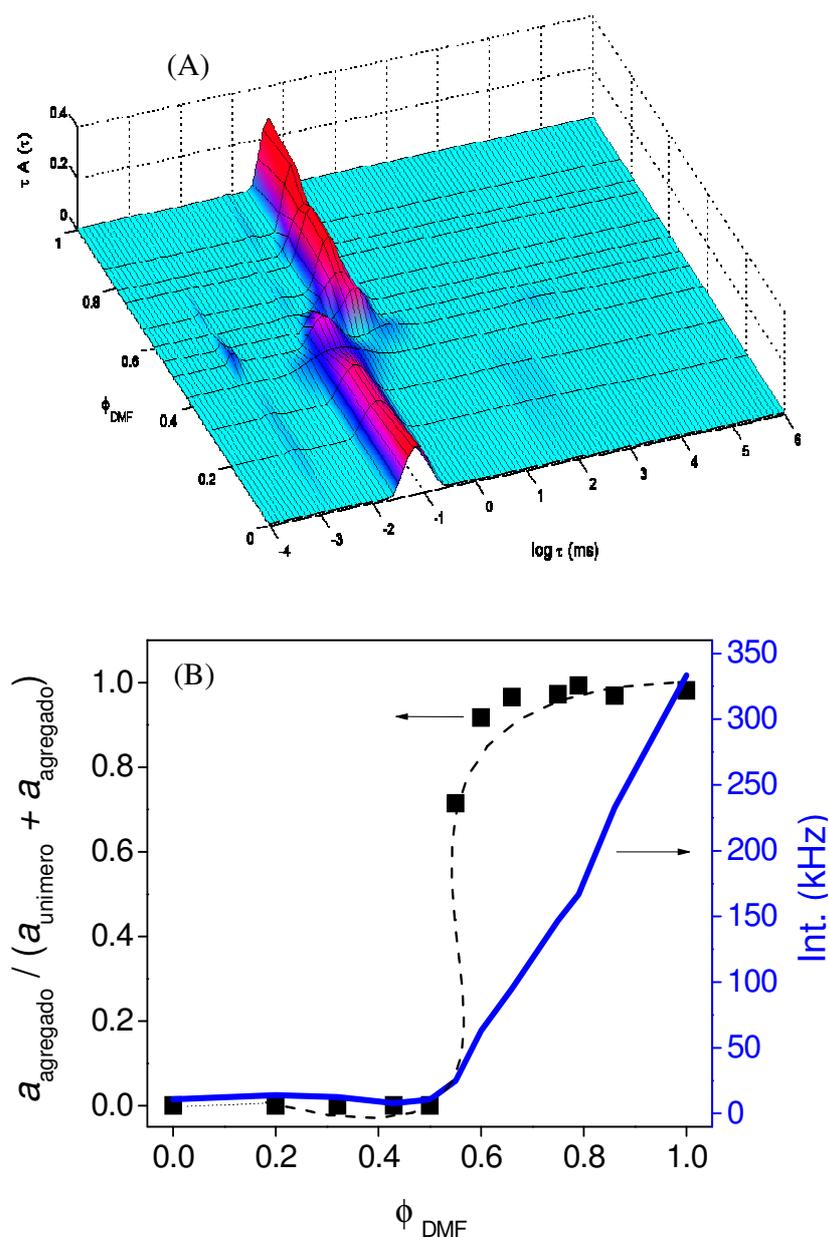


Figura 5.6. Distribuições dos tempos de relaxação reveladas utilizando-se o algoritmo REPES para uma solução de PAI₁₁PS₂₇₁PAI₁₁ em concentração $c = 5$ mg/ml em misturas de THF/DMF e nos solventes puros. As autofunções de correlação foram monitoradas no ângulo de espalhamento $\theta = 60^\circ$ (A). Amplitude relativa da distribuição dos agregados ($a_{agregado}$) em relação ao componente das cadeias livres ($a_{unimero}$) somada à componente dos agregados nas distribuições dos tempos de relaxação em função da fração volumétrica de DMF presente (B). Em (B) também está mostrada a intensidade de luz espalhada pelas diversas soluções nas mesmas condições.

É importante salientar que para o cálculo de R_H em misturas de solventes, o valor da viscosidade da mistura foi calculado considerando-se a fração volumétrica de cada solvente presente, da seguinte forma:

$$\eta_{mistura} = \eta_{THF} \phi_{THF} + \eta_{DMF} \phi_{DMF} \quad (5.18)$$

e a mesma aproximação foi utilizada para o cálculo do índice de refração das misturas resultantes.

Quando a fração volumétrica de DMF se aproxima de valores em torno de 0,50-0,60, a principal distribuição de tempos de relaxação de desloca abruptamente para um valor de tempo de relaxação médio maior, o que sugere a difusão de uma partícula espalhante com tamanho consideravelmente maior. O valor de R_H médio para esta nova distribuição está entre 23-25 nm, o que indica claramente a formação de agregados. Para $\phi_{DMF} = 0,66$, a amplitude relativa ao componente dos agregados ($a_{agregado}$) com relação à importância das cadeias livres difundindo em solução ($a_{unímero}$) é maior do que 0,95 como visto na Figura 5.6(B), significando que a intensidade de luz espalhada pela solução é dominada pelo espalhamento proveniente dos agregados presentes.

A quantidade de luz espalhada pelas cadeias poliméricas livres é insignificante como pode-se observar na Figura 5.6(A) quando $\phi_{DMF} \geq 0,60$. Sabemos que geralmente em processos de micelização ocorre um equilíbrio termodinâmico entre as cadeias livres poliméricas e os agregados. Normalmente, a presença de cadeias livres em processo de difusão nas soluções é visto por meio de medidas de espalhamento de luz.

O processo de agregação de uma significativa quantidade de amostras com esta natureza foi estudado por meio de técnicas de espalhamento. Medidas de DLS foram realizadas para todas as amostras listadas na Tabela 5.1 em uma concentração $c = 5$ mg/ml em DMF puro. A Figura 5.7 mostra as funções de correlação temporal monitoradas em um ângulo de espalhamento $\theta = 90^\circ$ e as respectivas distribuições de tempo de relaxação adquiridas por meio do tratamento utilizando-se o algoritmo REPES. Para todos os copolímeros em bloco estudados, observa-se somente uma distribuição de tempos de relaxação bastante estreita. A distribuição de tempos de relaxação obtida para a amostra PAI₄PS₁₃₅PAI₄ resultou em $R_H = 3,2$ nm.

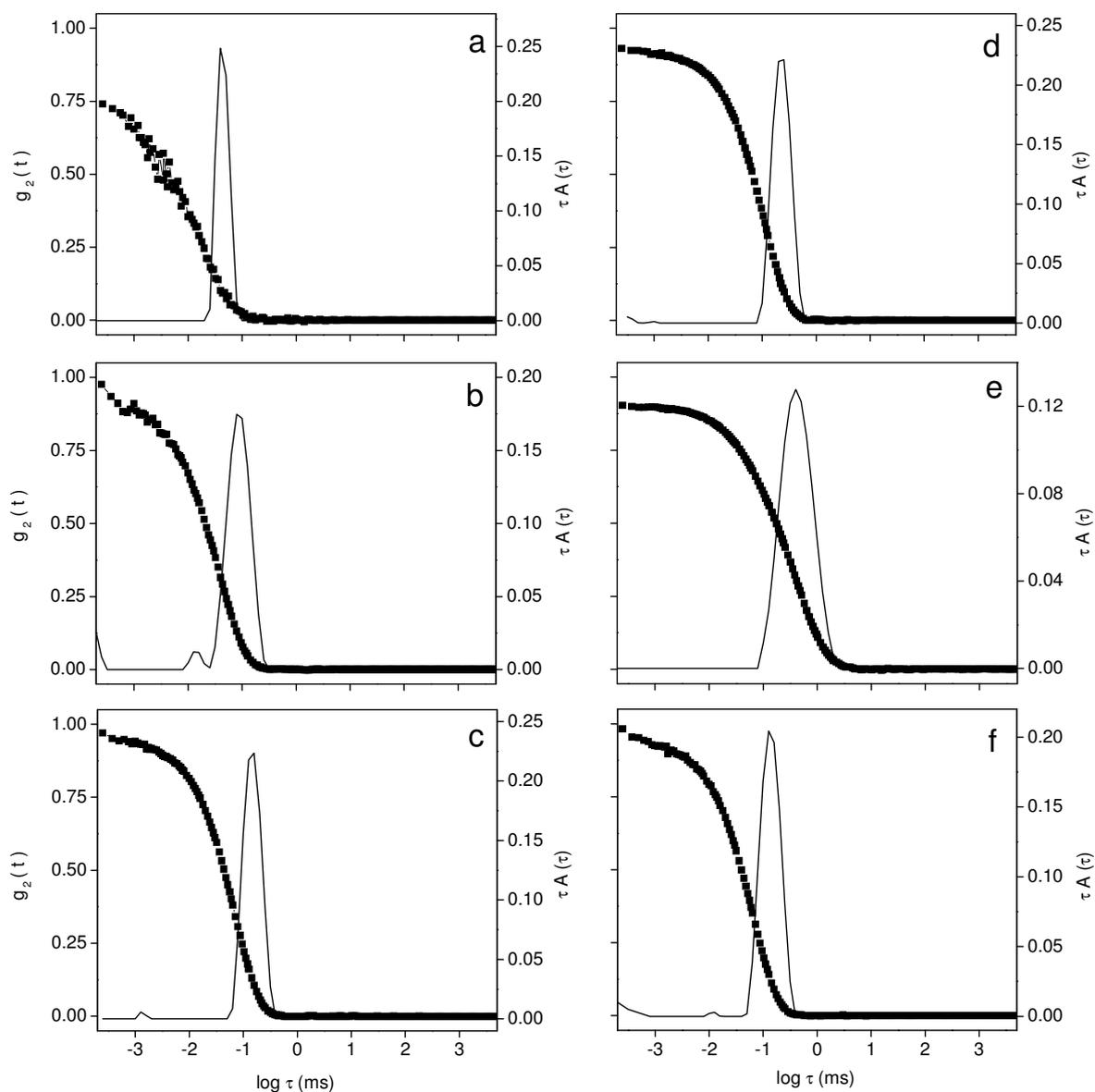


Figura 5.7. Funções de correlação temporal e respectivas distribuições de tempos de relaxação revelados pela análise utilizando o algoritmo REPES para soluções com concentração polimérica $c = 5$ mg/ml dos copolímeros PAI₄PS₁₃₅PAI₄ (a), PAI₆PS₁₅₅PAI₆ (b), PAI₉PS₁₂₆PAI₉ (c), PAI₁₁PS₂₇₁PAI₁₁ (d), PAI₃₀PS₆₇₀PAI₃₀ (e) e PAI₈PS₁₃₂ (f) dissolvidos em DMF puro. Todas as funções de correlação temporal foram adquiridas em um ângulo de espalhamento $\theta = 90^\circ$. Nas figuras, as escalas do eixo das ordenadas (à esquerda) e a escala das abscissas são sempre as mesmas.

Uma estimativa com respeito à presença ou não de agregados em solução pode ser realizada se este valor de R_H for comparado à distância média entre os finais de cadeia para uma cadeia polimérica não perturbada $\langle r \rangle$ com o mesmo número de unidades repetitivas (grau de polimerização) onde $\langle r \rangle$ é dado pela relação:

$$\langle r \rangle = l\sqrt{N} \quad (5.19)$$

onde l é o comprimento de um monômero (neste caso l é aproximadamente 0.25 nm que é o comprimento de uma unidade de PS)⁵⁰ e N é o número de unidades de repetição do polímero.⁵¹ Para a amostra PAI₄PS₁₃₅PAI₄ este cálculo teórico resulta em $\langle r \rangle \sim 3$ nm. Este valor é muito próximo ao valor de R_H determinado experimentalmente para a mesma amostra, confirmando que esta distribuição se refere à difusão de cadeias livres do polímero em solução, ou seja, a amostra não sofre um processo de agregação nesta concentração.

Para a amostra PAI₄PS₁₃₅PAI₄, foram realizadas medidas de espalhamento em uma vasta região de concentrações desde 1 mg/ml até 100 mg/ml. O limite superior estudado é maior do que c^* , onde c^* é a concentração crítica de polímero (concentração onde as cadeias começam a se entrelaçar em solução)⁵² e que pode ser calculada teoricamente:

$$c^* = \frac{3M_w}{4\pi N_A R_G^3} \quad (5.20)$$

Utilizando-se a equação 5.20, o valor de c^* para a amostra PAI₄PS₁₃₅PAI₄ é de aproximadamente 45 mg/ml. Desta maneira, parece que este copolímero em bloco se comporta em solução como se fosse um homopolímero e, quando o valor de concentração polimérica em solução é superior a c^* , a função de correlação temporal e a respectiva distribuição de tempos de relaxação são dominadas por um modo de relaxação bastante lento como visto na Figura 5.8(A) para $c = 100$ mg/ml.

Além disso, a frequência de relaxação do modo lento (Γ_{lento}) é linearmente proporcional a q^3 - Figura 5.8(B). Este comportamento é típico de processos não difusivos de partículas grandes⁵³ e neste caso está provavelmente relacionada com a dimensão de uma rede formada por cadeias poliméricas interligadas.

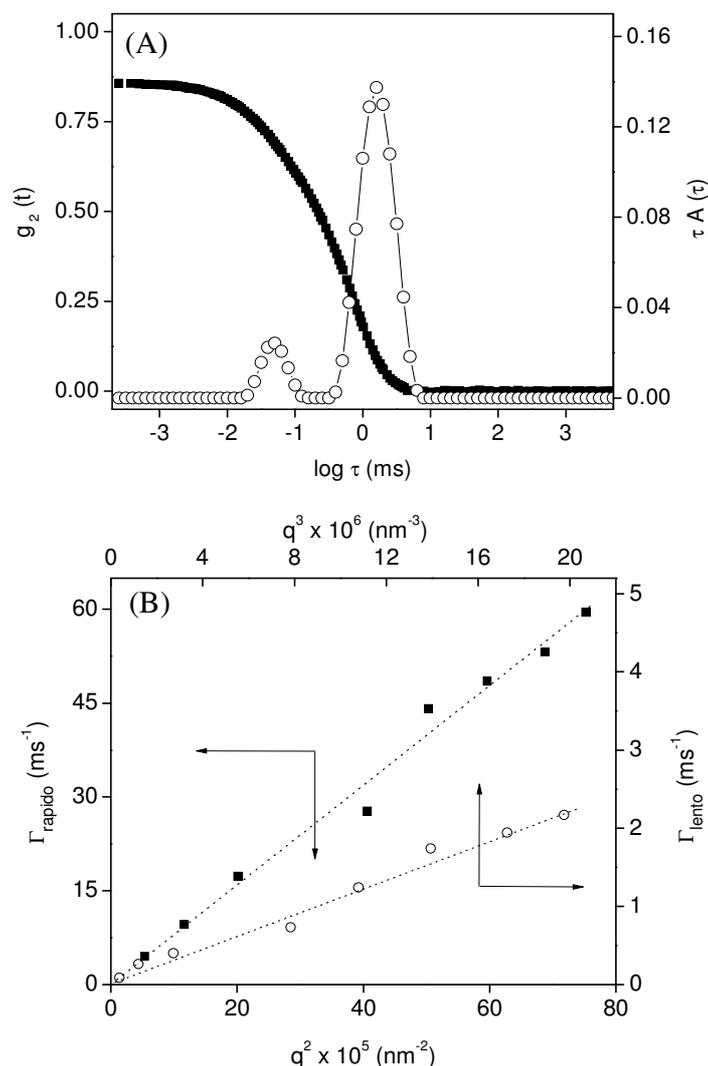


Figura 5.8. Função de correlação temporal adquirida a $\theta = 90^\circ$ e respectiva distribuição dos tempos de relaxação para o copolímero $\text{PAI}_4\text{PS}_{135}\text{PAI}_4$ a uma concentração $c = 100$ mg/ml dissolvido em DMF puro (A) e as respectivas dependências de $\Gamma_{\text{rápido}}$ vs. q^2 (quadrados cheios) e de Γ_{lento} vs. q^3 (círculos abertos) em (B).

De acordo com estes primeiros resultados, podemos afirmar que a formação dos agregados (visto para a amostra $\text{PAI}_{11}\text{PS}_{271}\text{PAI}_{11}$) é dependente da quantidade de PAI presente na composição do copolímero, o que é bastante claro se compararmos na Figura 5.7 as amostras apresentando similares valores de M_w e diferentes composições, isto é: $\text{PAI}_4\text{PS}_{135}\text{PAI}_4$ (a), $\text{PAI}_6\text{PS}_{155}\text{PAI}_6$ (b) e $\text{PAI}_9\text{PS}_{126}\text{PAI}_9$ (c). Parece que é necessário um número mínimo de unidades

de PAI em cada bloco de final de cadeia para que seja possível a indução da agregação das cadeias. Este valor deve estar em torno de ~5-6 unidades de PAI e quando este número é menor, a agregação é suprimida.

Infelizmente, não foi possível, por meio de medidas de espalhamento de luz, determinar a concentração de micelização crítica (CMC) das amostras, o que significa que todas as CMC's estão abaixo de 1 mg/ml. Este foi o limite de detecção confiável que se pôde atingir nas medidas de espalhamento de luz. Este comportamento não é surpresa, uma vez que podemos encontrar na literatura resultados muito similares. Por exemplo, o comportamento frente a agregação de polímeros solúveis em água e com os finais de cadeia modificados hidrofobicamente foi estudado em solução aquosa, onde se determinou por experimentos de fluorescência valores de CMC's muito menores que 1 mg/ml.⁴³⁻⁴⁵ Atualmente está se tentando obter os valores de CMC's para esta série de copolímeros por medidas de espectroscopia de correlação de fluorescência. Entretanto, na concentração de 5 mg/ml, para todas as outras amostras listadas na Tabela 5.1, a contribuição mais importante na distribuição dos tempos de relaxação surge da formação de agregados, o que é confirmado pelos valores de R_H determinados (na Tabela 5.2)

Tabela 5.2. Parâmetros micelares determinados através de medidas de espalhamento de luz^a

Copolímero	R_H (nm)	R_G (nm)	ρ	dn/dc (ml/g)	$M_w(micelle)$ (10^5 g mol ⁻¹)	N_w	$(\mu_2/\Gamma^2)^b$	$Int.$ (kHz)
PAI ₄ PS ₁₃₅ PAI ₄	3,2			0,138	0,17	~1		7,6
PAI ₆ PS ₁₅₅ PAI ₆	13,5	13,0	0,96	0,136	2,0	21	0,19	37,9
PAI ₉ PS ₁₂₆ PAI ₉	14,9	12,0	0,80	0,133	5,8	38	0,10	137,0
PAI ₁₁ PS ₂₇₁ PAI ₁₁	22,9	18,7	0,82	0,138	12,5	39	0,17	214,0
PAI ₃₀ PS ₆₄₀ PAI ₃₀	43,0	34,5	0,80	0,136	27,1	36	0,34	261,0
PAI ₈ PS ₁₃₂	14,2	14,0	0,98	0,139	2,9	20	0,18	83,2

^a Os parâmetros foram determinados de soluções contendo concentração de copolímero $c = 5$ mg/ml.

^b Polidispersão estimada usando-se a análise dos cumulantes das autofunções de correlação monitoradas em $\theta = 90^\circ$.

A formação de agregados esféricos é esperada para este tipo de amostra, onde os blocos formadores do núcleo estão em fração mássica minoritária. Os valores de Γ monitorados são linearmente dependentes de q^2 para todas as amostras e a extrapolação para $q \rightarrow 0$ passa pela origem sugerindo um comportamento difusivo. Além disso, o coeficiente de difusão ($D = \Pi q^2$) para as amostras é independente do quadrado do vetor de espalhamento (q^2), o que sugere a forma esférica para as partículas. Formas alongadas certamente resultariam em uma dependência angular de Πq^2 vs. q^2 .⁵⁴ Estas relações descritas estão expostas na Figura 5.9 para as amostras PAI₁₁PS₂₇₁PAI₁₁ e PAI₈PS₁₃₂ que servem com exemplo representativos.

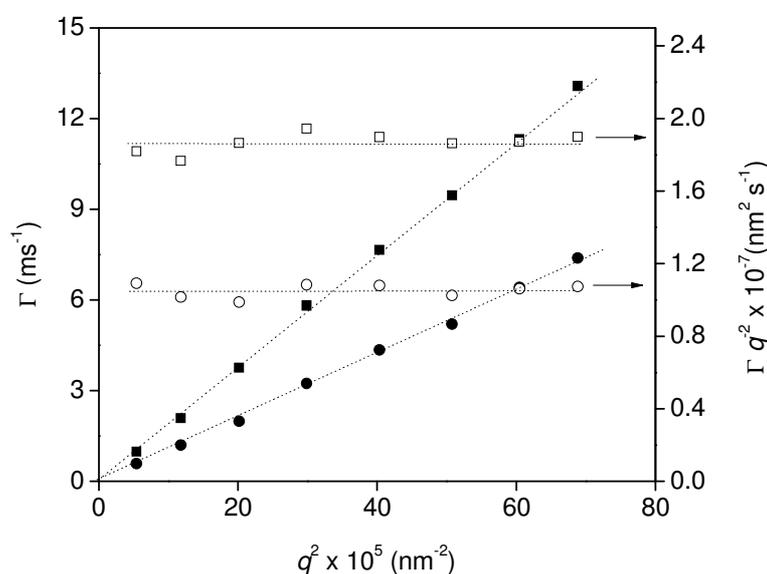


Figura 5.9. Γ e Πq^2 vs. q^2 para os copolímeros PAI₁₁PS₂₇₁PAI₁₁ (círculos) e PAI₈PS₁₃₂ (quadrados) ($c = 5$ mg/ml) dissolvidos em DMF.

