

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**Estudo Da Agregação De Copolímeros
Anfifílicos De Poli estireno E
Pol i [5- (N, N- Di al qui l ami no) I sopreno] †**

Izabel Cristina Riegel

Engenheira Química

*Realizado sob orientação de
Dimitrios Samios e Cesar Liberato
Petzhold (UFRGS) e de Adi Eisenberg
(McGill University)*

*Tese apresentada ao Programa de
Pós Graduação em Química em
preenchimento final dos requisitos para a
obtenção do título de Doutor em Química.*

Porto Alegre, 03 de outubro de 2002.

†Trabalho financiado pela CAPES (concessão da bolsa), pelo PADCT (CNPq - Brasil) e pelo NSERC (Canadá).

A presente tese foi realizada entre maio/1998 e maio/2002, no Instituto de Química da UFRGS sob orientação de Dimitrios Samios e Cesar Liberato Petzhold e na McGill University-Canadá (out/200 a out/2001), sob orientação de Adi Eisenberg; inteiramente pela autora.

Izabel Cristina Riegel

Comissão Examinadora:

Watson Loh
Instituto de Química – UNICAMP

Álvaro V. Teixeira
Departamento de Física – UFMG

José Schifino
Instituto de Química – UFRGS

Nádyá Pesce da Silveira
Instituto de Química – UFRGS

“Conhecimento não é o que se guarda na memória, ou mesmo o quanto se sabe.

É ser capaz de distinguir entre o que se sabe e o que não se sabe.

É saber aonde ir para encontrar o que se precisa saber; é, enfim, saber como usar a informação obtida.”

– William Feather.

*aos meus pais
Diva e Romeo
e ao meu filho
Vinícius;
pelo elo que nos une.....*

Agradecimentos

Ao professor Dimitrios pela orientação e pelos anos de acolhida científica e longa convivência;

Ao professor Cesar, pela eterna dedicação, exemplo acadêmico e amizade;

Ao professor Eisenberg, pela grande oportunidade profissional e calorosa recepção em seu grupo;

A todos os colegas, amigos e professores do LINDIN, do K-215, e do IQ-UFRGS, pela colaboração, incentivo e amizade;

A todos os colegas do lab 446 e 436, do Dept. de Química da McGill, pelas produtivas discussões científicas, regadas de muita amizade e alegria;

Aos funcionários do IQ-UFRGS que auxiliaram na realização desse trabalho;

Aos funcionários do centro de microscopia da McGill, Jeannie e Eduardo pelo auxílio sempre imediato e confiança depositada;

Aos meus grandes amigos Beth, Márcia, Stella e Domingues (*Brazilian Family*), por fazerem de meus dias em Montreal inesquecíveis;

Aos meus amigos Neil, Muriel, Carl, Michael pela amizade incondicional, generosidade e acolhida;

Às minhas grandes amigas Carmen, Silvana, Simoni e Patrícia, que acompanharam todos os trajetos desse percurso, pelo grande apoio e amizade;

Aos meus irmãos Rafael e Eduardo, pelo carinho e apoio;

Aos meus pais Diva e Romeo, meus exemplos de vida, dignidade e amor, pela generosa presença em todos os momentos e pelo apoio incondicional, sem o qual essa tese não teria se completado;

Ao meu amado filho Vinícius, pela incrível compreensão, apoio, amor e pelo imenso aprendizado que é ser mãe;

Ao meu amor Cícero, pela participação e envolvimento mais que especial nessa reta final.

Aos órgãos de fomento (CNPq e NSERC) pelo auxílio financeiro; e em especial à CAPES pelas bolsas (Brasil e exterior).

Produção Científica

Congressos:

* 23^a. SBQ – Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química- Poços de Caldas, MG- maio/2000.

Pôster: Estudo da Estabilidade de Agregados Micelares (*Crew-Cut*) Obtidos a Partir de Copolímeros Assimétricos Anfífilos. I.C. Riegel, C.L. Petzhold, D. Samios and A. Eisenberg. FQ-012.

* 84a. CSC – Canadian Society of Chemistry – may/2001, Montreal, Canada.

Pôster: Nanoaggregates of an Amphiphilic Block Copolymer: Solvent Composition Dependence of Morphologies. Riegel; I.C.; Petzhold, C.L.; Samios, D. and Eisenberg, A.

* XVIII CSBMM – Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise - Out/2001, Águas de Lindóia, SP- Brasil.

Pôster: Self-Assembly of Block Copolymers of Polystyrene and 5-(*N,N*-diethylamino)isoprene in Selective Solvents. I.C. Riegel, C.L. Petzhold, D. Samios and A. Eisenberg

* IX International Macromolecular Colloquium, 11 a 15 de Novembro/2001, Gramado-RS, Brasil.

Apresentação Oral: Nanoagregados de Copolímeros em Bloco Anfífilos: Controle Morfológico em Função da Natureza e Composição do Solvente Izabel Cristina Riegel, Cesar Liberato Petzhold, Dimitrios Samios and Adi Eisenberg.

* 25^a. SBQ – Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química- Poços de Caldas, MG- de 20 a 23 de maio/2002.

Pôster: Influência da Taxa de Cisalhamento no Controle Morfológico de Agregados Micelares Formados a Partir de Copolímeros Anfífilos. Izabel C. Riegel, Cesar L. Petzhold, Dimitrios Samios and Adi Eisenberg,. FQ- 002

Apresentação Oral: Nanoagregados de Copolímeros em Bloco Anfífilos: Controle Morfológico em Função da Natureza e Composição do Solvente. Izabel C. Riegel, Cesar L. Petzhold, Dimitrios Samios and Adi Eisenberg.

Publicações:

*** Nanoaggregates of an Amphiphilic Block Copolymer: Solvent Composition Dependence of Morphologies.**

Riegel, I.C.; Petzhold, C.L.; Samios, D. and Eisenberg, A., *Suplemento da Revista Acta Microscopica* **2001**.

*** A Novel Bowl-Shaped Morphology of Crew-Cut Aggregates from Amphiphilic Block Copolymers of Styrene and 5-(N,N-Diethylamino)isoprene.**

Izabel C. Riegel, Cesar L. Petzhold, Dimitrios Samios and Adi Eisenberg *Langmuir* **2002**, 18(8), 3358-3363.

Been to the Barber?

Riegel I.C.; Cesar L. Petzhold, Dimitrios Samios and Adi Eisenberg *Science* **2002**, 296(85567), 431-432,. – Seção “Editor’s Choice”.

*** Self-Assembly of Asymmetric Amphiphilic Di and Triblock Copolymers of Styrene and 5-(N,N-diethylamino)isoprene in Selective Solvents.**

Izabel C. Riegel, Cesar L. Petzhold, Dimitrios Samios and Adi Eisenberg, *Polymer* **2003**, 44(7),2117 – 2128.

Em Preparação:

*** Dynamics and Structure of Triblock Copolymers of 5-(N,N-dialkylamino)isoprene and Styrene in Various Solvents**

Izabel C. Riegel, Fabíola M. de Bittencourt, Dimitrios Samios e Cesar L. Petzhold *artigo.(submetido à JPAC)*.

*** Shear Rate Dependence of Morphologies of a Styrene and 5-(N,N-diethylamino)isoprene Block Copolymer.**

Izabel C. Riegel, Cesar L. Petzhold, Dimitrios Samios and Adi Eisenberg, *comunicação*.

Sumário

Capítulo 1 .	Introdução.....	1
1.1.	Definição do Objeto de Estudo	1
1.2.	Objetivos	2
1.3.	Referências.....	3
Capítulo 2 .	Revisão Bibliográfica	4
2.1.	Nanomateriais e Nanotecnologia	4
2.2.	Copolímeros em Bloco Anfifílicos	7
2.3.	Caracterização Estrutural de Micelas de Copolímeros em Bloco – Aspectos Experimentais e Teóricos.....	8
2.4.	Agregados Micelares do Tipo crew-Cut.....	14
2.4.1.	Definição.....	14
2.4.2.	Preparação – A Concentração Crítica de Água.....	15
2.4.3.	Morfologias e Fatores Morfogênicos.....	16
2.4.4.	Aspectos Cinéticos e Termodinâmicos da Micelização e do Controle Morfológico	20
2.5.	Copolímeros de Estireno e 5-(N, N-dialquilamino) isopreno.....	25
2.6.	Técnicas Aplicadas aos Sistemas Poliméricos.....	27
2.6.1.	Espalhamento de Luz.....	27
2.6.1.2.	Espalhamento de Luz Dinâmico	29
2.6.2.	Espectroscopia no Ultravioleta – UV-vis	33
2.6.3.	Microscopia Eletrônica de Transmissão	34
2.7.	Referências.....	38
Capítulo 3.	Materiais e Métodos	45
3.1.	Síntese e Reação de Quaternização.....	45
3.2.	Preparação das Soluções Coloidais.....	46
3.3.	Espalhamento de Luz.....	46
3.3.1.	Determinação dos Parâmetros Dinâmicos e de Estrutura dos Copolímeros Não-Quaternizados:	47
3.3.2.	Determinação da cwc	48
3.3.3.	Estabilidade das Micelas Primárias	48
3.4.	Turbidimetria	48
3.4.1.	Estudos Cinéticos.....	49
3.5.	Microscopia Eletrônica de Transmissão	50
3.6.	Referências.....	50

Capítulo 4	Resultados e Discussões	51
4.1.	Propriedades em Solução dos Copolímeros não-quaternizados	51
4.1.1.	Introdução	52
4.1.2.	Espalhamento de Luz Estático	53
4.1.3.	Espalhamento de Luz Dinâmico	58
4.1.4.	Conclusões	64
4.1.5.	Referências	65
4.2.	Agregação dos Copolímeros Quaternizados em Vários Solventes	66
4.2.1.	Concentração Crítica de Água	66
4.2.2.	Fração Micelar	70
4.2.3.	Morfologias nos Solventes Puros	72
4.2.4.	Morfologias em Misturas de DMF e THF	78
4.2.5.	Conclusões	82
4.2.6.	Referências	83
4.3.	Nova Morfologia Obtida a Partir dos Copolímeros Tribloco	84
4.3.1.	Introdução	84
4.3.2.	Condições de Preparo	84
4.3.3.	Mecanismo de Formação Proposto	85
4.3.4.	Conclusões	93
4.3.5.	Referências	94
4.4.	Cinética de Micelização em Misturas Dioxano/Água	94
4.4.1.	Micelização	94
4.4.2.	Aspectos Mecanísticos e Cinéticos da Micelização	96
4.4.3.	Experimentos de Turbidimetria	99
4.4.4.	Morfologias	108
4.4.5.	Conclusões	109
4.4.6.	Referências	109
4.5.	Influência da Taxa de Cisalhamento no Controle Morfológico de LCMs	111
4.5.1.	Cisalhamento	111
4.5.2.	Emulsões	112
4.5.2.	Resultados	115
4.5.3.	Conclusões	120
4.5.3.	Referências	120

4.6	Estabilidade das Micelas Primárias	121
4.6.1.	Introdução	121
4.6.2.	Experimentos Espalhamento de Luz Dinâmico	121
4.6.3.	Conclusões	125
4.6.4.	Referências.....	126
Capítulo 5	Conclusão	128

Glossário

CHX - cicloexano
cmc – concentração crítica micelar
 C_0 – concentração inicial
cwc – concentração crítica de água
DLS – espalhamento de luz dinâmico
DMF – *N,N*-dimetilformamida
 δ - parâmetro de solubilidade
 ΔH_2O – incremento de água
 D_{app} – coeficiente de difusão aparente
 D_0 – coeficiente de difusão à diluição infinita
 D_c - coeficiente de difusão dependente da concentração
 ϵ - constante dielétrica
 η - viscosidade
 Γ - taxa de relaxação
 k_D – coeficiente do virial da difusão
 k_B – constante de Boltzmann
LCM – grandes micelas compostas
LS – espalhamento de luz
 λ - comprimento de onda, dado em nm.
MET – microscopia eletrônica de transmissão
 M_w – massa molar média
 N_A – número de agregação do bloco hidrofílico
 N_B – número de agregação do bloco hidrofóbico
PAI – poli[5-(*N,N*-dialquilamino)isopreno]
PAA – poli(ácido acrílico)
PEO – poli(óxido de etileno)
PS – poliestireno
 q – vetor de espalhamento
 R_{CORE} – raio do núcleo da micela
SEC – cromatografia por exclusão de tamanhos
SLS – espalhamento de luz estático
 T_g – temperatura de transição vítrea
THF - tetrahidrofurano
TOL – tolueno
T - temperatura
wt % - percentagem em massa.
XEDS – *X-ray energy dispersive spectrometry*

Resumo

As propriedades em solução e a auto-associação de copolímeros em bloco de estireno e 5-(*N,N*-dialquilamino)isopreno foram estudados. Copolímeros di e tribloco são formados por um longo bloco de poliestireno, com um ou dois blocos menores de poli[5-(*N,N*-dialquilamino)isopreno] em uma ou ambas as extremidades. A polaridade do solvente é determinante na afinidade deste com um ou ambos blocos constituintes do polímero e, conseqüentemente, afetará as propriedades dinâmicas e estruturais do mesmo. Após a quaternização dos sistemas com dimetil sulfato, os agregados foram preparados pela prévia dissolução dos polímeros em um solvente orgânico e subsequente adição de água para induzir a agregação das cadeias insolúveis de PS. Solventes puros (DMF, THF e dioxano), bem como misturas de DMF e THF foram empregados como solvente comum. A concentração crítica de água (*cwc*) e as morfologias foram estudadas em função da natureza do solvente comum, da concentração inicial, arquitetura e massa molecular do copolímero, por espalhamento de luz estático e microscopia eletrônica de transmissão (MET), respectivamente. Determinou-se que tanto a *cwc* quanto as morfologias, são predominantemente influenciadas pela natureza do solvente comum. Alguns resultados inesperados foram encontrados para os copolímeros tribloco, incluindo a descoberta de uma nova morfologia formada a partir desse tipo de copolímero- a morfologia *bowl-shape*. Os agregados *bowl-shaped*, são essencialmente esferas bastante polidispersas, contendo um vazio alocado assimetricamente em seu interior. A fase contínua é composta de um arranjo de micelas inversas (núcleo de PAI e coroa de PS), sendo que as cadeias hidrofílicas de PAI circundam toda a estrutura na interface polímero/água. Acredita-se que a formação desta morfologia está sob controle cinético e não representa uma estrutura de equilíbrio. Foi proposto um possível mecanismo para a formação deste novo tipo de agregado.

PALAVRAS-CHAVE: nanoagregados, microscopia eletrônica, micelas *crew-cut*, espalhamento de luz.

Abstract

Solution properties and self-association of highly asymmetric block copolymers of styrene and 5-(*N,N*-dialkylamino)isoprene were studied. The di and triblock copolymers consisted of a long block of polystyrene (PS) with a short poly[5-(*N,N*-dialkylamino)isoprene](PAI) block at one or both chain ends, respectively. The solvent polarity determines its affinity with one or both blocks and consequently affects the copolymer dynamics and structure. After the copolymers quaternization with dimethyl sulfate, the aggregates were prepared by first dissolving the copolymers in an organic solvent and then adding water to induce the segregation of the PS chains. Pure DMF, THF or dioxane was used as the organic solvent, as well as DMF/THF mixtures. The critical water content (cwc) and the morphologies were studied as a function of the common solvent, initial copolymer concentration and architecture by static light scattering and by transmission electron microscopy (TEM), respectively. It was found that both, the cwc and the morphologies are most strongly affected by the nature of the common solvent. Some unexpected behavior was found for the triblock copolymers including the discovery of a new morphology prepared from this type of copolymer- the bowl-shape morphology. The bowl-shaped aggregates are essentially highly polydisperse spheres, containing an asymmetrically placed single void space, which has broken through the surface. The continuous phase is composed of an assembly of reverse micelles (PAI core and PS corona) with hydrophilic PAI chains surrounding the structure at the polymer/aqueous solution interface. It is believed that the formation of the bowl-shaped morphology is under kinetic control and does not represent an equilibrium state. A possible mechanism for the formation of this aggregate is proposed.

KEYWORDS: Nanoaggregates, electronic microscopy, crew-cut micelles, light scattering.

1.1. Definição do Objeto de Estudo

A auto-associação de copolímeros em bloco, em solventes seletivos, é um fenômeno de considerável interesse científico e tecnológico. Extensivos estudos teóricos e experimentais têm sido desenvolvidos por vários grupos de pesquisa durante os últimos 40 anos.¹ Estas investigações têm focado principalmente na micelização em solução de vários copolímeros em bloco (cinética, morfologias, diagrama de fases);² no desenvolvimento de novas técnicas experimentais de investigação^{3a} e novas teorias para explicar tal fenômeno^{3b} e no importante reconhecimento das muitas aplicações industriais e tecnológicas dessa classe de polímeros.⁴ Dentre as aplicações em potencial, podemos citar o uso de copolímeros como veículo para a liberação controlada de medicamentos,⁵ como nanocondutores ou isolantes,⁶ como nanopartículas usadas em catálise⁷ e como nanofiltros usados na área de controle ambiental.

Agregados micelares do tipo *crew-cut* constituem um novo tipo de estrutura,⁸ formada em solução, devido à auto associação de copolímeros em bloco anfifílicos altamente assimétricos. Os agregados são ditos *crew-cut* devido às dimensões do núcleo hidrofóbico serem muito maiores do que as da coroa hidrofílica. Estes formam micelas nanométricas em solução, que apresentam estabilidade termodinâmica, de tal forma que o núcleo pode servir como um *nanocontainer* para várias substâncias. A grande estabilidade das micelas tornam-as ideais também para outras aplicações tais como: polimerização em emulsão, estabilização de colóides, microreatores, etc. Estes sistemas micelares apresentam grande interesse na área biológica devido à possibilidade de acoplamento com substâncias bioativas. A presença de grupos funcionais densamente empacotados na coroa externa da micela, permite a imobilização de substâncias com atividade biológica em alta densidade. Esta é uma grande vantagem para a utilização deste tipo particular de nanoesferas no campo farmacêutico.

Um dos mais notáveis fenômenos observados em agregados *crew-cut* é a existência de múltiplas morfologias. Estas incluem esferas, cilindros, vesículas, lamelas e muitas outras estruturas (ao total em torno de 30).⁹ A solubilidade e as interações das micelas com o ambiente externo são determinadas por fatores de natureza química e

física, diretamente relacionados à coroa hidrofílica e às interações do núcleo hidrofóbico com o solvente. Desta forma, é de extrema importância o conhecimento dos mecanismos de agregação, a influência da preparação e a influência da estrutura dos copolímeros anfifílicos nas características dinâmicas e estruturais dos agregados. Tais informações permitem a diversificação sistemática destes parâmetros no sentido de se obter materiais com as características desejadas para aplicações específicas.

A síntese e caracterização de copolímeros di e tribloco de poliestireno e poli [5-(N,N-dialquilamino)isopreno] (PS-*b*-PAI e PAI-*b*-PS-*b*-PAI) têm sido estudadas no laboratório do Prof. Cesar Petzhold.¹⁰ Monômeros do tipo 5-(N,N-dialquilamino)isopreno (AI) são excelentes para a síntese de polímeros iônicos, visto que eles podem ser obtidos por polimerização aniônica e, através da quaternização do grupo amino terciário, obtém-se um bloco carregado positivamente, o qual favorece a formação de micelas *crew-cut* catiônicas, em solução aquosa. Agregados micelares *crew-cut* formados a partir de copolímeros em bloco anfifílicos de poliestireno e poli(dialquilamino)isoprenos foram preparados pela dissolução prévia do copolímero em um bom solvente para ambos os blocos e, então, pela adição de um não solvente (água) induziu-se a agregação dos segmentos hidrofóbicos. À medida que mais água é adicionada, a qualidade do solvente para o bloco maior (hidrofóbico) decresce gradualmente. A micelização dos segmentos hidrofóbicos inicia quando o conteúdo de água atinge um determinado valor crítico (cwc). O solvente comum é removido do núcleo dos agregados dialisando-se a solução coloidal contra água. Este método é muito diferente do método usado para preparar micelas do tipo estrela, as quais são usualmente obtidas dissolvendo-se copolímeros em bloco assimétricos diretamente em um solvente seletivo para o bloco maior. No entanto, é muito difícil preparar-se agregados *crew-cut* por este método devido ao bloco insolúvel ser muito longo e o solúvel muito curto para permitir a formação direta de tais estruturas.

1.2. Objetivos

Esta tese tem como foco principal o estudo da formação e das características de micelas *crew-cut* formadas a partir de copolímeros iônicos anfifílicos altamente assimétricos (PS-*b*-PAI e PAI-*b*-PS-*b*-PAI). Copolímeros de diferentes arquiteturas e com diferentes pesos moleculares foram utilizados na formação destes agregados em diferentes solventes e em misturas de solventes orgânicos. Acredita-se que diferenças na

arquitetura do bloco e na natureza do comonômero aminoisopreno resultem em diferentes polaridades e propriedades em solução e de agregação do sistema. Após isolados em água, através do procedimento de diálise, procedeu-se a investigações quanto às morfologias resultantes. Os fatores morfogênicos, quais sejam a massa molecular, arquitetura e concentração do polímero e a natureza do solvente comum, foram analisados e discutidos. Previamente, a fim de melhor compreender as propriedades em solução destes sistemas, verificou-se, por espalhamento de luz estático (SLS) e dinâmico (DLS), as propriedades em solução dos copolímeros tribloco não iônicos, em solventes de diferentes polaridades (THF, DMF, dioxano, tolueno e cicloexano). A cinética de micelização dos vários copolímeros foi investigada em função da concentração inicial de copolímero em misturas copolímero/dioxano/água. As morfologias resultantes foram observadas e relacionadas a cada sistema inicial. Estudou-se, também, o comportamento de micelas *crew-cut* formadas a partir de copolímeros tribloco do tipo PAI-*b*-PS-*b*-PAI em relação à sua estabilidade frente à dissolução com água, bem como frente à dissolução com DMF, utilizando-se DLS. As principais técnicas experimentais utilizadas foram espalhamento de luz, turbidimetria (UV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

1.3. Referências

1. Price, C. *Developments in Block Copolymers*; Goodman, I. (Edt.); Applied Science Publisher: Londres, 1982; Vol.1, p.39.
2. (a) Iyama, K.; Nose, T. *Macromolecules* **1998**, 31, 7356. (b) Pochan, D.J.; Gido, S.P.; Zhou, J.; Mays, J.W.; Whitmore, M.; Ryan, A.J. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **1997**, 35, 2629. (c) Föster, S.; Zisenis, M.; Wenz, E.; Antonietti, M. *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 9956.
3. (a) Schuch, H.; Klinger, J.; Rossmann, P.; Frechen, T.; Gerst, M.; Feldthusen, J.; Müller, A.H.E. *Macromolecules* **2000**, 33, 1734. (b) Antonietti, M.; Schmidt, M.; Heinz, S.; Rosenauer, C. *Macromolecules* **1994**, 27, 3267.
4. Riess, G.; Hurtrez, G.; Bahadur, P. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; 2a. Ed., John Wiley and Sons: Nova Iorque, 1985. vol.2, p. 324.
5. Allen, C.; Maysinger, D.; Eisenberg, A. *Colloid and Surf. B.* **1999**, 16, 3.
6. Massey, J.; Power, K.N.; Manners, I.; Winnik, M.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9533.
7. Lu, Z.H.; Liu GJ, Phillips H, Hill JM, Chang J, Kydd RA *Nano Letters* 2001, 1:(12) 683.
8. Zhang L; Eisenberg A. *Science* 1995; 268:727.
9. Cameron NS, Corbierre MK, Eisenberg A. *Can.J.Chem.* **1999**; 77:1311.
10. Petzhold CL, Stadler R. *Macromol.Chem.Phys.* **1995**, 196:2625.

2.1. *Nanomateriais e Nanotecnologia*

Muitas das novas tecnologias desenvolvidas neste século envolvem a miniaturização de estruturas em dimensões nanométricas, melhorando drasticamente sua *performance*. Este fato levanta uma série de questões relacionadas a novos materiais, no sentido de se obter melhor seletividade e funcionalidades específicas. Materiais nanoestruturados ou que apresentam nanofases, constituem um novo ramo da ciência dos materiais, o qual vem atraindo grande atenção devido às inúmeras possibilidades de aplicação em áreas como eletrônica,¹ ótica,² catálise,³ cerâmica,⁴ armazenamento de dados magnéticos⁵ e liberação controlada de drogas.⁶ As propriedades únicas e a grande melhoria no desempenho são determinadas pelo tamanho, estruturas da superfície e interação interna das partículas, sendo que, em alguns casos, o papel desempenhado pelo tamanho das partículas é comparável à composição química destas.

Os nanomateriais são classificados em materiais nanoestruturados e em materiais que apresentam nanofases.⁷ Os primeiros referem-se a sistemas condensados, que são formados de grãos, os quais têm dimensões na faixa dos nanômetros; já os segundos, relacionam-se a sistemas que contêm nanopartículas em fase dispersa. As propriedades únicas destes materiais tem causado considerável impacto na ciência e tecnologia.

Uma das principais áreas de aplicação dos nanomateriais é na catálise. A maior densidade de átomos aumenta consideravelmente a atividade superficial. A estrutura única da superfície destes sistemas, somado ao estado eletrônico inerente, são fatores que concorrem para sua alta tendência a promover reações químicas. As propriedades catalíticas em função do tamanho da nanopartícula têm sido amplamente investigadas. Entretanto, estudos que relacionem estas mesmas propriedades à forma das nanopartículas, encontram-se apenas em seus estágios iniciais.

A pesquisa em nanomateriais está continuamente abrindo novos desafios tanto para a ciência básica quanto para a aplicada. A descoberta do fulereno⁸ C₆₀ foi

responsável pelo surgimento de uma nova linha de pesquisa a respeito de nanomateriais de carbono. Juntamente com o diamante e o grafite, o fulereno é um estado adicional do carbono. Atualmente, o campo de pesquisa mais estimulante nessa linha é o estudo de nanotubos de carbono, ou seja, uma estrutura longa, semelhante a um bastão, constituída de lâminas cilíndricas e concêntricas de grafite.⁹ A estrutura particularmente única capaz de ser assumida por tais nanotubos, confere aos mesmos incríveis propriedades eletrônicas e inusitada resistência mecânica com um alto limite elástico. Além disso, a possibilidade de funcionalização química¹⁰ dos nanotubos podem torná-los sítios para nano-reações. A estrutura longa, uniforme e plana do nanotubo é ideal para aplicação como nanosonda em técnicas como microscopia de força atômica e de tunelamento.¹¹ As ligações covalentes existentes entre os átomos de carbono e a funcionalização dos nanotubos originaram o nascimento da microscopia química,¹² a qual pode ser aplicada na investigação de ligações químicas específicas, das interações ligação-ligação e das forças químicas existentes.

Há três estágios básicos a serem cumpridos no desenvolvimento de nanotecnologias: preparação do material, caracterização das propriedades e construção de dispositivos específicos. As numerosas e avançadas técnicas físicas e químicas têm permitido a purificação e adequada seleção do tamanho dos sistemas para produzir nanomateriais com estrutura e morfologia bem definidas. A caracterização divide-se em duas categorias; a análise da estrutura e a medida das propriedades. Quanto à estrutura, esta é investigada com o auxílio de uma variedade de técnicas espectroscópicas e de microscopia; enquanto que a determinação das propriedades constitui uma problemática mais complexa. As técnicas usuais para caracterização de propriedades não prevêm a aplicação para materiais tão finamente divididos. Adicionalmente, a manipulação desses sistemas de dimensões nanométricas, torna, muitas vezes, a aplicação de certos métodos inviável. Portanto, muito esforço tem sido feito para desenvolver novas técnicas, ou adaptar as já existentes, para que possam se aplicadas à nanociência.¹³

Recentemente, uma nova técnica foi desenvolvida para medir-se a resistência mecânica de nanotubos de carbono, usando-se a técnica de microscopia eletrônica de

transmissão (MET), denominada *in situ* – MET.¹⁴ A medida é feita em um nanotubo específico, cuja microestrutura é determinada por imagens de difração obtidas por elétrons transmitidos. Se uma voltagem oscilante for aplicada a um nanotubo com capacidade de sintonizar a frequência do campo aplicado, a força periódica atuante no tubo induzirá uma ressonância eletro-mecânica, cuja frequência será uma medida direta e precisa do módulo mecânico do material.

Em analogia a um oscilador mecânico, a massa de um corpo anexado à extremidade de uma mola pode ser determinada, se for conhecida a frequência de vibração desta. Este mesmo princípio pode ser aplicado para se determinar a massa de uma partícula muito pequena, a qual encontra-se presa a uma extremidade livre de um nanotubo.^{14a} Esta nova “nanobalança” tem sido capaz de medir massas de partículas tão pequenas quanto 22 ± 6 fg ($1\text{fg}=10^{-15}$ g), constituindo “a mais sensível e menor balança do mundo”. Já é possível prever que esta nova tecnologia de nanobalança será extremamente útil na medida da massa de biomoléculas ou partículas biomédicas, tais como alguns tipos de vírus.

Partículas nanoesféricas têm merecido crescente interesse no campo biomédico, devido a sua possível aplicação como sistemas para a liberação de drogas.¹⁵ Nanoesferas são comprovadamente eficientes na liberação de medicamentos administrados tanto intra-venal quanto intra-dérmico. Cabe salientar, que a dimensão máxima para que as nanoestruturas possam ser aplicadas na circulação sanguínea é em torno de 200 nm. Uma nova abordagem, nos estudos de sistemas poliméricos para aplicação farmacêutica, foi introduzida mediante a formação e subsequente funcionalização de micelas poliméricas, tipicamente formadas a partir de copolímeros em bloco anfifílicos.⁶ Micelas poliméricas funcionalizadas têm apresentado potenciais aplicações em diversas áreas, principalmente nas áreas biológica e médica (diagnóstico) pois estas permitem o acoplamento com moléculas biologicamente ativas, possibilitando o desenvolvimento de “sondas biológicas”, as quais imobilizarão e/ou reagirão com biomoléculas específicas. Além disso, a possibilidade de obtenção de micelas a partir de copolímeros de várias morfologias, tem atraído grande atenção e aberto uma infinidade de novas aplicações. Dentre as morfologias de maior

interesse atualmente, as vesículas¹⁶ têm sido alvo de projetos interdisciplinares e merecido consideráveis investimentos financeiros da indústria farmacêutica e de instituições de pesquisa das doenças cardiovasculares.¹⁷

2.2. Copolímeros em Bloco Anfifílicos

Os copolímeros em bloco constituem uma classe de polímeros que se caracterizam por possuírem duas ou mais sequências de diferentes homopolímeros, ligados covalentemente em uma mesma molécula. Cada sequência é denominada bloco, podendo-se então referir a copolímeros dibloco, tribloco, etc, conforme apresentem duas, três, etc, sequências de homopolímeros, respectivamente. A grande vantagem dessa classe de polímeros é a possibilidade de se obter, em um único material, propriedades que combinem as características dos homopolímeros individuais.¹⁸ Por isso, estes materiais têm recebido grande atenção, tanto do ponto de vista científico, quanto industrial. Academicamente, o grande desafio é entender a relação existente entre a estrutura química, a morfologia e as propriedades físicas dos copolímeros. Do ponto de vista industrial e tecnológico, é de grande interesse a exploração de suas diversas aplicações, incluindo a melhoria do desempenho de materiais para usos específicos.¹⁹ Da combinação adequada dos homopolímeros constituintes, pode-se chegar a melhores propriedades físicas, químicas e a um balanço mais desejável das características mecânicas.

De especial interesse, são os copolímeros em bloco cujos segmentos são incompatíveis. Nestes casos, solventes seletivos, i.e., bons para apenas uma sequência de homopolímero, são muitas vezes empregados para induzir a associação intermolecular do copolímero, formando estruturas micelares.²⁰ A mudança abrupta de muitas propriedades físico-químicas das soluções contendo espécies anfifílicas, quando uma determinada concentração crítica é atingida em determinado solvente, é atribuída à formação de micelas²¹. Tipicamente, uma micela é formada por um núcleo, constituído dos blocos solvofóbicos, e por uma coroa, formada pelas cadeias solvofílicas. 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 distinta. Portanto, cada micela é formada de um certo número definido de cadeias, denominado número de agregação, o qual constitui importante parâmetro do sistema. Os agregados micelares são estabilizados em solução, pelas interações dos segmentos solúveis com o solvente.

Comparada a moléculas de baixo peso molecular, microfases formadas por polímeros anfifílicos são termodinâmica e cineticamente mais estáveis, abrindo portanto, uma variedade de importantes aplicações.²² A auto-associação de macromoléculas anfifílicas em solventes seletivos, têm merecido grande atenção tanto do ponto de vista experimental quanto teórico, principalmente na aplicação como sistemas de liberação controlada de medicamentos (*drug delivery*).²³

2.3. Caracterização Estrutural de Micelas de Copolímeros em Bloco – Aspectos Experimentais e Teóricos

Devido às suas várias aplicações em potencial, o estudo da estrutura e das propriedades de micelas poliméricas tem recebido crescente interesse. Há diversos trabalhos na literatura que tratam da morfologia,²⁴ concentração crítica micelar²⁵ (cmc), distribuição de tamanhos das micelas,²⁶ dimensões da coroa e do núcleo em função da composição da macromolécula,²⁷ transições do tipo ordem/desordem em soluções micelares.²⁸ As técnicas tipicamente usadas para a caracterização de tais sistemas incluem espalhamento de luz estático e dinâmico,^{27c,29} cromatografia por exclusão de tamanho³⁰ (SEC), viscosimetria,³¹ ultracentrifugação analítica³² (AUC), espalhamento de nêutrons (SANS) ou de raios-X a baixo ângulo^{28, 33} (SAXS), fluorescência^{29a, 34} (FCS), ressonância magnética nuclear,³⁵ etc.

Sabe-se que a cmc dos copolímeros em bloco é usualmente bastante inferior que a de moléculas anfifílicas de baixo peso molecular, o que, em alguns casos, dificulta a aplicação de determinadas técnicas experimentais para a detecção de tal parâmetro. Apesar da cmc depender da composição do copolímero, ela é muito mais afetada pelo tamanho do bloco insolúvel. O tamanho e o número de agregação da micela também dependem da composição do copolímero. Quanto maior o bloco insolúvel, maior será

o número de agregação e o tamanho da micela. O bloco solúvel tem exatamente o efeito contrário. A distribuição de tamanhos das micelas é usualmente estreita e são influenciadas pela polidispersão dos copolímeros.

Micelas com geometria esférica são de longe a morfologia mais comumente formada em soluções de copolímeros em bloco. Uma micela esférica é constituída de um núcleo circundado por uma coroa. O agregado assume esta forma em uma ampla faixa de composição, especialmente quando o bloco solúvel é o componente predominante, devido à forte repulsão existente entre os blocos constituintes da coroa. No entanto, agregados não esféricos têm sido descritos em vários sistemas.³⁶

Em estudos utilizando espalhamento de luz, através da determinação de parâmetros como o raio de giração e hidrodinâmico e do coeficiente de difusão, foram possível detectar-se, em alguns sistemas, geometrias esféricas ou em forma de bastões, a depender da composição do copolímero.³⁷ Em experimentos de SAXS empregando-se luz síncrotron, em soluções de poliestireno-*b*-poli(isopreno) em anilina, onde os blocos de PI se associam para formar agregados, concluiu-se que o modelo vesicular descreve melhor o sistema que o modelo esférico, quando o bloco PS é relativamente curto.³⁸ Adicionalmente, regiões de coexistência de micelas cilíndricas e esféricas, formadas a partir de copolímeros tribloco de poli(óxido de etileno)-*b*-poli(óxido de propileno) foram identificados também por SAXS.³⁹

Outras geometrias não usuais, e de modelamento não óbvio, têm sido determinadas sob a observação direta através de microscopia eletrônica, como por exemplo as micelas do tipo *worm-like*, *onion-like* e muitas outras.^{36a}

Há muitas teorias que versam sobre micelas esféricas formadas a partir de copolímeros em bloco.⁴⁰ Apesar de cada uma dessas teorias abordar o assunto segundo diferentes pontos de vista, todas elas convergem quanto à proposição de relações entre os parâmetros estruturais da micela e as características moleculares dos blocos constituintes. Em geral, as teorias existentes podem ser divididas em duas categorias; i.e., teoria estrela e do campo médio. O modelo estrela considera que a densidade do núcleo é uniforme ao longo de toda sua extensão porém, a densidade da coroa, decresce com o aumento da distância em relação ao núcleo.^{41,42} A teoria do

campo médio assume que cada região do núcleo ou da coroa possui uma concentração uniforme de segmentos poliméricos, não importando a distância do centro da micela.^{40b, 43-45}

Um modelo simples para descrever micelas foi primeiramente proposto por de Gennes,^{40a} o qual analisou a formação de micelas a partir de copolímeros dibloco em solventes seletivos. Este modelo considerou a minimização da energia livre na formação de uma micela isolada, com determinado número de agregação. Com base nas leis de escala, foram desenvolvidas relações envolvendo o raio do núcleo, R_{core} . Para o caso em que a energia interfacial entre o núcleo e o solvente é grande, foi determinado que

$$R_{\text{core}} \propto N_B^{2/3}, \quad (2.3.1)$$

onde N_B é o grau de polimerização do bloco formador do núcleo. Quando a energia interfacial é baixa, o raio do núcleo será dado por:

$$R_{\text{core}} \propto N_B^{1/2} \quad (2.3.2)$$

O modelo proposto por de Gennes foi refinado por Leibler, Orland e Wheller (LOW) para um copolímero dibloco imerso em uma matriz polimérica.⁴³ Foi determinado que, quando os dois blocos apresentam boa compatibilidade, a seguinte relação de escala é aplicada:

$$R_{\text{core}} \propto N_B^{0,53} \quad (2.3.3).$$

Um dos importantes aspectos das teorias de de Gennes e LOW é a consideração que as energias livres relativa a interface núcleo-solvente e relativa ao estiramento dos blocos insolúveis, influenciam bastante no comportamento da micelização.

Baseado no tratamento teórico da conformação de polímeros estrela ramificados (*star-branched*), um modelo aprimorado foi sugerido por Zhulina e Birshtein,⁴¹ no qual a concentração dos segmentos na coroa é considerada decrescente com o aumento da distância do núcleo. As relações foram desenvolvidas relacionando as características micelares com os tamanhos de ambos os blocos, ou seja, solúvel e insolúvel. As leis de escala para o raio do núcleo, para a espessura da coroa e para o número de agregação foram obtidas para quatro diferentes faixas de composição. Em

particular, quando o tamanho do bloco insolúvel é muito maior que o do bloco solúvel, ou seja, no caso de um copolímero altamente assimétrico, apenas as características do bloco que encontra-se em maior proporção serão levadas em consideração no cálculo do R_{core} . Em uma região intermediária, ambos os blocos entrarão na lei de escala que definirá o raio da micela.

Halperin⁴² também desenvolveu um modelo semelhante ao estrela. Para o caso em que $N_A \gg N_B$, onde N_A e N_B referem-se ao grau de polimerização dos blocos solúvel e insolúvel, respectivamente, o modelo prevê para o raio do núcleo:

$$R_{core} \propto a N_B^{3/5} \quad (2.3.4),$$

sendo a um parâmetro relacionado com o tamanho do monômero. O expoente está de acordo com o proposto por Zhulina e Birshtein.

Whitmore e Noolandi⁴⁴ estenderam a teoria de Noolandi e Hong⁴⁵ a micelas de copolímeros do tipo A-*b*-B, imersos em uma matriz de A. Desta vez, uma relação do tipo

$$R_{core} \propto N_A^{-\alpha} N_B^{\gamma} \quad (2.3.5)$$

foi obtida. Em seus estudos, concordâncias qualitativas foram encontradas entre resultados experimentais e teóricos para o sistema poliestireno-*b*-polibutadieno. Os valores teóricos para os expoentes estão na faixa $0,62 \leq \gamma \leq 0,76$ e $0 \leq \alpha \leq 0,1$, demonstrando a fraca influência do bloco solúvel na determinação do raio do núcleo. Bluhm e Whitmore⁵¹ também refinaram o modelo de Noolandi e Hong para um sistema particular, i.e., micelas com um núcleo de poliestireno e uma coroa de polibutadieno em heptano e obtiveram:

$$R_{core} \propto N_A^{-0,01} N_B^{0,67} \quad (2.3.6).$$

Nagarajan e Ganesh^{40a} também descreveram que os blocos solúveis poderiam ter uma alta influência na estrutura micelar, especialmente se os blocos solúveis estivessem em um solvente particularmente bom. No seu modelo, a variação da energia livre de Gibbs é expressa em termos do potencial químico padrão, considerando-se todas as alterações físico-químicas relevantes do sistema, as quais acompanham a transferência de uma molécula de copolímero do estado unimérico

para o estado micelar. Expressões gerais para o R_{core} e para o número de agregação foram desenvolvidas em função da composição do copolímero, da tensão interfacial e do parâmetro χ (Flory-Huggins) de interação coroa/solvente. Foi encontrado para o sistema PS-*b*-PB em heptano,

$$R_{core} \propto N_A^{-0,08} N_B^{0,70} \quad (2.3.7),$$

e para o PEO-*b*-POP em água,

$$R_{core} \propto N_A^{-0,17} N_B^{0,73} \quad (2.3.8).$$

A maior dependência de R_{core} com N_A , no último sistema estudado, foi atribuída ao fato da água ser um melhor solvente para o PEO, nas condições experimentais empregadas.

Enquanto que a maioria dos estudos teóricos relativos à micelização de copolímeros em bloco foi direcionado à formação de micelas esféricas, alguns trabalhos exploraram teoricamente a estabilidade de estruturas em bicamadas⁴⁹⁻⁵¹ (*bilayers*) bem como o processo de transição entre duas diferentes morfologias.^{52,53} Os estudos de transição de fase incluem, por exemplo, transições de esferas para bastões, em termos das alterações de parâmetros moleculares tais como o grau de polimerização dos blocos constituintes, a composição do copolímero e tamanho das moléculas do solvente.

Munch e Gast⁵² concluíram que copolímeros em bloco formam estruturas lamelares em regiões de composição em que o bloco formador do núcleo é muito maior que o bloco formador da coroa. A natureza do solvente possui um efeito significativo na determinação das fronteiras das transições morfológicas.

A formação de micelas em forma de bastão, em relação a de micelas esféricas em blendas de copolímero/homopolímero foi estudada por Mayes e de la Cruz.⁵³ Em seus estudos, o homopolímero foi considerado como solvente e determinou-se que, na medida que a fração do bloco insolúvel e o peso molecular do homopolímero aumentam, ocorre o favorecimento da formação de micelas cilíndricas, devido a baixa cmc de tais sistemas. Nagarajan também investigou transições morfológicas. Ele previu que as transições de agregados esféricos para cilíndricos e posteriormente para

bicamadas são bastante prováveis com o aumento do conteúdo do bloco insolúvel. Além disso, enquanto as dimensões do núcleo da geometria mais estável aumentam continuamente com o grau de polimerização do bloco insolúvel, o mesmo não ocorre quando da diminuição das dimensões devido à transição de fase, ou seja, o núcleo decresce descontinuamente mediante a ocorrência das transições.

Mais recentemente, Eisenberg *et all.*⁵⁴ têm investigado a associação de copolímeros dibloco contendo um longo bloco de poliestireno – PS - e um bloco curto de poli(ácido acrílico) – PAA. A relação molar entre os blocos é tipicamente na faixa de 80 a 90 % mol de estireno, o que classifica os respectivos agregados como *crew-cut*. A arquitetura altamente assimétrica dos copolímeros, torna esses sistemas muito interessantes do ponto de vista da sua diversidade morfológica, quando em solução aquosa. A pequena dimensão dos blocos polares, que estabilizam o agregado em água, a alta tensão interfacial entre os blocos hidrofóbicos e o solvente, e o alto grau de curvatura da superfície do núcleo, tornam possível a formação de várias morfologias, que serão afetadas por diversos fatores. Os fatores morfogênicos serão discutidos em seção subsequente. Lifeng e Eisenberg^{54b, 55} propuseram relações de escala para esses sistemas, baseando-se nos trabalhos acima citados, utilizando DLS e MET. A maior contribuição de seu trabalho foi que, devido a arquitetura particular desses sistemas, os blocos solúveis em água são de fundamental importância no processo de formação da micela e na estrutura dos agregados resultantes. Os resultados de R_{core} , obtidos para micelas esféricas, foram ajustados empiricamente e levaram à relação:

$$R_{core} \propto N_{PAA}^{-0,15} N_{PS}^{0,4} \quad (2.3.9).$$

Da mesma forma, o grau de estiramento (S_c) das cadeias de PS pode ser calculada, levando-se em conta o valor da distância final-final de cadeia (*end-to-end distance*) de uma cadeia polimérica não perturbada:

$$S_c \propto R_{core} N_{PAA}^{0,15} N_{PS}^{-0,1} \quad (2.3.10).$$

E a área superficial média, correspondente a cada cadeia da coroa foi calculada como:

$$A_c \propto N_{PAA}^{0,15} N_{PS}^{06} \quad (2.3.11).$$

Morfologias outras além da esférica foram observadas nesses sistemas, no entanto a formulação das relações de escala torna-se bastante complexa nestes casos.

2.4. Agregados Micelares do Tipo *crew-Cut*

2.4.1. Definição

Sabe-se que copolímeros em bloco, quando em um solvente seletivo para um dos blocos, formam micelas ou agregados como resultado da associação dos blocos insolúveis. As micelas são estabilizadas em solução devido à interação dos blocos solúveis com as moléculas de solvente.