Na sequência, as medidas de DLS e SLS foram combinadas para que fosse possível a extração de outros parâmetros micelares. A Figura 5.10 é a representação da dependência de Kc/R_θ em função de q^2 para as amostras PAI₃₀PS₆₄₀PAI₃₀ (círculos cheios), PAI₁₁PS₂₇₁PAI₁₁ (quadrados cheios) e PAI₄PS₁₃₅PAI₄ (quadrados abertos).

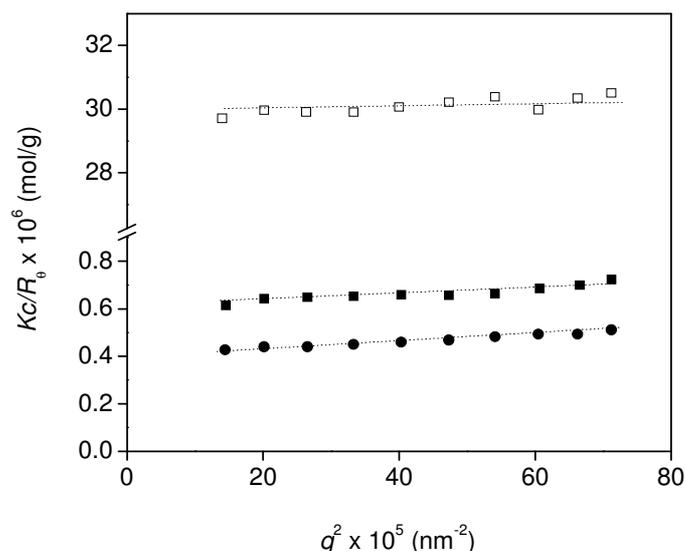


Figura 5.10. Kc/R_θ vs. q^2 para PAI₃₀PS₆₄₀PAI₃₀ (círculos cheios) PAI₁₁PS₂₇₁PAI₁₁ (quadrados cheios) e PAI₄PS₁₃₅PAI₄ (quadrados vazios) dissolvidos em DMF a concentração $c = 5$ mg/ml.

Usando-se a versão parcial do formalismo de Zimm, é possível se extrair os valores de $M_{w(\text{micela})}$ dos objetos espalhantes bem como o valor de R_G dos mesmos. Em seguida, N_w pode ser determinado através da relação:

$$N_w = \frac{M_{w(\text{micela})}}{M_w} \quad (5.21)$$

usando-se os valores de M_w das cadeias poliméricas determinados previamente por cromatografia (GPC). Os parâmetros determinados neste caso estão listados na Tabela 5.2.

Os valores do parâmetro sensível à forma das micelas ($\rho = R_G/R_H$) para todas as amostras situam-se entre 0,80 e 0,98, os quais são compatíveis com a formação de agregados esféricos. O valor teórico de ρ para uma esfera rígida é igual a 0,774.⁵⁵ Entretanto, uma vez que a coroa micelar está normalmente solvatada, os valores experimentais de ρ para micelas esféricas de copolímeros são quase que na maioria dos casos maiores do que o valor de 0,774 e geralmente, menores do que 1,0.

Os valores da polidispersão para os agregados, estimados pelo método dos cumulantes foi sempre menor que 0,20, exceto para a amostra PAI₃₀PS₆₃₀PAI₃₀, atribuído ao fato de que esta amostra já apresenta uma polidispersão mais elevada do que as outras (veja na Tabela 5.1).

O tamanho dos agregados micelares formados é influenciado basicamente pelo comprimento do bloco de PS (bloco do meio), o que pode ser visto comparando-se as Tabelas 5.1 e 5.2. Os valores de R_H dos agregados micelares formados a partir das amostras PAI₆PS₁₅₅PAI₆ e PAI₉PS₁₂₆PAI₉ são bastante similares (13,5 e 14,9 nm respectivamente), devido ao fato de que estas amostras apresentam M_w similares. Ainda, para a amostra PAI₆PS₁₅₅PAI₆, observa-se uma pequena contribuição de intensidade na distribuição dos tempos de relaxação que provém das cadeias poliméricas dissolvidas em solução, em equilíbrio com os agregados micelares, com $R_H = 2,8$ nm - Figura 5.7(b).

A contribuição da intensidade das cadeias poliméricas livres dissolvidas, relacionada com a intensidade total da amostra ($a_{\text{unímero}}/(a_{\text{agregado}}+a_{\text{unímero}})$) é igual a 0,04 para a amostra PAI₆PS₁₅₅PAI₆. Isto significa que a solução ainda contém uma grande quantidade de cadeias poliméricas dissolvidas em equilíbrio com os agregados micelares, uma vez que a intensidade de luz espalhada pela solução é proporcional à concentração de partículas multiplicada pela sua massa molecular. Como a massa molecular de uma cadeia polimérica é muito menor do que a massa molecular do agregado formado, a concentração de cadeias dissolvidas deve ser considerável para gerar a pequena contribuição de intensidade vista na Figura 5.7(b).

Por outro lado, a fração de cadeias livres dissolvidas em equilíbrio com os agregados micelares não é mais vista para a amostra PAI₉PS₁₂₆PAI₉. Alguns pequenos picos revelados utilizando-se o algoritmo REPES na região de tempos de relaxação extremamente rápidos (parte esquerda das curvas) são atribuídos à difusão térmica do solvente.⁵⁶

O efeito do comprimento do bloco do meio no tamanho dos agregados formados pode ser facilmente notado se comparados os valores de R_H para PAI₆PS₁₅₅PAI₆, PAI₁₁PS₂₇₁PAI₁₁ e PAI₃₀PS₆₄₀PAI₃₀. Considerando-se novamente a pequena fração de PAI presente nas amostras e o fato que PAI deve formar um núcleo bastante compacto e PS deve formar a coroa da estrutura, é razoável assumir que o comprimento do bloco de PS governa o tamanho dos agregados. Assim, o aumento no grau de polimerização do bloco de PS (de 155 para 640 unidades) conduziu a um aumento no tamanho das partículas de 13,5 nm até 43,0 nm nas amostras mencionadas.

Todas as micelas, independente das características das amostras poliméricas, apresentam N_w relativamente baixo (entre 21 e 39 cadeias/micela). Entretanto, estes valores são definitivamente compatíveis com a literatura relacionada. Para isso, podemos checar novamente os parâmetros micelares de agregados formados a partir dos polímeros solúveis em água e com finais de cadeia modificados hidrofobicamente.^{44,45,57} As diferenças nos valores de N_w determinados para as micelas formadas a partir de PAI₆PS₁₅₅PAI₆ e PAI₉PS₁₂₆PAI₉ estão certamente relacionadas à quantidade de PAI presente em cada amostra. Os valores de N_w determinados para as amostras PAI₉PS₁₂₆PAI₉, PAI₁₁PS₂₇₁PAI₁₁ e PAI₃₀PS₆₄₀PAI₃₀ são bastante similares, o que deve estar relacionado ao fato que, entre as amostras citadas, PAI₃₀PS₆₄₀PAI₃₀ apresenta blocos insolúveis de PAI mais longos, o que favorece o processo de micelização e um valor de N_w mais elevado e o bloco de PS mais longo, provavelmente retardando o processo de micelização e conduzindo a um menor valor de N_w . Exatamente o oposto é válido para a amostra PAI₉PS₁₂₆PAI₉.

Contrariamente ao incremento no comprimento dos blocos de PAI, um aumento no grau de polimerização do bloco do meio (PS) tende a retardar o processo de micelização nestes sistemas, uma vez que é necessário que os blocos de PS encontram-se curvados, o que aumenta a energia livre. Além disso, não somente a questão termodinâmica, mas também fatores adicionais são importantes no intuito de se prever e se definir a formação de micelas em forma de flor ou uma rede micelar desde este tipo de amostra. Um dos principais fatores adicionais é a composição química do bloco do meio. Devido a isso, é realmente difícil prever a influência do comprimento do bloco do meio nestes complexos processos de micelização e a sua influência não está concretamente definida de acordo com nossas conclusões. Chu et al.³⁷ demonstraram que o bloco do meio (PEO) tem somente uma pequena influência na micelização de copolímeros do tipo PBO-*b*-PEO-*b*-PBO em água. Katime et al. estudaram a micelização de copolímeros tribloco do tipo PS-*b*-PE/B-*b*-PS tendo a mesma composição, mas diferentes massas moleculares, dissolvidos em 4-metil-2-pentanona (solvente seletivo para PS)⁵⁸ ou em *n*-octano (solvente seletivo para o bloco do meio).⁵⁹ Nestes trabalhos, observou-se que N_w diminui quando M_w aumenta para micelas formadas em 4-metil-2-pentanona, mas N_w aumenta para micelas formadas pelo mecanismo de associação fechada em *n*-octano. No segundo caso, é sugerido que o aumento no comprimento dos blocos insolúveis de final de cadeia governa o aumento em N_w . Pitsikalis et al.⁶⁰ sugeriram recentemente um comportamento oposto para o copolímero tribloco contendo

poli(*t*-butil metacrilato) e blocos curtos de PS nos finais da cadeia dissolvido em 2-metil-2-butanol (solvente seletivo para o bloco do meio). Comparando duas amostras sintetizadas, os autores mostraram que a amostra contendo blocos de PS mais longos e o bloco do meio mais curto gerou a formação de agregados com um valor de N_w menor. Este comportamento foi atribuído ao fato do bloco de meio ser semi-flexível e conseqüentemente, quanto menor for sua massa molecular, mas restrito deve ser a formação do “loop” das cadeias formadoras da coroa micelar, diminuindo o valor de N_w . Neste mesmo contexto, Inomata et al.⁴⁵ sugeriram que a conformação em forma de hélice do polipeptídeo poli(N^5 -(2-hidróxi)etil)L-glutamina modificado hidrofobicamente em ambas as pontas é responsável por uma transição de micelas em forma de flor bem definidas (quando o polipeptídeo se encontra na conformação de novelo aleatório) para a formação de uma rede tridimensional em misturas de etileno glicol/água.

Para o presente caso em estudo, como sugerem os resultados experimentais, acredita-se que o comprimento do bloco do meio deve exercer uma influência nos valores de N_w determinados. Se isso não fosse verdade, um incremento no comprimento das cadeias de PAI conduziria necessariamente a um aumento sistemático no valor deste parâmetro. Entretanto, se checarmos as amostras PAI₉PS₁₂₆PAI₉, PAI₁₁PS₂₇₁PAI₁₁, PAI₃₀PS₆₄₀PAI₃₀ podemos notar que o aumento nos comprimentos dos dois blocos ao mesmo tempo (aumento do comprimento dos blocos de PAI e PS) gera micelas formadas por praticamente o mesmo número de cadeias poliméricas. Isto significa que os dois parâmetros são importantes e atuam de forma reversa para a determinação de N_w : enquanto que o aumento no comprimento nos blocos de final de cadeia (PAI) favorece a formação de micelas com N_w mais elevado, esta tendência é mascarada pelo aumento no comprimento do bloco do meio (PS) que desfavorece a formação de micelas bem definidas e tende a reduzir o valor de N_w devido à penalidade entrópica relacionada com a formação do “loop” do bloco do meio na coroa micelar.

Além disso, PAI₃₀PS₆₄₀PAI₃₀ foi a única amostra de toda a série onde pode-se notar a presença de um modo de relaxação lento nas distribuições de tempos de relaxação, relacionado à presença de grandes partículas em concentrações relativamente baixas $c \geq 15$ mg/ml. Este valor está abaixo do valor de c^* para este copolímero, que é aproximadamente igual a 30 mg/ml.

A Figura 5.11 mostra as distribuições de R_H (convertidos a partir das distribuições de tempos de relaxação usando-se a relação de Stokes-Einstein) para as amostras PAI₁₁PS₂₇₁PAI₁₁ e PAI₃₀PS₆₄₀PAI₃₀ dissolvidas em DMF em diferentes concentrações. As amostras em questão

contêm os blocos do meio mais longos da série. Na amostra PAI₁₁PS₂₇₁PAI₁₁, mesmo em concentrações elevadas, podemos observar somente uma distribuição de R_H relacionada à presença de micelas ($R_H \sim 23$ -25 nm). Por outro lado, para a amostra PAI₃₀PS₆₄₀PAI₃₀, além da presença de micelas bem definidas ($R_H \sim 45$ nm), há também a presença de partículas muito maiores ($R_H \sim 200$ -350 nm) mesmo em concentrações bastante baixas.

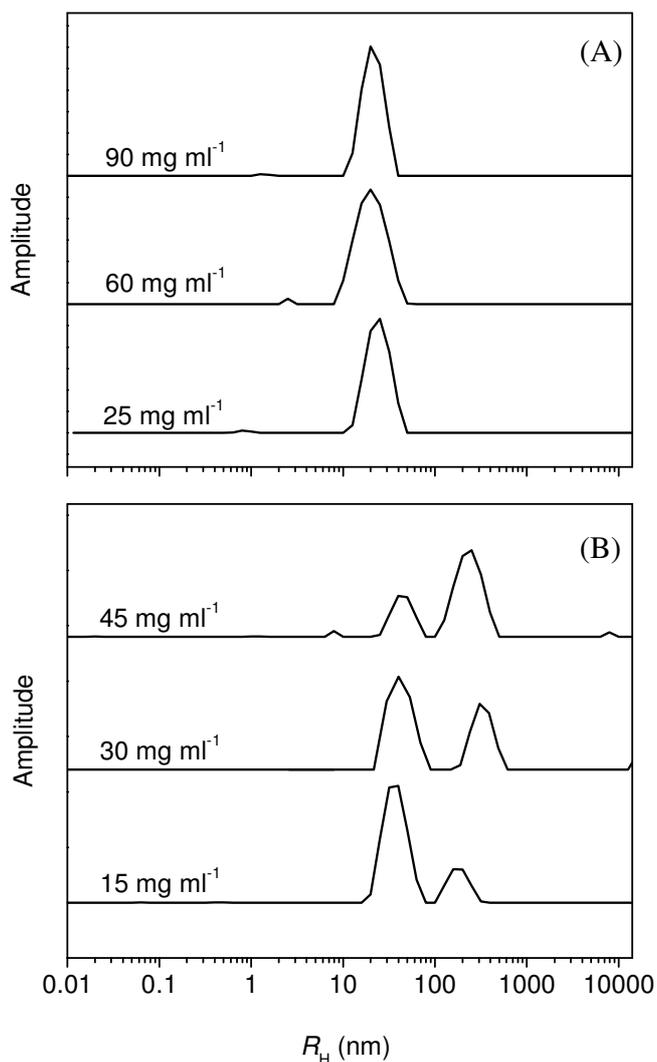


Figura 5.11. Distribuições de R_H para as amostras PAI₁₁PS₂₇₁PAI₁₁ (A) e PAI₃₀PS₆₄₀PAI₃₀ (B) dissolvidas em DMF puro e em diferentes concentrações. As funções de autocorrelação foram adquiridas no ângulo de espalhamento $\theta = 90^\circ$.

De acordo com este comportamento, o modo de relaxação lento que surge para a amostra PAI₃₀PS₆₄₀PAI₃₀ com o aumento da concentração provavelmente está relacionado com a formação de micelas interligadas. Acredita-se que somente a formação de micelas interligadas ocorra, mas não a formação de agregados sem estrutura definida, uma vez que a distribuição de R_H relacionada com a presença das micelas separadas e bem definidas continua existindo e é observada em uma região similar.

De acordo com a equação 5.17, G_{loop} aumenta à medida que o comprimento do bloco do meio aumenta, e desta forma, é razoável se considerar a possibilidade dos dois blocos de final de cadeia se encontrarem em diferentes núcleos micelares, formando micelas interligadas, à medida que o comprimento do bloco do meio aumenta. Entretanto, para a presente série de copolímeros, isto só acontece quando o bloco de PS é especialmente longo ($N_{PS} > 600$)

A presença de grandes agregados a partir da amostra PAI₃₀PS₆₄₀PAI₃₀ mesmo em concentrações relativamente baixas ($c \geq 15$ mg/ml) é também sugerida pelo perfil decrescente da dependência de Kc/R_θ vs. q^2 na região dos menores valores de q , como pode ser visto na Figura 5.12.

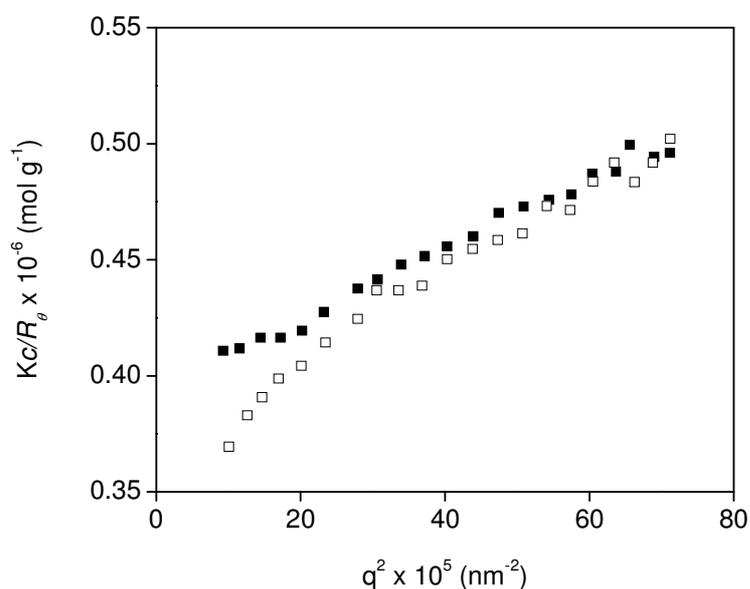


Figura 5.12. Kc/R_θ vs. q^2 para o copolímero PAI₃₀PS₆₄₀PAI₃₀ ($c = 5$ mg/ml - quadrados cheios; $c = 30$ mg/ml - quadrados vazios) dissolvido em DMF.

Este comportamento é tipicamente relacionado a uma distribuição bimodal. Chu et al.⁶¹ também mostraram a formação de micelas interligadas para copolímeros triblocos do tipo $PBO_nPEO_mPBO_n$ dissolvidos em água para uma amostra $PBO_{12}PEO_{260}PBO_{12}$ em concentrações bastante reduzidas (2% w/w) e também, os mesmo autores encontraram somente interligações moderadas em $PBO_5PEO_{91}PBO_5$, mas em concentrações muito maiores (~ 25% w/w).³⁷

A formação de micelas interligadas em copolímeros em bloco com esta arquitetura é bastante conhecida,⁶²⁻⁶⁵ e em concentrações mais elevadas, pode ocorrer a formação de géis. Entretanto, o estudo da formação de géis não é o objetivo da presente tese.

Finalmente, a influência da arquitetura na formação dos agregados micelares pode ser evidenciada se compararmos as amostras $PAI_4PS_{135}PAI_4$ e PAI_8PS_{132} na Figura 5.7 (a e f) e na Tabela 5.2. (estas amostras apresentam basicamente a mesma composição). A amostra de copolímero dibloco forma micelas em forma de estrela ($R_H = 14,2$ nm), mas não foi encontrado qualquer tipo de agregado para a amostra $PAI_4PS_{135}PAI_4$ ($R_H = 3,2$ nm). Este resultado é compatível com a penalidade entrópica descrita no decorrer deste capítulo relacionada à formação do *loop* do bloco de PS, o que retarda ou mascara o processo de micelização.

5.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo, mostramos que micelas em forma de flor, separadas e bem definidas, podem ser obtidas a partir de copolímeros tribloco contendo PAI como blocos curtos de final de cadeia e PS como bloco longo do meio, numa arquitetura $PAI-b-PS-b-PAI$, quando os copolímeros são dissolvidos em DMF (solvente seletivo para PS). Foram estudadas a influência do comprimento do bloco do meio, composição dos copolímeros e arquitetura. Os resultados obtidos foram comparados, discutidos, e relacionados com a literatura já existente. Os valores de R_H para as micelas separadas e em forma de flor oscilaram entre 13,5 nm e 43,0 nm, sendo influenciados basicamente pelo comprimento do bloco de PS. Também se descobriu que a agregação acontece a partir do momento que as cadeias poliméricas contêm uma quantidade mínima de PAI. Esta quantidade mínima está em torno de 5-6 unidades de PAI em cada bloco de final de cadeia. Devido à baixa fração mássica de PAI nas amostras, as micelas em forma de flor produzidas possuem um pequeno valor de N_w (oscilando desde 21 até 39 cadeias/micela). Além disso, micelas interligadas foram também produzidas para um bloco do meio de PS especialmente longo, mesmo em concentrações relativamente baixas. Este capítulo confirma a

possibilidade destes copolímeros em bloco formarem micelas em forma de flor em um solvente seletivo para o bloco do meio (PS). No Capítulo 6, a caracterização da estrutura interna das micelas formadas será discutida com base em medidas de SAXS.