Dependendo da composição dos copolímeros, dois tipos de micelas podem ser observadas: estrela ou *crew-cut*. Apesar de não haver uma fronteira bem definida entre estas duas classes de agregados, a primeira é geralmente obtida a partir de copolímeros nos quais os blocos formadores da coroa são mais longos que os formadores do núcleo. O inverso ocorre na segunda classe de agregados, chegando-se a uma composição de até 80-90 % mol do bloco insolúvel. Agregados *crew-cut* representam um novo tipo de estrutura e, devido à sua composição, são preparados de forma bastante específica. O termo *crew-cut* foi primeiramente proposto por Halperin,⁵⁶ baseando-se em um estudo teórico de de Gennes.⁵⁷ Um dos mais notáveis fenômenos observados nesta classe de agregados, é a existência de múltiplas morfologias. Estas incluem esferas, hastes, vesículas, lamelas e muitas outras estruturas, podendo representar morfologias em equilíbrio ou fora do equilíbrio.^{36a}

A preparação sistemática de micelas *crew-cut* foi primeiramente reportada na literatura em 1995 pelo laboratório do Prof. Adi Eisenberg.^{54a} Deste então, o seu grupo têm investigado intensivamente agregados *crew-cut* de copolímeros dibloco de poliestireno-b-poli(ácido acrílico) (PS-*b*-PAA), que em solução aquosa formam micelas aniônicas, reunindo, somente nos últimos 5 anos, aproximadamente 40 publicações nesta área. Seu grupo tem investigado tópicos tais como: preparação dos agregados *crew-cut*,^{54b} concentração crítica micelar (cmc),⁵⁸ concentração crítica de água (cwc),⁵⁹ número de agregação,^{54b} conteúdo do solvente comum no núcleo e

movilidade dos blocos formadores do núcleo.⁵⁵ A importância relativa da termodinâmica versus a cinética, durante a micelização, na ausência e na presença de íons,^{60,61} bem como a construção de diagramas de fases⁶² e estudos dos aspectos mecanísticos e cinéticos envolvidos nas transições morfológicas^{63, 64} também foram alvo de suas pesquisas. As técnicas utilizadas para a elucidação de tais questões incluem espalhamento de luz estático (SLS) e dinâmico (PCS),⁶² fluorescência,^{15a, 6} turbidimetria,^{61, 62, 63, 64} microscopia eletrônica de transmissão (MET),^{54b, 62, 63, 64,65} ressonância magnética nuclear (RMN), cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)⁶⁷ e viscosimetria.⁶⁸

2.4.2. Preparação – A Concentração Crítica de Água

Por não serem diretamente solúveis em água, o método de preparação dos *crew-cut* inclui a dissolução prévia do copolímero em um bom solvente para ambos os blocos e a subsequente adição de água, que induz a agregação dos segmentos hidrofóbicos.^{54b} Na medida que água é adicionada à solução, após a etapa de dissolução, a qualidade do solvente para o bloco maior (hidrofóbico) decresce gradualmente. A micelização dos segmentos hidrofóbicos inicia quando o conteúdo de água alcança um certo valor crítico (cwc). O solvente comum é removido do núcleo dos agregados dialisando-se a solução coloidal contra água. Este método é muito diferente do usado para preparar micelas do tipo estrela, as quais são usualmente preparadas dissolvendo-se copolímeros assimétricos diretamente em um solvente seletivo para o bloco maior (polar).

Cabe salientar que, devido ao sistema em questão ser um sistema ternário, i.e.; constituído de três componentes (copolímero, solvente orgânico e água), o valor da cwc não pode ser comparado diretamente ao valor da cmc, o qual é definida para sistemas binários.

A concentração crítica de água é específica para cada sistema,⁶⁹ e depende do peso molecular e composição do copolímero,⁶⁸ da natureza do solvente comum, da taxa de adição de água, bem como da presença ou não de homopolímero.⁵⁵ A presença de eletrólitos⁶² afetará preponderantemente a morfologia resultante e não a cwc. Quanto ao efeito do tamanho relativo dos blocos, a cwc será mais fortemente

afetada pelo bloco insolúvel. Por exemplo, em determinado trabalho, onde foi investigada a concentração crítica em função da composição do copolímero, um aumento do bloco de PS de 6 para 110 (grau de polimerização), levou a um decréscimo da cmc de $1,6 \times 10^{-5}$ para 5×10^{-8} . Ao contrário, o aumento do bloco solúvel levou a uma diminuição da cmc por um fator de apenas dois.⁶⁸

Visto que muitas propriedades físico-químicas se alteram por consequência da agregação, são inúmeras as técnicas que podem ser utilizadas para a detecção da cwc. Dentre elas, as mais comumente aplicadas, são: turbidimetria,⁶⁴ espalhamento de luz estático,⁵⁷ viscosimetria⁶⁸ e fluorescência.⁷⁰

2.4.3. Morfologias e Fatores Morfogênicos

O grupo de Eisenberg também tem investigado a formação das diversas morfologias formadas a partir dos copolímeros PS-*b*-PAA. Os vários fatores morfogênicos⁶⁹ identificados foram composição e concentração inicial de copolímero, presença ou não e concentração de homopolímero, natureza do solvente comum, conteúdo de água adicionada, natureza e composição de íons adicionados, variações de pH⁷¹, temperatura e presença de surfactantes.⁶⁵

Analogamente ao que ocorre com surfactantes, a motivação para a formação de micelas em soluções poliméricas é a tendência das cadeias alquil em evitar o contato com a água, bem como a afinidade da água pelas cadeias polares da molécula. A forma micelar resultante será aquela que melhor satisfaça estas duas exigências a depender do tamanho relativo dos blocos polares e apolares. As características moleculares importantes na determinação do tipo de agregado formado são o tamanho da cadeia apolar, l_0 , o volume da porção apolar, v_0 e a área da seção transversal da camada polar, a_p . As duas primeiras características são facilmente calculadas através de expressões simples e conhecidas. A terceira característica, no entanto, deve ser calculada com base na relação área/energia. Para melhor entendimento das relações entre as três características moleculares, considere-se três geometrias micelares: esférica, cilíndrica e bicamada. A premissa básica quando considera-se as restrições geométricas na formação de micelas é que, em pelo menos uma dimensão, o tamanho do agregado não deve exceder $2l_0$, para assegurar um ambiente aquoso para as

porções apolares. Para uma micela esférica, o raio será igual a l_0 e a área por cada cadeia polar será $a_P = (4\pi l_0^2 v_0) / (4/3 \pi l_0^3) = 3v_0/l_0$. Para a micela cilíndrica e bicamada as correspondentes expressões são: $a_P(\text{cil}) = 2v_0/l_0$ e $a_P(\text{bic}) = v_0/l_0$.

Através desses cálculos simples, pode-se afirmar que a geometria bicamada é favorecida por um alto valor da razão v_0/l_0 e para um valor fixo de v_0/l_0 , um grupo polar volumoso favorece a geometria esférica. Apesar de existir um consenso em relação ao efeito dos fatores acima mencionados na estrutura preferencialmente formada, ainda há controvérsias a respeito de como e quando ocorrem as transições morfológicas entre as diferentes formas. Em geral, a altas concentrações de surfactantes, e/ou altas concentrações de eletrólitos, a micela cresce em tamanho.^{72a,b}

Da mesma forma, os cálculos da energia livre de micelização também predizem a forma da micela. A morfologia é preponderantemente controlada pelo balanço dos três seguintes componentes da energia livre de micelização: (i) estiramento dos blocos poliestireno no núcleo, (ii) energia interfacial entre o núcleo e o solvente e (iii) repulsão entre as cadeias da coroa. Os efeitos morfogênicos dos parâmetros acima mencionados podem, em geral, serem atribuídos à influência deste balanço de forças durante a formação dos agregados. Em particular, o comprimento dos blocos formadores da coroa ou a adição de íons, afetam principalmente as interações repulsivas das cadeias da coroa. O efeito do conteúdo de água na solução relaciona-se à alteração da tensão superficial entre o núcleo de PS e o solvente. O efeito do solvente comum é devido principalmente às diferentes interações existentes entre este e as cadeias formadoras do núcleo, representado pelo parâmetro de interação de Flory-Huggins,^{72c} χ . Desta forma, quanto maior o grau de solvatação dos segmentos constituintes do núcleo, maior será a quantidade de solvente retido no interior do mesmo e maior será a mobilidade das cadeias. Em consequência, as transições morfológicas serão mais favoráveis devido a flexibilidade relativamente alta do núcleo.

O efeito dos parâmetros acima mencionados pode ser melhor compreendido usando-se os seguintes exemplos: no primeiro caso, varia-se apenas o comprimentos

do bloco hidrofílico; e no segundo um copolímero de composição constante é usado em uma mistura binária de solventes (DMF+água), variando-se o conteúdo de água.

Considerando-se um polímero com tamanho do bloco de PS constante, e iniciando-se com um bloco hidrofílico (PAA) relativamente grande, observa-se preferencialmente a formação de agregados esféricos. Na medida que o tamanho do bloco de PAA diminui, as interações repulsivas entre os blocos da coroa decrescem, permitindo a agregação de um maior número de cadeias, levando a esferas maiores. Com a formação de esferas maiores, será necessário um maior estiramento dos segmentos de PS no núcleo. Este estiramento desfavorece entropicamente a estabilidade dos agregados, levando-os a buscar uma conformação de menor energia. Normalmente, a morfologia gerada é em forma de bastão, com conseqüente diminuição do diâmetro da estrutura. Reduzindo-se ainda mais o tamanho do bloco PAA, ocorrerá a um aumento do diâmetro do bastão devido ao aumento do número de agregação, pela redução ainda maior da repulsão entre as cadeias da coroa. Da mesma forma como ocorre para a transição esfera-bastão, o estiramento desfavorável energeticamente do núcleo de PS induzirá a transição para outras morfologias; como por exemplo estruturas em bicamadas (*bilayers*), incluindo vesículas e lamelas e, eventualmente, para grandes esferas compostas (LCM).

Por outro lado, iniciando-se com um único copolímero, i.e.; de composição invariável, dissolvido inicialmente em um solvente puro, na medida que aumenta-se a concentração de água, têm-se a formação de esferas a uma determinada cwc. Na medida que o conteúdo de água aumenta, a energia interfacial total aumenta, portanto, a direção das transições será no sentido de minimizar esta energia total. No limite, uma cadeia isolada de PS iria minimizar essa energia, separando-se da solução. No entanto, a cadeia de PS possui um valor finito, e está ligada covalentemente a uma cadeia de PAA. Neste caso, a minimização da energia só poderá ocorrer mediante reorganizações morfológicas, levando agregados esféricos a unirem-se e a assumirem a forma de bastão. Se o bloco de PAA for muito longo, a estrutura esférica estará termodinamicamente congelada. Neste caso, a diminuição da área superficial não compensará a alta repulsão eletrostática presente entre as cadeias da coroa. Quando o

bloco de PAA é suficientemente pequeno, a subsequente adição de água levará a estruturas do tipo bastão e após a estruturas em bicamadas.

A presença de homopolímero de PS também constitui um fator morfogênico importante. Mediante a adição de homo-PS à solução, este tende a se solubilizar no núcleo, reduzindo seu grau de estiramento. Portanto, morfologias em bicamadas ou em forma de bastão podem ser revertidas à estruturas esféricas. Além de reduzir o estiramento, que leva a um fator entrópico mais favorável, a entropia de mistura também contribuirá para a estabilidade das micelas esféricas.

O efeito de íons adicionados, na morfologia resultante, relaciona-se diretamente com a mudança na força de interação entre os segmentos iônicos formadores da coroa. A adição de sais induz o decréscimo da densidade de carga na coroa. O decréscimo da repulsão eletrostática, pela adição de eletrólitos, tem efeito semelhante à diminuição do tamanho das cadeias polares. Por exemplo, para um dado polímero, PAA(25)-*b*-PS(410),^{66, 74} o aumento progressivo de NaCl até uma relação molar 4 (sal:unidades repetitivas de PAA), quando o sistema ainda encontra-se em equilíbrio dinâmico, pode ser usado para formar bastões, vesículas e lamelas, a partir de uma solução contendo apenas agregados esféricos. A adição de um cátion divalente (CaCl₂), torna as transições ainda mais interessantes e em concentrações mais baixas de sal. O copolímero PS(310)-*b*-P4VP(58) segue a mesma tendência frente a adição de eletrólitos comuns.⁷⁵

Concluindo, o termo relacionado ao estiramento do bloco de PS, juntamente com o termo relacionado à repulsão das cadeias da coroa, compensam o termo da energia livre interfacial. Portanto, através da manipulação adequada de fatores como tamanho relativo dos blocos, presença de eletrólitos, conteúdo de água, etc, pode-se chegar à compensação dos fatores que contribuem para a energia livre total e assim, obter-se transições de fase controladas termodinamicamente. (Figura 2.4.1.)

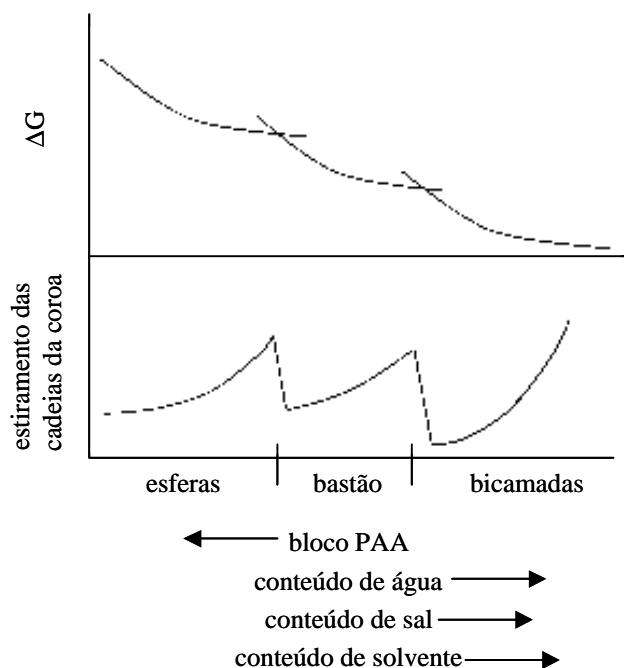


Figura 2.4.1. Diagrama esquemático das energias livre e do grau de estiramento das cadeias do núcleo, relativas às fronteiras morfológicas indicadas, em função de fatores morfogênicos.

Embora a influência de muitas destas variáveis ter sido estudada na formação de agregados de PS-*b*-PAA esféricos, questões fundamentais com relação à natureza do equilíbrio e do mecanismo de algumas transições morfológicas têm sido investigadas há apenas poucos anos (esfera-bastão⁶²; bastão-vesícula;⁶² vesícula-bastão,⁶⁴ bastão-esfera⁶¹). Estes estudos incluem a construção de diagramas de fases, que relacionam a morfologia com o conteúdo de água, concentração inicial e composição do copolímero. Além disso, tais estudos mostram quantitativamente o grau de influência dos parâmetros acima nas morfologias destes agregados.

2.4.4. Aspectos Cinéticos e Termodinâmicos da Micelização e do Controle Morfológico

O auto-ordenamento de copolímeros em bloco, levando à formação de determinada morfologia, é resultado de fatores termodinâmicos e cinéticos. É de interesse, portanto, investigar-se a relação entre estes fatores tanto no processo de micelização quanto nas transições morfológicas, mediante alteração de fatores

morfogênicos visto que, uma dada morfologia pode formar-se devido a manifestações da termodinâmica, ou por restrições cinéticas.

Dois modelos foram propostos para descrever o mecanismo de micelização de copolímeros em bloco. O modelo de associação chamado Aberto e o modelo de associação dito Fechado.⁷⁶ O modelo Aberto, considera que a micelização dá-se progressivamente, em etapas, segundo uma série de equilíbrios consecutivos. As etapas envolvem todos os tipos possíveis de tamanhos e número de agregação das micelas, iniciando-se com dímeros até chegar-se à estrutura de equilíbrio, não apresentando uma concentração crítica distinta.⁷⁷ O modelo Fechado, assume que há um único estágio de equilíbrio entre unímeros e micelas com um certo número de agregação, o qual ocorre a uma determinada concentração crítica. Em geral, têm se encontrado que a micelização dos copolímeros em bloco obedece melhor o modelo de associação Fechado, pois este apresenta uma concentração de micelização bem definida. A mais importante contribuição desse modelo é o cálculo da energia livre de micelização, segundo a relação simplificada:

$$\Delta G^{\circ} \approx RT \ln(cmc) \quad (2.4.1)$$

Assumindo-se que o número de agregação é independente da temperatura, a entalpia de micelização, ΔH , pode ser determinada a partir da dependência da cmc com a temperatura, através da equação de Gibbs-Helmoltz:⁷⁶

$$\Delta H^{\circ} \approx R \frac{d \ln(cmc)}{d(T)} = -RT^2 \frac{\partial \ln(cmc)}{\partial T} \quad (2.4.2)$$

Esta equação permite a estimativa da contribuição do termo entálpico para a energia livre de micelização. Conhecendo-se, então, ΔG e ΔH , pode-se chegar a:

$$\Delta S^{\circ} = (\Delta H^{\circ} - \Delta G^{\circ}) / T \quad (2.4.3)$$

A força motriz para a micelização é a contribuição entálpica, cuja variação é negativa devido à substituição de uma interação desfavorável polímero insolúvel-solvente, por uma interação polímero-polímero e solvente-solvente. Em um estudo anterior, Eisenberg *et al*⁵⁶ investigaram a termodinâmica de formação de micelas *crew-cut*, chegando a conclusão que a entropia de micelização resulta negativa sob as

condições experimentais utilizadas. Ou seja, a variação de entalpia negativa é, provavelmente, o único fator responsável pela formação das micelas. No entanto, mediante a continuada adição de água, o processo que inicialmente era regido pelo fator entálpico, pode ser transformado em um processo regido pelo termo entrópico. Esta mudança é atribuída à alteração da estrutura da água nas redondezas dos segmentos hidrofóbicos.

Em um sistema constituído de micelas poliméricas, um importante aspecto é a dinâmica de troca das cadeias entre as micelas. Um sistema em equilíbrio dinâmico é definido como aquele no qual as micelas podem trocar cadeias umas com as outras continuamente. Em moléculas de baixo peso molecular, esta troca é bastante rápida, o mesmo não ocorrendo em sistemas macromoleculares. Isto deve-se ao alto peso molecular destes últimos, somado à existência de entrelaçamentos entre as cadeias e à baixa mobilidade dos segmentos do núcleo.

O processo dinâmico de troca de cadeias entre micelas foi estudado para vários sistemas,⁷⁸ empregando-se diversas técnicas (fluorescência,⁷⁹ velocidade de sedimentação,⁸⁰ espalhamento de luz resolvido no tempo⁸¹) e também por tratamentos teóricos⁸². Determinou-se que o processo depende, primordialmente, do grau de incompatibilidade entre os segmentos hidrofóbicos e o solvente. Por exemplo, considerando micelas de PMMA-*b*-PS,⁸³ em misturas de dioxano e água, o processo de troca de cadeias encontra-se na faixa de tempo de horas, quando a composição do solvente é 80/20 (v/v) de dioxano/água. Neste caso, este valor para a taxa do processo, deve-se ao fato do núcleo de PS estar inchado com dioxano e a cmc ser relativamente alta. No entanto, quando o conteúdo de água é aumentado para 30%, a taxa de troca de cadeias pode ser considerada negligenciável por um período de dias, e a estrutura micelar pode ser considerada congelada pela baixa mobilidade das cadeias. Este aumento na taxa é atribuído à menor cmc e ao menor grau de inchamento do núcleo de PS. Pode-se concluir, portanto, que o conteúdo de água exerce grande impacto na cinética de micelização.

Eisenberg e Zhang estudaram a influência da variação da concentração inicial de copolímero na morfologia e nas transições morfológicas, sob os aspectos

termodinâmico e cinético.^{60, 67} Como dito anteriormente, termodinamicamente a estrutura dos agregados é controlada principalmente pelo balanço de forças envolvendo as interações repulsivas das cadeias da coroa, a energia interfacial coroa/núcleo e a deformação dos blocos PS no núcleo. O efeito de alterar-se a concentração inicial na morfologia pode ser entendido considerando-se que o número de agregação (N_{agg}) é função da concentração total (C) de copolímero e da concentração crítica micelar (cmc) que é a concentração abaixo da qual as cadeias não estão associadas (unimoleculares). Esta relação pode ser escrita como

$$N_{agg} \sim (C/cmc)^{1/2} \quad (2.4.4)$$

Em vários trabalhos utilizando espalhamento de luz, têm sido demonstrado que a cmc depende principalmente do conteúdo de água presente na solução. Portanto, a uma concentração de água constante, o N_{agg} deve crescer com a concentração de copolímero. Devido às dimensões do núcleo serem função do N_{agg} , a medida que a concentração inicial aumenta, as transições morfológicas ocorrerão quando o estiramento dos blocos PS no núcleo atinge um certo valor crítico de extensão.⁶⁹

Cineticamente, há dois possíveis mecanismos para se atingir as transições morfológicas. O primeiro (1) envolve a contínua inserção de cadeias isoladas a uma micela esférica. A inserção dessas cadeias aumenta o número de agregação e conseqüentemente as dimensões do núcleo, o que levará a esfera a eventualmente sofrer uma transição para a morfologia bastão, quando o diâmetro das micelas atingir certo valor crítico. Outro possível mecanismo (2) envolve colisões de pequenas micelas esféricas as quais aumentam o número de agregação e formam micelas de diâmetro maior e morfologia idêntica. Novamente, em um determinado ponto, a morfologia muda para bastões. Em ambos os casos, subseqüentes inserções de cadeias e/ou colisões adesivas, promoverão um aumento das dimensões dos bastões. No caso de agregados preparados pela dissolução direta do copolímero em um solvente seletivo, um terceiro mecanismo é proposto. Nos primeiros estágios da dissolução, a fase polimérica incha e sofre rearranjos estruturais e posteriormente colapsa em agregados menores.

Para a maioria dos surfactantes e dos sistemas que formam agregados estrela, o primeiro mecanismo é o mais provável devido ao valor relativamente alto da cmc. No entanto, para as micelas *crew-cut*, a importância relativa destes dois mecanismos para as transições morfológicas depende da qualidade do solvente. Se a cmc é muito baixa, como normalmente é o caso para os sistemas *crew-cut*, o primeiro se torna o dominante e talvez o único possível. Em particular a cinética da transição morfológica por esse mecanismo depende da cmc e da mobilidade das cadeias fora e dentro da micela. A primeira é função do conteúdo de água e a segunda relaciona-se com o conteúdo de solvente no núcleo, que por sua vez também é função do conteúdo de água. Especificamente, ambos, tanto a cmc quanto o conteúdo de solvente no núcleo decrescem a medida que o conteúdo de água aumenta, portanto, a baixas concentrações de água, a cinética via o primeiro mecanismo pode ser muito rápida devido ao valor relativamente alto da cmc e ao alto conteúdo de solvente no núcleo. A maiores concentrações de água, devido à menor cmc e a baixa mobilidade das cadeias, ocorre um decréscimo da cinética do mecanismo (1), sendo que o segundo mecanismo torna-se relativamente mais importante para as transições morfológicas na escala de tempo do experimento. No entanto, mesmo quando a mobilidade das cadeias para os rearranjos estruturais das micelas é razoavelmente alto, a cinética via mecanismo 1, ainda depende fortemente da taxa das colisões adesivas das micelas, que por sua vez, dependem das interações repulsivas entre os agregados.

Baseado nas considerações acima, outro método de preparação de sistemas micelares *crew-cut* foi proposto recentemente.^{60, 84} Este constitui-se na dissolução direta do copolímero em uma solução de DMF/água. Quando procede-se de acordo com este método, estruturas ou morfologias controladas pela termodinâmica são facilmente obtidas. Isto deve-se ao fato de que a dissolução dos copolímeros não apenas origina cadeias poliméricas isoladas que servem para aumentar o tamanho da micela, mas também contribui para o decréscimo significativo da barreira de energia das colisões adesivas entre as micelas. O decréscimo muito provavelmente ocorre devido às interações entre as micelas e as interfaces dos polímeros dissolvidos. Como resultado, a cinética da transição morfológica segundo o mecanismo 1 é acelerada.

Por outro lado, quando os agregados são preparados pela dissolução prévia dos copolímeros em um solvente bom para ambos os blocos e subseqüentemente adiciona-se água para induzir a formação das micelas, o controle termodinâmico somente será possível quando o conteúdo de água estiver abaixo de 4 -5%. Em conteúdos de água relativamente altos, por exemplo 7%, o controle termodinâmico da morfologia é difícil de se atingir. Isto porque, com o aumento da concentração de água, decresce significativamente a quantidade de cadeias livres disponíveis e a mobilidade das cadeias no núcleo. Como resultado, a cinética do mecanismo 1 para as transições morfológicas pode se tornar muito lenta. No entanto, a cinética do mecanismo 2 também pode se tornar muito lenta devido à alta barreira energética e à baixa eficiência das colisões adesivas entre as micelas. A baixa taxa das colisões adesivas é principalmente devido às interações entre as cadeias formadoras da coroa (polares) e as moléculas dos solventes (água e solvente comum), à repulsão eletrostática devido à polaridade dos segmentos carregados dos blocos hidrofílicos e à diminuição da pressão osmótica com a formação das micelas. Portanto, sob certas condições, as transições morfológicas não são atingíveis cineticamente dentro de um intervalo de tempo razoável.

Por exemplo, para o caso de micelas *crew-cut* formadas a partir de copolímeros em bloco do tipo PAA-*b*-PS, quando a concentração inicial é de 1,5% de copolímero, e adota-se o processo de dissolução direta do copolímero em uma solução DMF/7% água, observou-se a formação de estruturas cilíndricas (*wormlike*). Porém, quando se inicia com 1,5% de copolímero diluído em DMF e após adiciona-se 7% de água à solução polimérica, detectou-se a presença de micelas esféricas. Estas esferas encontram-se solvatadas e são muito estáveis, mesmo que a estrutura termodinamicamente estável seja outra.

2.5. Copolímeros de Estireno e 5-(N, N-dialquilamino) isopreno

Polímeros iônicos apresentam importantes aplicações devido às suas propriedades únicas em solução. 5-(N,N-dialquilamino)isoprenos constituem uma nova classe de 1,3-dienos polares, que possuem um grupo amino terciário como substituinte, os

quais são adequados para polimerização aniônica. A copolimerização destes pode originar polímeros anfifílicos com diferentes arquiteturas. Além disso, pela quaternização do grupo amino, materiais com interessantes propriedades em solução podem ser obtidos.

A copolimerização de 5-(*N,N*-dialquilamino)isopreno e estireno levam , após quaternização, à obtenção de polímeros iônicos, os quais possuem uma cadeia hidrofóbica de poliestireno e uma cadeia hidrofílica de aminoisopreno positivamente carregada. Variando-se a composição dos monômeros no copolímero, diferentes propriedades podem ser alcançadas através do balanço hidrofóbico-hidrofílico na cadeia polimérica.

Copolímeros em bloco de 5-(*N,N*-dialquilamino)isopreno e estireno, com radicais metil, etil e isopropil ligados ao nitrogênio, vêm sendo obtidos por polimerização aniônica através da adição seqüencial dos monômeros em benzeno a temperatura ambiente, utilizando-se *n*-butil lítio como iniciador (Figura 2.5.1).

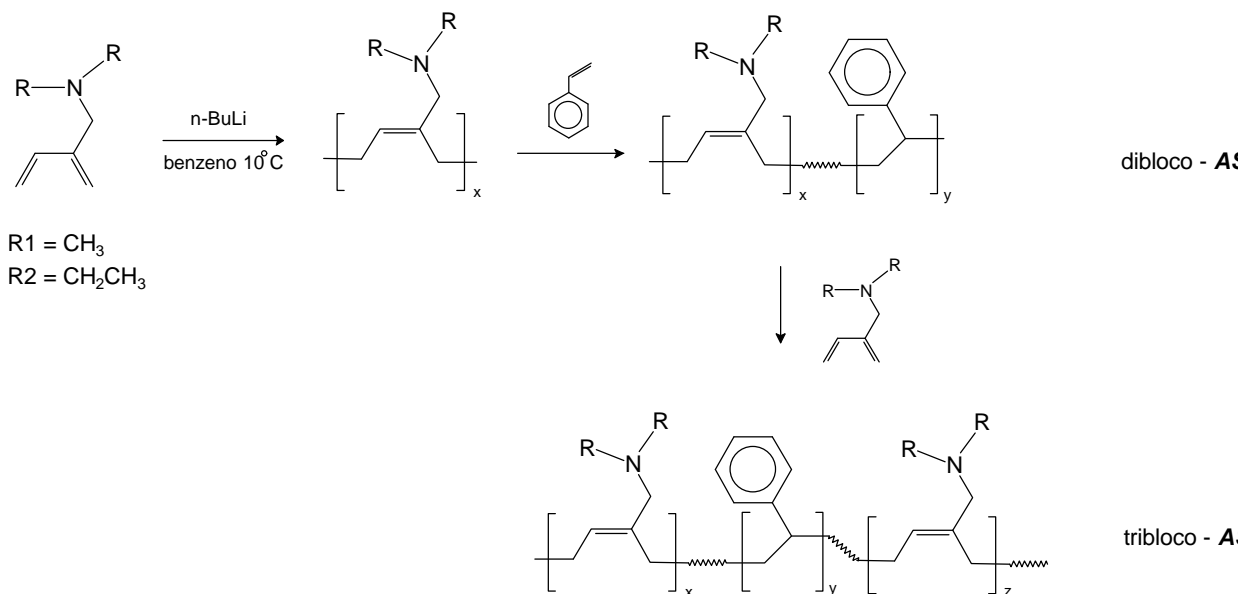


Figura 2.5.1. Copolimerização aniônica do estireno e 5-(*N,N*-dialquilamino)isopreno, levando à formação de copolímeros di e tribloco.

Copolímeros anfifílicos altamente assimétricos vêm sendo sintetizados com o objetivo de estudar suas propriedades em solução e os processos de agregação relacionados. Esta classe de materiais possui grande aplicabilidade nos campos biológico e farmacêutico, devido ao fato de formarem estruturas supramoleculares positivamente carregadas (catiônicas) em solução aquosa, após quaternização do grupo amino (Figura 2.5.2).

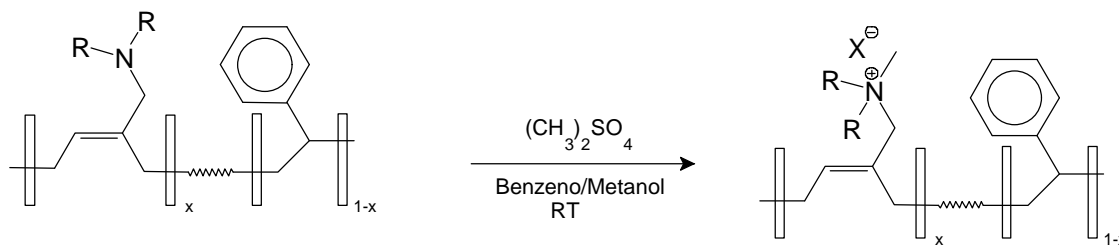


Figura 2.5.2. Quaternização do grupo amino terciário dos blocos poli [5-(N,N-dialquilamino)isopreno].

2.6. Técnicas Aplicadas aos Sistemas Poliméricos

2.6.1. Espalhamento de Luz

A radiação eletromagnética é uma das principais sondas na investigação da estrutura e dinâmica da matéria.

Técnicas de espalhamento de luz são amplamente reconhecidas como uma das ferramentas mais importantes no estudo de macromoléculas, colóides, estruturas supramoleculares e outras.⁸⁵ Quando luz atinge a matéria, o campo elétrico da luz incidente induz uma polarização oscilatória dos elétrons nas moléculas. Estas, por sua vez, servem como fontes de luz secundárias e, conseqüentemente espalham luz. As variações na frequência, a distribuição angular, a polarização e a intensidade da luz espalhada dependem do tamanho, forma e grau das interações moleculares que ocorrem no material. Portanto, a partir das características da luz espalhada por determinado sistema, muitos parâmetros de interesse a respeito da estrutura e da dinâmica molecular do objeto sob estudo podem ser obtidos.⁸⁶

Quando incididas por uma radiação eletromagnética, moléculas de baixo peso molecular (com dimensões tipicamente menores que $\lambda/20$) geram um campo elétrico

considerado homogêneo e a radiação dos dipolos podem ser tratados como um dipolo pontual. A situação torna-se muito mais complicada no caso de macromoléculas, onde o diâmetro do novelo polimérico é comparável ao comprimento de onda da radiação incidente. Devido à geração de centros espalhadores secundários pelas diferentes partes da macromolécula, ocorrerão fenômenos de interferência, que, de acordo com o ângulo de observação, serão mais ou menos complexos. A altos ângulos de observação, maiores são as possibilidades de interferência destrutiva, devido ao maior caminho ótico. Ao contrário, a ângulos menores, a interferência é minimizada, sendo zero em $\theta=0^\circ$.⁸⁷

Para os mais diversos sistemas poliméricos, podem ser determinados a massa molecular ponderal média \bar{M}_w , o raio de giro R_g , o coeficiente de difusão translacional a diluição infinita D_0 e o raio hidrodinâmico R_h . Também, informações a respeito do ordenamento de estruturas em solução e da distribuição de tamanhos dos agregados formados poderão ser obtidas. O parâmetro $\rho = R_g/R_h$, leva à definição estrutural do sistema em estudo, que indica a natureza das estruturas em solução (esferas compactas, esferas ocas, cilindros, cadeia estendida, etc).⁸⁸

Desde os trabalhos experimentais iniciados por Tyndall sobre luz espalhada em aerossóis e do trabalho teórico de Rayleigh, enormes avanços relacionados à técnica experimental e ao tratamento dos dados têm sido alcançados. O advento do laser bem como o desenvolvimento de aparatos capazes de detectar sinais em variações temporais cada vez menores, têm consolidado a aplicação do espalhamento de luz na resolução das mais diversas problemáticas.^{89, 90, 91, 92.}

2.6.1.1. Espalhamento de Luz Estático

A intensidade da luz espalhada depende de vários fatores: intensidade da luz incidente, ângulo de observação, parâmetros da solução e polarização da luz.

Em um experimento de espalhamento de luz estático⁹³ o comprimento de onda da luz espalhada é considerado igual ao da luz incidente e a luz espalhada é detectada em uma escala de tempo muito maior que a dos movimentos das partículas. Neste caso, a intensidade de luz espalhada resultante corresponde à média das intensidades

espalhadas pelas n partículas contidas no volume de espalhamento, sendo, portanto a medida do estado estático (média do *ensemble*).

O espalhamento de luz estático (SLS) é amplamente utilizado na caracterização de polímeros, pois através desta técnica podem ser determinados a massa molecular ponderal média \overline{M}_w , o raio de giração R_g e o segundo coeficiente do virial A_2 . Os parâmetros acima mencionados podem ser obtidos através de um experimento que utiliza diferentes ângulos e diferentes concentrações da solução polimérica, desde que o incremento do índice de refração com a concentração do sistema polímero/solvente, dn/dc seja conhecido e diferente de zero. Tanto o A_2 quanto o R_g dependem das interações polímero/solvente.⁹⁴

A partir da razão de Rayleigh, $R_\theta = I_s/I_o = 16\pi^4 \alpha^2 / \lambda^4 r^2$, onde I_s é a intensidade de luz espalhada total menos a intensidade de luz espalhada pelo solvente puro, I_o é a intensidade da luz incidente, α é a polarizabilidade da partícula, λ é o comprimento de onda da radiação e r é a distância entre o detector e o centro espalhador; e dos estudos de Zimm, chega-se à expressão:

$$\frac{Kc}{R_q} = \frac{1}{\overline{M}_w} \left[1 + \frac{16p^2 n_o^2}{3I_o^2} \text{sen}^2 \frac{q}{2} \left\langle R_g^2 \right\rangle \right] + 2A_2 c \quad (2.6.1)$$

K é uma constante chamada de contraste ótico, dada por:

$$K = \frac{4p^2 n_o^2 (dn/dc)^2}{N_A I_o^4} \quad (2.6.2)$$

onde c é a concentração, N_A é o número de avogadro, I_o é o comprimento de onda da luz incidente no vácuo, e n_o é o índice de refração do meio.

Através da extrapolação dos resultados experimentais a ângulo zero e a concentração zero, quando aplicados na expressão acima, chega-se aos valores de \overline{M}_w , A_2 e R_g . Este é o método conhecido como Método de Zimm.^{87, 93.}

2.6.1.2. Espalhamento de Luz Dinâmico

O espalhamento de luz dinâmico (DLS) ocorre como consequência das flutuações de concentração ou densidade no tempo, as quais podem ser detectadas em intervalos de 100s a 50 ns.^{88,95} Estas flutuações são correlacionadas e podem ser avaliadas em termos de vários processos de relaxação através de uma função de correlação temporal, a qual é obtida por um autocorrelador. A correlação é a medida da similaridade entre duas quantidades.

Os movimentos que originam flutuações de intensidade da luz espalhada podem ter as mais diversas origens, dependendo se o sistema é constituído de um ou mais componentes (soluções). Em sistemas de um componente (gases, líquidos ou materiais fundidos) é a flutuação de densidade (flutuações térmicas) que dá origem às flutuações de intensidade, enquanto que em sistemas de mais componentes as flutuações de concentração (difusão translacional e interações intramoleculares) também tornam-se importantes. Em relação aos sistemas em massa, as soluções possuem comportamento mais complexo, mesmo aquelas consideradas isotrópicas. A diluições muito grandes, o movimento das moléculas individuais é observado e é pouco modificado pelas interações termodinâmicas e hidrodinâmicas entre si. Os modos internos de movimento também causam flutuações de concentração e, embora sejam localmente restritos e relacionados a moléculas individuais, estas flutuações segmentais contribuem para a função de correlação.

Em soluções concentradas, principalmente quando ocorrem entrelaçamentos entre as cadeias, as interações intermoleculares começam a ter importância e a desempenhar um papel predominante, e todo o sistema será considerado, então, como complexo e contendo mais de um modo de relaxação.

A luz espalhada por uma molécula em solução tem uma polarizabilidade diferente das suas redondezas. A diferença da polarizabilidade molecular causa uma heterogeneidade espacial em relação à constante dielétrica do meio, ou equivalentemente uma diferença de índice de refração.

A técnica de espectroscopia de correlação de fótons (PCS) consiste em medir as flutuações do sinal da luz espalhada e auto-correlacioná-las no tempo, dando origem à

função de correlação temporal (FCT). A FCT pode, através de uma análise simples, ser aproximada um único decaimento exponencial e, portanto, relacionar-se à uma única taxa de relaxação Γ , característica do sistema:

$$g(\tau) = A_0 + A e^{-\Gamma t} \quad (2.6.3).$$

No entanto, na maioria dos casos, devido à complexidade dos sistemas, a FCT é dada por uma distribuição de exponenciais e pode ser representada por uma integral de Laplace:

$$g(\tau) = \int_0^{\infty} G(\Gamma) e^{-\Gamma t} d\Gamma \quad (2.6.4).$$

Os métodos matemáticos de análise da equação acima têm como objetivo a obtenção de $G(\Gamma)$ e conseqüentemente a determinação do tempo de relaxação Γ . O método dos cumulantes tem sido largamente usado devido à sua rapidez e acessibilidade de *softwares* para a aquisição e tratamento dos dados. Outro método mais elaborado, utilizando-se a inversão da integral de Laplace para obter $G(\Gamma)$ também tem sido bastante usado. Este método é conhecido como CONTIN.

Considerando a conservação do momento no processo de espalhamento de luz e que o comprimento de onda da luz espalhada é muito próximo do comprimento da luz incidente no espalhamento Rayleigh (elástico), utilizando-se a lei dos cossenos chega-se à definição do vetor de onda

$$q = (4\pi n/\lambda) \text{sen}(\theta/2). \quad (2.6.5)$$

Nesta equação n é o índice de refração do solvente, λ é o comprimento de onda no vácuo e θ é o ângulo de espalhamento. O inverso do vetor de espalhamento $1/q$ está relacionado com a dimensão (L) do objeto passível de observação no ângulo correspondente, isto é, para $1/q > L$ observa-se movimentos globais da cadeia e quando $1/q < L$ os movimentos internos da cadeia poderão ser acessados.

Através da análise da distribuição de frequências das flutuações de concentração, calcula-se o coeficiente de difusão translacional dependente da concentração pela relação

$$\Gamma/q^2 = D_c \quad (2.6.6)$$

onde Γ é a meia largura a meia altura da distribuição das frequências e q é o vetor de espalhamento.

Construindo-se um gráfico de D_c em função da concentração e extrapolando a reta resultante à concentração zero, chega-se à determinação do coeficiente de difusão translacional à diluição infinita, D_0 , através da equação:

$$D_c = D_0 (1 + k_D c) \quad (2.6.7)$$

onde k_D refere-se ao coeficiente virial da difusão que relaciona-se com as interações termodinâmicas entre o polímero e o solvente.

O raio hidrodinâmico R_h é obtido pela equação de Stokes-Einstein

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} \quad (2.6.8)$$

em que k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura em K e η é a viscosidade do solvente. O cálculo corresponde ao R_h de uma esfera rígida com coeficiente de difusão igual ao do sistema em questão.

Da combinação das técnicas de espalhamento de luz estático e dinâmico, um importante parâmetro relacionado à conformação da cadeia pode ser obtido. Este parâmetro é definido pela relação

$$\rho = R_g/R_h \quad (2.6.9)$$

o qual depende da geometria da partículas que espalham luz ou da geometria média, no caso de partículas flexíveis.

Outra importante propriedade que pode ser obtida por LS, é a concentração crítica c^* , que pode ser calculada segundo várias interpretações, conforme se tenham disponíveis dados advindos de SLS ou DLS. São as equações:⁹⁶

$$c_{R_g}^* = \frac{3\overline{M}_w}{4\rho N_A R_g^3} \quad (2.6.10)$$

$$c^*_{R_h} = \frac{3\overline{M}_w}{4\rho N_A R_h^3} \quad (2.6.11)$$

$$c^* = \frac{1}{A_2 M_w} \quad (2.6.12),$$

sendo a última aplicada a soluções em bons solventes.

A concentração crítica é definida como a situação de concentração intermediária entre os regimes diluído e semi-diluído, ou seja, corresponde ao início das interações intermoleculares, onde os novos poliméricos encontram-se mais densamente empacotados que no regime diluído.⁹⁷

2.6.2. Espectroscopia no Ultravioleta – UV-vis

Tipicamente a radiação UV-visível é utilizado para a detecção e quantificação de grupos cromóforos que apresentam transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$ ou $\pi \rightarrow \pi^*$. Devido à sua sensibilidade, a espectroscopia no UV-vis tem se mostrado particularmente útil na identificação e análise de sistemas poliméricos, como por exemplo na detecção de materiais indesejáveis ao polímero, i.e.; monômeros residuais, inibidores, antioxidantes; ou na determinação de grupos funcionais específicos. O emprego dessa técnica na análise da composição de copolímeros é bastante recomendada se uma das seqüências de homopolímeros possuir um cromóforo, como é o caso de copolímeros a partir de estireno.⁹⁸

Outra aplicação bastante útil da espectroscopia no UV é na detecção de heterogeneidades em soluções poliméricas, decorrentes de separação de fase, mesmo que esta ocorra em nível microscópico (ou sub-microscópico). Eisenberg *et al*^{61, 62, 63,99} têm empregado a técnica de turbidimetria na construção de diagramas de fases de sistemas micelares e também no estudo da cinética das transições morfológicas e, mais recentemente, no estudo da cinética de micelização e no controle morfológico de estruturas sujeitas a tensões de cisalhamento.

A técnica de turbidimetria utiliza-se do espectro de absorção em função do tempo, a um determinado comprimento de onda fixo. O espectro de absorção é obtido pela análise espectrocópica da luz transmitida por um meio absorvente, o qual é colocado

entre a fonte de luz e o detector. O comprimento de onda λ é escolhido de tal forma a corresponder àquele que apresente a menor absorvidade de uma solução selecionada como padrão, ou solução inicial.

As propriedades óticas de uma solução dependem de diversos fatores, como por exemplo, composição, concentração de soluto, natureza do solvente, e presença de heterogeneidades. No estudo dos copolímeros em bloco, é de grande interesse o entendimento dos processos tanto de agregação (micelização) quanto das transições morfológicas decorrentes da adição de um precipitante a uma solução inicial copolímero/solvente. Inicialmente a solução terá uma baixa absorvidade, que tenderá a aumentar na medida que se formarem agregados em solução. Neste caso, o espectro de absorção resultante dependerá, além dos fatores mencionados acima, da concentração de agregados, da forma e do tamanho desses.¹⁰⁰

A técnica de turbidimetria é particularmente útil na determinação dos tempos de relaxação dos processos pois, através do ajuste das curvas, parâmetros cinéticos podem ser obtidos, levando ao melhor entendimento dos mecanismos em questão.⁶³

2.6.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica teve seu início com a ocorrência de dois eventos, por volta dos anos 20. Um foi a descoberta de que um feixe de elétrons, assim como a luz visível, comporta-se como onda e como partícula. De acordo com a equação de de Broglie (1924), o comprimento de onda de uma partícula é inversamente proporcional ao seu momento e à sua energia:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (2.6.13) \quad \text{e} \quad E = \frac{1,22}{\lambda} \quad (2.6.14)$$

onde h é a constante de Planck e m e v correspondem à massa e à velocidade da partícula, respectivamente, e E é a energia do elétron.¹⁰¹

Outro evento, foi a demonstração realizada por Bush, em 1926, que lentes magnéticas podem ser apropriadamente projetadas para direcionar elétrons e assim, serem usadas na construção de um microscópio. (Figura 2.6.1¹⁰²) Busk e Ruska iniciaram seus estudos com lentes eletromagnéticas em 1929-1930, sendo o termo

“Microscópio Eletrônico” primeiro proposto em 1932 em uma publicação de Knoll e Ruska.¹⁰³

Um microscópio eletrônico de transmissão (MET) emprega lentes magnéticas ou elétricas de foco ajustável. Esta propriedade, aliada ao comprimento de onda extremamente pequeno do feixe de elétrons ($\lambda \sim 10$ pm - devido a alta energia cinética), é o que confere ao MET seu alto poder de resolução e magnificação. Há equipamentos capazes de operar em magnificação de até um milhão de vezes, ou seja, uma partícula de tamanho real de 10 nm aparecerá como uma imagem de 1 cm na tela.¹⁰⁴

O feixe de elétrons livres emitidos no vácuo por um filamento pontual é, primeiramente, condensado sobre a espécie, por um conjunto de lentes eletromagnéticas ditas condensadoras. Outra lente eletrônica, a objetiva, foca o feixe transmitido em uma imagem intermediária, a qual é aumentada pelas lentes objetivas para formar, finalmente a imagem na tela fluorescente (ecram). A voltagem de aceleração varia de 30 a 400 KV, dependendo do equipamento e do tipo de amostra.¹⁰⁵

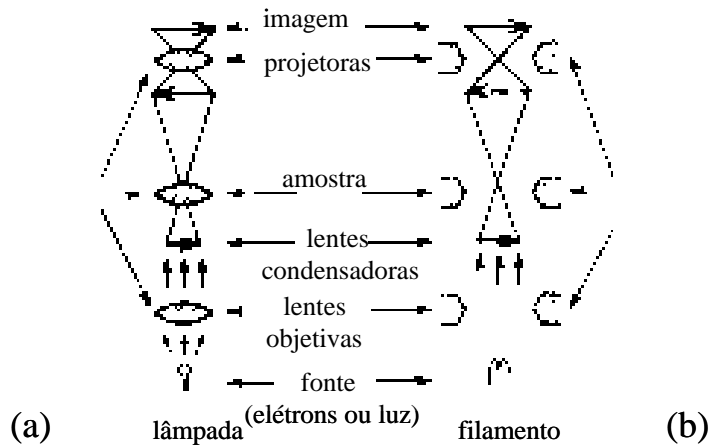


Figura 2.6.1. Comparação esquemática dos componentes de um microscópio óptico (a) e de um microscópio eletrônico (b).