5.5 REFERÊNCIAS

- (1) Hadjichristidis, N.; Pispas, S.; Floudas, G. A. *Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties and Applications*; Wiley: New Jersey, 2003.
- (2) Alexandris, P.; Lindman, B. *Amphiphilic Block Copolymers: Self-Assembly and Applications*; Elsevier: Amsterdam, 2000.
- (3) Matsen, M.W.; Bates, F.S. *Macromolecules* **1996**, *13*, 1091.
- (4) Schulz, M.F.; Bates, F.S.; Almdal, K.; Mortensen, K.; Hajduk, D.A. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *77*, 3153.
- (5) Hadjuk, D.A.; Harper, P.E.; Gruner, S.M.; Honeker, C.C.; Kim, G.; Thomas, E.L.; Fetters, L.J. *Macromolecules* **1993**, *27*, 4063.
- (6) Hamley, I. W. *The Physics of Block Copolymers*; Oxford University Press: New York, 1998.
- (7) Leibler, L.; Orland, H.; Wheeler, J. C. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 3550.
- (8) Tuzar Z, Kratochvil P. Micelles of block and graft copolymers in solution. In: Matijevic E, editor. *Surface and colloid science*, vol. 15. New York: Plenum Press; 1993. p. 1–83. Chapter 1.
- (9) Gast, A. P.; Structure and interaction in tethered chains. In: Webber SE, Munk P, Tuzar Z, editors. *Solvents and selforganization of polymer*. NATO ASI series, serie E: applied sciences, vol. 327. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher; 1996. p. 259–80.
- (10) Linse, P. Modelling of self-assembly of block copolymers in selective solvent. In: Alexandridis P, Lindman B, editors. *Amphiphilic block copolymers: self assembly and applications*. Amsterdam: Elsevier; 2000. p. 13–40
- (11) Noolandi J, Hong K. M. *Macromolecules* **1983**, *16*, 1443.
- (12) Nagarajan R, Ganesh K. *Macromolecules* **1989**, *22*, 4312.
- (13) Hurter, P. N.; Scheutjens J. M. H. M.; Hatton, T. A. *Macromolecules* **1993**, *26*, 5592.
- (14) Daoud, M, Cotton JP. *J. Phys. (Fr)* **1982**, *43*, 531.
- (15) Zhulina, E. B.; Birshtein, T. M. *Vysokomol Soedin, Ser A* **1986**, *28*, 773.

- (16) Helparin, A. *Macromolecules* **1989**, *22*, 2403.
- (17) Forster, S.; Zisenis, M.; Wenz, E.; Antonietti, M. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, (24), 9956-9970.
- (18) Zhou, Z.; Chu, B.; Peiffer, D. G. *Langmuir* **1995**, *11*, 1956.
- (19) Liu, T.; Zhou, Z.; Wu, C.; Chu, B.; Schneider, D. K.; Nace, V. M. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8808.
- (20) Tanaka, T.; Kotaka, T.; Inagaki, H. *Polym. J.* **1972**, *3*, 327.
- (21) Tanaka, T.; Kotaka, T.; Inagaki, H. *Polym. J.* **1972**, *3*, 338.
- (22) Tang, W. T.; Hadziioannou, G.; Cotts, P. M.; Smith, B. A.; Frank, C. W. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1986**, *27*, 107.
- (23) ten Brinke, G.; Hadziioannou, G. *Macromolecules* **1987**, *20*, 486.
- (24) Balsara, N. P.; Tirrell, M.; Lodge, T. P. *Macromolecules* **1991**, *24*, 1975.
- (25) Raspaud, E.; Lairez, D.; Adam, M.; Carton, J.-P. *Macromolecules* **1994**, *27*, 2956.
- (26) Lairez, D.; Adam, M.; Carton, J.-P.; Raspaud, E. *Macromolecules* **1997**,
- (27) Quintana, J. R.; Janez, M. D.; Katime, I. *Langmuir* **1997**, *13*, 2640.
- (28) Quintana, J. R.; Hernáez, E.; Inchausti, I.; Katime, I. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1439.
- (29) Quintana, J. R.; Jánez, M. D.; Hernáez, E.; García, A.; Katime, I. *Macromolecules* **1998**, *31*, 6865.
- (30) Tuzar, Z.; Konak, C.; Stepanek, P.; Plestil, J.; Kratochvíl, P.; Prochazka, K. *Polymer* **1990**, *31*, 2118.
- (31) Plestil, J.; Hlavata, D.; Hrouz, J.; Tuzar, Z. *Polymer* **1990**, *31*, 2112.
- (32) Fleischer, G.; Konak, C.; Puhmann, A.; Ritting, F.; Karger, J. *Macromolecules* **2000**, *33*, 7066.
- (33) Konak, C.; Helmstedt, M.; Bansil, R. *Polymer* **2000**, *41*, 9311.
- (34) Zhou, Z.; Chu, B.; Nace, V. M. *Langmuir* **1996**, *12*, 5016.
- (35) Liu, T.; Zhou, Z.; Wu, C.; Nace, V. M.; Chu, B. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7624.
- (36) Zhou, Z.; Chu, B.; Nace, V. M.; Yang, Y.; Booth, C. *Macromolecules* **1996**, *29*, 3663.
- (37) Liu, T.; Zhou, Z.; Wu, C.; Nace, V. M.; Chu, B. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 2875.
- (38) Yang, Y.; Yang, Z.; Zhou, Z.; Attwood, D.; Booth, C. *Macromolecules* **1996**, *29*, 670.
- (39) Yang, Y.; Deng, N.; Yu, G.; Zhou, Z.; Attwood, D.; Booth, C. *Langmuir* **1995**, *11*, 4703.
- (40) Liu, T.; Kim, K.; Hsiao, B. S.; Chu, B. *Polymer* **2004**, *45*, 7989.

- (41) Agrawal, S. K.; Sanabria-DeLong, N.; Tew, G. N.; Bhatia, S. R. *Macromolecules* **2008**, *41*, 1774.
- (42) Wang, D.; Peng, Z.; Liu, X.; Tong, Z.; Wang, C.; Ren, B *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 2799.
- (43) Szczubialka, K.; Ishikawa, K.; Morishima, Y. *Langmuir* **2000**, *16*, 2083.
- (44) Xu, B.; Li, L.; Yekta, A.; Masoumi, Z.; Kanagalingam, S.; Winnik, M. A.; Zhang, K.; Macdonald, P. M. *Langmuir* **1997**, *13*, 2447.
- (45) Inomata, K.; Kasuya, M.; Sugimoto, H.; Nakanishi, E. *Polymer* **2005**, *46*, 10035.
- (46) Petzhold, C. L.; Stadler, R. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 2625.
- (47) Riegel, I. C.; Bittencourt, F. M.; Terrau, O.; Eisenberg, A.; Petzhold, C. L.; Samios, D. *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 123.
- (48) Riegel, I. C.; Eisenberg, A.; Petzhold, C. L.; Samios, D. *Langmuir* **2002**, *18*, 3358.
- (49) Riegel, I. C.; Samios, D.; Petzhold, C. L.; Eisenberg, A. *Polymer* **2003**, *44*, 2117.
- (50) Mountrichas, G.; Mpiri, M.; Pispas, S. *Macromolecules* **2005**, *38*, 940.
- (51) Hiemenz, P. C. *Polymer Chemistry: The Basic Concepts*; Marcel Dekker: New York, 1984.
- (52) Teraoka, I. *Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties*; Wiley-Interscience: New York, 2002.
- (53) Han, C. C.; Akcasu, A. Z. *Macromolecules* **1981**, *14*, 1080.
- (54) Xu, R.; Winnik, M. A.; Hallet, F. R.; Riess, G.; Croucher, M. D. *Macromolecules* **1991**, *24*, 87.
- (55) Burchard, W. *Cellulose* **2003**, *10*, 213.
- (56) Stepánek, P.; Tuzar, Z.; Kadlec, P.; Kriz, J. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2165.
- (57) Alami, E.; Almgren, M.; Brown, W. *Macromolecules* **1996**, *29*, 2229.
- (58) Villacampa, M.; Quintana, J. R.; Salazar, R.; Katime, I. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1025.
- (59) Quintana, J. R.; Janez, M. D.; Katime, I. *Polymer* **1998**, *39*, 2111.
- (60) Kotsis, N.; Siakali-Kioulafa, E.; Pitsikalis, M. *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 2687.
- (61) Zhou, Z.; Yang, Y.-W.; Booth, C.; Chu, B. *Macromolecules* **1996**, *29*, 8357.
- (62) Vega, D. A.; Sebastian, J. M.; Loo, Y. L.; Register, R. A. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2001**, *39*, 2183.
- (63) Castelletto, V.; Hamley, I. W.; Yuan, X. F.; Kellarakis, A.; Booth, C. *Soft Matter* **2005**, *1*, 138.

- (64) Castelletto, V.; Hamley, I. W.; Ma, Y.; Bories-Azeau, X.; Armes, S. P.; Lewis, A. L. *Langmuir* **2004**, *20*, 4306.
- (65) Inomata, K.; Nakanishi, D.; Banno, A.; Nakanishi, E.; Abe, Y.; Kurihara, R.; Fujimoto, K.; Nose, T. *Polymer* **2003**, *44*, 5303.

CAPÍTULO 6

ESTRUTURA INTERNA DE MICELAS DE COPOLÍMEROS TRIBLOCO ACESSADA POR SAXS

6.1 INTRODUÇÃO

O objetivo deste capítulo é descrever a estrutura interna das micelas de copolímeros em bloco descritas no Capítulo 5. Experimentos de SAXS são particularmente interessantes para acessar dimensões como o tamanho do núcleo micelar e para a determinação da conformação das cadeias poliméricas formadoras da coroa.

6.1.1 Modelos para o Fator Forma de Micelas de Copolímeros em Bloco

Para que seja possível a caracterização da estrutura interna de micelas por meio de medidas de SAXS, é necessário trabalhar com sistemas bastante diluídos. Nesta situação, considera-se $S(q) \sim 1$ e as contribuições de espalhamento são dominadas pelo fator forma da partícula, relacionado com a forma e tamanho do objeto espalhante.

O modelo mais simples que pode descrever a forma e tamanho de uma micela é o baseado na amplitude do fator forma de uma esfera homogênea, dado pela equação 2.35. Pode-se conseguir bons ajustes dos perfis de espalhamento de micelas utilizando-se este modelo nos casos em que a contribuição de espalhamento da coroa micelar é negligenciável e o espalhamento é dominado pelo contraste de densidade eletrônica entre o núcleo micelar e solvente onde esta está imersa. Generalizando para o caso de micelas com um núcleo uniforme de raio R_c e coroa de espessura L , e imersas em um determinado solvente, conforme mostrado na Figura 6.1, tem-se o modelo núcleo-coroa (*core-shell*) onde o fator forma é dado pela equação 6.1.¹

$$P(q) = [(\sigma_L - \sigma_{solv})(R_c + L)^3 F(q, (R_c + L)) + (\sigma_c - \sigma_L)R_c^3 F(q, R_c)]^2 \quad (6.1)$$

Neste caso, $F(q, R_i) = 3\{[\text{sen}(qR_i) - (qR_i)\text{cos}(qR_i)]/(qR_i)^3\}$ é a amplitude do fator forma de uma esfera de raio R_i (R_c ou $R_c + L$). Ainda, σ_c , σ_L e σ_{solv} são as densidades de comprimento de espalhamento (*scattering length density*) do núcleo, coroa e solvente respectivamente.

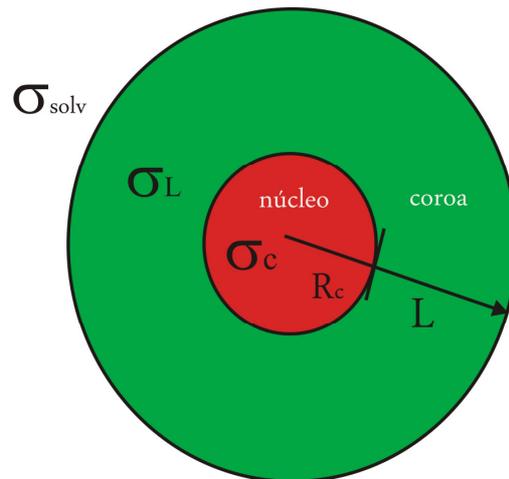


Figura 6.1. Esquematização da estrutura micelar de acordo com o fator forma de objetos do tipo núcleo-coroa.

Esquematização da estrutura micelar de acordo com as densidades de comprimento de espalhamento e dimensões internas, utilizado para a explanação do fator forma de micelas de acordo com o modelo núcleo-coroa.

Outros modelos consideram o núcleo micelar como sendo composto por uma esfera homogênea e a coroa apresentando um perfil de densidade eletrônica como função da distância radial, por exemplo, com o perfil de densidade na coroa dado pela equação 6.2:¹

$$n(r) = r^{-x} / (1 + \exp[(r - R_M) / \alpha_F]) \quad (6.2)$$

onde a função de Fermi exibe uma suave densidade de decaimento até $R_M = R_c + L$. Nesta equação, α_F é a largura da função de Fermi. Para $x \sim 4/3$, o perfil de densidade é similar ao de um polímero em forma de estrela.

Os fatores forma de micelas esféricas, micelas do tipo núcleo-coroa e micelas com núcleo uniforme e coroa apresentando um perfil de densidade eletrônica como uma função da distância radial são comparados na Figura 6.2 para micelas com o mesmo raio externo.

Outro modelo utilizado para ajustar os perfis de espalhamento de micelas é o chamado “*cap and gown*” onde a micela é tratada como sendo formada por um núcleo uniforme e a coroa apresentando um decaimento do perfil de densidade com largura α , descrito por:¹

$$n(r) = k \exp\left(-\frac{r^2}{\alpha^2}\right) \quad (6.3)$$

onde k é uma constante proporcional à densidade de comprimento de espalhamento em excesso (*excess scattering length*).

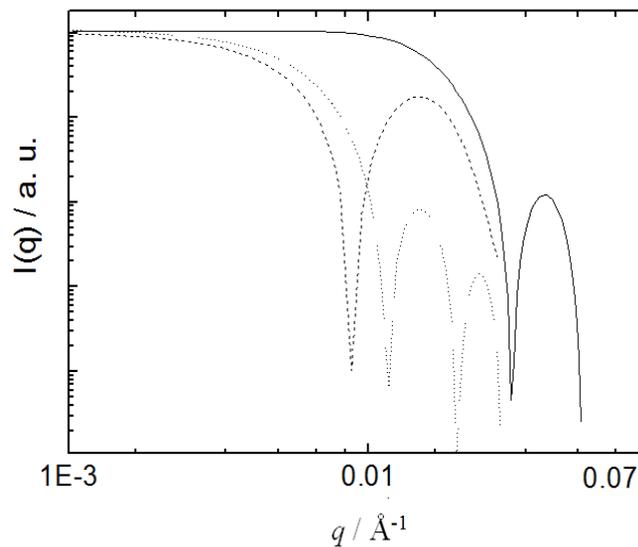


Figura 6.2. Fator forma para micelas esféricas (linha sólida – $R_{\text{total}} = 390 \text{ \AA}$) com densidade de comprimento de espalhamento uniforme; para o modelo núcleo-coroa (linha tracejada – $R_c = 150 \text{ \AA}$ e $L = 240 \text{ \AA}$) e para micelas com núcleo esférico uniforme e coroa apresentando um perfil de densidade eletrônica como uma função da distância radial (linha pontilhada – $R_c = 150 \text{ \AA}$, $L = 240 \text{ \AA}$ e $x = 4/3$).¹

Há também na literatura modelos para micelas em formato cilíndrico. O fator forma para o perfil de espalhamento de um cilindro homogêneo e sólido com raio R_c e comprimento $2H$ onde o maior eixo tem uma orientação dado por um ângulo δ em relação a q é dado por:²

$$P(q) = \int_0^{\pi/2} \left[\frac{4 \text{sen}^2(qH \cos \delta)}{q^2 H^2 \cos^2 \delta} \frac{J_1^2(qR_c \text{sen} \delta)}{(q^2 R_c^2 \text{sen}^2 \delta)} \right]^2 \text{sen} \delta d\delta \quad (6.4)$$

onde J_1 é a função de Bessel de primeira ordem. No caso de cilindros com comprimento infinito ($H \gg R_c$) a equação 6.4 se reduz a:

$$P(q, R_c) = L \frac{\pi}{q} \left[2J_1(qR_c)/(qR_c) \right]^2 \quad (6.5)$$

e $P(q, R_c) = \left[2J_1(qR_c)/(qR_c) \right]^2$ é o fator forma da seção transversal para um cilindro rígido.

Outros modelos para o perfil de espalhamento de micelas formadas a partir de copolímeros em bloco encontram-se disponíveis na literatura, os quais precisam ser usados quando estes modelos mais simples não ajustam aos pontos experimentais obtidos. Uma série de modelos para micelas de copolímeros em bloco apresentando núcleos com diferentes geometrias foi proposto por Pedersen e Gerstenberg.^{3,4} O modelo mais simples desta série se refere a micelas com núcleo esférico e cadeias Gaussianas ancoradas ao núcleo, como mostrado esquematicamente na Figura 6.3.

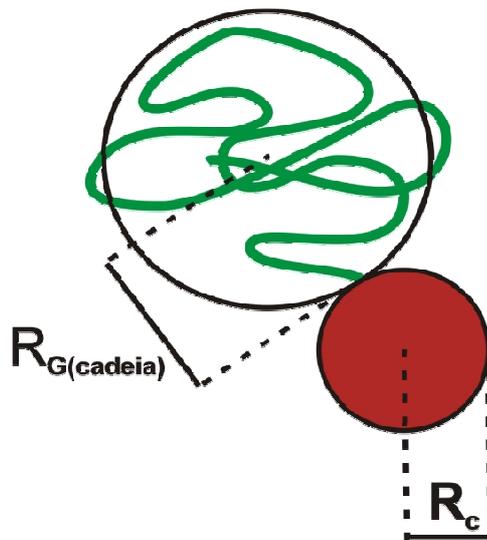


Figura 6.3. Esquema para o entendimento do fator forma micelar de acordo com o modelo para micelas de copolímeros em bloco apresentando um núcleo esférico. O modelo considera um núcleo denso de raio R_c e cadeias Gaussianas com raio de giro $R_{G(\text{cadeia})}$ ancoradas ao núcleo.

O fator forma micelar $P_{\text{mic}}(q)$ neste caso contém quatro termos: a auto-correlação do núcleo, a auto-correlação das cadeias poliméricas, um termo relacionado à correlação entre o

núcleo e as cadeias poliméricas e um termo de correlação entre diferentes cadeias poliméricas. $P_{mic}(q)$ é desta forma dado pela equação 6.6.

$$P_{mic}(q) = N_w^2 \beta_{núcleo}^2 P_{núcleo}(q) + N_w \beta_{cadeia}^2 P_{cadeia}(q) + N_w(N_w - 1) \beta_{cadeia}^2 S_{cadeia-cadeia}(q) + 2N_w^2 \beta_{núcleo} \beta_{cadeia} S_{núcleo-cadeia}(q) \quad (6.6)$$

Nesta equação, N_w é o número de agregação, $\beta_{núcleo}$ e β_{coroa} se referem às densidades de comprimento de espalhamento em excesso do bloco formador do núcleo e do bloco formador da coroa respectivamente, em relação ao solvente. O fator forma do núcleo é descrito matematicamente pelo fator forma de uma esfera homogênea de acordo com a equação 2.35. O fator forma das cadeias ancoradas ao núcleo é definido pela função de Debye como:

$$P_{cadeia}(q, R_{G(cadeia)}) = \frac{2 \exp(-x) - 1 + x}{x^2} \quad (6.7)$$

onde $x = R_{G(cadeia)} q^2$.

O termo de correlação entre o núcleo e as cadeias poliméricas é definido como:

$$S_{núcleo-cadeia}(q) = \psi(qR_{G(cadeia)}) \Phi(qR_c) \frac{\text{sen}[q(dR_{G(cadeia)} + R_c)]}{q(dR_{G(cadeia)} + R_c)} \quad (6.8)$$

sendo a função $\psi(qR_{G(cadeia)})$ igual a:

$$\psi(q, R_{G(cadeia)}) = \frac{1 - \exp(-q^2 R_{G(cadeia)}^2)}{q^2 R_{G(cadeia)}^2} \quad (6.9)$$

$d \sim R_{G(cadeia)}$ é utilizado neste modelo para mimetizar a não-penetração das cadeias da coroa para o interior do núcleo, o que é fisicamente impossível. Finalmente, o termo de correlação entre diferentes cadeias poliméricas presentes na coroa micelar é definido como:

$$S_{cadeia-cadeia}(q) = \psi^2(q, R_{G(cadeia)}) \left(\frac{\text{sen}[q(dR_{G(cadeia)} + R_c)]}{q(dR_{G(cadeia)} + R_c)} \right)^2 \quad (6.10)$$

Modelos similares a este descrito pelas equações 6.6-6.10 podem ser encontrados na referência 4 deste capítulo para micelas apresentando núcleos com diferentes geometrias.

6.1.2 Medidas de SAXS em Micelas de Copolímeros em Bloco

Os modelos para ajustar os perfis de SAXS de micelas descritos na seção 6.1.1 são utilizados com bastante frequência.² Medidas de SAXS podem gerar uma grande quantidade de informações relativas a estrutura interna de micelas se modelos que se ajustam aos perfis de espalhamento gerados puderem ser empregados no tratamento dos dados. Nos últimos anos, duas revisões referentes ao este tópico apareceram na literatura.^{1,5}

A caracterização estrutural das micelas de copolímeros tribloco apresentando as cadeias na coroa micelar em forma de “*loop*”, por outro lado, é extremamente limitada, e poucos são os trabalhos relacionados a este assunto disponíveis na literatura. De acordo com o que foi revisado, não há modelos teóricos desenvolvidos para reproduzir o perfil de espalhamento de micelas com este arranjo. Entretanto, estudos mostraram que é possível utilizar os modelos mais simples, como os descritos na Seção 6.1.1 também para ajustar os perfis de espalhamento de micelas em forma de flor.⁶ Por exemplo, micelas em forma de flor foram obtidas a partir do copolímero poli(lactídeo)-*b*-poli(óxido etileno)-*b*-poli(lactídeo) dissolvido em água. Estas micelas foram caracterizadas usando-se medidas de SANS e então, uma versão modificada do modelo núcleo-coroa, a qual incluiu a adição da contribuição da intensidade de espalhamento proveniente das interações monômero-monômero dentro da coroa micelar foi utilizada para ajustar os perfis de espalhamento, gerando resultados bastante satisfatórios.⁶ Esta contribuição em intensidade gerada por interações monômero-monômero na coroa micelar é comumente referenciada como espalhamento “*blob*”⁷ e está intrinsecamente descrita nos modelos propostos por Pedersen e Gerstenberg,^{2,3} os quais são bastante utilizados para ajustar o perfil de espalhamento de sistemas micelares mais complexos, como por exemplo, micelas formadas por uma coroa contendo grupos ácidos fortes.⁸ Lecommandoux et al.⁹ usaram o modelo de micelas de copolímero em bloco com núcleo esférico proposto por Pedersen e Gerstenberg para ajustar os perfis de espalhamento de nêutrons de micelas formadas pelo copolímero dibloco duplamente hidrofílico Jeffamina-*b*-poli(ácido glutâmico). Estas micelas, a temperatura ambiente, apresentam um núcleo inchado com solvente (água) e o perfil de espalhamento só é possível de ser ajustado com o modelo

mencionado. Plestil et al. estudaram a estrutura interna de micelas do tipo cebola (contendo 3 camadas) formadas a partir do copolímero tribloco PS-*b*-PVP-*b*-PEO¹⁰ e a co-micelização de copolímeros em bloco¹¹ em solventes seletivos através de medidas de SAXS e SANS. A caracterização estrutural das partículas formadas foi realizada com sucesso usando-se os modelos convencionais descritos na Seção 6.1.1. Jérôme et al.¹² estudaram a auto-associação de poli(óxido etileno)-*b*-poli(ϵ -caprolactona) em solução aquosa. As estruturas micelares foram caracterizadas através do ajuste dos perfis de espalhamento de nêutrons usando-se dois modelos analíticos, sendo um deles o proposto por Pedersen e Gerstenberg para micelas de copolímeros em bloco com núcleo esférico. Uma das mais interessantes conclusões descritas na referência 12 é que o modelo proposto por Pedersen e Gerstenberg foi capaz de descrever o perfil de espalhamento de micelas contendo cadeias estendidas de poli(óxido etileno) na coroa micelar.

O objetivo deste capítulo foi analisar a estrutura interna de micelas em forma de flor por meio de medidas de SAXS e posteriormente modelar os perfis de espalhamento para o fator forma de micelas poliméricas.

6.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E MEDIDAS

Exatamente as mesmas amostras estudadas no Capítulo 5 foram avaliadas neste capítulo. A nomenclatura das amostras foi preservada. O preparo das soluções seguiu os mesmos procedimentos descritos na Seção 5.2. As soluções foram colocadas dentro de um capilar de vidro com 2 mm de diâmetro, os quais foram posteriormente selados. Os perfis de espalhamento foram adquiridos depois de uma exposição da amostra à radiação de 2 horas. Duas configurações diferentes foram utilizadas para que fosse possível a obtenção do perfil de espalhamento de cada amostra numa vasta região de q (desde 0,04 até 3,0 nm⁻¹). As medidas foram realizadas utilizando o equipamento descrito na Seção 3.3 e o tratamento das imagens bidimensionais adquiridas (em todos os casos, anisotrópicas) foi realizado levando-se em consideração a varredura azimutal de 360°. Os perfis de espalhamento resultantes ($I(q)$ vs. q) foram coletados e subtraídos do espalhamento do solvente puro (DMF) e posteriormente $I(q)$ foi determinada na escala absoluta utilizando-se carbono vítreo como padrão secundário. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente. A modelagem dos pontos experimentais de acordo com previsões teóricas foi realizada utilizando-se o programa SASfit, desenvolvido por J. Kohlbrecher e disponível em <http://kur.web.psi.ch/sans1/SANSSoft/sasfit.html>.

6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A formação e restrições para a formação de micelas em DMF a partir da série de copolímeros em questão foram avaliadas no Capítulo 5 por meio de medidas de espalhamento de luz. Nas medidas de SAXS, devido à baixa intensidade de espalhamento, necessitou-se utilizar concentrações um pouco maiores para se obter curvas com razoável sinal-ruído. Entretanto, foi verificado que para todas as amostras estudadas neste capítulo, o valor de R_H das micelas formadas é basicamente independente da concentração de polímero presente até aproximadamente 30 mg/ml. Como exemplo, podemos voltar a Figura 5.11 do capítulo anterior, onde observa-se a independência do tamanho micelar (R_H) com relação a concentração polimérica para o copolímero PAI₁₁PS₂₇₁PAI₁₁ dissolvido em DMF.

Desejando-se caracterizar a estrutura interna de partículas isoladas, as concentrações de polímero utilizadas foram as maiores possíveis, onde não se observou interferência de $S(q)$, ou seja, até a concentração máxima de $c = 30$ mg/ml. A Figura 6.4 mostra o perfil de SAXS para a amostra PAI₄PS₁₃₅PAI₄ monitorada para $c = 30$ mg/ml.

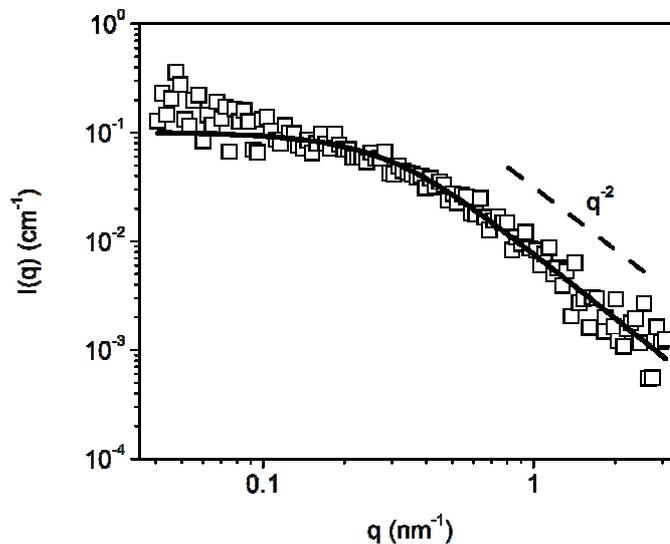


Figura 6.4. Perfil de SAXS para o copolímero PAI₄PS₁₃₅PAI₄ dissolvido em DMF puro e concentração $c = 30$ mg/ml. A linha sólida representa o ajuste dos pontos experimentais utilizando-se a função de Debye.

O perfil de espalhamento mostra basicamente um patamar na região de menores valores de q seguido por um decréscimo no valor de $I(q)$ em função de q da forma $I(q) \sim q^{-2}$ na região de altos valores de q . Este comportamento é característico de cadeias poliméricas flexíveis dissolvidas em um bom solvente. Assim, os pontos experimentais foram modelados utilizando-se a equação 6.11:

$$I(q) = I(0)P_{cadeia}(q, R_G) \quad (6.11)$$

onde $I(0)$ é a intensidade de espalhamento a ângulo zero e $P_{cadeia}(q, R_G)$ é o fator forma das cadeias poliméricas que seguem uma estatística gaussiana e é dado pela função de Debye (equação 6.7).

Deste ajuste dos pontos experimentais, pôde-se extrair o valor de R_G das cadeias poliméricas dissolvidas, o qual foi igual a 5,1 nm para o copolímero em questão. Considerando-se o valor de R_H para a mesma amostra, determinado por espalhamento de luz e descrito no Capítulo 5 ($R_H = 3,2$ nm) chega-se a um valor de $\rho = R_G/R_H \sim 1,6$. Este valor é típico para novelos poliméricos monodispersos dissolvidos em um solvente com as características entre as de um bom solvente e de um solvente θ .

Deve ser notado que esta é uma das duas amostras (Tabela 5.1) que apresentam a menor fração mássica de PAI na série em estudo. Este resultado também confirma a não agregação desta amostra, como sugerido pelos resultados reportados no Capítulo 5.

A Figura 6.5 mostra os perfis de SAXS medidos para a amostra PAI₁₁PS₂₇₁PAI₁₁ em duas diferentes concentrações de polímero ($c = 15$ e 30 mg/ml). As curvas foram normalizadas pela concentração de polímero presente, tomada como sendo a fração mássica de amostra na solução. Primeiramente, pode-se notar que os perfis de espalhamento mostrados na Figura 6.5 são completamente diferentes do perfil gerado pela amostra PAI₄PS₁₃₅PAI₄ na mesma concentração e mostrado na Figura 6.4. Conseqüentemente, estes pontos experimentais não puderam ser ajustados utilizando-se a função de Debye. A presença de agregados é sugerida pela elevada intensidade de espalhamento de raios-X a ângulos mais baixos. Além disso, a estrutura micelar parece ser (como observado nos dados de espalhamento de luz) independente da concentração. Isso significa que o tamanho e a forma micelar persistem, não havendo nenhuma mudança significativa, o que pode ser notado pelas mínimas diferenças nos perfis de espalhamento em

diferentes concentrações na região de altos ângulos (parte direita das curvas) e da mesma forma, na região de ângulos baixos onde normalmente é possível observar efeitos de interação inter-partícula, na forma do fator estrutura – $S(q)$.

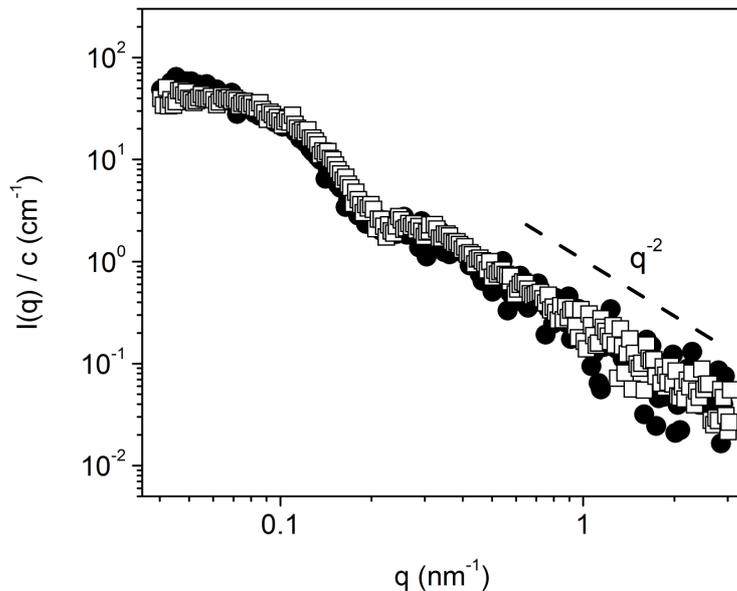


Figura 6.5. Perfis de SAXS para a amostra PAI₁₁PS₂₇₁PAI₁₁ dissolvida em DMF e diferentes concentrações: 15 mg/ml (●) e 30 mg/ml (□). As curvas foram normalizadas pela fração mássica de copolímero presente.

Da mesma forma que para a curva mostrada na Figura 6.4, na região de altos ângulos, temos a dependência $I(q) \sim q^{-2}$.

Os dados posteriores foram assim obtidos em uma única concentração de polímero ($c = 30$ mg/ml). Esta concentração foi escolhida porque gerou razoável relação sinal-ruído sem afetar a estrutura micelar e conduzindo a curvas onde os pontos experimentais puderam ser ajustados utilizando-se modelos teóricos. Para todas as amostras em questão, exceto a amostra PAI₄PS₁₃₅PAI₄, tentou-se ajustar os perfis de espalhamento utilizando-se dois diferentes modelos. O primeiro deles foi o modelo núcleo-coroa. A Figura 6.6 mostra o perfil de espalhamento para a amostra PAI₉PS₁₂₅PAI₉ dissolvida em DMF puro a uma concentração $c = 30$ mg/ml. A linha sólida compreende o melhor ajuste alcançado para os pontos experimentais utilizando-se o

modelo núcleo-coroa, para um núcleo central composto por PAI e a coroa externa formada por cadeias de PS.

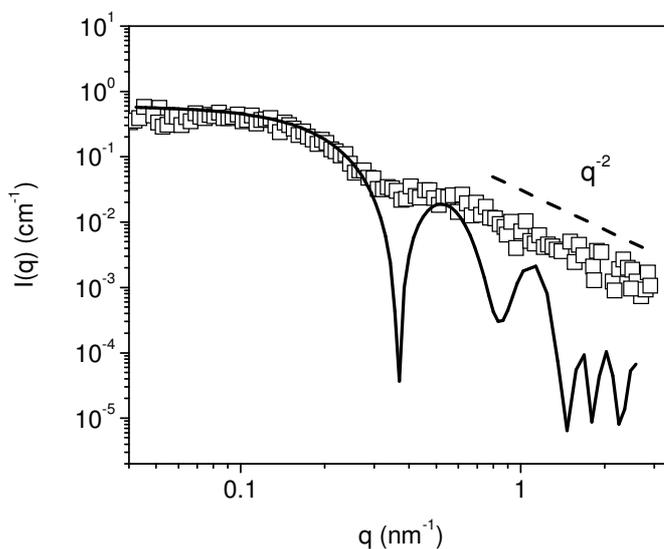


Figura 6.6. Perfil de SAXS para a amostra $\text{PAI}_9\text{PS}_{126}\text{PAI}_9$ dissolvida em DMF com $c = 30$ mg/ml. A linha sólida mostra o melhor ajuste alcançado para os pontos experimentais utilizando-se o modelo núcleo-coroa.

Este modelo parece descrever os pontos experimentais de uma maneira razoável, mas somente na parte de baixos ângulos, sendo que a curva teórica não se ajusta aos pontos experimentais na região de altos ângulos. Enquanto que a altos ângulos, observa-se um decaimento da intensidade de raios-X como $I(q) \sim q^{-2}$, o modelo prevê uma relação $I(q) \sim q^{-4}$. O desvio observado na região de altos ângulos está relacionado com o espalhamento proveniente da estrutura interna das cadeias poliméricas dissolvidas na coroa (*blob scattering*). Na presente série de copolímeros, o espalhamento “*blob*” é ainda mais pronunciado porque as micelas de copolímeros são formadas por uma coroa bastante espessa formada de PS e um pequeno núcleo formado de PAI. Assim, a intensidade de espalhamento proveniente da coroa micelar é dominante. Desta forma, ao invés de um modelo centro-simétrico simples, um modelo mais sofisticado é necessário para descrever os pontos experimentais em toda a região de q monitorada. Os resultados mais interessantes foram obtidos utilizando-se o modelo para micelas de copolímeros em bloco com núcleo esférico proposto por Pedersen e Gerstenberg² descrito pelas equações 6.6-6.10.

Entretanto, este modelo apresenta um número muito grande de parâmetros ajustáveis: $R_{G(\text{cadeia})}$, d , R_c , N_w além do excesso de comprimento de espalhamento do bloco formador do núcleo $\beta_{\text{núcleo}}$ e da coroa β_{coroa} com relação ao solvente. A consequência é que geralmente não é possível se chegar a um único conjunto de parâmetros ao final de um processo de ajuste se os excessos de comprimento de espalhamento não forem fixados,^{11,13} ou seja, o processo de ajuste pode conduzir a resultados ambíguos. Isto pode ser contornado se nos processos de ajuste alguns desses parâmetros forem mantidos fixos. Para o presente caso, fez-se necessário trabalhar com os parâmetros $\beta_{\text{núcleo}}$ e β_{coroa} constante, os quais puderam ser calculados da seguinte forma:

$$\beta_{\text{núcleo}} = N_{PAI} V_{PAI} (\sigma_{PAI} - \sigma_{DMF}) \quad (6.12)$$

onde N_{PAI} é o grau de polimerização do bloco formador do núcleo, V_{PAI} é o volume de uma unidade repetidora de PAI, σ_{PAI} e σ_{DMF} são as densidades de comprimento de espalhamento de PAI e DMF. O valor de V_{PAI} pode ser calculado levando-se em consideração a densidade do homopolímero PAI ($0,89 \text{ g/cm}^3$) e a massa molar da unidade repetidora (PAI - 139 g/mol):

$$V_{PAI} = \frac{M_{PAI}}{N_A d_{PAI}} \quad (6.13)$$

Os valores das densidades de comprimento de espalhamento para o DMF e para PAI podem ser determinados sabendo-se a composição química de cada componente e as suas respectivas densidades (d_x) de acordo com a equação:

$$\sigma_x = \frac{b_e d_x N_A}{M_x} \sum_i n_i z_i \quad (6.14)$$

onde M_x é a massa molar de cada componente x ($x = \text{PAI}$ ou DMF), n_i é o número de átomos i em cada componente com número atômico z_i e b_e é o comprimento de espalhamento de Thomson, que é o comprimento de espalhamento de um elétron ($b_e = 2.817 \times 10^{-13} \text{ cm}$). As mesmas relações são válidas para a determinação de β_{coroa} se forem usados os valores do volume de uma unidade de PS (V_{PS}) e a densidade de comprimento de espalhamento do PS (σ_{PS}) calculados também

através das equações 6.13-6.14, sendo $d_{PS} = 1,05 \text{ g/cm}^3$ e $M_{PS} = 104 \text{ g/mol}$. Todos estes parâmetros mencionados foram calculados e estão listados na Tabela 6.1.

Deve ser observado que devido ao “loop” do bloco do meio nas coroas das micelas formadas a partir dos copolímeros triblocos, para a determinação de β_{coroa} , o volume do bloco formador da coroa foi tomado como metade do bloco inteiro de PS, ou seja, o grau de polimerização (N_{PS}) para o cálculo foi empregado como $N_{PS}/2$. Em outras palavras, os copolímeros tribloco foram interpretados como copolímeros dibloco hipotéticos.

Tabela 6.1. Parâmetros usados para a determinação de $\beta_{\text{núcleo}}$ e β_{coroa} para a série de amostras de diferentes copolímeros em bloco estudados.

Parâmetro	Valor
V_{PAI}	$2.57 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$
V_{PS}	$1.65 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$
σ_{PAI}	$8.6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$
σ_{PS}	$9.6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$
σ_{DMF}	$8.8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$

Mantendo-se fixas estas duas variáveis, o processo de ajuste gera quatro parâmetros micelares: N_w , d , R_c e $R_{G(\text{cadeia})}$. Na realização dos ajustes, não foi necessário utilizar nenhum artifício para a polidispersão. As micelas formadas eram bastante monodispersas como mostrado pelos resultados de espalhamento de luz no Capítulo 5. Assim, como uma forma de simplificação, foi decidido não incluir a polidispersão e a qualidade dos ajustes realizados foi bastante satisfatória como pode ser observado na Figura 6.7, que mostra os perfis de SAXS e os resultados dos ajustes (linhas sólidas) usando o modelo para micelas de copolímeros em bloco com núcleo esférico para todos os copolímeros estudados, conforme a legenda, a uma concentração $c = 30 \text{ mg/ml}$ em DMF.

Pode-se notar que o modelo reproduz muito bem os pontos experimentais em toda região de q estudada, incluindo a região de maiores q , onde não foi possível se realizar o processo de ajuste utilizando-se o modelo núcleo-coroa. Os valores de χ^2 foram sempre inferiores a 1,20. Os parâmetros resultantes do processo de ajuste para as quatro amostras analisadas estão listados na Tabela 6.2.