Em um microscópio eletrônico são fornecidos, em alta resolução, detalhes de um objeto por meio de um feixe de elétrons que são disparados de uma fonte. Os elétrons reagem diretamente com os núcleos atômicos e não com uma grande área, como o faz a luz incidente em um microscópio ótico. Por isso, as imagens geradas por um microscópio eletrônico fornecem informações únicas.

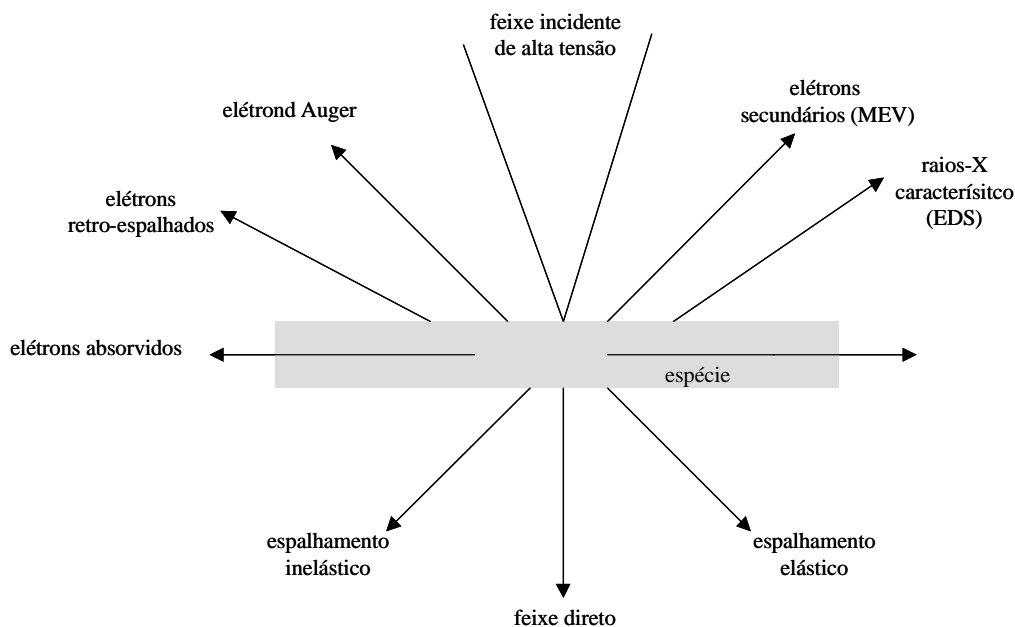


Figura 2.6.2. Representação esquemática dos sinais gerados quando um feixe de elétrons de alta energia interage com uma amostra (λ 1000 nm). A direção dos mesmos não representam sua direção física, mas indicam de forma relativa onde estes são mais fortemente detectados.

O feixe incidente possui uma intensidade uniforme de elétrons, enquanto que o feixe emergente não. As interações coulômbicas núcleo atômico-elétrons são responsáveis pelo espalhamento do elétrons, que formarão a imagem. O feixe resultante consiste de alguns elétrons originais, que não experimentaram desvios de direção ou intensidade, somados a elétrons que tiveram sua direção e/ou intensidade modificadas (Figura 2.6.2). Visto que a imagem dos elétrons não pode ser vista diretamente pelo olho humano, a imagem é projetada em uma tela fluorescente e após transmitida a um filme fotográfico (ou captada por uma câmera CCD). A intensidade

do feixe transmitido dependerá da espessura e da densidade (concentração de átomos) tanto da amostra como do material de suporte da amostra (se for o caso). Então, a menos que haja consideráveis diferenças entre as partículas em questão, uma imagem com baixo contraste será produzida.¹⁰⁶

Uma forma de se melhorar o contraste, ou até gerá-lo, é através da técnica chamada sombreamento¹⁰² (*shadowing*). Nesta, a amostra é coberta com vapor metálico em uma câmara evacuada, a um determinado ângulo ($\pm 30^\circ$). O metal usado pode ser ouro, platina, paládio ou ligas desses metais. Com o ângulo de sombreamento conhecido, pode-se estimar a espessura da partícula, a partir da extensão da “sombra” formada (Figura 2.6.3). Costuma-se, também, introduzir junto a amostra partículas de diâmetro conhecido para fins de calibração.

Outro método muito usado para gerar contraste, aplicado principalmente a polímeros, é o *staining*¹⁰⁷ (tingimento). Este método envolve a incorporação seletiva de elétrons densos em determinadas áreas do polímero, aumentando o contraste nestas regiões. Estritamente falando, a incorporação pode ser tanto física quanto química. Vários são os compostos usados no *staining* de polímeros, dentre os quais podemos citar: tetróxido de ósmio¹⁰⁸ (para elastômeros), ebonite¹⁰⁹ (revelador de fases), ácido clorosulfônico¹¹⁰ (revela estruturas lamelares em PE), ácido fosfotungstênico¹¹¹ (para amostras biológicas), tetróxido de rutênio¹¹² (polímeros insaturados), iodo¹¹³ (ação diferencial em áreas cristalinas e amorfas).

Vários fatores relacionam-se à obtenção de uma boa imagem, i.e. que contenha informações confiáveis. Alguns se relacionam ao equipamento especificamente e outros à natureza da amostra. Quanto à amostra, são eles: estrutura do material, morfologia, e, principalmente, o método de preparação, que afeta a espessura da amostra. A preparação da amostra constitui etapa crítica. Esta deve ser suficientemente fina para permitir a passagem dos elétrons, mas espessa o suficiente para se auto-suportar. Tipicamente uma amostra para MET deve ter espessura máxima em torno de 200 – 500 nm. Várias são as técnicas de preparação: sombreamento, *staining*, réplica, *ion milling*, etc¹¹⁴.

Visto que o feixe de elétrons é violentamente espalhado ao se chocar com moléculas de ar, todo o interior do microscópio deve ser evacuado a pressões muito baixas. Bombas difusoras e iônicas são usualmente empregadas para esse fim. Portanto, qualquer amostra que seja volátil ou que tenha tendência a degasar, irá prejudicar as boas condições de vácuo, limitando a aplicabilidade da técnica e interferindo na boa aquisição das imagens. Além disso, a alta voltagem empregada pode ser um fator limitante, se levar à decomposição da amostra. A decomposição da amostra pelo feixe energético causa os mesmos efeitos indesejáveis citados anteriormente. Operacionalmente, o contraste pode ser aumentado reduzindo-se a voltagem de aceleração, sob pena de se diminuir a resolução¹¹⁵.

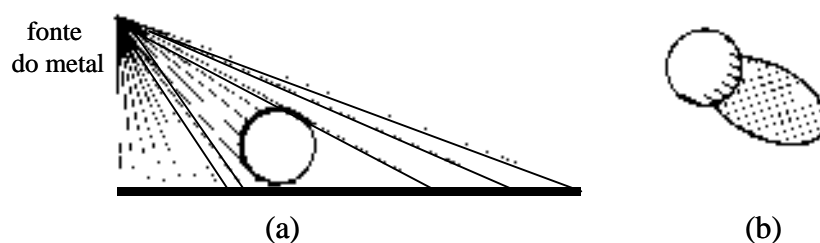


Figura 2.6.3. Vista de lado (a) e de topo (b) de uma partícula esférica sombreada por vapor de metal.

Algumas máquinas também permitem acessar o padrão de difração do material (investigação da morfologia) e realizar XEDS (análise qualitativa dos elementos)¹¹⁶. Alguns contam com câmeras digitais, o que facilita o tratamento das imagens. Algumas das vantagens da câmera CCD¹¹⁷ são: maior sensibilidade, requerendo menores intensidades de feixe (o que é desejável para materiais sensíveis à radiação), a informação é armazenada diretamente em formato digital e as imagens podem ser adquiridas em tempo real.

2.7. Referências

1. Kastner, M.A. *Phys. Today*. **1993**, 46,24.
2. Brus, L.N. *Appl. Phys.* **1991**, 53, 465.
3. Lu, Z.H.; Liu GJ, Phillips H, Hill JM, Chang J, Kydd RA *Nano Letters* 2001, 1: (12) 683.
4. Freer, R. *Nanoceramics*; Institute of Materials:Londres, 1993.

5. Smith, J.F. *Science*. **1992**, 248, 414.
6. Allen, C.; Maysinger, D.; Eisenberg, A. *Colloid and Surf. B*. **1999**, 16, 3.
7. Zhong, L.W. *Characteristic of Nanophase Materials* 1a. Ed. Weinheim: Nova Iorque, 2000.
8. Kroto, H.W.; Heath, S.C.; O'Brien, R.F.; Smalley, R.F. *Nature* **1985**, 318, 162.
9. Iijima, S. *Nature* **1991**, 354, 56.
10. Han, W.Q.; Fan, S.S.; Lin, Q.Q.; Hu, Y.D. *Science* **1997**, 277, 1287.
11. Dai, H.; Hafner, A.G.; Rinzler, D.T.; Colbert, D.T.; Smalley, R.E. *Nature* **1996**, 384, 147.
12. Wong, S.S.; Joselevich, E.; Wooley, A.T.; Cheung, C.L.; Lieber, C.M. *Nature* **1998**, 394, 52.
13. Wong, E.; Sheehan, P.; Lieber, C. *Science* **1997**, 277, 1971.
14. Poncharal, P.; Wang, Z.L.; Ugarte, D.; Heer, W.A. *Science* **1999**, 283, 1513. (b) Wang, Z.L.; Dai, Z.R.; Gao, R.P.; Gole, J.L. *Journal of electron Microscopy* **2002**, 51, S79-S85 (suppl).
15. Scholz, C.; Iijima, M.; Nagasaki, Y.; Kataoka, K. *Polymer for Adv. Technolog.* **1998**, 9, 768.
16. (a) Luo, L.; Eisenberg, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1848.; (b) Luo, L.; Eisenberg, A. *Langmuir* **2001**, 17, 6804.
17. (a) Cameron, N.S.; Eisenberg, A.; Brown, G.R. *Biomacromolecules* **2002**, 3, 124. (b) Heart and Stroke Foundation of Canada, *The Changing Face of Heart Disease and Stroke in Canada* **2000**, Ottawa, Canada.
18. Riess, G.; Hurtrez, G.; Bohadur, P. Em Block Copolymers: Encyclopedia of Pol. Sci. and Eng., 2a. ed. Kroschwitz, J. (Edt), John Wiley & Sons: Nova Iorque, 1986. vol. 2, p324.
19. Lyngaae-Jorgensen, J. *J. Macromol. Sci., Phys.* **1998**, B37, 239.
20. Price, C. Em *Developments in Block Copolymers*, Goodman, I. (Edt), Applied Science Publishers: Londres, 1982. vol.1, p39.
21. Tuzar, Z.; Kratochvil, P. Em Surface and Colloid Science; Matijevic, E. (Edt), Plenum Press: Nova Iorque, 1993. vol.15, p1.
22. Brown, R.A.; Masters, A.J.; Price, C.; Yuan, X.F. Em Comprehensive Polymer Science: Polymer Properties, Allen, S.G.; Bevington, J.C.; Booth, C.; Price, C. (Edts), Pergamon: Oxford, 1989. vol.2, p 155.
23. Vinogradov, S.V.; Bronich, T.K.; Kabanov, A.V. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2002**, 54, 135; e respectivas referências.
24. (a) Foster, S.; Berton, B.; Hentze H.P.; Kramer, E.; Antonietti, M.; Lindner, P. *Macromolecules* **2001**, 34, 4610. (b) Liu, GJ. *Chin. J. Polym. Sci.* **2000**, 18, 255. (c) Discher, B.M.;

Won, Y.Y.; Ege, D.S.; Lee, J.C.M.; Bates, F.S.; Discher, D.E.; Hammer, D.A. *Science* **1999**, 284, 1143.

25. Karine, K.; Astafieva, I.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1994**, 27, 6341; **1995**, 28, 7135.

26. (a) Gao, Z.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1993**, 26, 7353. (b) Alexandridis, P.; Nivaggioli, T.; Hatton, T.A. *Langmuir* **1995**, 11, 1468.

27. (a) Shen, H.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **2000**, 33, 2561. (b) Pochan, D.J.; Gido, S.P.; Zhou, J.; Mays, J.W.; Whitmore, M.; Ryan, A.J. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **1997**, 35, 2629. (c) Goloub, T.; Keizer, A.; Cohen Stuart, M.A. *Macromolecules* **1999**, 32, 8441.

28. Han, D.C.; Vaidya, N.Y.; Kim, D.; Shin, G.; Yanagushi, D.; Hashimoto, T. *Macromolecules* **2000**, 33, 3767.

29. (a) Christoff, M.; Silveira, N.P.; Samios, D. *Langmuir*, **2001**, 17, 2885. (b) Bohidar, H.B.; Behboudnia, M. *Colloids and Surfaces A: Phys. Chem. and Eng. Aspects* **2001**, 178, 313.

30. Desjardins, A.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1991**, 24, 5779.

31. Madema, W.; Zeldenrust, H.; Emeiss, C.A.; *Makromol. Chem.* **1979**, 180, 1521.

32. Schuch, H.; Klinger, J.; Rossmannith, P.; Frechen, T.; Gerst, M.; Feldthusen, J.; Müller, A.H.E. *Macromolecules* **2000**, 33, 1734.

33. Brandon, D.; Kaplan, W.; *Microstructural Characterization of Materials*, Jonh Wiley & Sons Ltda: Londres: 1999. Cap. 2.

34. (a) Lee, S.C.; Chang, Y.; Yoon, J.S.; Kim, C.; Kwon, I.C.; Kim, Y.H.; Jeong, S.Y. *Macromolecules* **1999**, 32, 1847. (b) Vorobyova, O.; Lau, W.; Winnik, M.A. *Langmuir* **2001**, 17, 1357. (c) Wen, X.G.; Verral, R.E.; Liu, G.J. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 2620.

35. Cheon, J.B.; Jeong, Y.; Cho, C.S. *Polymer* **1999**, 40, 2041. (b) Bütün, V.; Billingham, N.C.; Armes, S.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11818.

36. (a) Cameron, N.S.; Corbierre, M.K.; Eisenberg, A. *Can.J.Chem.* **1999**; 77, 1311. (b) Maskos, M.; Harris, J.R. *Macromol. Rapid Comm.* **2001**, 22, 271. (c) Loos, K.; Müller, A.H.E. *Biomacromolecules* **2002**, 3, 368.

37. (a) Zhao, J.Q.; Pearce, E.M.; Kwei, T.K.; Jeon, H.S.; Kesani, P.K.; Balsara, N.P.; *Macromolecules* **1995**, 28, 1972. (b) Förster S, Zisenis M, Wenz E, Antonietti M. *J. Chem. Phys.* **1996**; 104 (24): 9956.

38. Zhou, Z.; Chu, B. *Macromolecules* **1988**, 21, 2548.

39. Glatter, O.; Schillén K.; Brown, W. *Macromolecules* 1994, 27, 6046.

40. (a) de Gennes, P.G. *Scaling Concepts in Polymer Physics* 4a. Ed. Cornell University Press: Londres, 1991. (b) Nagarajan, R.; Ganesh, K. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 5843.
41. Zhulina, E.B.; Birshein, T.M. *VisoKomol. Soedin.* **1985**, 27, 511.
42. Halperin, A. *Macromolecules* **1987**, 20, 2943.
43. Leibler, L.; Orland, H.; Wheller, J.C. *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 3550.
44. Whitmore, M.D.; Noolandi, J. *Macromolecules* **1985**, 18, 657.
45. Noolandi, J.; Hong, K.M.; *Macromolecules*, **1983**, 16, 1443.
46. Daoud, M.; Cotton, J.P. *Physique* **1982**, 43, 531.
47. Zhulina, E.B.; Birshein, T.M. *Polymer* **1984**, 25, 1453.
48. Bluhm, T.L.; Whitmore, M.D. *Can. J. Chem.* **1985**, 63, 249.
49. Ajdari, A.; Leibler, L. *Macromolecules* **1991**, 24, 6803.
50. Wang, Z.; *Macromolecules* **1992**, 25, 3702.
51. Dan, N.; Safran, S.A. *Macromolecules* **1994**, 27, 5766.
52. Munch, M.R.; Gast, A.P. *Macromolecules* **1988**, 21, 1360.
53. Mayes, A.M.; de la Cruz, M.O. *Macromolecules* **1988**, 21, 2543.
54. (a) Zhang, L.; Eisenberg, A. *Science* **1995**, 268, 1728. (b) Zhang, L.; Eisenberg, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3168.
55. Yu, Y.; Zhang L.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1998**, 31, 1144.
56. Halperin, A.; Tirrel, M.; Lodge, T.P. *Adv. Polym. Sci.* **1992**, 100, 31.
57. de Gennes, P.G.; *Solid State Physics*, Liebert L.(edt), Academic Press: Nova Iorque, 1978. Suplemento 14, p 1.
58. Shen, H.; Zhang, L.; Eisenberg, A. *J. Phys. Chem.* **1997**, 101, 4697.
59. Zhang, L.; Shen, H.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1997**, 30, 1001.
60. Zhang, L.; Eisenberg, A. *Macromolecules*, **1999**, 32, 2239.
61. Burke, S. Eisenberg, A. *Langmuir* **2001**, 17, 6705.
62. Shen H, Eisenberg A. *J. Phys. Chem.* **1999**; 103, 9473.
63. Chen, L.; Shen, H.; Eisenberg, A. *J.Phys.Chem*, **1999**, 103, 9488.
64. Burke, S. Eisenberg, A. *Polymer* **2001**, 42, 9111.
65. Burke, S.E.; Eisenberg, A. *Langmuir* **2001**, 17, 8341.

66. Zhang, L.; Eisenberg, A. *Macromolecules*, **1996**, 29, 8805.
67. Zhang, L.; Eisenberg, A. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys*, **1999**, 37, 1469.
68. Astafieva, I.; Zhong, X.F.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1993**, 26, 7339.
69. Zhang, L.; Eisenberg, A. *Polym. Adv. Technol.* **1998**, 9, 677.
70. Zhao JX, Allen C, Eisenberg A *Macromolecules* **1997**, 30, 7143.
71. Gohy, J.F.; Antoun, S.; Jérôme, R. *Macromolecules* **2001**, 34, 7435.
72. a). Lindman, B.; Wennerström, H. *Physics Reports* **1979**, 52, 1. b). Birdi, K.S. *Progress in Coll. & Pol. Sci.* **1985**, 70, 23. c). Cowie, J.M.G. *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, Intertext Books: Tallahassee, 1973. p 131.
73. Hiemenz, P. *Polymer Chemistry. The Basic Concepts*, Marcel Dekker: , 1984.
74. Zhang, L.; Yu K.; Eisenberg, A. *Science* **1996**, 272, 1777.
75. Shen, H.; Zhang, L.; Eisenberg, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2728.
76. Evans, D.F.; Wennerstrom, H. *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry and Biology and Technology Meet*, 1^a Edição, VCH Publishers: Nova Iorque, 1994. p 135-144.
77. Hamley, I.W. Em Block Copolymers in Dilute Solution, *The Physics of Block Copolymers*, Oxford University Press: Nova Iorque, 1988. Cap.3.
78. Patist, A.; Oh, S.G.; Leung, R.; Shah, D.O. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2001**, 176, 3.
79. Wang, Y.; Kausch, C.M.; Chun, M.; Quirk, R.P. Mattice, W.L. *Macromolecules* **1995**, 28, 904.
80. Pacovska, M.; Prochazka, K.; Tuzar, Z.; Munk, P. *Polymer* **1993**, 34, 4585.
81. Honda, C.; Abe, Y.; Nose, T. *Macromolecules* **1996**, 29, 6778.
82. (a) Aniansson, E.A.; Wall, S.N. *J. Phys. Chem.* **1974**, 78, 1024. (b) Dormidontova, E. *Macromolecules* **1999**, 32, 7630.
83. Tian, M.; Ramireddy, C.; Webber, S.E.; Munk, P.; Tuzar, Z.; Prochazka, K. *Langmuir*, **1993**, 9, 1741.
84. Desbaumes, L.; Eisenberg, A. *Langmuir* **1999**, 15, 36.
85. (a) Kékis, S. ; Deák, G. ; Kuki, A.; Zsuga, M. *Polymer*, **1998**, 32, N° 24, 6053. (b) Goloub. T.; Keizer, A.; Stuart, M. *Macromolecules* **1999**, 32, 8441. (c) Talingting, M.; Munk, P.; Webber, S. *Macromolecules* **1999**, 32, 1593.

86. Pecora, R. *Dynamic Light Scattering. Applications of Photon Correlation Spectroscopy*, Plenum Press: Nova Iorque, 1985.
87. Bodor, G. *Structural Investigation of Polymer*, Ellis Horwood: Londres, 1991.
88. Burchard, W.; Richtering, W. *Progress in Coll. & Polymer Sci.* **1989**, 80, 151.
89. Szczubialka, K.; Ishikawa, K.; Morishima, Y. *Langmuir* **1999**, 15, 454.
90. Scholz, C.; Iijima, M.; Nagasaki, Y.; Kataoka, K. *Polym. Adv. Technol.* **1998**, 9, 768.
91. Stellbrink, J.; Allgaier, J.; Richter, D. *Physical Review E* **1997**, 56, 3772.
92. Brown, W. (Ed.) *Light Scattering. Principles and Development*, Oxford Univ. Press: Nova Iorque, 1996.
93. Tanford, D. *Physical Chemistry of Macromolecules*, John Wiley & Sons: Nova Iorque, 1961.
94. Lodge, T. *Nato Advanced Study Institute. Structure and Dynamics of Polymer and Colloid Systems*, Setembro, 14-24 **1999**. Les Houches, França.
95. King, A.T. em “Photon Correlation Spectroscopy: Technique and Scope” em *Comprehensive Polymer Science*, 1.ed. vol.1, Ed. Colin Booth & Colin Price, Pergamon Press: Londres, 1989.
96. Burchard, W. *Macromolecules* **1996**, 29, 1498.
97. de Gennes, P.G. *Scaling Concepts in Polymer Physics* 4a. Ed. Cornell University Press: Londres, 1991.
98. Stevens, M.P. *Polymer Chemistry. An Introduction*, Oxford University Press: Nova Iorque, 1990.
99. Riegel, I.C.; Petzhold, C.L.; Samios, D.; Eisenberg, A. *Self-Assembly of Block Copolymers of Polystyrene and 5-(N,N-diethylamino)isoprene in Selective Solvents*. IX International Macromolecular Colloquium, Gramado-RS, Brasil, 11 a 15 de Novembro/**2001**. Apresentação Oral- 486
100. Riegel, I.C.; Petzhold, C.L.; Samios, D.; Eisenberg, A. *Influência da Taxa de Cisalhamento no Controle Morfológico de Agregados Micelares Formados a Partir de Copolímeros Anfífilicos*. 25.a SBQ, Poços de Caldas, MG- de 20 a 23 de maio/**2002**. **FQ- 002**
101. Rochow, T.G.; Tucker, P.A. *Introduction to Microscopy by Means of Light, Electrons, X-Ray and Acoustics*. 2a. Ed. Plenum Press: Nova Iorque, 1994. p 12.
102. Hiemenz, P. *Principles of Colloid and Surface Chemistry* 2a. Ed. Marcel Dekker Inc.: Nova Iorque, 1986. p 19.
103. Williams, D.B.; Carter, C.B. *Transmission Electron Microscopy: a Textbook for Materials Science*, Plenum Press: Nova Iorque, 1996. vol 1, p 5.