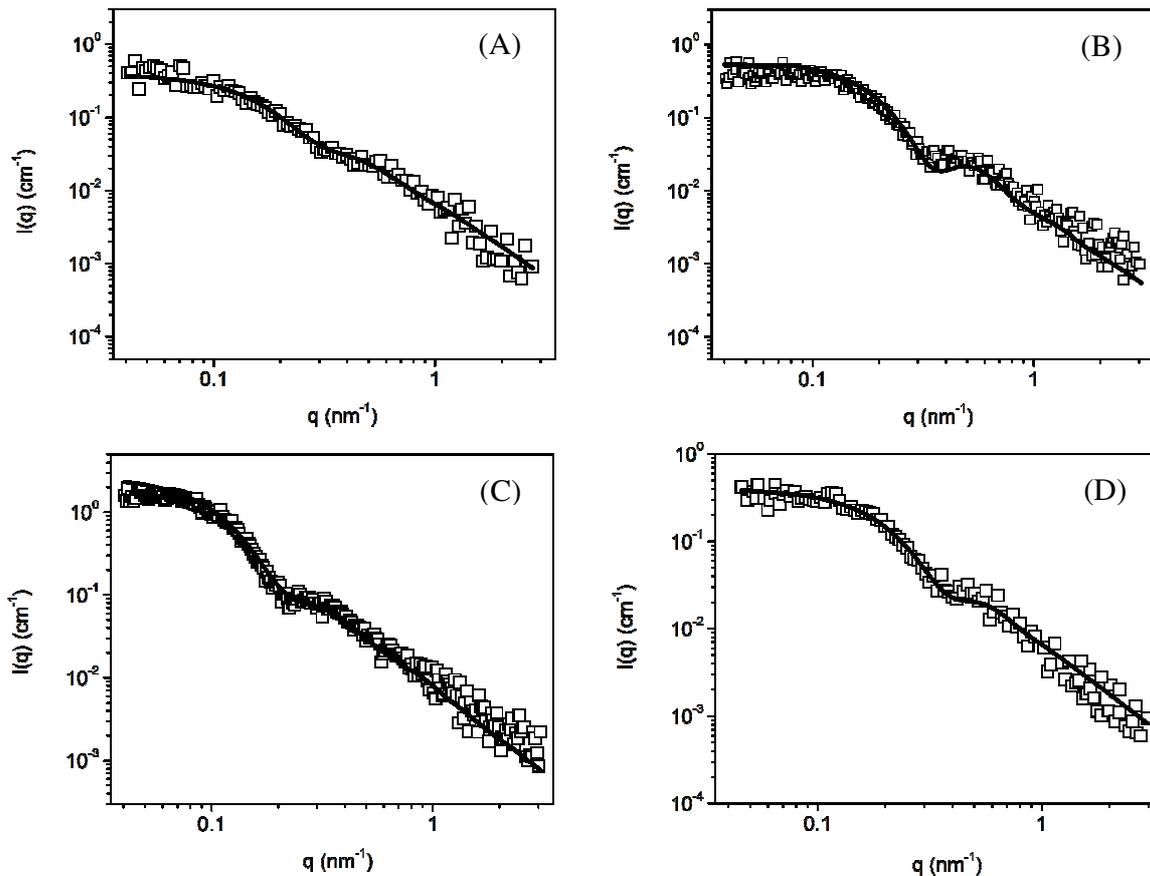


Figura 6.7. Perfis de SAXS para as amostras PAI₆PS₁₅₅PAI₆ (A), PAI₉PS₁₂₆PAI₉ (B); PAI₁₁PS₂₇₁PAI₁₁ (C) e PAI₈PS₁₃₂ (D) dissolvidas em DMF a concentração $c = 30$ mg/ml. As linhas sólidas mostram os melhores ajustes alcançados usando-se o modelo para micelas de copolímeros em bloco com núcleo esférico.

Tabela 6.2. Parâmetros micelares adquiridos usando o modelo de micelas de copolímeros em bloco com núcleo esférico para diferentes amostras. R_c , $R_{G(\text{cadeia})}$ e R_{mic} são dados em nm.

Amostra	R_c	$R_{G(\text{cadeia})}$	N_w	R_{mic}^a	d
PAI ₆ PS ₁₅₅ PAI ₆	1,49	3,41	7	10,9	1,40
PAI ₉ PS ₁₂₆ PAI ₉	2,48	4,19	14	11,4	1,17
PAI ₁₁ PS ₂₇₁ PAI ₁₁	2,47	7,29	15	19,1	1,28
PAI ₈ PS ₁₃₂	1,89	4,03	11	10,8	1,31

a. Raio micelar (R_{mic}) foi estimado como sendo igual a $R_c + (1+d)R_{G(\text{cadeia})}$.

Os valores de R_c são comparáveis com os calculados teoricamente ($R_{c(\text{teórico})}$) utilizando-se a equação 6.15 e mostrados na Tabela 6.3.

$$R_{c(\text{teórico})} = \left(\frac{3N_w M_w W_{PAI}}{4\pi N_A d_{PAI}} \right)^{1/3} \quad (6.15)$$

usando-se neste caso N_w determinado a partir das medidas de SAXS, a densidade (d_{PAI}) e fração mássica de PAI (W_{PAI}) para cada copolímero e assumindo que a fração volumétrica de PAI no núcleo é igual a 1 (núcleo compacto e livre de solvente).

Os valores similares de R_c obtidos via SAXS ou calculados teoricamente evidenciam a propriedade do DMF como um precipitante para PAI. Estes resultados sugerem que os núcleos micelares, apesar de pequenos, são compactos e livres de solvente. Comparando-se os valores para diferentes amostras, os diferentes resultados estão basicamente relacionados aos diferentes valores de N_w e às diferentes composições de cada copolímero.

Tabela 6.3. Parâmetros micelares determinados com base nas medidas de SAXS. As dimensões R_c , L , $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ são dadas em nm e A_c/n é mostrada em nm^2 .

Amostra	R_c	L	(A_c/n)	$\nu N_{PS}^{6/5}$	$\langle r^2 \rangle^{1/2}$	%
PAI ₆ PS ₁₅₅ PAI ₆	1,66	9,4	1,99	5,8	2,2	48,2
PAI ₉ PS ₁₂₆ PAI ₉	2,89	8,9	2,76	3,3	2,0	56,5
PAI ₁₁ PS ₂₇₁ PAI ₁₁	2,72	16,6	2,55	8,9	2,9	48,8
PAI ₈ PS ₁₃₂	1,71	8,9	4,08	5,4	2,9	26,9

Por meio de revisões bibliográficas, percebeu-se que não há outros grupos de pesquisa estudando as propriedades em solução de copolímeros contendo blocos de PAI. Entretanto, acreditamos que estes resultados possam ser comparados com as propriedades em solução de copolímeros formados por poliisopreno não modificado (PI) e PS. Pispas et al.¹⁴ e Hadjichristidis et al.¹⁵ têm estudado o comportamento em solução de copolímeros em bloco formados por PI e PS e apresentando diferentes arquiteturas. Nestes trabalhos, estudaram-se as propriedades em solução destes copolímeros em solventes seletivos para PS (DMF, dimetilacetamida e acetato de

etila) e sugeriu-se que o núcleo micelar sempre formado por PI estava livre de solvente, compatível com os resultados experimentais encontrados e com a literatura relacionada. Além disso, sabemos do capítulo anterior que em misturas de DMF e THF (este último um bom solvente para PAI), a precipitação do homopolímero PAI começa a ocorrer mesmo quando uma pequena quantidade de DMF está presente (~0.20 v/v). Todos estes resultados prévios sugerem um núcleo livre de solvente nas micelas formadas.

Uma vez que o núcleo micelar é conhecido, a espessura da coroa micelar (L) pode ser estimada utilizando as dimensões micelares já conhecidas:

$$L = R_{mic} - R_c \quad 6.16$$

Os valores encontrados para diferentes amostras estão mostrados também na Tabela 6.3. Uma estimativa quantitativa da conformação das cadeias na coroa micelar pode ser feita se os valores de L forem comparados com a dimensão de uma cadeia de PS com a mesma massa molecular imersa em um solvente teta, onde a distância entre os finais de cadeia $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ é dada pela equação 5.19 e os valores para as diferentes amostras também são listados na Tabela 6.3. Podemos notar que os valores de L são sempre maiores que os valores de $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ calculados, sugerindo que as cadeias que compõem a coroa micelar estão consideravelmente estendidas.

Devido ao fato de que todos os agregados micelares apresentam um núcleo pequeno e compacto, é esperado que as cadeias da coroa estejam estendidas. Geralmente, a conformação das cadeias poliméricas formadoras da coroa micelar é afetada por uma variedade de parâmetros, dentre eles: a curvatura do núcleo micelar, a concentração e cadeias na coroa e a natureza química das cadeias formadoras da coroa.¹⁶ Espera-se que as cadeias formadoras da coroa estejam estendidas se o núcleo micelar for muito pequeno ou se a densidade de cadeias na coroa for muito elevada (refletindo um elevado N_w). Uma vez que N_w para as micelas formadas é consideravelmente baixo, esta não deve ser a razão para as cadeias na coroa encontrarem-se estendidas. Por outro lado, o pequeno tamanho dos núcleos micelares pode conduzir a uma pequena área nuclear superficial por cadeia da coroa (A_c/n onde $n=2$ para as amostras de copolímeros tribloco), o que necessariamente requer que as cadeias de PS estejam estendidas. Os valores de A_c/n podem ser quantitativamente determinados através da equação 6.17.

$$\frac{A_c}{n} = \frac{4\pi R_c^2}{N_{agg}} \quad (6.17)$$

utilizando-se os valores de R_c e N_w das medidas de SAXS. Os valores para diferentes amostras também estão mostrados na Tabela 6.3.

Como pode ser observado, os valores de A_c/n são bastante reduzidos (entre 1,99 e 4,08 nm²). Esta é uma das razões para o fato de que todas as amostras produziram micelas com um pequeno valor de N_w , e é também provavelmente o fator responsável pelo alto grau de extensão das cadeias de PS na coroa micelar. A extensão das cadeias na coroa pode ser qualitativamente estimada pela equação 6.18.

$$\nu N_{PS}^{6/5} \quad (6.18)$$

onde N_{PS} é o grau de polimerização das cadeias de PS ($N_{PS}/2$ para as amostras de copolímeros tribloco) e

$$\nu = l^2 / (A_c / n) \quad (6.19)$$

l é o comprimento de uma unidade de PS (~0.25 nm). Os valores foram sempre maiores que 1 (Tabela 6.3), sugerindo qualitativamente que as cadeias da coroa estão estendidas.¹⁶ Além disso, o grau de extensão (% E) das cadeias relacionada com a dimensão da cadeia totalmente alongada é determinado através da equação 6.20.

$$\% E = \frac{100 L}{\alpha N} \quad (6.20)$$

As cadeias de PS na coroa apresentam um alto grau de extensão (~50% para as micelas de copolímeros triblocos). Comparando-se os valores na Tabela 6.3, nota-se que o grau de extensão das cadeias formadoras da coroa micelar é mais elevado pra as micelas formadas a partir dos copolímeros tribloco do que para a micela formada a partir do copolímero dibloco, devido ao fato

de que as primeiras precisam que o bloco de PS esteja curvado para que sejam formadas pelo mecanismo de associação fechada, as micelas separadas e bem definidas. Outra razão para a diferença pode estar ligada ao fato de que o valor de A_c/n é sempre menor para as micelas formadas a partir dos copolímeros tribloco.

Entretanto, as cadeias para a micela em forma de estrela formada a partir de PAI₈PS₁₃₂ também devem estar estendidas porque o valor de A_c/n apesar de maior se comparado com as outras amostras, ainda é bastante reduzido. Outra razão para a característica alongada das cadeias é a própria natureza do PS que forma cadeias semi-rígidas e desta forma, espontaneamente alongadas. A literatura relacionada com a auto-associação de copolímeros tendo esta arquitetura particular (blocos de finais de cadeia extremamente pequenos) pode ser comparada com os presentes resultados. Por exemplo, a comparação pode ser feita novamente com a agregação de polímeros hidrossolúveis e hidrofobicamente modificados nos dois finais de cadeia¹⁸⁻²⁰ Os valores de N_w e tamanho encontrados nestes casos são comparáveis com os reportados aqui.

Ainda, os valores de N_w determinados via SAXS são menores do que os determinados via espalhamento de luz. É necessário ressaltar, entretanto, que a região de concentração utilizada para as medidas foi diferente, embora estes sigam a tendência esperada, onde os copolímeros contendo maior quantidade de PAI geraram micelas com um maior número de agregação. Os valores de N_w foram também determinados usando-se a intensidade de espalhamento a $q \rightarrow 0$:

$$I_{q \rightarrow 0} = \frac{cN_A N_{agg}}{M_w} (\beta_{core} + \beta_{corona})^2 \quad (6.21)$$

e os números encontrados foram bastante similares aos mostrados na Tabela 6.2, determinados pelo processo de ajuste teórico. Os valores de d determinados a partir dos processos de ajuste foram um pouco mais elevados do que o esperado $d \sim 1$, o que significaria o deslocamento das cadeias Gaussianas a $\sim R_{G(\text{cadeia})}$ distante da superfície do núcleo. Para os melhores ajustes, os valores de d foram um pouco maiores que 1 (Tabela 6.2) e o maior valor foi encontrado para a amostra PAI₆PS₁₃₅PAI₆. Suspeita-se que este comportamento esteja relacionado com o fato de que as micelas formadas a partir deste copolímero apresentam o menor valor de A_c/n . Pode-se ainda notar um aumento sistemático do valor deste parâmetro com a diminuição do valor de A_c/n .

6.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo, exploramos a caracterização interna de micelas de copolímeros em bloco formados por PAI e PS dissolvidos em DMF. Medidas de SAXS foram usadas com o intuito de elucidar a estrutura das micelas. Concluiu-se que os agregados são constituídos por um núcleo compacto de PAI livre de solvente e que as cadeias poliméricas formadoras da coroa micelar se apresentam numa conformação estendida em relação à suas dimensões não perturbadas. Essa configuração é resultado da pequena área superficial do núcleo que cada cadeia da coroa pode ocupar (A_c/n). Os valores de tamanho micelar são semelhantes aos anteriormente medidos por espalhamento de luz, e os valores de N_w estão de acordo com o esperado, i. e., maiores para amostras contendo em sua composição uma maior fração mássica do bloco insolúvel (w_{PAI}).

6.4 REFERÊNCIAS

- (1) Castelletto, V.; Hamley, I. W. *Curr. Opin. Coll. Interface Sci.* **2002**, *7*, 167.
- (2) Hamley, I. W.; Castelletto, V. In: *Soft-Matter Characterization*; Pecora, R. and Borsali, R., eds.; Springer: New York, 2008.
- (3) Pedersen, J. S.; Gerstenberg, M. C. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1363.
- (4) Pedersen, J. S. *J. Appl. Cryst.* **2000**, *33*, 637.
- (5) Pedersen, J. S.; Svaneborg, C. *Curr. Opin. Coll. Interface Sci.* **2002**, *7*, 158.
- (6) Agrawal, S. K.; Sanabria-DeLong, N.; Tew, G. N.; Bhatia, S. R. *Macromolecules* **2008**, *41*, 1774.
- (7) Castelletto, V.; Parras, P.; Hamley, I. W.; Baverback, P.; Pedersen, J. S.; Panine, P. *Langmuir* **2007**, *23*, 6896.
- (8) Kaewsaiha, P.; Matsumoto, K.; Matsuoka, H. *Langmuir* **2007**, *23*, 9162.
- (9) Agut, w.; Brulet, A.; Taton, D.; Lecommandoux, S. *Langmuir* **2007**, *23*, 11526.
- (10) Plestil, J.; Kríz, J.; Tuzar, Z.; Procházka, K.; Melnichenko, Y. B.; Wignall, G. D.; Talingting, M. R.; Munk, P.; Webber, S. E. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 553.
- (11) Plestil, J.; Konák, C.; Hu, X.; Lal, J. *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 231.
- (12) Vangeyte, P.; Leyh, B.; Heinrich, M.; Grandjean, J.; Bourgaux, C.; Jérôme, R. *Langmuir* **2004**, *20*, 8442.
- (13) Plestil, J.; Pospíšil, H.; Kadlec, P.; Tuzar, Z.; Kríz, J.; Gordeliy, V. I. *Polymer* **2001**,

- 42, 2941.
- (14) Moutrichas, M.; Mpiri, M.; Pispas, S. *Macromolecules* **2005**, *38*, 940.
 - (15) Fernyhough, C. M.; Chalari, I.; Pispas, S.; Hadjichristidis, N. *Eur. Polym. J.* **2004**, *40*, 73.
 - (16) Zhang, L.; Barlow, R. J.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **2005**, *28*, 6055.
 - (17) Zhang, L.; Eisenberg, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3168.
 - (18) Xu, B.; Li, L.; Yekta, A.; Masoumi, Z.; Kanagalingam, S.; Winnik, M. A.; Zhang, K.; Macdonald, P. M. *Langmuir* **1997**, *13*, 2447.
 - (19) Inomata, K.; Kasuya, M.; Sugimoto, H.; Nakanishi, E. *Polymer* **2005**, *46*, 10035.
 - (20) Alami, E.; Almgren, M.; Brown, W. *Macromolecules* **1996**, *29*, 2229.

CAPÍTULO 7

EFEITO DE CAMPO ELÉTRICO SOBRE A DINÂMICA DE PARTÍCULAS FORMADAS A PARTIR DE COPOLÍMERO TRIBLOCO

7.1 INTRODUÇÃO

Uma das propriedades mais atrativas dos copolímeros em bloco é a sua habilidade para formar estruturas organizadas em solução como descrito detalhadamente no Capítulo 5. Devido à esta interessante capacidade e o potencial para aplicação de micelas como unidades carregadoras de diferentes moléculas menores tais como fármacos e pesticidas, o estudo do comportamento dinâmico destas estruturas formadas em meio líquido é de interesse acadêmico e tecnológico. Ainda, a aplicação de forças externas pode contribuir para acelerar ou retardar as constantes de difusão destas partículas, assim como causar modificações em parâmetros estruturais das mesmas. Com relação à aplicação de campo elétrico em soluções de copolímeros em bloco, as únicas referências encontradas focam estudos de estrutura, e não de dinâmica de agregados em soluções, conforme será detalhado no Capítulo 8. Em soluções diluídas, recentemente Li et al.¹ verificaram usando técnicas microscópicas que quando um campo elétrico alternado é aplicado a uma solução contendo micelas de PS-PAA (PAA – poli(ácido acrílico)), agregados com um ordenamento pronunciado e de longo alcance são formados em solução aquosa. Putaux et al.² usando microscopia ótica demonstraram o alinhamento de fibras de celulose suspensas em tolueno e sob efeito de campo elétrico.

A motivação desta etapa foi preparar diferentes agregados usando como material de partida o copolímero tribloco nomeado PAI₁₁PS₂₇₁PAI₁₁ e estudar o efeito de campo elétrico externo no comportamento dinâmico de diferentes partículas formadas a partir desta amostra. No Capítulo 4, avaliou-se o efeito da constante dielétrica do solvente e da temperatura na dinâmica de esferas rígidas de PMMA-PHSA em suspensão. O objetivo do presente capítulo é elucidar os efeitos de campo elétrico na dinâmica de sistemas coloidais analisando-se outros parâmetros experimentalmente ajustáveis: tamanho de partícula e contraste dielétrico entre partícula e solvente (β).

7.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O preparo das soluções seguiu o princípio da dissolução direta do copolímero tribloco nomeado PAI₁₁PS₂₇₁PAI₁₁, conforme descrito no Capítulo 5. Para este estudo, empregaram-se como solventes DMF, THF e cicloexano, os quais foram escolhidos por possuírem constantes dielétricas bastante distintas ($\epsilon_{\text{THF}} = 7,58$; $\epsilon_{\text{cicloexano}} = 2,02$ e $\epsilon_{\text{DMF}} = 38,25$)³ e porque THF é um

bom solvente para ambos os blocos, DMF é um solvente seletivo para PS e ciclohexano é um bom solvente para PAI na temperatura ambiente.

As medidas foram realizadas utilizando-se o equipamento Brookhaven descrito no Capítulo 3.

7.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.3.1 Comportamento em Solventes Polares

A Figura 7.1 mostra a função de correlação temporal medida em $\theta = 90^\circ$ (A) e a distribuição dos tempos de relaxação para uma solução contendo PAI₁₁PS₂₇₁PAI₁₁ dissolvido em THF a $c = 5$ mg/ml.

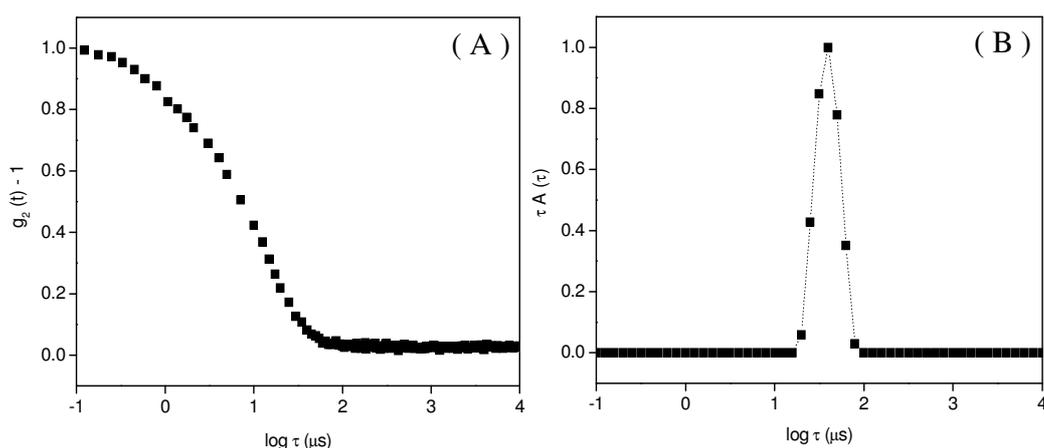


Figura 7.1. Função de correlação temporal medida a 90° (A) e distribuição dos tempos de relaxação (B) reveladas utilizando o algoritmo REPES para uma solução contendo PAI₁₁PS₂₇₁PAI₁₁ dissolvido em THF ($c = 5$ mg/ml).

Somente uma distribuição relativamente estreita de tempos de relaxação é observada. De acordo com a relação de Stokes-Einstein, as partículas espalhantes presentes na solução possuem valor de R_H médio igual a 3,6 nm.

Tendo em mente mais uma vez a equação 5.19, a distância média entre os finais de cadeia aproximada para este copolímero é de aproximadamente 4,2 nm. Este valor é bastante próximo ao valor de R_H obtido experimentalmente, indicando que neste regime de concentração, o

copolímero existe como uma cadeia livre em solução, com certeza devido à afinidade de ambos os blocos pelo solvente THF. Como estudado no Capítulo 5, quando o mesmo copolímero é dissolvido em DMF, também uma única distribuição estreita é experimentalmente observada, entretanto, com R_H muito maior (25 nm) onde ocorre a formação de uma estrutura micelar em forma de flor com $N_w = 39$ cadeias/micela. Desta forma, nestes dois solventes polares, temos a presença de duas estruturas diferentes em solução: em THF, um novelo polimérico com $2R_H \sim 7$ nm e em DMF uma estrutura micelar em forma de flor com $2R_H \sim 50$ nm conforme esquematizado na Figura 7.2.

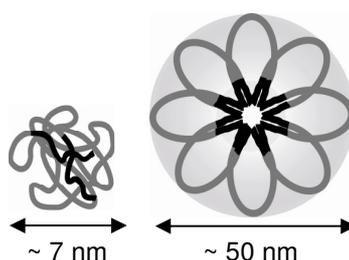


Figura 7.2. Representação esquemática das estruturas formadas a partir da dissolução do copolímero tribloco $\text{PAI}_{11}\text{PS}_{271}\text{PAI}_{11}$ ($c = 5$ mg/ml) em THF (esquerda) e em DMF (direita).

Quando a solução de THF foi submetida ao efeito de campo elétrico externo, o valor da frequência de relaxação característica da difusão das cadeias livres foi insignificamente afetado pela energia eletrostática imposta. Os valores em função do campo elétrico aplicado variaram na região entre 51 - 53 ms^{-1} desde a ausência de campo elétrico até um campo elétrico de 75 kV/m como mostrado na Figura 7.3. Em outras palavras, a energia eletrostática foi insuficiente para provocar qualquer alteração dinâmica no sistema, perceptível via DLS. O resultado encontrado é contrário ao observado anteriormente para partículas de PMMA-PHSA, mesmo se tratando da mesma natureza de solvente (THF).

Por outro lado, os valores da frequência característica do movimento difusivo das micelas formadas em DMF tiveram um notável aumento sob efeito de campo elétrico externo. Os valores de Γ para este sistema na ausência de campo elétrico e para $E = 75$ kV/m foram respectivamente iguais a $1,42$ e $5,38$ ms^{-1} . Além disso, os valores de Γ monitorados a 90° obedecem um

comportamento linear com relação a E^2 , da mesma forma que o comportamento observado para as esferas rígidas de PMMA.

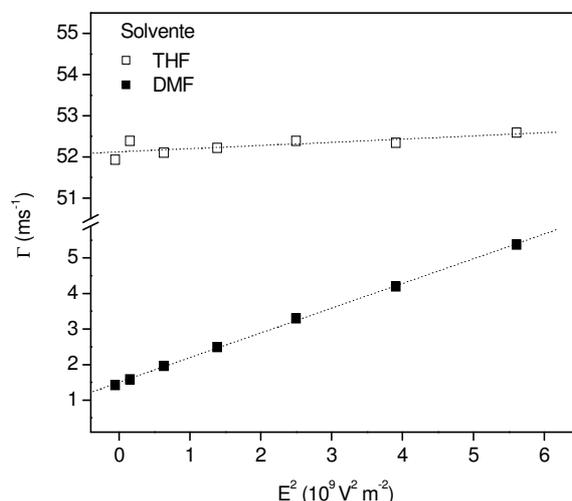


Figura 7.3. Γ vs. E^2 para $\text{PAI}_{11}\text{PS}_{271}\text{PAI}_{11}$ dissolvido em THF (quadrados abertos) e DMF (quadrados fechados) a $c = 5 \text{ mg/ml}$.

Os comportamentos distintos observados podem ser compreendidos considerando-se novamente a contribuição das duas forças (força térmica e força elétrica adicional) no movimento das partículas espalhantes. Como já descrito anteriormente, partículas na escala nanométrica e imersas em certo líquido tendem a se movimentar respeitando as leis do movimento Browniano. A constante de difusão (D) é aproximada segundo a equação 2.23. A força térmica presente no sistema é dada por:

$$E_{\text{Térmica}} = k_B T \quad (4.2)$$

a qual é responsável pelo movimento das partículas devido a flutuações térmicas. O aumento da frequência de relaxação das partículas presentes na solução de DMF está relacionado com a força elétrica suplementar. Um efeito bastante pronunciado e claro foi observado em DMF devido à elevada constante dielétrica do solvente e devido ao tamanho dos agregados ($2R_H \sim 50 \text{ nm}$), uma vez que a força elétrica é proporcional a $(2R)^3$ (equação 4.2). Em THF, devido ao pequeno tamanho das partículas e a baixa constante dielétrica de THF em relação ao DMF, o momento de

dipolo induzido nas cadeias livres (matematicamente expresso pela equação 4.1) é negligenciável. Quantitativamente, a força elétrica que age nas cadeias livres corresponde a aproximadamente $2,5 \times 10^{-4} \%$ da força térmica já presente (considerando novamente a equação 4.2) quando $E = 75 \text{ kV/m}$. Nas mesmas condições, a força elétrica produzida pelo momento de dipolo que age sobre as micelas corresponde a $\sim 2,0\%$ da força térmica. Algumas outras considerações podem também ser feitas: mesmo sendo a força elétrica relativamente pequena comparada com a força térmica em DMF, os efeitos observados são bastante pronunciados. O movimento Browniano parece ser ainda predominante no sistema, uma vez que a relação linear Γ vs. q^2 em toda faixa de campo elétrico aplicado é observada - Figura 7.4.

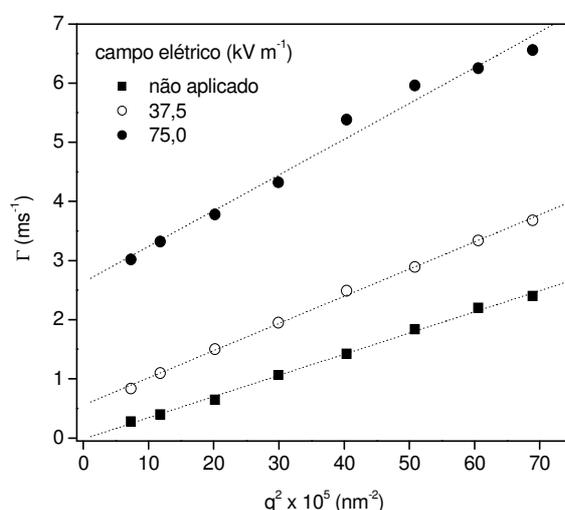


Figura 7.4. Γ vs. q^2 para PAI₁₁PS₂₇₁PAI₁₁ dissolvido em DMF ($c = 5 \text{ mg/ml}$) na ausência de campo elétrico e sob efeito de campo elétrico com diferentes intensidades conforme a legenda.

A relação linear entre D_E e o quadrado do campo elétrico aplicado (Figura 7.5) possui um coeficiente angular menor nas micelas do que para as esferas rígidas de PMMA (Figura 4.7), o que certamente está relacionado às diferenças nos tamanhos das partículas em questão, considerando-se a mesma natureza química do solvente.

Da mesma forma que para as esferas de PMMA, um coeficiente linear (Γ_0) é adicionado aos perfis de Γ vs. q^2 sob efeito de campo elétrico externo. Este parâmetro também é linearmente dependente de E^2 (Figura 7.5). Acredita-se que estes valores de frequência estejam relacionados à geração de uma correlação de fundo no sistema. É importante notar que o momento de dipolo

gerado e o vetor campo elétrico aplicado têm direções opostas neste caso ($\beta < 0$, uma vez que $\epsilon_{DMF} > \epsilon_{PS}$). Assim, as micelas tendem a rotacionar no intuito de alinhar os seus momentos de dipolo com o campo elétrico.⁴

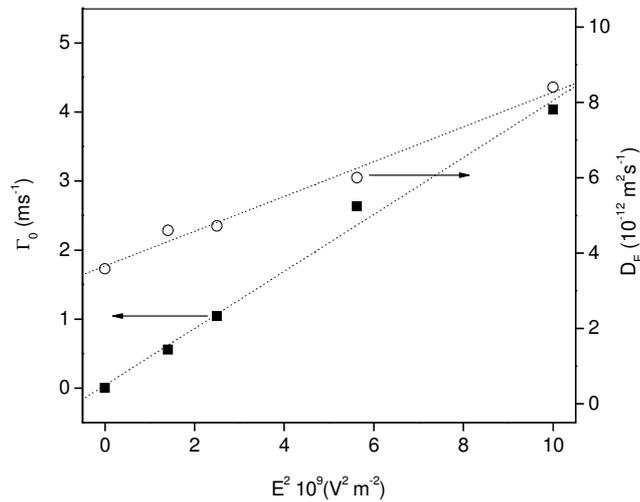


Figura 7.5. Dependência de D_E e de Γ_0 em função de E^2 para PAI₁₁PS₂₇₁PAI₁₁ ($c = 5$ mg/ml) dissolvido em DMF.

Este processo gera forças de repulsão entre as partículas, como demonstrado no esquema da Figura 7.6. A princípio, o aparecimento de Γ_0 não deve estar relacionado com movimentos rotacionais induzidos nas partículas, mas com uma polarização de fundo no sistema.

As amplitudes das distribuições dos tempos de relaxação bem como a intensidade média de luz espalhada pela solução não foram modificadas no decorrer dos experimentos, sugerindo que a força imposta neste caso só tem influência no comportamento dinâmico das partículas, mas não na sua estrutura.

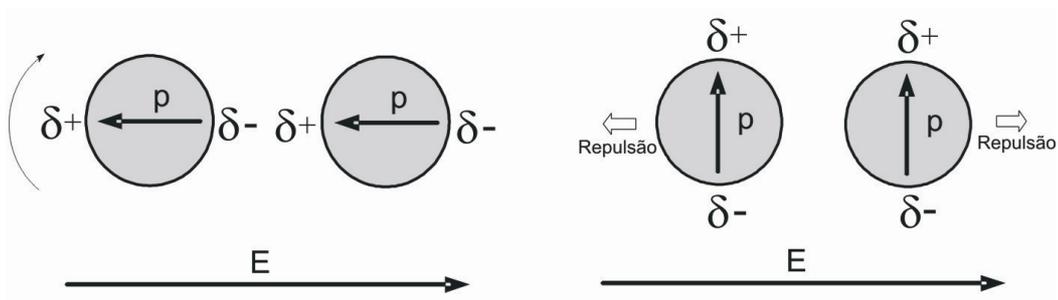


Figura 7.6. Esquema ilustrando o comportamento das micelas sob efeito de campo elétrico ($\beta < 0$).

7.3.2 Comportamento em Solvente Apolar

O comportamento dinâmico do copolímero PAI₁₁PS₂₇₁-PAI₁₁ dissolvido em cicloexano (solvente apolar) também foi estudado sob efeito de campo elétrico externo. A Figura 7.7 mostra a função de correlação temporal (A) e a distribuição dos tempos de relaxação revelada para uma solução ($c = 5$ mg/ml) de PAI₁₁PS₂₇₁ PAI₁₁ dissolvido em cicloexano. Cadeias poliméricas dissolvidas ($2R_H \sim 9$ nm) estão presentes simultaneamente com grandes agregados ($2R_H \sim 200$ nm), provavelmente sem uma estrutura definida. Estas heterogeneidades são atribuídas à formação de grandes partículas, uma vez que cicloexano é um solvente relativamente pobre para PS, e não deve ser descartada a possibilidade de algumas cadeias estarem agregadas.

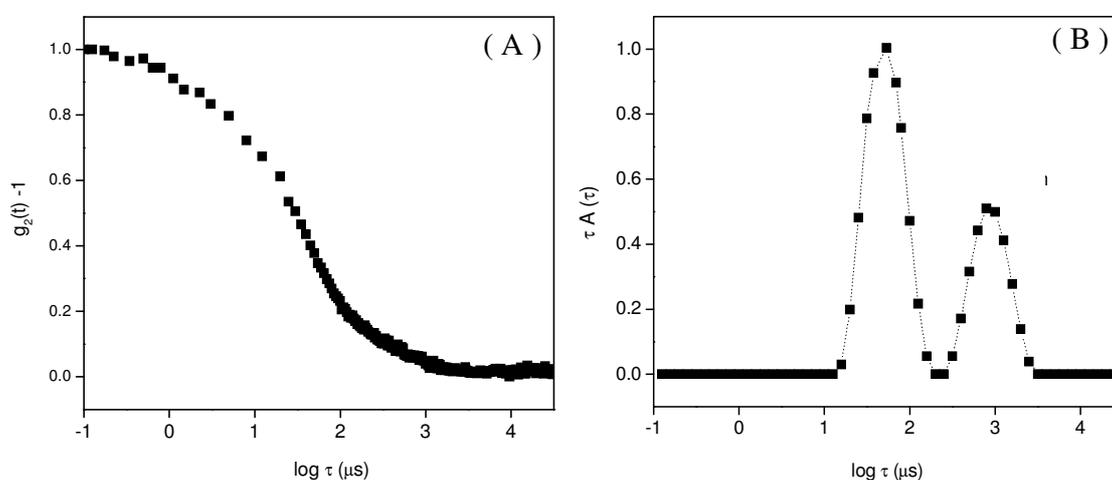


Figura 7.7. Função de correlação temporal (A) e distribuição dos tempos de relaxação (B) para uma solução de PAI₁₁PS₂₇₁PAI₁₁ dissolvido em cicloexano ($c = 5$ mg/ml).

As duas distribuições compreendem estruturas governadas pelo regime difusivo como pode ser visto na Figura 7.8, que mostra $\Gamma_{\text{rápido}}$ (relacionado ao movimento das cadeias livres) e Γ_{lento} (relacionado ao movimento dos agregados) em função de q^2 .

Quando o campo elétrico é acionado e passa através da solução, somente as partículas espalhantes maiores sofrem algum efeito, e de uma maneira diferente daquela observada até o momento. A Figura 7.9 mostra a dependência de $\Gamma_{\text{rápido}}$ e Γ_{lento} contra o quadrado do campo elétrico aplicado.

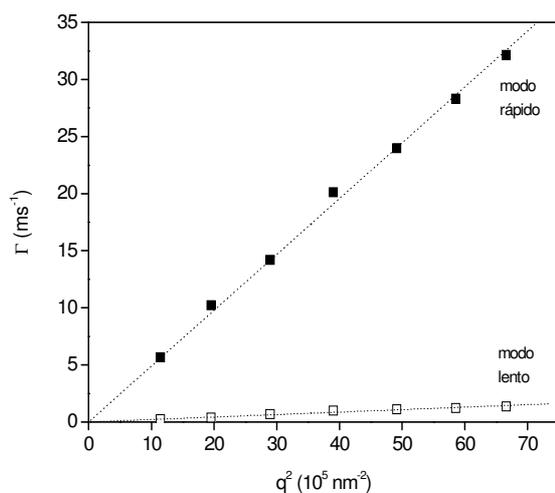


Figura 7.8. $\Gamma_{\text{rápido}}$ e Γ_{lento} vs. q^2 para PAI₁₁PS₂₇₁PAI₁₁ dissolvido em ciclohexano livre de aplicação de campo elétrico ($c = 5 \text{ mg/ml}$).

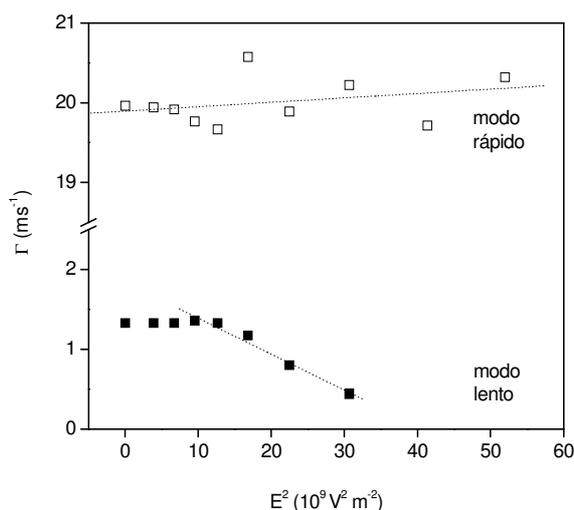


Figura 7.9. $\Gamma_{\text{rápido}}$ e Γ_{lento} vs. E^2 para PAI₁₁PS₂₇₁PAI₁₁ dissolvido em ciclohexano ($c = 5 \text{ mg/ml}$).

Para este sistema, foi possível aplicar campo elétrico com intensidade de até 225 kV/m. Até 100 kV/m ($E^2 = 10^{10} \text{ V}^2 \text{ m}^{-2}$) a força externa não tem influência nos valores de Γ , ou seja, a energia elétrica oferecida é insuficiente para provocar qualquer mudança. Para intensidades mais elevadas, o campo elétrico exerce influência significativa sobre os agregados, onde o modo lento é deslocado para a região de tempos maiores (frequências menores).

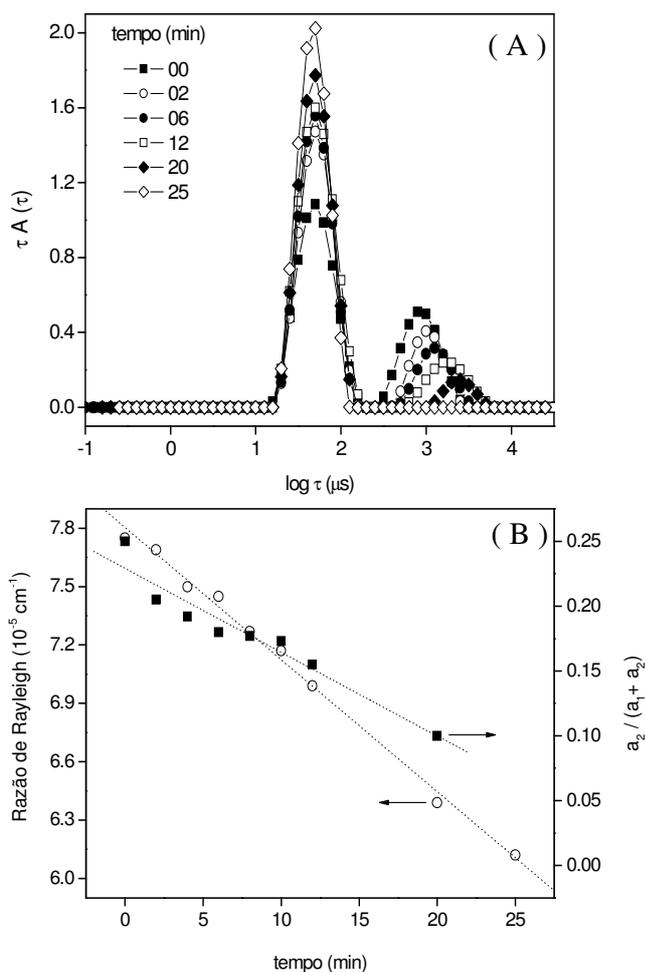


Figura 7.10. Distribuições dos tempos de relaxação obtidos a partir de funções de correlação monitoradas a $\theta = 60^\circ$ em função do tempo quando um campo elétrico com intensidade igual a 225 kV/m é aplicado sobre uma solução de PAI₁₁PS₂₇₁PAI₁₁ (5 mg/ml) dissolvido em cicloexano (A); Razão de Rayleigh e amplitude relativa da componente dos agregados (a_2) com relação às cadeias livres (a_1), ambos em função do tempo de aplicação do campo elétrico (B).

No intuito de se observar melhor este interessante efeito de campo elétrico na dinâmica do sistema, funções de correlação temporal foram monitoradas para um campo elétrico constante de 225 kV/m durante certo período de tempo. As distribuições dos tempos de relaxação em função do tempo são mostradas na Figura 7.10(A). Da mesma forma, observa-se o deslocamento do modo lento para a direção de tempos maiores em função do tempo. Além disso, outras evidências interessantes foram observadas: primeiro, a intensidade de luz absoluta espalhada pela solução

(Razão de Rayleigh) e, mais importante, a amplitude da componente relativa aos agregados na distribuição dos tempos de relaxação, diminuem em função do tempo – Figura 7.10(B).

Considerando os experimentos realizados, sugerem-se algumas hipóteses para os fatos experimentais observados: certamente, o deslocamento do modo lento na direção de tempos maiores deve estar relacionado a um aumento na dimensão dos agregados. Isto é, no valor de R_H dos mesmos, uma vez que mudanças em outros parâmetros físicos do sistema (temperatura ou viscosidade da solução) deveriam afetar também a dinâmica das cadeias livres.