Capítulo 2 . Revisão Bibliográfica

104. (a) Watt, I. *The Principles and Practice of Electron Microscopy*; 2a. Ed, Cambridge University Press: Nova Iorque, 1997. p 18.
105. Brandon, D.; Kaplan, W.; *Microstructural Characterization of Materials*, Jonh Wiley & Sons Ltda: Londres: 1999. Cap. 1 e 4.
106. Sayer, L.C.; Grubb, D.T. *Polymer Microscopy*. 2a. Ed. Chapman & Hall: Londres, 1996.
107. Thomas, E.L. em *Structure and Crystalline Polymers*; Hall I.H. (Edt.); Elsevier: Londres, 1984. p.79.
108. Fridman, I.D.; Thomas, E.L. *Polymer* **1980**, 21, 388.
109. Smith, R.W.; Andries, J.C. *Rubber Chem. Technol.* **1974**, 47, 64.
110. Kanig, G. *Polymer* **1975**, 57, 176.
111. Hayat, M.A. *Posite Staining for Electron Microscopy* Van Nostrand Reinhold: Nova Iorque, 1975.
112. Vitali, R.; Montani, E. *Polymer* **1980**, 21, 1220.
113. Basset, D.C. *Principles of Polymer Morphology*, Cambridge Univ. Press: Cambridge, 1981. p. 102-114.
114. Williams, D.B.; Carter, C.B. *Transmission Electron Microscopy: a Textbook for Materials Science*, Plenum Press: Nova Iorque, 1996. vol 1, Cap. 10.
115. Chescoe, D.; Goodhew, J. *The Operation of the Transmission Electron Microscopy*, Oxford University Press: Oxford: 1984.
116. Williams, D.B.; Carter, C.B. *Transmission Electron Microscopy: a Textbook for Materials Science*, Plenum Press: Nova Iorque, 1996. vol 4, Cap. 33.
117. Manual de Instruções - *Gatan BioScan Camera Model 792*.

3.1. Síntese e Reação de Quaternização

Os copolímeros tribloco foram obtidos via polimerização aniônica sequencial do 5-(*N,N*-dialquilamino)isopreno,¹ seguido de estireno e novamente por 5-(*N,N*-dialquilamino)isopreno. Os monômeros 5-(*N,N*-dialquilamino)isopreno foram obtidos e purificados conforme já descrito.² Os copolímeros dibloco foram obtidos retirando-se uma alíquota do reator antes da segunda adição do monômero aminoisopreno. A síntese encontra-se descrita na literatura³.

A caracterização deu-se por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-¹H)⁴ e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os dados encontram-se na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Características relevantes dos copolímeros.

Copolímero ^a	conteúdo de PAI ^b (mol %)	Mn (g/mol) ^c	Mw/Mn ^c	Tg (°C)
^d PAI ₁₁ - <i>b</i> -PS ₂₂₈ - <i>b</i> -PAI ₁₁ (ASA6)	8,8	26.800	1,20	86
^d PAI ₁₁ - <i>b</i> -PS ₂₂₈ (AS6)	4,4	20.900	1,39	72
^d PAI ₆ - <i>b</i> -PS ₁₂₀ - <i>b</i> -PAI ₅ (ASA2)	8,3	13.900	1,18	71
^d PAI ₆ - <i>b</i> -PS ₁₂₀ (AS2)	4,9	13.600	1,20	73
^e PAI ₄₂ - <i>b</i> -PS ₆₂₅ - <i>b</i> -PAI ₁₅ (ASA7)	9,2	50.400	1,50	96

^a Os números indicam o grau de polimerização;

^b Os conteúdos foram determinados por RMN calculados em relação ao bloco PS;

^c Parâmetros determinados por SEC;

^d Os blocos PAI correspondem a poli[5-(*N,N*-dietilamino)isopreno];

^e Os blocos PAI correspondem a poli[5-(*N,N*-dimetilamino)isopreno].

Após a síntese, os copolímeros foram quaternizados de acordo com procedimento previamente descrito.⁵ A reação de quaternização foi conduzida a temperatura ambiente, em uma mistura 1:3 de metanol e benzeno. Os polímeros foram dissolvidos primeiramente em benzeno e metanol foi adicionado lentamente à solução até turbidez da mesma. Dimetil sulfato foi, em seguida, adicionado como agente alquilante, e a solução deixada sob agitação por aproximadamente 3 dias. Os polímeros foram precipitados em dietil etér e secos sob vácuo. A caracterização das espécies quaternizadas foi feita por RMN- ^1H . O cálculo da composição relativa dos blocos foi realizada por RMN- ^1H e SLS. Após a quaternização, os blocos de poli[(amino)isopreno] positivamente carregados são designados por poli[5-(*N,N,N*-dietilmetilamônio)isopreno].

3.2. Preparação das Soluções Coloidais

As soluções coloidais foram preparadas através da prévia dissolução dos copolímeros quaternizados em um solvente orgânico (DMF, dioxano, THF ou misturas de THF e DMF) e deixados sob agitação por 12 horas. Quando empregou-se solvente puro, as concentrações variaram de 1 a 0,01 wt % (% em massa). No caso de misturas de solventes, apenas a concentração 1 wt % foi utilizada. Água foi adicionada às soluções a uma taxa de 0,5 wt % por minuto até determinadas concentrações, a depender do experimento a ser executado. Após atingida a concentração de água desejada, uma grande quantidade de água foi adicionada para “congelar” cineticamente a morfologia formada (*quenching method*)⁶. As soluções foram, então, dialisadas por 3 dias contra água deionizada, para a remoção do solvente orgânico.

3.3. Espalhamento de Luz

As medidas de espalhamento de luz realizadas no IQ- UFRGS, foram feitas a 20°C, usando-se um laser He-Ne (632,8 nm) *Spectra Physics*, com 15 mW de potência, um goniômetro Brookhaven BI-200SM e um autocorrelador BI-9000AT.

Todo o material e amostras usadas em experimentos de espalhamento de luz devem ser rigorosa e cuidadosamente limpos sob pena de aquisição errônea de dados. Portanto, a vidraria e cubetas utilizadas foram limpas em solução ácida e água destilada, sendo que as últimas foram expostas à acetona em estado vapor, por 30 minutos, em equipamento próprio, para a completa remoção de poeira.

Os solventes foram filtrados através de membranas Millipore de porosidade 0,2 ou 0,22 μm , e as soluções polímero/solvente orgânico foram filtradas através de membrana Millipore de porosidade 0,45 μm e compatibilidade adequada ao solvente. Os solventes utilizados foram bidestilados e utilizou-se água deionizada, qualidade Milli-Q.

3.3.1. Determinação dos Parâmetros Dinâmicos e de Estrutura dos Copolímeros Não-Quaternizados:

Espalhamento de luz estático e dinâmico foram usados na determinação dos parâmetros dinâmicos e de estrutura dos copolímeros não quaternizados em tolueno, cicloexano, THF, DMF e dioxano. Os três últimos solventes são de especial importância pois os mesmos são miscíveis em água e portanto também foram utilizados na preparação dos agregados dos copolímeros quaternizados.

Soluções copolímero/solvente foram preparadas a diversas concentrações, dadas em mg/mL, e o ângulo de observação foi variado de 45 a 145° para cada amostra.

Os valores dos incrementos do índice de refração em função da concentração (dn/dc) para os diferentes sistemas foram determinados com um refratômetro absoluto de Abbe, utilizando-se uma fonte de laser He-Ne ($\lambda=632,8$ nm). Seus valores encontram-se na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Valores de dn/dc (mL/g) das soluções copolímero/solvente.

Copolímero	Tolueno	Cicloexano	THF	Dioxano	DMF
ASA6	0,13	0,16	0,18	0,15	0,14
ASA7	0,13	0,09	0,20	-----	0,10

Os experimentos de SLS foram analisados segundo o método de Zimm para a obtenção primeiramente da massa molar ponderal média, \overline{M}_w , do segundo coeficiente virial, A_2 , e do raio de giração R_g para cada sistema copolímero/solvente. A partir destes parâmetros, foi também possível calcular a respectiva concentração crítica c^* .

Os experimentos de DLS foram analisados através do *software* CONTIN. Desta forma foram obtidos para cada sistema o coeficiente de difusão translacional à diluição infinita, D_0 , e a partir deste, o raio hidrodinâmico, R_h , utilizando-se a relação de Stokes-

Einstein. O parâmetro de interação k_D também foi calculado relacionando-se cada concentração com seu respectivo coeficiente de difusão cooperativo, D_c .

3.3.2. Determinação da cwc

As soluções copolímero/solvente foram preparadas através da prévia dissolução dos copolímeros quaternizados em DMF, dioxano, e THF e deixados sob agitação por 12 horas. Em seguida as mesmas foram filtradas através membrana Millipore de porosidade 0,45 μm para cubetas de quartzo isentas de poeira. Água deionizada, qualidade Milli-Q foi previamente filtrada (membrana Millipore - 0,22 μm) e adicionada às soluções poliméricas a 0,5 wt % por minuto, com o auxílio de uma microseringa. A intensidade de luz espalhada estaticamente foi medida para cada concentração de água (de 0 a aproximadamente 30 wt %) 15 minutos após a adição e homogeneização da solução. O ângulo de observação foi 90 °.

3.3.3. Estabilidade das Micelas Primárias

O copolímero PAI₁₁-*b*-PS₂₂₈-*b*-PAI₁₁, ASA6, ($\overline{M}_w = 26.800$ g/mol) foi inicialmente dissolvido em DMF a uma concentração inicial de 1 wt %. Água deionizada foi, então, adicionada até 30 wt % a 0,5 wt % por minuto, sendo a solução resultante (polímero/DMF/água) levada à diálise por 3 dias. Tanto a solução polímero/DMF quanto a água deionizada foram filtradas previamente. A solução coloidal resultante após a diálise, foi denominada solução mãe. A solução mãe foi sistematicamente diluída com DMF (filtrado através de membrana Millipore - 0,2 μm), em uma primeira série de experimentos, e diluída com água, em uma segunda série. Todas as soluções preparadas foram, então, submetidas a centrifugação a 4000 rpm, por 4 horas, para remoção da poeira da água.

As funções de correlação temporal (FCT) foram obtidas para cada solução diluída, a diversos ângulos e na temperatura ambiente (20 °C).

3.4 Turbidimetria

Os experimentos de turbidimetria foram conduzidos em um espectrofotômetro UV-vis, Varian-Cary 50, a 20°C, em uma geometria de 180°.

3.4.1. Estudos Cinéticos

Os copolímeros quaternizados foram dissolvidos em dioxano e deixados sob agitação por 12 horas. Água (Milli-Q) foi adicionada e a turbidez da solução medida para cada solução, 15 min após a adição e homogeneização da mesma. A solução polímero/dioxano a 0 wt % de água foi escolhida como referência.

As curvas turbidez *versus* tempo foram obtidas a 700 nm, que corresponde ao comprimento de onda onde a solução de referência apresentou a menor absorção. Imediatamente após cada adição de água, a variação da turbidez das soluções foi acompanhada em função do tempo. A próxima adição de água foi realizada somente após a observação de um patamar na curva, indicando o término da variação da turbidez. Com isso, garantiu-se que a maior parte das modificações do sistema (estruturais, morfológicas, etc), ocorridos devido ao incremento de água em questão, ocorreram dentro do intervalo de tempo do experimento e estão expressos na curva obtida.

As curvas foram ajustadas com o auxílio do *software* SigmaPlot 5.0 para a obtenção dos tempos de relaxação τ de cada transição.

3.4.2. Controle Morfológico

Preparou-se uma solução estoque (mãe) 1 wt % PAI₆-b-PS₁₂₀/dioxano, e deixou-se sob agitação por 12 horas. Gotejou-se, então, água até 14 wt %, que corresponde a uma concentração de água acima da cwc, ou seja, nesta concentração sabemos que o copolímero encontra-se agregado. Porém, como o núcleo hidrofóbico ainda está inchado com dioxano, pois ainda não procedeu-se à diálise, os agregados presentes constituem estruturas bastante flexíveis e sujeitas a rearranjos estruturais.

A solução copolímero/dioxano/água foi submetida a agitação magnética e acompanhou-se o decréscimo da turbidez da solução com o tempo de agitação. O perfil das curvas variaram em função da velocidade de agitação empregada.

O volume de solução inicial foi de 2 mL, colocado em uma cubeta ótica de 2 janelas de 1 cm² de área, utilizando-se uma barra magnética de dimensões 0,4 x 0,2 mm; e as rotações usadas foram 3,8; 5,0 e 8,7 Hz.

3.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão

Os experimentos foram realizados em um microscópio do tipo JEM2000-FX, operando a uma voltagem de 80 Kv (*EM Centre-McGill University*).

Uma gota (~10 μ L) da solução coloidal previamente diluída (10 a 20 vezes), livre de solvente orgânico, foi colocada em grades de cobre, primeiramente revestidas com Formvar e carbono.⁷ Eventualmente as amostras foram submetidas a sombreamento, que consistiu em depositar um filme metálico (Pd-Pt) a um ângulo de 35° sobre as grades. Este procedimento permite a investigação da topologia dos nanoagregados.

As micrografias foram obtidas como arquivos digitais com câmera do tipo Gatan *BioScan* Modelo 792. As dimensões dos agregados foram determinadas diretamente a partir das micrografias, por intermédio do *software* SigmaScan Pro 4.0, da Jandel Scientific.

3.6 Referências

1. Petzhold, C.L.; Stadler, R.; Frauenrath, H. *Makromol.Chem. Rapid Commun.* **1993**, 14, 33.
2. Mannebach, G.; Morschhäuser, R.; Petzhold, C.L.; Stadler, R. *Macromol.Chem.Phys.* **1998**, 199, 909.
3. Riegel, I.C.; Petzhold, C.L.; Samios, D.; Eisenberg, A. *Langmuir* **2002**, 18(8), 3358.
4. Petzhold, C.L.; Stadler, R. *Macromol.Chem.Phys.* **1995**, 196, 2625.
5. Petzhold, C.L.; Monteavaro, L.L.; Stefens, J. *Polymer Bulletin* **2000**, 44, 447.
6. Yu, Y.; Zhang L.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1998**, 31, 1144.
7. Zhang, L.; Eisenberg, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3168.

4.1. Propriedades em Solução dos Copolímeros não-quaternizados

As propriedades em solução dos copolímeros tribloco não quaternizados PAI₁₁-*b*-PS₂₂₈-*b*-PAI₁₁ (ASA6nq) e PAI₄₂-*b*-PS₆₂₅-*b*-PAI₁₅ (ASA7nq), relativas à dinâmica e estrutura, foram investigadas em regime diluído. Os solventes empregados foram escolhidos de tal forma a abranger a maior faixa possível de polaridade. São eles: tolueno, cicloexano, THF, 1,4-dioxano e DMF. A polaridade do solvente é determinante nas propriedades investigadas, visto que as interações solvente/PS e solvente/PAI afetam as propriedades em solução destes copolímeros. Os comportamentos apresentados em DMF, 1,4-dioxano e THF são de particular importância, visto que estes solventes são miscíveis em água e portanto podem ser usados como solvente comum, quando objetiva-se a preparação de micelas a partir dos copolímeros quaternizados. A basicidade do substituinte alquilamino (dimetil ou dietil) também influencia as propriedades em questão.

Experimentos de espalhamento de luz estático (SLS) e dinâmico (DLS) foram realizados e a combinação dessas técnicas permitiu a caracterização dos sistemas. Foram obtidos parâmetros macromoleculares tais como a massa ponderal molar média, \overline{M}_w , o raio de giro, R_g , e o segundo coeficiente virial, A_2 . Quanto às propriedades referentes à dinâmica em solução, através do *software* CONTIN, foram obtidas as taxas de relaxação Γ , que levaram ao cálculo do coeficiente de difusão translacional extrapolado à diluição infinita, D_0 , e do raio hidrodinâmico R_h do novelo polimérico. Relacionando-se o R_g e o R_h pôde-se calcular o parâmetro ρ , o qual é sensível à conformação da cadeia em solução.

Cabe salientar que as massas moleculares médias dos copolímeros são relativamente baixas para a aplicação segura das técnicas de espalhamento, no entanto, este estudo tem como objetivo a análise relativa do comportamento dos sistemas nos diversos solventes.

4.1.1. Introdução

Os copolímeros em bloco constituem uma classe de materiais que vêm atraindo grande atenção por apresentarem propriedades de interesse científico e tecnológico. Técnicas de espalhamento de luz têm se mostrado uma importante ferramenta não invasiva, que podem fornecer informações valiosas a respeito das soluções poliméricas, as quais não são facilmente acessíveis por outras técnicas.¹

Visto que os blocos diferem em sua natureza química, haverá uma interação termodinâmica entre as unidades repetitivas dos blocos. A interação líquida é geralmente repulsiva e, dependendo de sua força, o copolímero poderá assumir uma estrutura homogênea desordenada ou formar estruturas microscopicamente ordenadas.² O comportamento dinâmico dependerá do grau de polimerização, da composição relativa dos blocos e do parâmetro de interação de Flory-Huggins,³ χ , entre os segmentos A e B e entre os segmentos e o solvente. Cabe salientar que o parâmetro χ é inversamente proporcional à temperatura. No caso em que se emprega um solvente neutro, i.e., igualmente bom para ambos os blocos, considera-se que χ entre cada bloco e o solvente não terá influência no comportamento geral.

O efeito do solvente na conformação da cadeia polimérica, utilizando-se LS, tem sido foco de investigação há algum tempo,⁴ no entanto a interpretação inequívoca dos resultados a partir de copolímeros constitui uma barreira para o completo entendimento desses sistemas. Em relação aos homopolímeros, os sistemas contendo copolímeros em bloco apresentam algumas complicações: possíveis atrações eletrostáticas entre os blocos, solubilização diferenciada dos blocos pelo solvente e a possibilidade da formação de microagregados em solução.⁵ Quando o solvente difere em qualidade para ambos os blocos (mesmo que levemente), um dos blocos ficará mais solvatado. No caso da existência de interações fortes com o solvente, este pode tender a polarizar a cadeia (interação solvente-segmeneto polar), no sentido de aumentar a distância média entre os centros de massa dos blocos. No entanto, ambos os efeitos mencionados provaram ser de difícil detecção e quantificação. Em uma situação extrema, se o solvente empregado for pior que um solvente θ para um dos blocos, ocorrerá micelização.

Em geral, soluções de copolímeros em bloco são tratadas de maneira análoga aos homopolímeros, e a combinação de SLS e DLS tem se mostrado de muita valia na interpretação das propriedades de tais sistemas.^{6, 1d}

4.1.2. Espalhamento de Luz Estático

As medidas de SLS foram realizadas a 20°C em ângulos que variaram de 45 a 145°. Os valores do incremento do índice de refração em função da concentração (dn/dc) para os diferentes sistemas foram determinados com um refratômetro absoluto de Abbe utilizando-se uma fonte de laser He-Ne ($\lambda=632,8$ nm). Os resultados encontram-se na Tabela 3.2, do Capítulo 3. Salienta-se que, em tolueno, o bloco aminoisopreno é isorefrativo.

A análise dos resultados foi feita através do método de Zimm. Ambos os copolímeros apresentaram fraca dependência angular em tolueno (Figuras 4.1.1 e 4.1.2), o que levou ao cálculo de \bar{M}_w , A_2 e R_g . O sistema ASA6nq/THF (Figura 4.1.3) apresentou dependência angular a ângulos baixos, razão pela qual os cálculos de \bar{M}_w e A_2 foram feitos considerando somente os ângulos maiores ($\geq 90^\circ$). (Tabela 4.1.1) Também foi possível o cálculo dos parâmetros mencionados para o sistema ASA6nq/DIOXANO (Figura 4.1.5).

Tabela 4.1.1. Valores de \bar{M}_w , A_2 e R_g para os sistemas copolímero/solvente.

Solvente	Copolímero	\bar{M}_w (g/mol)	A_2 (cm ³ mol g ⁻²)	R_g (nm)	c^* (mg/mL)
TOLUENO	ASA6	33.300	$2,09 \times 10^{-3}$	10,6	14,4
	ASA7	56.700	$5,95 \times 10^{-4}$	15,9	29,6
THF	ASA6	49.000	$8,55 \times 10^{-4}$	30,2	23,9
DIOXANO	ASA6	26.900	$1,16 \times 10^{-4}$	22,3	32

A partir dos resultados acima, os valores da concentração crítica c^* foram obtidos segundo a equação:

$$c^* = 1/A_2 \bar{M}_w \quad (4.1.1)$$

e encontram-se também na Tabela 4.1.1.

Os valores de \overline{M}_w obtidos por SLS resultaram maiores que os obtidos por SEC (cf. Tabela 3.1). Isto é devido à técnica de SLS ser um método absoluto, ao contrário do SEC, que utiliza PS como padrão, e portanto constitui-se num método relativo de determinação de \overline{M}_w . Adicionalmente, as análises de SEC foram realizadas em THF, que por SLS mostrou-se não ser um solvente tão adequado para os copolímeros quanto o tolueno.

O segundo coeficiente do virial está relacionado com as interações do polímero com o solvente⁷ e será tanto menor quanto pior forem as interações. Sendo assim, observa-se na Tabela 4.1.1. que o tolueno é um solvente de melhor qualidade para o ASA6 do que para o ASA7. Considerando-se apenas o ASA6, tolueno é melhor solvente que o THF que por sua vez é melhor que o dioxano. Da mesma forma, o valor de R_g irá refletir a natureza das interações de um determinado solvente com o polímero. A cadeia polimérica encontra-se-á mais solvatada em um melhor solvente e portanto apresentará um R_g maior. Ao contrário, se o solvente em questão não solubilizar bem o polímero, o valor de R_g será menor, indicando que a cadeia estará mais enovelada em solução.^{3a} Apesar do tolueno ser um solvente bom para o copolímero, o valor de R_g resultou menor que nos outros dois solventes. Atribuímos esse comportamento ao fato dos blocos PAI serem isorefrativos em relação ao tolueno, reduzindo, portanto, o valor real de R_g .

A intensidade da luz espalhada apresenta dependência angular devido à diferença entre os comprimentos dos caminhos de espalhamento dos centros espalhantes de pontos da mesma molécula ou de moléculas diferentes, tendo valor máximo a ângulo zero, devido à ausência de interferência intramolecular, i.e, $\theta=0^\circ$ a intensidade é proporcional apenas ao número de partículas em solução. A dependência angular é função da conformação das cadeias e de como estas estão arranjadas, ou seja, da presença de agregados e/ou heterogeneidades em solução.

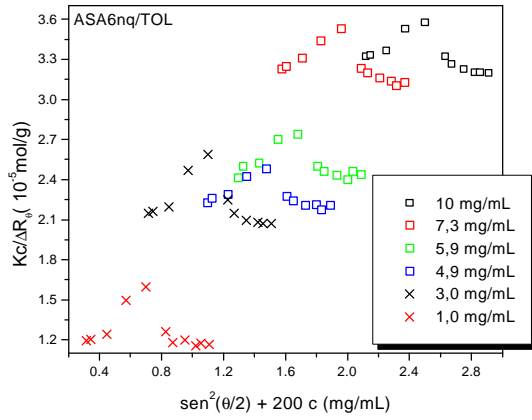


Figura 4.1.1. Gráfico de Zimm para as soluções de ASA6nq em tolueno.