O valor de R_H dos agregados aumenta praticamente 2,5 vezes (de 100 nm até 250 nm) em 20 minutos de aplicação de campo elétrico ($E = 225$ kV/m). Depois disso, a análise feita utilizando o algoritmo REPES foi incapaz de resolver o modo lento devido ao fato deste apresentar uma amplitude relativa muito pequena, ou seja, devido à intensidade de luz espalhada pelas partículas grandes ser muito baixa.

Acredita-se que este aumento de tamanho observado pode estar relacionado com a atração entre os agregados. Devido ao pequeno volume das cadeias livres, estas não sofrem efeito de campo elétrico ($E_{elétrica}/E_{térmica} = 1,31 \times 10^{-4} \%$ para um campo elétrico de 225 kV/m). Contraditoriamente, o momento de dipolo induzido gera uma força elétrica considerável sobre os agregados ($E_{elétrica}/E_{térmica} = 1,1 \%$ para a mesma condição). O solvente cicloexano tem um valor de constante dielétrica igual a 2,0. O valor da constante dielétrica do PS é em torno de 2,6.⁵ Infelizmente, não temos este valor para PAI, mas certamente, o valor deve ser um pouco maior que 2,6 levando-se em conta a geometria e a estrutura molecular da unidade repetitiva. Desta forma, o parâmetro β para este sistema apresenta um valor positivo e conseqüentemente, o momento de dipolo gerado nas partículas tem a mesma direção que o vetor campo elétrico aplicado. Esta situação ($\beta > 0$) facilita que agregados próximos se atraiam conforme mostrado na Figura 7.11, conduzindo a formação de partículas ainda maiores.

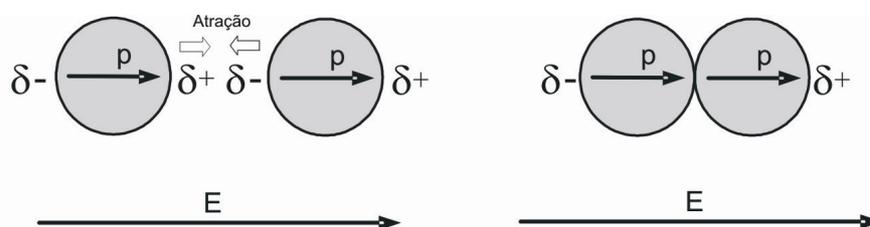


Figura 7.11. Esquema ilustrando o comportamento dos agregados sem estrutura definida sob efeito de campo elétrico ($\beta > 0$).

Este processo conduz a uma redução no número de partículas grandes atravessando o volume de espalhamento, a redução na importância de a_2 na curva de distribuição dos tempos de relaxação e ainda, a redução na intensidade de luz espalhada pela solução. Acreditamos que estas evidências experimentais sejam uma consequência de uma posterior precipitação destas partículas devido ao seu elevado tamanho e a sua alta densidade.

7.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Complementando os resultados obtidos para o sistema de nanoesferas rígidas de PMMA-PHSA, o efeito do surgimento de um momento de dipolo agindo sobre as partículas espalhantes também foi observado nas soluções contendo o copolímero tribloco $\text{PAI}_{11}\text{PS}_{271}\text{PAI}_{11}$. Neste sistema, o tamanho da partícula presente em solução tem uma importância ímpar. Em THF, mesmo este sendo um solvente com uma constante dielétrica relativamente elevada, não se observou efeito na dinâmica das cadeias livres sob efeito de campo elétrico externo devido ao pequeno volume das mesmas. O contrário foi observado para micelas formadas em DMF, as quais tiveram seu comportamento dinâmico influenciado devido ao maior volume e porque DMF apresenta uma constante dielétrica bastante elevada. Da mesma forma, o aumento da frequência de relaxação relativa ao movimento das micelas também é linearmente dependente do quadrado do campo elétrico aplicado. Além de variações no movimento translacional, acredita-se que o campo elétrico também gera uma correlação de fundo em alguns casos, sugerida pelo aparecimento de um coeficiente linear nas curvas de Γ vs. q^2 . Entretanto, este comportamento precisa ainda ser compreendido em detalhes. Por último, em cicloexano, conseguimos observar um comportamento diferente e relacionado à agregação de partículas grandes que provoca posteriormente um processo de precipitação das mesmas. Isto explicaria a diminuição da intensidade de luz espalhada proveniente da solução e o desaparecimento da componente do agregado nas curvas de distribuição dos tempos de relaxação.

7.5 REFERÊNCIAS

- (1) Li, G.; Shi, L.; Ye, Q.; Zhou, W.; Tian, J. *Colloid Polym. Sci.* **2006**, *284*, 1179–1183
- (2) Bordel, D.; Putaux, J. L.; Heux, L. *Langmuir* **2006**, *22*, 4899–4901.

- (3) David, R. L. ‘*Handbook of Chemistry and Physics*’, 78th ed.,CRC Press, Inc. New York 1997–1998.
- (4) Boissy, C.; Atten, P.; Foule, J. N. *J. Electrostatics* **1995**, 35, 13.
- (5) Brandrup, E. H. Immergut, ‘*Polymer Handbook*’, 3rd ed.,Wiley, New York 1991.

CAPÍTULO 8

EFEITO DE CAMPO ELÉTRICO NA ESTRUTURA DE ARRANJOS TRIDIMENSIONAIS FORMADOS A PARTIR DE COPOLÍMERO DIBLOCO

8.1 INTRODUÇÃO

8.1.1 Obtenção de Estruturas Auto-Organizadas em Misturas de Solventes Parcialmente Miscíveis

Quando um copolímero em bloco do tipo AB é dissolvido em uma mistura de solventes imiscíveis a e b , onde a é um bom solvente para o bloco A (e precipitante para B) e b é bom solvente para B (e precipitante para A), as cadeias poliméricas são necessariamente guiadas para a interface líquido-líquido no primeiro instante, devido às interações favoráveis de cada par bloco-solvente.^{1,2} A tensão nesta interface é reduzida, conduzindo a uma perda de entropia e um aumento na energia de extensão das cadeias poliméricas. O balanço entre a energia interfacial e a elasticidade das cadeias determina a densidade polimérica na interface.³

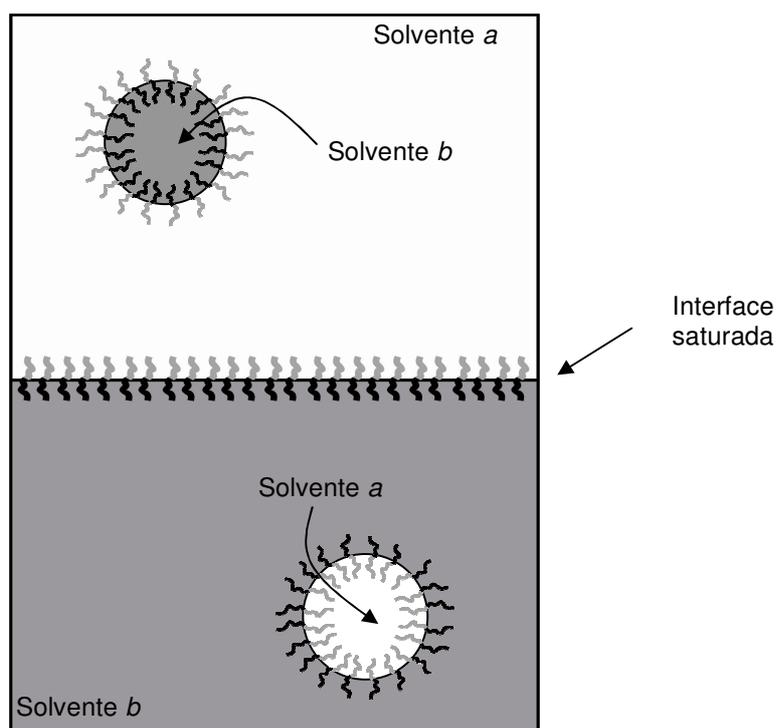


Figura 8.1. Copolímero dibloco como emulsificador de solventes imiscíveis. Os dois líquidos se separam em fases formando uma interface macroscópica. O copolímero se dirige à interface reduzindo a tensão interfacial. A saturação da interface macroscópica conduz à formação de microdomínios com a interface recoberta por cadeias do copolímero em bloco.

Quando esta interface macroscópica é saturada pelas cadeias de copolímero, novas interfaces precisam ser formadas e como resultado, microdomínios estáveis dos solventes *a* e *b*, estabilizados pelos copolímeros em bloco presente na interface *a/b* são formados, resultando em uma microemulsão, como mostrado na Figura 8.1.

A área total da interface é definida pela fração volumétrica inicial de copolímero e pela densidade na superfície (ou o número de cadeias por unidade de área). A análise da interface coberta por copolímero (curvatura e densidade superficial) nos permite determinar a morfologia dos microdomínios formados como uma função da assimetria dos copolímeros em bloco e da composição do sistema. Este tipo de modelo foi tratado teoricamente usando a aproximação do campo-médio⁴ e os modelos de escala,⁵ e concluiu-se que, dependendo principalmente da simetria dos copolímeros em bloco, várias estruturas ordenadas podem ser formadas, particularmente estruturas lamelares, hexagonais formadas por cilindros ou microdomínios esféricos formando um arranjo cúbico.

Experimentalmente, observou-se que para sistemas de copolímeros em bloco dissolvidos em solventes seletivos inversos, as morfologias dos produtos finais dependem em princípio da composição da mistura de solventes, da concentração e composição dos copolímeros em bloco e da temperatura do sistema. Por exemplo, poliestireno-*b*-polibutadieno (PS₁₆PB₇₉) a uma concentração de 10% *w/w* dissolvido em misturas de cicloexano e DMF ($\phi_{\text{DMF}} = 0,08$) gerou a formação de domínios esféricos em um arranjo tridimensional cúbico. Por outro lado, PS₄₁PP₅₄ e PS₄₅PP₁₃₅ (PP - polipropileno) no mesmo tipo de mistura ($c = 10\% w/w$ e $\phi_{\text{DMF}} = 0,18$ para ambos os casos) conduziram a formação de cilindros de DMF empacotados na forma hexagonal e imersos numa matriz líquida de cicloexano.⁶

Para os experimentos sob efeito de campo elétrico externo, trabalhou-se com o copolímero em bloco PS₁₆PB₇₉ dissolvido em misturas de cicloexano e DMF. Estes dois solventes são completamente miscíveis acima da curva de coexistência, a qual apresenta uma temperatura crítica em 51,4 °C na fração volumétrica de DMF ($\phi_{\text{DMF}} = 0,327$), como mostrado na Figura 8.2. Abaixo da curva de coexistência, ocorre a separação de fases: uma fase rica em DMF coexistindo com outra fase rica em cicloexano. Na temperatura ambiente (20 °C), a separação de fases é observada para $0,05 \sim \phi_{\text{DMF}} < \sim 0,80$.

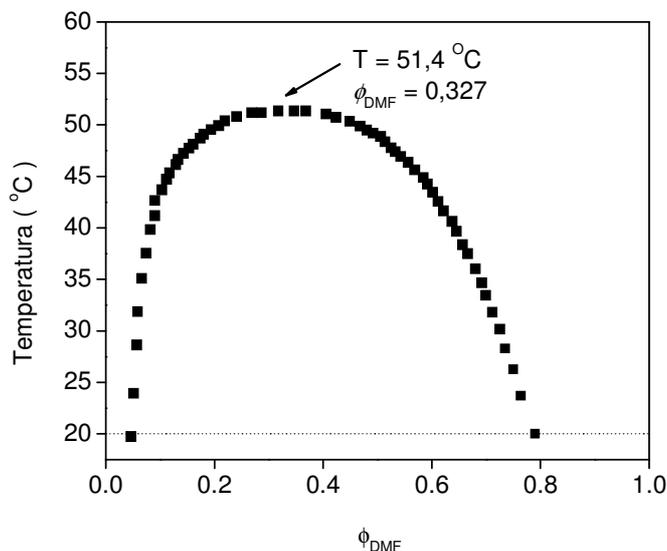


Figura 8.2. Curva de coexistência para cicloexano e DMF em função da temperatura e fração volumétrica de DMF (ϕ_{DMF}).

Quando o copolímero PS₁₆PB₇₉ é adicionado à mistura destes solventes seletivos inversos (com composição majoritária de cicloexano), ocorre a formação de uma solução homogênea a altas temperaturas onde os dois solventes são completamente miscíveis. Reduzindo-se a temperatura, abaixo da curva de coexistência, não há separação macroscópica dos solventes, mas ocorre a microseparação de fases, onde microdomínios de DMF estão imersos numa matriz líquida de cicloexano e com a interface recoberta por PS₁₆PB₇₉. Neste caso, DMF é um bom solvente para PS e mau solvente para PB e cicloexano é bom solvente para PB e um θ ou mau solvente para PS, dependendo da temperatura ($T_{\theta} = 34,5$ °C).

8.1.2 Efeitos de Campo Elétrico na Estrutura de Copolímeros em Bloco

A aplicação de campo elétrico externo se mostrou uma técnica poderosa para controlar a orientação de copolímeros em bloco quando estes se encontram em soluções concentradas. Krausch et al.⁷ mostraram que é possível induzir o alinhamento do copolímero tribloco poliestireno-*b*-poli(2-hidroxietilmetacrilato)-*b*-polimetilmetacrilato sob efeito de campo elétrico externo. A partir de uma solução concentrada do copolímero tribloco em THF (bom solvente para

todos os blocos), a aplicação de um campo elétrico com intensidade igual a 1,8 kV/mm foi eficiente para se alinhar os microdomínios na direção paralela do campo elétrico aplicado durante a evaporação do solvente. Posteriormente, os mesmos autores investigaram a cinética de alinhamento de copolímeros em bloco utilizando medidas de SAXS sob efeito de campo elétrico resolvidas do tempo. Dois processos distintos foram identificados: i) migração dos contornos de grão e rotação dos grãos inteiros, sendo que o primeiro é dominante em sistemas pouco segregados enquanto que o segundo é dominante em sistemas de forte segregação.⁸ A cinética de orientação dos microdomínios segue um decaimento exponencial simples com o tempo de decaimento característico variando desde poucos segundos até alguns minutos, dependendo da intensidade de campo elétrico aplicado, concentração, temperatura⁹ e ordem inicial do sistema.¹⁰ Em sistemas de PS-*b*-PI altamente orientados perpendicularmente ao campo elétrico aplicado, somente nucleação e crescimento de domínios são possíveis, e o processo de alinhamento paralelo ao vetor campo elétrico aplicado é relativamente lento. Em sistemas menos ordenados, rotação dos grãos é possível, e o processo é consideravelmente mais rápido.

A influência do contraste dielétrico entre os blocos também foi investigado.¹¹ Descobriu-se que o alinhamento de microdomínios paralelos ao vetor campo elétrico aplicado é alcançado mais facilmente quanto maior for o contraste dielétrico entre os blocos formadores de um determinado copolímero ($\Delta\epsilon$).

Campos elétricos provaram também serem efetivos para controlar a orientação de microdomínios de copolímeros em bloco organizados em filmes. Na orientação de filmes finos, há sempre a influência significativa da interação interfacial (ou seja, a interação preferencial de um dos blocos com o substrato, que tende a orientar os microdomínios paralelamente à superfície do substrato onde se encontra o filme).¹² Tsori e Andelman¹³ estudaram teoricamente os efeitos interfaciais na transição de lamelas perpendiculares para paralelas ao vetor campo elétrico aplicado em copolímeros em bloco e sugeriram que a orientação dos microdomínios ocorre em duas regiões de campo elétrico distintos, com mecanismos distintos. Pereira e Williams¹⁴ estudaram o mesmo efeito e concluíram que a orientação de microdomínios em um filme fino para uma direção paralela ao vetor campo elétrico aplicado acontece mais facilmente para filmes mais espessos. A aplicação de campo elétrico em uma direção normal à superfície do substrato tende a sobrepor as interações interfaciais e orientar os microdomínios na direção do campo elétrico aplicado. Negligenciando os efeitos de confinamento, o campo elétrico crítico necessário

para orientar microdomínios em filmes finos de copolímeros em bloco na direção do vetor campo elétrico pode ser dado por:^{13,14}

$$E_{\text{crítico}} = \Delta\gamma^{1/2} \frac{2(\epsilon_A - \epsilon_B)^{1/2}}{\epsilon_A - \epsilon_B} t^{-1/2} \quad (8.1)$$

Onde $\Delta\gamma$ é a diferença entre a energia interfacial de cada bloco com o substrato, os parâmetros ϵ_A e ϵ_B são as constantes dielétricas dos blocos e t se refere à espessura do filme. Matsen¹⁵ também estudou teoricamente o alinhamento produzido por campo elétrico em domínios cilíndricos de copolímeros em bloco e também sugeriu que há uma significativa influência das interações superficiais no processo de alinhamento.

Experimentalmente, observou-se que é possível orientar filmes finos formados desde PS-*b*-PMMA simétrico ($f_{\text{PS}} = f_{\text{PMMA}}$), onde a microseparação de fase ocorre em forma de lamelas^{12,16} ou assimétrico¹⁷ ($f_{\text{PS}} > f_{\text{PMMA}}$ com $f_{\text{PMMA}} \sim 0,30$), onde há a formação de cilindros de PMMA imersos em uma matriz de PS, por imposição de campo elétrico com intensidade ~ 30 kV/mm. Em sistemas lamelares formados por PS-*b*-PMMA, a adição de íons lítio (Li^+) aumenta drasticamente o contraste dielétrico entre os blocos pela formação de complexos Li-PMMA, o que diminui significativamente a intensidade de campo elétrico necessária para o alinhamento.¹⁸

Além de alinhamento, observou-se que a aplicação de campo elétrico externo pode induzir a transição de fase ordem-ordem (esferas-cilindros) em filmes finos. Quando a fração volumétrica de PMMA é relativamente baixa ($f_{\text{PMMA}} < 0,20$), a microseparação de fase em PS-*b*-PMMA se dá na forma de microdomínios esféricos de PMMA imersos em uma matriz de PS. Neste caso, sob efeito de campo elétrico com intensidade ~ 40 kV/mm é possível deformar os microdomínios esféricos, formar elipsóides que posteriormente se interconectam e formam cilindros penetrando através do filme fino.¹⁹ Para todos estes casos, a força motriz das transições é governada pelo contraste dielétrico entre os blocos ($\sim \Delta\epsilon^2 E^2$). A energia interfacial também exerce influência na transição de fase esferas-cilindros induzida por campo elétrico em filmes finos de PS-*b*-PMMA²⁰ e a formação de complexos Li-PMMA também facilita esse processo de transição pelo aumento do contraste dielétrico da mesma forma que ocorre no processo de alinhamento. Matsen estudou teoricamente a conversão de domínios esféricos para cilíndricos em filmes finos de copolímeros dibloco. A probabilidade de ocorrer este tipo de transição é maior, quanto maior for o contraste

dielétrico entre os blocos, particularmente quando o bloco de menor constante dielétrica forma a matriz.²¹

O objetivo do presente capítulo é verificar o efeito de campo elétrico no arranjo tridimensional de microemulsões formadas por microdomínios esféricos de DMF imersos em uma matriz líquida de cicloexano e a interface líquido-líquido recoberta por PS₁₆PB₇₉. O grande interesse em se estudar estas estruturas sob efeito de campo elétrico externo é a existência de uma enorme incompatibilidade dielétrica entre matriz líquida ($\epsilon_{\text{cicloexano}} = 2,2$) e microdomínios ($\epsilon_{\text{DMF}} \sim 38$), o que o torna estes sistemas bastante suscetíveis a efeitos de campo elétrico

8.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E MEDIDAS.

O copolímero nomeado PS₁₆PB₇₉ foi comprado da Polymer Source e usado como recebido. Os solventes utilizados (cicloexano e DMF) eram de grau analítico (Fluka). Na preparação das amostras, certa quantidade de material polimérico e a mistura de solventes foram colocados em uma cubeta de vidro ótico que posteriormente foi vedada. Em seguida, deixou-se as soluções homogeneizarem em uma estufa por 24 horas a temperatura de 60°C (acima da curva de coexistência dos solventes - Figura 8.2).

As medidas foram realizadas utilizando-se o equipamento descrito no Capítulo 3 com o capacitor construído acoplado. As intensidades de espalhamento foram corrigidas levando-se em consideração a transmissão das amostras antes e durante a aplicação de campo elétrico.

8.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 8.3 mostra o perfil de SAXS (na representação de Kratky como $Iq^2 \times q$) para uma amostra de PS₁₆PB₇₉ (10% w/w) dissolvido em uma mistura de cicloexano e DMF ($\phi_{\text{DMF}} = 0,20$). O perfil da curva de SAXS na região de menores ângulos revela três picos. O pico principal está localizado a $q^* = 0,1339 \text{ nm}^{-1}$. Outros dois picos com correlação $\sqrt{2}q^* = 0,1873 \text{ nm}^{-1}$ e $\sqrt{3}q^* = 0,2319 \text{ nm}^{-1}$ também são observados claramente. Este tipo de correlação é típica da formação de uma estrutura cúbica de corpo centrado ou cúbica simples, muito provavelmente cúbica de corpo centrado, a qual é termodinamicamente mais estável.