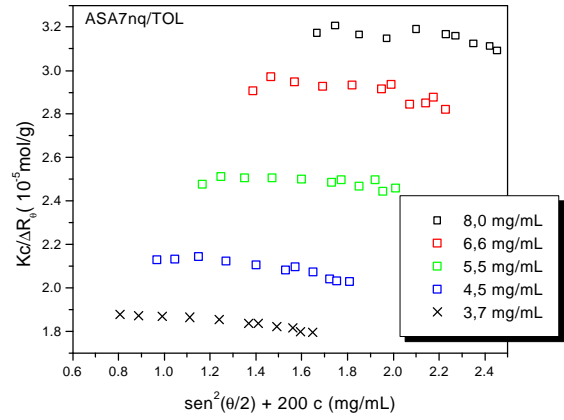


Figura 4.1. 2. Gráfico de Zimm para as soluções de ASA7nq em tolueno.

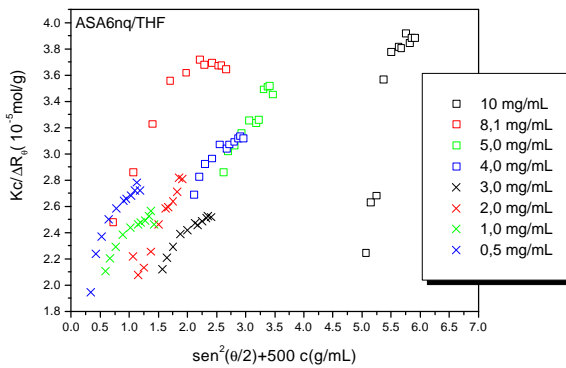


Figura 4.1.3. Gráfico de Zimm para as soluções de ASA6nq em THF.

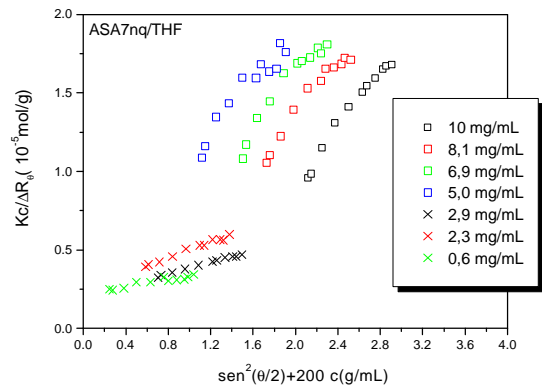


Figura 4.1.4. Gráfico de Zimm para as soluções de ASA7nq em THF

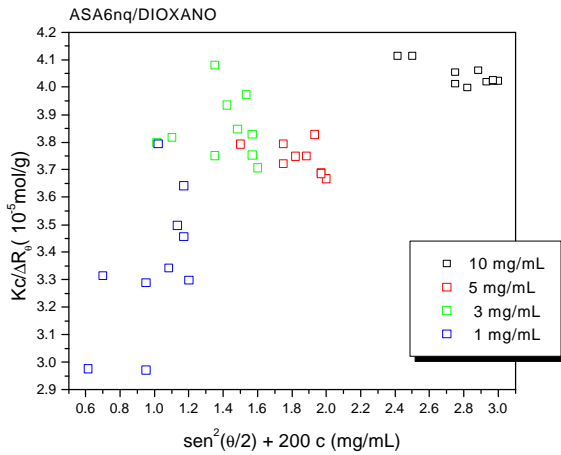


Figura 4.1.5. Gráfico de Zimm para as soluções de ASA6nq em DIOXANO.

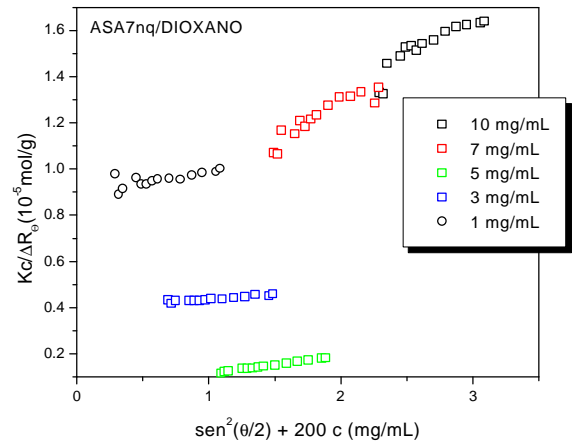


Figura 4.1.6. Gráfico de Zimm para as soluções de ASA7nq em DIOXANO.

Nos demais sistemas copolímero/solvente (ASA7/THF, ASA7/DIOX e ambos copolímeros em cicloexano e DMF), a forte dependência angular da luz espalhada impossibilitou o cálculo dos parâmetros \overline{M}_w , A_2 e R_g (Figuras 4.1.6 a 4.1.10).

Observando-se as Figuras 4.1.6 a 4.1.10, nota-se que o valor de Kc/R_θ em geral aumenta anormalmente com o vetor de espalhamento q , o que indica a presença de heterogeneidades em solução.

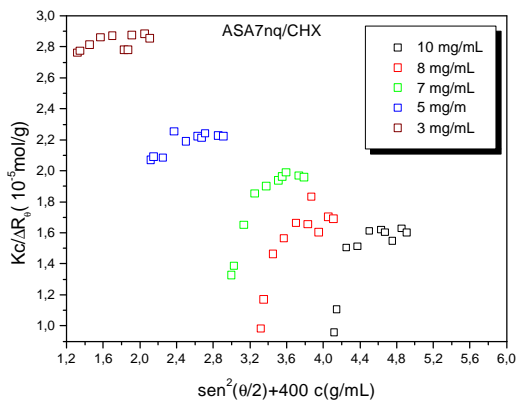


Figura 4.1.7. Gráfico de Zimm para as soluções de ASA7nq em cicloexano.

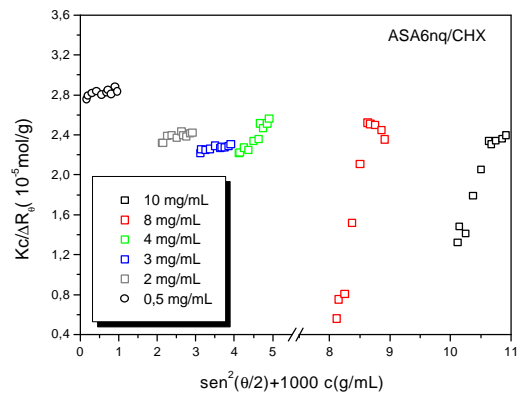


Figura 4.1.8. Gráfico de Zimm para as soluções de ASA6nq em cicloexano.

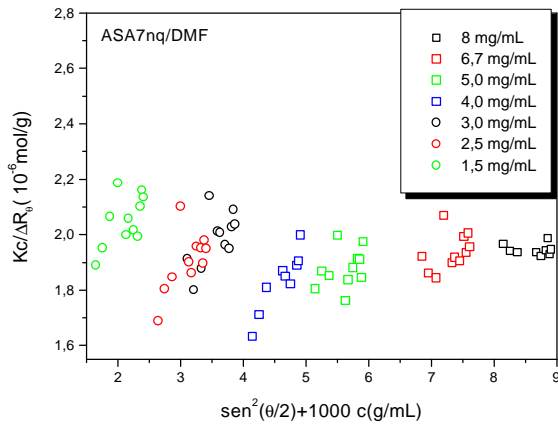


Figura 4.1.9. Gráfico de Zimm para as soluções de ASA7nq em DMF.

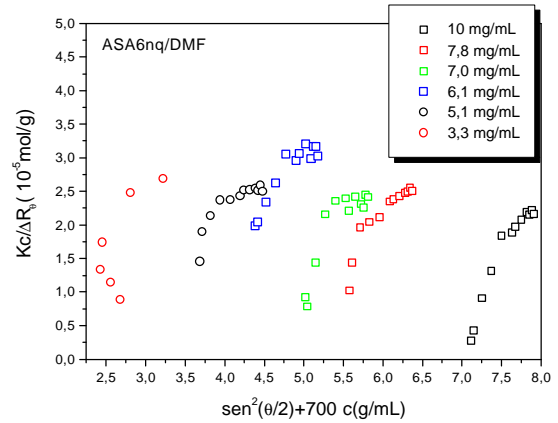


Figura 4.1.10. Gráfico de Zimm para as soluções de ASA6nq em DMF.

Acredita-se, que a presença de heterogeneidades, decorre principalmente da má interação polímero/solvente. Em relação à polaridade dos solventes, de acordo com os valores do parâmetro de solubilidade δ dos solventes e do PS (não dispõe-se desse valor para o PAI), pode-se sugerir que a polaridade cresce na seguinte ordem: cicloexano, tolueno, THF, dioxano e DMF.(Tabela 4.1.2)

Tabela 4.1.2. Parâmetros de Solubilidade δ ,⁸ viscosidades η e índice de refração, n.

material	cicloexano	tolueno	THF	dioxano	DMF	PS
δ (Mpa ^{1/2})	16,8	18,2	18,6	20,5	24,8	16,6-20,2
$\eta_{20^\circ\text{C}}$ (cP)	0,89	0,59	0,55	1,26	0,79	-
$n_{20^\circ\text{C}}$	1,4254	1,4969	1,4070	1,4224	1,4321	-

Portanto, observa-se que quanto maior a polaridade do solvente maior é a ocorrência de heterogeneidades, o que levou à construção de gráficos de Zimm complexos, devido à interação desfavorável dos solventes mais polares com o bloco de PS, o qual é apolar. É de se esperar que as interações PS-solvente sejam determinantes no comportamento em solução do copolímero visto que este bloco encontra-se em maior concentração no copolímero.

4.1.3. Espalhamento de Luz Dinâmico

As medidas de DLS foram realizadas a 20°C em ângulos que variaram de 45 a 145°. As funções de correlação temporal de intensidade normalizadas das soluções copolímero/solvente nos vários ângulos e a diversas concentrações foram tratadas através do *software* CONTIN. Obteve-se, assim, os valores das taxas de relaxação de cada sistema que relacionadas com q^2 , através da relação $\Gamma/q^2 = D_c$, levam ao cálculo de D_c correspondente a cada concentração. Em todos os casos a relação entre Γ e q^2 resultou linear, podendo-se afirmar que os processos de relaxação investigados são de natureza difusiva.⁹

Relacionando-se o coeficiente de difusão translacional dependente da concentração, D_c , com a concentração (Eq. 2.6.5), chega-se à determinação do coeficiente de difusão à diluição infinita, D_0 e do parâmetro de interação dinâmico, k_D . Estes resultados encontram-se na Tabela 4.1.3.

O coeficiente de difusão a diluição infinita, D_0 , é inversamente proporcional à massa molar média e ao raio hidrodinâmico do polímero e também resultará em valores menores em solventes de maior viscosidade, desde que as interações polímero/solvente sejam de intensidade comparáveis (equação. 2.6.6).

O coeficiente do virial de difusão, k_D está relacionado à qualidade das interações do polímero com o solvente. Sabe-se que valores positivos de k_D indicam soluções poliméricas em bons solventes e valores negativos em soluções em condições teta.¹⁰

Pode-se observar que em tolueno, cicloexano e dioxano somente um valor de taxa de relaxação foi obtido para as soluções, levando a um único valor de D_0 , tanto para o ASA6 quanto para o ASA7 (Figuras 4.1.11 a 4.1.13). Como o ASA6 possui menor \overline{M}_w que o ASA7, os valores de D_0 (ASA6) resultaram maiores que os D_0 (ASA7).

Os resultados do CONTIN revelaram a existência de dois tempos de relaxação para as soluções de ASA7/THF, levando ao cálculo de dois valores de coeficiente de difusão D_c , para cada concentração (Figura 4.1.14). A contribuição do modo de relaxação lento foi de aproximadamente 50% para as concentrações mais altas (10, 8, 7, 5 mg/mL) e de 70% nas concentrações mais baixas (3, 2, 1, 0,6 mg/mL). Este resultado confirma o que foi obtido por SLS. (Fig 4.1.4)

Tabela 4.1.3. Coeficientes de difusão extrapolados a concentração zero (D_0) e parâmetros k_D das várias soluções copolímero/solvente.

Solvente	Copolímero	D_0 ($\text{cm}^2\text{s}^{-1}10^{-7}$)	k_D (cm^3g^{-1})	R_h (nm)
CHX	ASA6	7,50	-400	3,19
	ASA7	3,23	-170	7,41
TOL	ASA6	9,46	360	3,90
	ASA7	4,64	50	7,95
THF	ASA6	10,08	10	3,93
	ASA7 (1)	0,79	-60	50,19
	(2)	5,55	100	7,14
DIOXANO	ASA6	5,46	22	2,90
	ASA7	2,07	15	7,66
DMF	ASA6	3,08	60	8,91
	ASA7 (1)	0,98	-40	27,89
	(2)	0,63	6	43,48

No caso específico da solução de ASA7/DMF (Figura 4.1.15), apesar de apenas um valor de Γ ter sido obtido para cada concentração, o comportamento do D_c denota dois tipos de comportamento: um abaixo de 3 mg/mL (D_{c1}) e outro acima desta concentração (D_{c2}). Este resultado indica uma possível modificação da estrutura com a concentração e conseqüente desvio do comportamento difusivo.

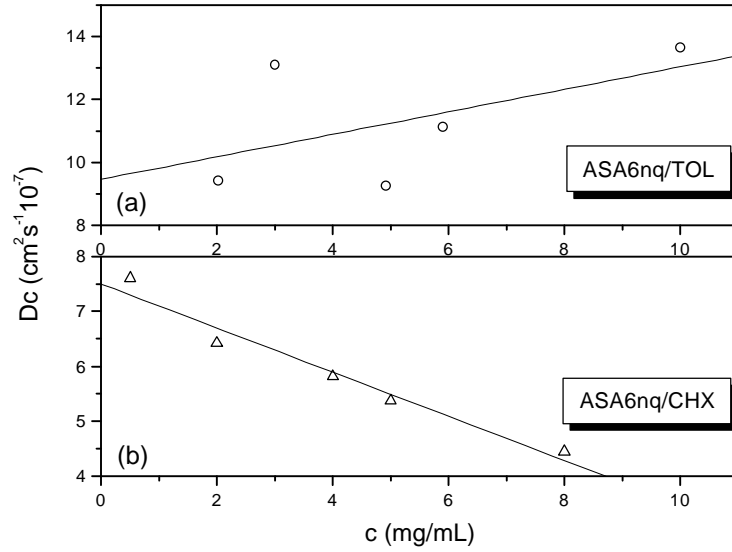


Figura 4.1.11. Coeficientes de difusão em função da concentração para as soluções do ASA6nq em tolueno (a) e cicloexano (b).

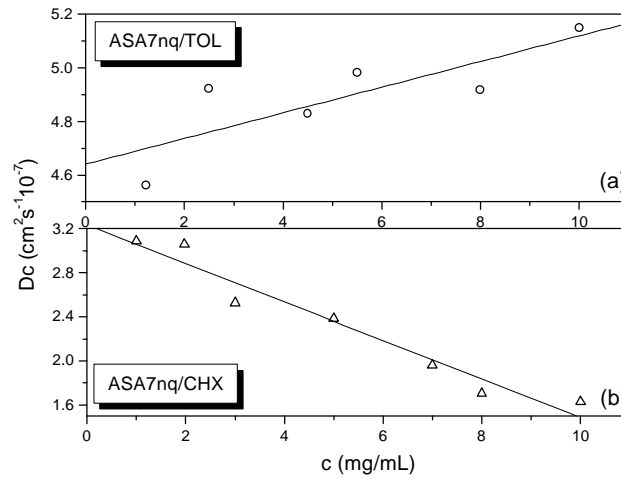


Figura 4.1.12. Coeficientes de difusão em função da concentração para as soluções do ASA7nq em tolueno (a) e cicloexano (b).

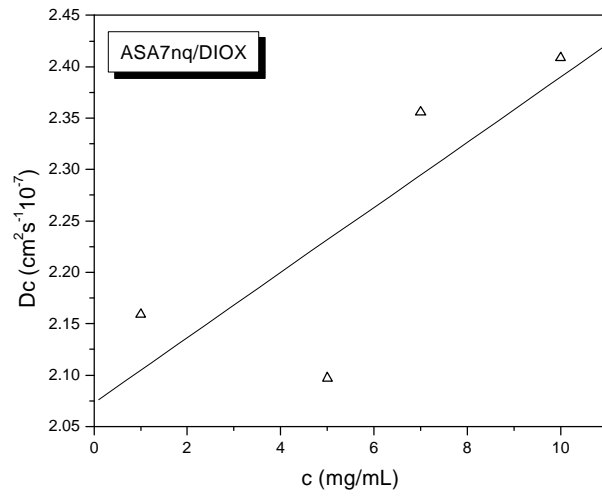


Figura 4.1.13. Coeficientes de difusão em função da concentração para as soluções do ASA7nq em dioxano.

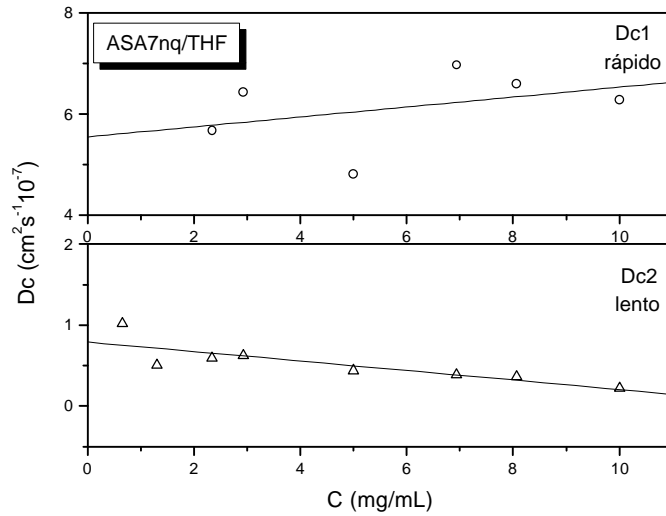


Figura 4.1.14. Coeficientes de difusão D_{c1} (rápido) e D_{c2} (lento) em função da concentração para as soluções de ASA7nq em THF.

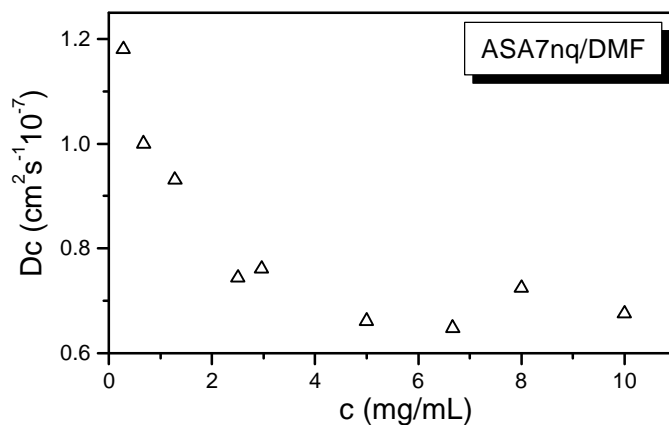
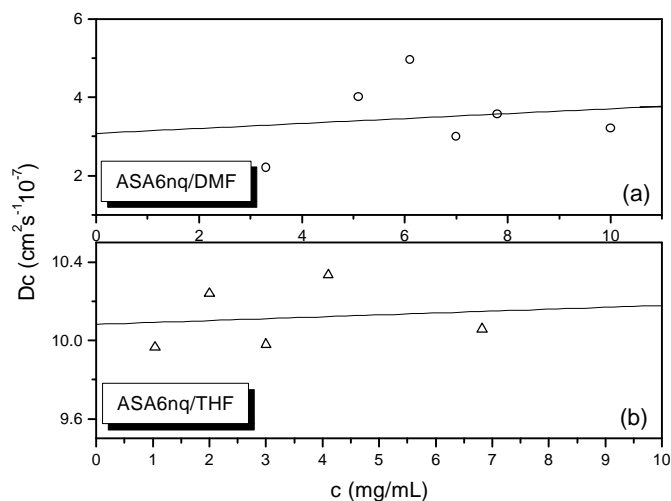


Figura 4.1.15. Coeficiente de difusão em função da concentração para as soluções em DMF do ASA7nq.

Investigações prévias realizadas pelo nosso laboratório revelaram a forte dependência angular dos homopolímero dimetil e dietilaminoisopreno não quaternizado em THF, pela análise de Zimm, mesmo a baixas concentrações. As FCTs obtidas para este mesmo sistema mostraram mais de um decaimento exponencial, o que evidenciou a presença de mais de um movimento presente em solução.

Estes resultados prévios para os homopolímero aminoisopreno corroboram os resultados apresentados para o ASA7 em THF, os quais evidenciaram a presença de duas estruturas pela análise do CONTIN e a forte dependência angular não linear da luz espalhada por SLS. Visto que o THF é bom solvente para o PS, a razão de tal comportamento do copolímero ASA7 é a "incompatibilidade" dos blocos dimetilamino com o THF. No entanto, o ASA6 em THF não mostrou a presença de duas estruturas na análise por DLS e pela análise de Zimm foi possível calcular \bar{M}_w e A_2 , utilizando-se somente as medidas em ângulos altos ($\geq 90^\circ$) (Figura 4.1.3). As diferentes dependências angulares dos dois copolímeros em THF podem ser explicadas, em parte, pela maior massa molecular do ASA7 em relação ao ASA6 e pela diferença dos substituintes



dialquilamino (metil e etil).

Figura 4.1.16. Coeficientes de difusão em função da concentração para as soluções do ASA6nq em DMF (a) e THF (b).

O valor do parâmetro k_D resultou negativo para o modo lento apresentado pelas soluções de ASA7 em THF, e para os dois copolímeros em cicloexano. No primeiro caso, a incompatibilidade do bloco dimetilamino do ASA7 explica tal fato. Por outro lado, o coeficiente negativo nas soluções de cicloexano é reflexo da interação do bloco PS com este solvente, visto que o cicloexano é solvente seletivo para o PAI.¹¹ Sabe-se que o cicloexano é solvente teta para poliestireno em temperaturas inferiores a 35 °C.

O sistema ASA6 tanto em DMF quanto em THF apresentou apenas um modo de relaxação e k_D positivo, conforme mostrado no Figura 4.1.16.

Em todos os casos o R_h do ASA7 foi superior ao do ASA6 devido à maior massa molecular do ASA7.

Combinando-se os resultados obtidos através das técnicas de SLS e PCS podemos chegar a um melhor entendimento das interações dos sistemas copolímero/solvente em estudo.

O parâmetro ρ foi calculado para os copolímeros em tolueno e para o ASA6 em THF: $\rho_{ASA6}^{TOL}=2,7$; $\rho_{ASA7}^{TOL}=2$; $\rho_{ASA6}^{THF}=7,68$ e $\rho_{ASA6}^{DIOX}=7,68$.

Este valor depende da conformação da cadeia (ou média das conformações) em solução. Conforme dados da literatura valores de ρ em torno de 2 indicam cadeias em forma de bastão e $\rho \gg 2$ indicam cadeias estendidas polidispersas.

4.1.4. Conclusões

Em tolueno ambos os copolímeros apresentaram comportamento de cadeia linear flexível devido a este ser um bom solvente para ambos os blocos. Apesar do cicloexano ser um solvente seletivo para o bloco PAI, devido à sua baixa concentração no copolímero, o comportamento foi determinado pela interação do solvente com o PS. Como cicloexano é solvente θ para o PS na temperatura investigada, detectou-se forte agregação por SLS e obteve-se uma valor de k_D negativo por DLS.