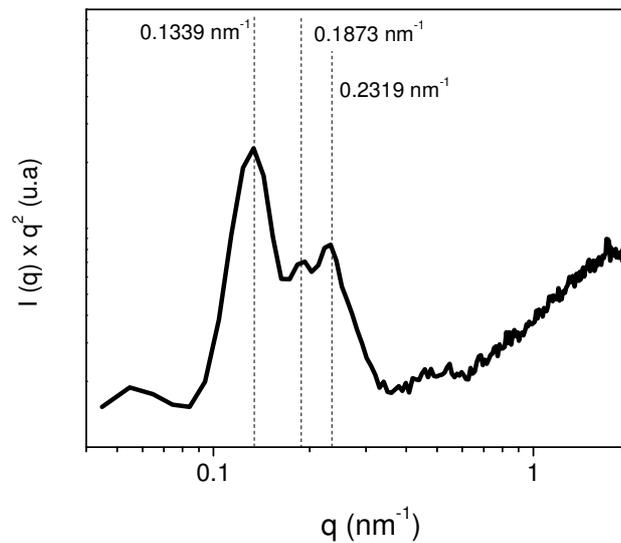


Figura 8.3. Iq^2 vs. q para o copolímero dibloco $PS_{16}PB_{79}$ dissolvido em mistura de cicloexano e DMF ($\phi_{DMF} = 0,20$), na ausência de campo elétrico ($E = 0$ kV/mm).

Como discutido no Capítulo 2, o pico principal neste caso em $q^* = 0,1339 \text{ nm}^{-1}$ está relacionado com a distância entre os planos de espalhamento 110 (D_{110}) em um arranjo cúbico de corpo centrado. Desta forma, podemos calcular a dimensão da aresta (a) de acordo com a equação 2.45. O valor da aresta para a célula unitária em questão é igual a 66 nm ($a = 66 \text{ nm}$). A estrutura cúbica provavelmente formada de acordo com estes primeiros resultados, e as respectivas dimensões calculadas, estão mostradas na Figura 8.4.

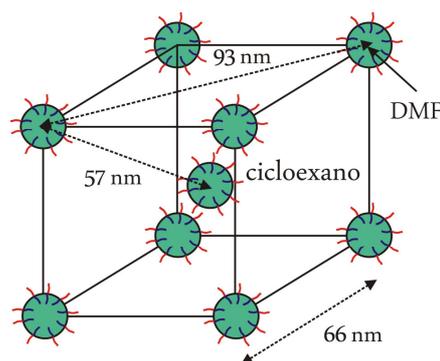


Figura 8.4. Representação do arranjo cúbico sugerido pelo perfil de SAXS mostrado na Figura 8.3 para o copolímero $PS_{16}PB_{79}$ dissolvido em mistura de cicloexano e DMF ($\phi_{DMF} = 0,20$).

À medida que um campo elétrico é aplicado sobre a amostra, dependendo da intensidade, o perfil de espalhamento se torna completamente diferente, como visto na Figura 8.5 para intensidade de campo elétrico aplicado $E = 2$ kV/mm.

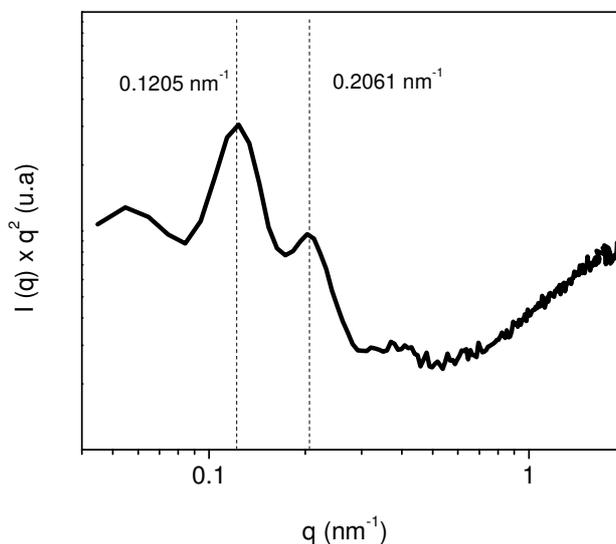


Figura 8.5. Iq^2 vs. q para o copolímero dibloco PS₁₆PB₇₉ dissolvido em mistura de cicloexano e DMF ($\phi_{\text{DMF}} = 0,20$) na presença de campo elétrico aplicado *in-situ* com intensidade $E = 2$ kV/mm.

O pico de espalhamento principal é neste caso deslocado para um valor de q^* menor ($q^* = 0,1205 \text{ nm}^{-1}$) e a correlação anteriormente vista em $\sqrt{2}q^*$ desaparece do perfil de espalhamento, restando somente a correlação em $\sqrt{3}q^* = 0,2061 \text{ nm}^{-1}$. Acredita-se que esta transição no perfil de espalhamento esteja relacionada com a mudança de um arranjo cúbico conforme mostrado na Figura 8.4 para um arranjo de cilindros empacotados de uma forma hexagonal conforme mostrado na Figura 8.6, onde a dimensões foram calculadas com base na equação 2.46.

Neste caso, cilindros de DMF recobertos pelo copolímero dibloco estariam imersos na matriz líquida de cicloexano. Este tipo de transição da fase jamais foi observado por indução de campo elétrico. Transições de fase deste tipo são conhecidas em copolímeros em bloco, em massa,²²⁻²⁷ onde o mecanismo de transição acontece de modo que os microdomínios esféricos localizados em uma direção normal ao plano de espalhamento (111) são alongados e posteriormente se interconectam formando cilindros. Acredita-se que os microdomínios podem

ser deformados pela ação do campo elétrico da mesma forma, e a mesma transição promovida pela ação da temperatura pode ocorrer pela ação de campo elétrico.

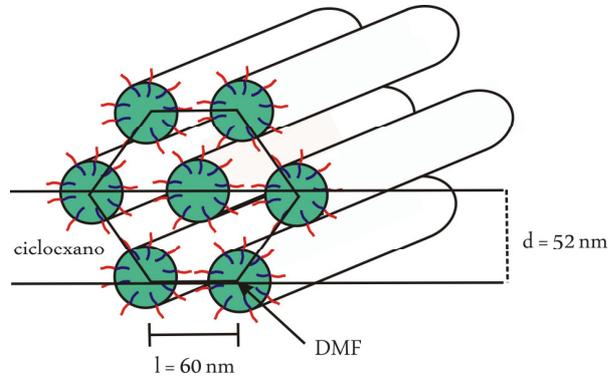


Figura 8.6. Representação para o arranjo de cilindros empacotados de forma hexagonal sugerido pelo perfil de SAXS mostrado na Figura 8.5 para o copolímero em bloco $PS_{16}PB_{79}$ dissolvido em mistura de cicloexano e DMF ($\phi_{DMF} = 0,20$) e sob efeito de campo elétrico com intensidade $E = 2$ kV/mm.

A Figura 8.7 mostra a unidade de célula para um sistema cúbico de corpo centrado, onde três esferas brancas estão colocadas na direção normal de dois planos (111), mostrados como linha sólida e linha tracejada.

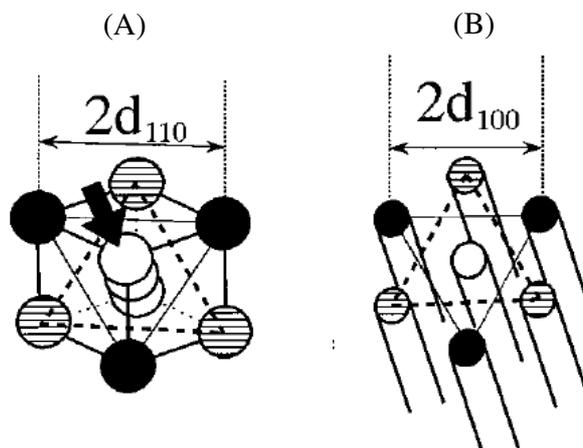


Figura 8.7. Representação de um arranjo cúbico de corpo centrado genérico (A) e de um sistema de cilindros empacotados de forma hexagonal (B). A flecha espessa preta em (A) mostra as esferas brancas que se interconectam para formar cilindros durante uma transição de fase do tipo BCC-HEX promovida pela temperatura.²³

Os resultados experimentais mostraram que, tendo em mente que os picos principais estão relacionados com a distância entre planos de espalhamento D_{110} no domínio cúbico de corpo centrado, e com planos de espalhamento D_{10} no domínio hexagonal, como descrito e discutido no Capítulo 2, concluiu-se que $D_{110} < D_{10}$. Ou seja, além do alongamento das esferas, há ainda um afastamento dos domínios formados por algum motivo que ainda está sendo investigado. Considerando-se ainda que a fração volumétrica de microdomínios esféricos existentes inicialmente deve ser igual à fração volumétrica de microdomínios cilíndricos formados, onde ambas podem ser determinadas através das equações 8.2 e 8.3:

$$\phi_{esferas} = \frac{\sqrt{8}}{3} \pi \left(\frac{R_{esferas}}{D_{110}} \right)^3 \quad (8.2)$$

$$\phi_{cilindros} = \frac{\sqrt{3}}{2} \pi \left(\frac{R_{cilindros}}{D_{10}} \right)^2 \quad (8.3)$$

necessariamente, $R_{cilindros} < R_{esfera}$.

Percebeu-se também que este tipo de transição é reversível e, à medida que o campo elétrico aplicado é desligado, a correlação do pico em $\sqrt{2}q^*$ volta a ser visível numa escala de tempo de aproximadamente 5 minutos. Isto sugere o retorno para o sistema cúbico inicialmente presente. Estes sistemas de microemulsões sob efeito de campo elétrico externo continuarão sendo investigados.

8.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo mostramos alguns resultados preliminares referente ao estudo de microemulsões sob efeito de campo elétrico externo. Este tipo de sistema continuará sendo investigado através de experimentos a serem realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Os resultados preliminares sugerem que uma transição de fases desde um sistema cúbico de corpo centrado ocorre, gerando um sistema de cilindros empacotados de forma hexagonal quando um campo elétrico atravessa a microemulsão com intensidade $E = 2$ kV/mm. Na transição de fase sugerida, ocorre o afastamento dos cilindros formados com relação aos domínios esféricos inicialmente presentes.

8.5 REFERÊNCIAS

- (1) Rigby, D.; Roe, R. J. *Adv. Polym. Sci.* **1987**, *82*, 105.
- (2) Cogan, K. A.; Gat, A. P. *Macromolecules* **1990**, *23*, 745.
- (3) Halperin, A.; Tirrell, M.; Lodge, T. P. *Adv. Polym. Sci.* **1991**, *100*, 31.
- (4) Cantor, R. *Macromolecules* **1980**, *14*, 1186.
- (5) Dan, N.; Tirrell, M. *Macromolecules* **1993**, *26*, 637.
- (6) Stepánek, P.; Tuzar, Z.; Nallet, F.; Noirez, L. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3426.
- (7) Boker, A.; Knoll, A.; Elbs, H.; Abetz, V.; Muller, A. H. E.; Krausch, G. *Macromolecules* **2002**, *35*, 1319.
- (8) Boker, A.; Elbs, H.; Hansel, H.; Knoll, A.; Ludwigs, S.; Zettl, H.; Urban, V.; Abetz, V.; Muller, A. H. E.; Krausch, G. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 1–4.
- (9) Boker, A.; Knoll, A.; Elbs, H.; Abetz, V.; Muller, A. H. E.; Krausch, G. *Macromolecules* **2003**, *35*, 1319–1325.
- (10) Schmidt, K.; Boker, A.; Zettl, H.; Schubert, F.; Hansel, H.; Fischer, F.; Weiss, T. M.; Abetz, V.; Zvelindovsky, A. V.; Sevink, G. J. A.; Krausch, G. *Langmuir* **2005**, *21*, 11974.
- (11) Boker, A.; Schmidt, K.; Knoll, A.; Zettl, H.; Hansel, H.; Urban, V.; Abetz, V.; Krausch, G. *Polymer* **2006**, *47*, 849–857.
- (12) Xu, T.; Hawker, C. J.; Russell, T. P. *Macromolecules* **2003**, *36*, 6178.
- (13) Tsori, Y.; Andelman, D. *Macromolecules* **2002**, *35*, 5161.
- (14) Pereira, G. G.; Williams, D. R. M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 8115.
- (15) Matsen, M. W. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5512.
- (16) Xu, T.; Zhu, Y.; Gido, S. P.; Russell, T. P. *Macromolecules* **2004**, *37*, 2625.
- (17) Xu, T.; Zvelindovsky, A. V.; Sevink, G. J. A.; Lyakhova, K. S.; Jinnai, H.; Russell, T. P. *Macromolecules* **2005**, *38*, 10788.
- (18) Wang, J.; Leiston-Belanger, J. M.; Sievert, J. D.; Russell, T. P. *Macromolecules* **2006**, *39*, 8487.
- (19) Xu, T.; Zvelindovsky, A. V.; Sevink, G. J. A.; Gang, O.; Ocko, B.; Zhu, Y.; Gido, S. P.; Russell, T. P. *Macromolecules* **2004**, *37*, 6980.
- (20) Wang, J.; Chen, W.; Russell, T. P. *Macromolecules* **2008**, *41*, 7227.
- (21) Matsen, M. W. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 074906.
- (22) Sota, N.; Hashimoto, T. *Polymer* **2005**, *46*, 10392.

- (23) Sakurai, S.; Hashimoto, T.; Fetters, L. J. *Macromolecules* **1996**, *29*, 740.
- (24) Lee, H. H.; Jeong, W.; Kim, J. K.; Ihn, K. J.; Kornfield, J. A.; Wang, Z.; Qi, S. *Macromolecules* **2002**, *35*, 785.
- (25) Sota, N.; Sakamoto, N.; Saijo, K.; Hashimoto, T. *Polymer* **2006**, *47*, 3636.
- (26) Sota, N.; Sakamoto, N.; Saijo, K.; Hashimoto, T. *Macromolecules* **2003**, *36*, 4534.
- (27) Li, M.; Liu, Y.; Nie, H.; Bansil, R.; Steinhart, M. *Macromolecules* **2007**, *40*, 9491.

CAPÍTULO 9

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Na presente tese, objetivou-se o estudo de sistemas micelares organizados formados a partir de copolímeros em bloco e o efeito de campo elétrico externo na estrutura e dinâmica de diferentes sistemas coloidais. Os resultados foram obtidos com base em medidas de espalhamento de luz e raios-X. De forma eficiente, construíram-se capacitores para serem usados em medidas de LS e SAXS, os quais permitiram a aplicação de campo elétrico *in-situ*. Devido à ausência de referências sobre o assunto, os estudos foram iniciados a partir de um sistema modelo de esferas rígidas que possibilitou o aprofundamento de aspectos experimentais e teóricos. A auto-organização de uma série abrangente de copolímeros tribloco do tipo ABA dissolvidos em solvente B-seletivo foi estudada e amplamente discutida. Mostrou-se que micelas em forma de flor separadas e bem definidas podem ser obtidas a partir de copolímeros tribloco $\text{PAI}_m\text{PS}_n\text{PAI}_m$ (contendo bloco majoritário de PS) quando dissolvidos em DMF (solvente seletivo para PS). Primeiramente, foram discutidos os parâmetros micelares determinados com base nas características poliméricas de cada amostra. Concluiu-se que os copolímeros tribloco devem possuir uma fração mássica de PAI mínima para que ocorra a agregação ($w_{\text{PAI}} \sim 0,07$), o que para a presente série de amostras significou em torno de 5-6 unidades de PAI em cada bloco de final de cadeia. Quando esta condição é satisfeita, micelas esféricas em forma de flor foram formadas, onde R_H oscilou entre 13,5 nm e 43 nm, sendo que o tamanho foi principalmente influenciado pelo comprimento do bloco de PS (bloco do meio). Devido à baixa fração mássica de PAI em todas as amostras (nunca superior a $w_{\text{PAI}} \sim 0,16$), as micelas em forma de flor foram produzidas com baixo N_w (oscilando desde 21 até 39 cadeias/micela). Além disso, medidas de LS sugeriram a formação de micelas interligadas para um bloco do meio de PS especialmente longo, mesmo em concentrações relativamente baixas. A caracterização da estrutura interna das micelas foi avaliada por meio de medidas de SAXS. Mostrou-se que para todos os casos, as micelas são formadas por um núcleo compacto de PAI livre de solvente e que as cadeias poliméricas formadoras da coroa micelar se apresentam numa conformação estendida em relação à sua dimensão não perturbada. Esta configuração é resultado da pequena área superficial do núcleo que cada cadeia da coroa pode ocupar (A_c/n).

No que diz respeito a sistemas coloidais sob efeito de campo elétrico externo, avaliaram-se as mudanças dinâmicas de diferentes sistemas sob efeito da força adicional. Alguns resultados preliminares com relação a estudos da estrutura de microemulsões sob efeito de campo elétrico externo também foram descritos. Na seção de estudos dinâmicos, trabalhou-se com dois sistemas

diferentes: esferas rígidas de PMMA-PHSA e soluções contendo o copolímero tribloco $\text{PAI}_{11}\text{PS}_{271}\text{PAI}_{11}$. Os experimentos mostraram que é possível modificar o regime Browniano clássico de partículas coloidais quando estas estão sob efeito de campo elétrico externo. Isso somente acontece quando alguns parâmetros chave dos sistemas forem respeitados. Estudando suspensões de esferas rígidas de PMMA-PHSA, mostrou-se que a dinâmica das partículas pode ser afetada por campo elétrico externo quando estas estão suspensas em um líquido de elevada constante dielétrica. Quanto maior a constante dielétrica do solvente onde as esferas rígidas estão suspensas, mais pronunciados serão os efeitos de campo elétrico na dinâmica das partículas. Além disso, através de experimentos extremamente não usuais, conseguiu-se avaliar o comportamento dinâmico destas partículas, sob efeito de campo elétrico, e a temperaturas extremamente baixas (até 223 K). Mostrou-se que os efeitos de campo elétrico são mais pronunciados à medida que a temperatura do sistema é reduzida. Estes estudos primários foram complementados com estudos de soluções de um copolímero tribloco ($\text{PAI}_{11}\text{PS}_{271}\text{PAI}_{11}$) dissolvido em diferentes solventes. Através destes estudos posteriores pôde-se verificar a variação do tamanho de partícula e do contraste dielétrico na dinâmica de partículas coloidais. Nesta etapa, ficou evidente que somente partículas com tamanho considerável são suscetíveis a efeitos de campo elétrico em sua dinâmica. O valor de β relativo ao contraste dielétrico entre partícula e solvente também é bastante relevante no processo dinâmico que acontece: quando $\beta < 0$, ou seja, quando a constante dielétrica do solvente é maior que a constante dielétrica do material que compõe o objeto espalhante, os efeitos básicos estão relacionados a uma aceleração das partículas, onde, provavelmente, ocorrem repulsões entre as mesmas, e a taxa de difusão monitorada por DLS é consideravelmente maior. Por outro lado, quando $\beta > 0$, o comportamento observado foi completamente diferente, onde nestes casos, os resultados sugerem que ocorre agregação de partículas devido à atração entre as mesmas. Todos estes resultados foram compreendidos considerando-se a geração de momento de dipolo sobre as partículas espalhantes quando da aplicação do campo elétrico externo.

Finalmente, mostramos a possibilidade de usar campo elétrico para induzir transições de fase. Em microemulsões formadas a partir da dissolução de um copolímero dibloco ($\text{PS}_{16}\text{PB}_{79}$) em misturas de cicloexano e DMF, ocorre inicialmente a formação de um arranjo tridimensional cúbico de corpo centrado. Os primeiros resultados de SAXS com aplicação de campo elétrico *in-situ* mostraram que é possível gerar uma estrutura de cilindros empacotados de forma hexagonal

quando um campo elétrico com intensidade $E = 2 \text{ kV/mm}$ atravessa a microemulsão inicialmente formada.

Os resultados obtidos na tese são promissores e futuras investigações estão previstas, através da utilização da capacidade instrumental da linha de SAXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas. Pretende-se propor o mecanismo de transição de fase BCC-HEX-BCC neste tipo de sistema, promovido por aplicação de campo elétrico e relacionar a intensidade de campo elétrico necessária para que ocorram as transições de fase com a composição das microemulsões (concentração polimérica e composição de solventes). Para isso, pretende-se monitorar os perfis de raios-X das amostras sob efeito de campo elétrico com tempo de exposição de poucos segundos ($\sim 15 \text{ s}$). Sabe-se que os domínios esféricos precisam ser primeiramente deformados para se interconectarem até formarem cilindros. Muito provavelmente, existe um período de tempo de co-existência entre as fases cúbica e hexagonal. O mecanismo de transição poderá ser acessado por meio do monitoramento em função do tempo das variáveis Iq^* - intensidade do pico principal, $\sigma^2 q^*$ - largura a meia altura do pico principal e Dq^* - espaçamento entre planos de espalhamento.

Existe ainda a perspectiva de se explorar o comportamento de estruturas anisotrópicas sob efeito de campo elétrico externo via DLS. Este aspecto não foi abordado na presente tese. Muito provavelmente, a aplicação de campo elétrico externo em soluções ou suspensões de objetos espalhantes anisotrópicos pode induzir o alinhamento destas entidades, que poderá ser acessado *in-situ* através do monitoramento da intensidade de espalhamento de luz despolarizada proveniente das amostras. Este tipo de acompanhamento pode ser inclusive realizado resolvido no tempo.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)