Dentre os três solventes miscíveis em água investigados, o THF mostrou-se mais favorável à solvatação de ambos os blocos em relação ao dioxano e ao DMF. No entanto, a dependência angular apresentada pelo copolímero de maior massa molecular em THF mostra que quando o substituinte amino é metil, as interações bloco polar/solvente são mais complexas.

Devido ao comportamento complexo apresentado pelo copolímero PAI₄₂-*b*-PS₆₂₅-*b*-PAI₁₅ (ASA7nq) nos solventes mais polares (THF, dioxano e DMF), optou-se por realizar o estudo da agregação dos copolímeros quaternizados somente nos sistemas constituídos de blocos PAI onde o substituinte é dietil aminoisopreno (ASA6nq).

4.1.5. Referências

1. (a) Burchard, W.; Richtering, W. *Progress in Coll. & Polymer Sci.* **1989**, 80, 151-163. (b) Vandermiers, C.; Damman, P.; Dosière, M. *Polymer* **1998**, 39, 5627-5631. (c) Patterson, G.D.; Jarry, J.P.; Lindsey, C.P. *Macromolecules* **1980**, 13, 668-670. (d) Brown, W. (Ed.) *Light Scattering. Principles and Development*, Oxford Univ. Press: Nova Iorque, 1996.
2. (a) Lodge, T. *Nato Advanced Study Institute. Structure and Dynamics of Polymer and Colloid Systems*, Setembro 14-24, **1999**. Les Houches, França. (b) Förster, S.; Zisenis, M.; Wenz, E.; Antonietti, M. *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 9956-9970.
3. (a) Hiemenz, P.C. *Polymer Chemistry. The Basic Concepts*, Marcel Dekker:1984. Cap 8. (b) Schuld, N.; Wolf, B.A. *J. Polymer Sci. Polymer Phys.* **2001**, 39, 651-662.
4. (a) Brown, W.; Johnsen, R.M. *Macromolecules* **1985**, 18, 379-387. (b) Gan, H.H.; Eu, B.C. *Journal of Chem. Physics* **1998**, 109, 2011-2021. (c) Zhou, P.; Brown, W. *Macromolecules* **1990**, 23, 1131. (d) Nomura, S.; Cooper, S.L. *Macromolecules* **2001**, 34, 925-930.
5. Quintana, J.R.; Jáñez, M.D.; Katime, I. *Polymer* **1996**, 37, 3531-3535.
6. Shuch, H.; Klingler, J.; Rossmannith, P.; Frenchen, T.; Gerst, M.; Feldthusen, J. Müller, A.H.E. *Macromolecules* **2000**, 33, 1734-1740.
7. Tanford, D. *Physical Chemistry of Macromolecules*, John Wiley & Sons: Nova Iorque, 1961. p 287.
8. Brandrup, J.; Immergut, E.H. *Polymer Handbook*, 3a. ed.; Wiley-Interscience: Nova Iorque, 1989. VII 526, VII 38.
9. Bica, C.I.D.; Burchard, W.; Stadler, R. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 3407.
10. Nicolai, T.; Brown, W.; Johnsen, M.; Stepánek, P. *Macromolecules* **1990**, 23, 1165-1174.
- ref. tese Lu:
11. Monteavaro, L.L.; Poli [5-(N,N-dialquilamino)isoprene]: Síntese, Caracterização e Propriedades em Solução. Dissertação de Mestrado. UFRGS: Porto Alegre, 2000.

4.2. Agregação dos Copolímeros Quaternizados em Vários Solventes

Devido ao bloco hidrofóbico ser muitas vezes mais longo que o bloco hidrofílico, o que inviabiliza a dissolução direta do polímero em um solvente polar, a preparação de agregados *crew-cut* em solução aquosa requer o emprego de um método indireto.¹ Este método consiste na dissolução prévia do copolímero em um solvente orgânico que seja solúvel em água e bom solvente para ambos os blocos. Após, água é adicionada ao sistema como promotora da separação de fase.

Neste estudo, DMF, dioxano e THF foram usados como solventes orgânicos. Embora estes três solventes sejam considerados bons para o PS, sabe-se que apenas o THF é capaz de solubilizar o homopolímero PAI (homo-PAI). Além disso, como discutido na seção 4.1., a forte dependência angular da luz espalhada estaticamente pelos sistemas poliméricos em soluções de DMF e dioxano, corroboram o fato destes solventes não serem verdadeiramente bons solventes para o bloco PAI. Apesar disso, visto que tanto DMF quanto dioxano foram capazes de homogeneizar macroscopicamente os copolímeros de PS e PAI, sob um ponto de vista prático, todos os três solventes empregados foram considerados bons para ambos os blocos.

4.2.1. Concentração Crítica de Água

Na medida que água é adicionada às soluções copolímero/solvente, a polaridade do meio torna-se cada vez mais desfavorável à solubilização dos blocos de PS, que, a certa concentração de água, tendem a separar-se do meio. Nesta concentração específica de água, onde os segmentos hidrofóbicos associam-se para formar micelas, e a microseparação de fase ocorre no sistema, é que identifica-se a *cwc*- concentração crítica de água. A força motriz para a micelização é a existência de forças atrativas entre os segmentos hidrofóbicos das moléculas anfifílicas e forças repulsivas entre os segmentos hidrofílicos (repulsão eletrostática), as quais impedem o crescimento infinito do agregado.

Medidas de SLS foram utilizadas para a identificação da *cwc* em função da concentração inicial copolímero/solvente e da natureza do solvente orgânico. A concentração inicial de copolímero nos vários solventes variou de 10^{-5} a 10^{-2} g/g.

A intensidade de luz espalhada estaticamente em função da concentração de água, dos copolímeros PAI₁₁-*b*-PS₂₂₈ e PAI₁₁-*b*-PS₂₂₈-*b*-PAI₁₁, a 0.1 wt % , pode ser visualizada na Figura 4.2.1. No início da adição de água, a concentrações relativamente pequenas, a intensidade de luz varia pouco. Quando a concentração de água atinge um certo valor, a luz espalhada aumenta abruptamente, indicando que a *cwc* foi atingida.

Na *cwc*, todas as soluções dos copolímeros dibloco tornaram-se turvas, independentemente da concentração inicial e do solvente usado. Por outro lado, as soluções dos triblocos não tornaram-se turvas quando o solvente usado foi o DMF (todas as concentrações iniciais). Nestes casos, o aumento da luz espalhada não foi tão brusco; mesmo bem além da *cwc*, o aumento da luz espalhada deu-se lentamente sob continuadas adições de água.

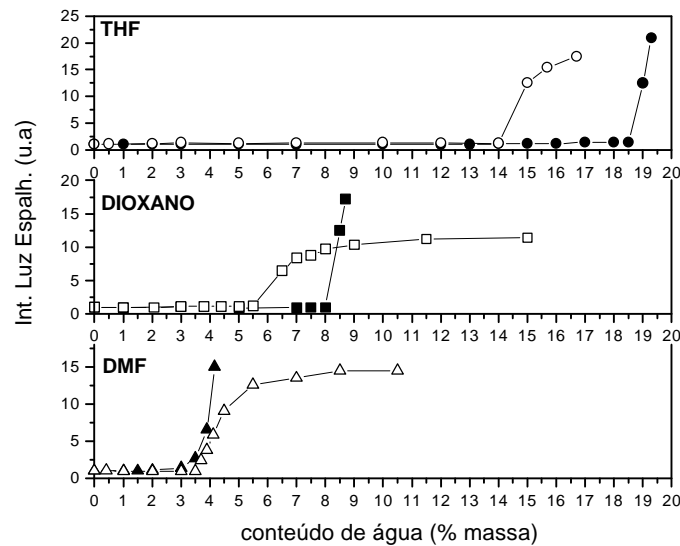


Figura 4.2.1. Intensidade de luz espalhada estaticamente em função do conteúdo de água para os copolímeros PAI₁₁-*b*-PS₂₂₈ (símbolos fechados) e tribloco PAI₁₁-*b*-PS₂₂₈-*b*-PAI₁₁ (símbolos abertos) nos vários solventes. A concentração inicial é 0,1 wt %.

Em geral, pode-se afirmar que a turbidez de uma solução é afetada tanto pelo tamanho quanto pelo número de partículas em solução. Na próxima seção, serão discutidas as morfologias encontradas em cada sistema polímero/solvente em função da concentração inicial e da natureza do solvente; portanto, o comportamento da turbidez dos sistemas será melhor compreendido a posteriori.

Pode-se também observar na Figura 4.2.1 que a *cwc* varia de acordo com a natureza do solvente empregado. A *cwc* reflete as diferentes interações solvente/blocos poliméricos, desta forma, quanto melhor a interação dos blocos com o solvente, ou seja, quanto melhor for a qualidade do solvente para o copolímero, mais solúvel este será em água, elevando o valor da *cwc*. Sendo assim, a *cwc* cresce na medida que o solvente é alterado de DMF, para dioxano, seguido de THF. Visto que PS é apolar, sua interação com os solventes pode ser previsto a partir da análise de alguns parâmetros, como por exemplo o parâmetro de solubilidade δ e a constante dielétrica ϵ . Ambos relacionam-se com o parâmetro de interação de Flory-Huggins², χ , o qual reflete a força das interações entre o polímero e o solvente. De acordo com o que foi apresentado em um trabalho anterior,³ as interações PS-solvente serão maiores quando o solvente for THF, seguido por dioxano e DMF, visto que o parâmetro de solubilidade do THF está mais próximo do homo-PS quando comparado a dioxano e DMF (Tabela 4.2.1). Embora o valor de χ não esteja disponível para o homo-poli(aminoisopreno) quaternizado, homo-PAI; sabe-se que o mesmo não é solúvel em DMF ou dioxano, mas é solúvel em THF. Portanto, a partir dessa simples análise, espera-se que a solubilidade dos copolímeros efetivamente será maior em THF, depois em dioxano e por fim em DMF.

Tabela 4.2.1. Alguns Parâmetros Físicos dos Solventes e do PS.

Material	Parâm. Solubilidade δ ([Mpa] ^{1/2}) ⁴	Constante Dielétrica ϵ
DMF	24,8	38,2
dioxano	20,5	2,2
THF	18,6	7,5
PS	16,6-20,2	
estireno	19,0	
H ₂ O	47,9	80,1

Considerando o efeito da concentração inicial no valor da *cwc*, foi observado que a *cwc* desloca-se para valores maiores na medida que a concentração de copolímero diminui (Figura 4.2.2). Este comportamento expressa a maior solubilidade do copolímero

nas misturas solvente/água a baixas concentrações. Na Figura 4.2.2, a relação entre a *cwc* e o logaritmo da concentração inicial é linear para ambos os copolímeros (di e tribloco). Além disso, a inclinação das retas difere de acordo com a natureza do solvente empregado, sendo maior quando trata-se de THF, menor quando é dioxano e ainda menor quando este é DMF. Estes resultados são uma consequência direta das diferentes interações entre as cadeias do copolímero e o solvente orgânico.

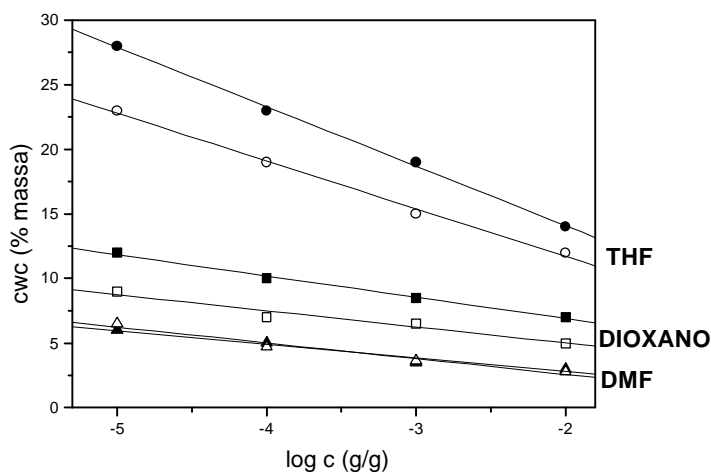


Figura 4.2.2. Concentração crítica de água (*cwc*) em função da concentração de copolímero para o dibloco PAI_{11} -*b*- PS_{228} (símbolos fechados) e tribloco PAI_{11} -*b*- PS_{228} -*b*- PAI_{11} (símbolos abertos) em solução de vários solventes: THF (círculos); dioxano (quadrados) e DMF (triângulos).

Em relação à arquitetura polimérica, quando o solvente orgânico é DMF, a *cwc* dos copolímeros di e tribloco são muito próximas, quando se considera a mesma concentração inicial. A diferença entre as *cwc* torna-se maior na medida que altera-se o solvente para dioxano e posteriormente para THF. Pode-se ver na Figura 4.2.2 que o copolímero dibloco é mais solúvel nas misturas solvente/água que o tribloco, como mostram os menores valores das *cwc*s do tribloco. Este comportamento é de certa forma inesperado, visto que esperaria-se que o bloco polar adicional do tribloco quando comparado ao dibloco inferiria ao mesmo uma maior solubilidade em água. Como uma explicação provável para tal resultado, pode-se citar um trabalho recente,⁵ realizado em nosso laboratório, em que propusemos a existência de interações físicas entre as cadeias

polares de PAI dos triblocos, os quais seriam responsáveis por um aumento da viscosidade da solução e aumentando conseqüentemente o valor da cwc.

4.2.2. Fração Micelar

Na medida que água é adicionada além da cwc as cadeias não associadas, ainda presentes, continuam a se agregar, para formar mais e mais micelas em solução; portanto, a concentração de cadeias não associadas não é zero na cwc, mas decresce continuamente a essencialmente zero em algum valor da concentração de água, acima da cwc. A Figura 4.2.3 mostra um gráfico da fração micelar em função do incremento do conteúdo de água nos vários solventes, sendo que a inserção representa uma faixa de concentração de água de 0 a 4 wt % (estágios iniciais da micelização).

As equações⁶ que relacionam a fração micelar com o incremento de água são obtidas a partir da relação entre a cwc e o logaritmo da concentração inicial, C_0 (Figura 4.2.2). As retas que descrevem esta relação podem ser escritas na forma:

$$cwc = -A \log C_0 + B \quad (4.2.1)$$

ou

$$C_0 = \exp [2,303(B-cwc)/A] \quad (4.2.2)$$

onde A e B são respectivamente os coeficientes angular e linear das retas, e assumem valores constantes para um determinado sistema copolímero/solvente. Na cwc, a concentração de copolímero representa, na verdade, a concentração crítica micelar (cmc), a qual depende da massa molecular média da macromolécula e do conteúdo de água. Ao curso da adição de água acima da cwc, as cadeias livres continuam a associar-se para formar micelas, e a concentração das cadeias não associadas presentes ainda obedecerão a relação dada em (4.2.1). Pode-se, portanto, escrever:

$$cmc = \exp [2,303(B-\% H_2O)/A] \quad (4.2.3).$$

onde % H₂O refere-se ao conteúdo de água total da solução.

Visto que a fração micelar é definida pela razão entre a concentração de polímero associado; que consiste na diferença entre a concentração inicial de copolímero e a concentração micelar crítica ($C_0 - cmc$); pela concentração inicial de copolímero (C_0), a fração de micelas é a concentração de cadeias associadas pela concentração total, $(C_0 - cmc)/C_0$, a combinação das equações (4.2.2) e (4.2.3) leva ao seguinte:

$$(C_0 - cmc)/C_0 = 1 - \exp [2,303(cwc - \% H_2O)/A]$$

$$= 1 - \exp [-2,303\Delta H_2O/A] \quad (4.2.4)$$

onde o incremento do conteúdo de água, ΔH_2O , relaciona-se ao conteúdo de água além da cwc, ou seja, ΔH_2O assume valor zero na cwc, e portanto o valor de $(C_0 - cmc)/C_0$ também será zero.

Observa-se na Figura 4.2.3 que a fração micelar cresce exponencialmente com o incremento de água de acordo com a natureza do solvente. Diferentes solventes levam à micelização em diferentes regiões de conteúdos de água. Em THF, ambos os copolímeros di e tribloco micelizam em uma faixa de incremento de água (ΔH_2O) maior que o fazem em dioxano ou em DMF. Neste último solvente, os estágios iniciais do processo de micelização ocorre segundo uma forte dependência da concentração de água, visto que em DMF, a micelização estará virtualmente completa em uma faixa de ΔH_2O correspondente a 0,5 wt %, quando trata-se de soluções do copolímero tribloco. Ao comparar-se o mesmo copolímero, porém agora em soluções de THF, um incremento de 24 wt % (ΔH_2O) é necessário para atingir-se o mesmo grau de micelização.

A arquitetura polimérica também influencia a dependência da fração micelar com ΔH_2O . Por exemplo, o copolímero dibloco em soluções de THF requererá 3.5 wt % de água acima da cwc para atingir 80% de micelização, enquanto que apenas 3 wt % é necessário para atingir-se o mesmo grau de micelização em soluções do copolímero tribloco, no mesmo solvente. A influência da arquitetura torna-se mais pronunciada ao mudarmos o solvente de DMF para dioxano e finalmente para THF.

Visto que a relação entre a fração micelar e o incremento de água é exponencial, a maior parte da micelização ocorre a conteúdos de água relativamente pequenos. Generalizando o comportamento dos copolímeros em todos os solventes, 80% da micelização ocorrerá em um incremento de 3,6 a 26 wt % de água, a depender da natureza do mesmo.

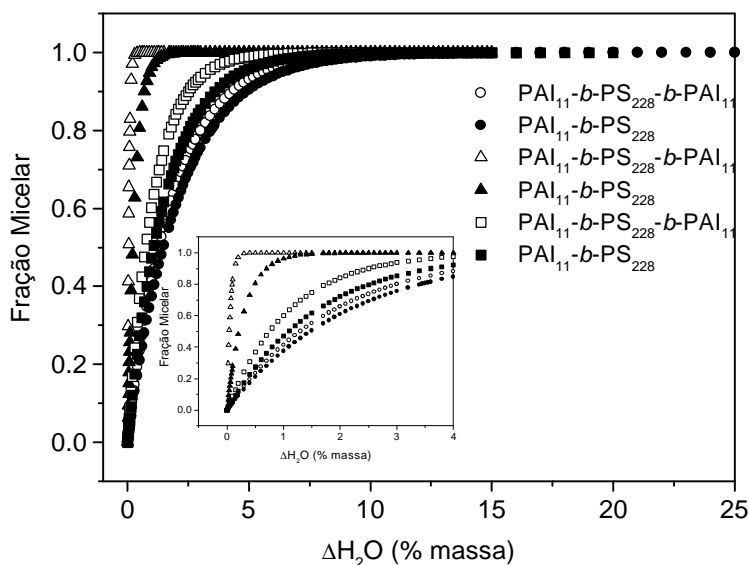


Figura 4.2.3. Fração micelar em função do incremento de água para o dibloco PAI₁₁-b-PS₂₂₈ (símbolos fechados) e tribloco PAI₁₁-b-PS₂₂₈-b-PAI₁₁ (símbolos abertos) em solução de vários solventes: THF (círculos); dioxano (quadrados) e DMF (triângulos).

4.2.3. Morfologias nos Solventes Puros

As morfologias dos agregados *crew-cut* formados a partir dos copolímeros de PS e PAI quaternizados foram investigadas em função da concentração inicial copolímero/solvente, da natureza do solvente, da massa molecular média e da arquitetura do copolímero. Os agregados foram observados diretamente por MET, devido à alta T_g (temperatura de transição vítrea) do poliestireno, e suas dimensões foram medidas diretamente a partir das micrografias. Determinou-se que os copolímeros di e tribloco investigados deram origem a múltiplas morfologias em vários solventes (Tabela 4.2.2).

Nos estágios iniciais da agregação, pode-se assumir a existência de um equilíbrio dinâmico entre os unímeros e os agregados.⁷ Na medida que mais água é adicionada, o solvente orgânico é progressivamente extraído do núcleo até um ponto em que a morfologia até então formada pode ser considerada cineticamente congelada devido à baixa mobilidade das cadeias. No decorrer do fenômeno de micelização, muitas morfologias diferentes podem surgir. Se uma ou outra se formará, será um resultado direto do delicado balanço de forças de, principalmente, três componentes que contribuem para a energia livre de micelização,⁸ i.e.; o estiramento dos blocos

formadores do núcleo, a repulsão entre as cadeias hidrofílicas e a energia interfacial entre as cadeias do núcleo e o meio externo. Os fatores citados foram abordados mais detalhadamente no Capítulo 2, Seção 2.4.3 e, como visto, são dependentes da concentração de copolímero, da natureza do solvente comum e do tamanho relativo dos blocos, entre outros fatores.

Tabela 4.2.2. Várias morfologias encontradas para os copolímeros PAI₁₁-*b*-PS₂₂₈-*b*-PAI₁₁ e PAI₁₁-*b*-PS₂₂₈ (S= esfera; R= bastão; L= lamela; V= vesícula; BS= *bowl-shaped*; CM= micelas compostas).

concentração (g/g)	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²
DMF			
dibloco-AS6	S	S	S*+R
tribloco-ASA6	S	S	S
DIOXANO			
dibloco-AS6	V (<250 nm)	CM (<250 nm) interligadas	CM (até 500 nm)
tribloco-ASA6	CM (<250 nm)	BS+CM*	BS
THF			
dibloco-AS6	S+R+L	S+R+V	V
tribloco-ASA6	S+R+BS	R+BS	BS

-Os números entre parênteses referem-se ao diâmetro médio da morfologia em questão.

- O * refere-se à morfologia de maior ocorrência, em %. Na inexistência de *, as morfologias ocorrem em percentagens aproximadamente iguais.

Tabela 4.2.3 Várias morfologias encontradas para os copolímeros- PAI₆-*b*-PS₁₂₀-*b*-PAI₅ e PAI₆-*b*-PS₁₂₀ (S= esfera; R= bastão; L= lamela; V= vesícula; BS= *bowl-shaped*; CM= micelas compostas).

concentração (g/g)	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²
DMF			
dibloco-AS2	CM	CM	CM
tribloco-ASA2	CM	CM	LCM
DIOXANO			
dibloco-AS2	CM+S	LCM	LCM
tribloco-ASA2	CM	CM	BS
THF			
dibloco-AS2	CM	CM+S	LCM+S
tribloco-ASA2	interconnected	interconnected	interconnected
	CM	CM	CM

A natureza do solvente comum é um dos principais fatores morfogênicos., visto que as interações polímero/solvente determinam as dimensões do novelo polimérico de cada bloco. Além disso, o papel do solvente tem um importante impacto na energia livre de agregação. Em THF, por exemplo, as cadeias de PS estão mais estendidas, visto que as interações com o solvente são mais fortes quando comparadas ao dioxano ou DMF. Portanto, quando o solvente é THF, espera-se que as dimensões dos agregados sejam maiores devido ao conteúdo de solvente no núcleo ser maior. A maneira como os copolímeros PAI-*b*-PS-*b*-PAI₁₁ e PAI-*b*-PS irão se agregar, será uma consequência direta do grau de inchamento das cadeias hidrofóbicas de PS, pois cerca de 90 mol % do copolímero é composto de PS (ver Tabela 3.1-Cap. 3).

Uma das mais importantes descobertas no presente sistema, foi a formação de uma morfologia até então desconhecida, a qual assemelha-se ao formato de uma tigela, e por nós denominada morfologia *bowl-shaped*. Estas entidades consistem em uma nova morfologia *crew-cut* e foi encontrada apenas a partir copolímeros tribloco em dioxano e em THF. Um mecanismo de formação para a mesma foi proposto em um trabalho recente⁶ e será desenvolvido em mais detalhes na Seção 4.3.

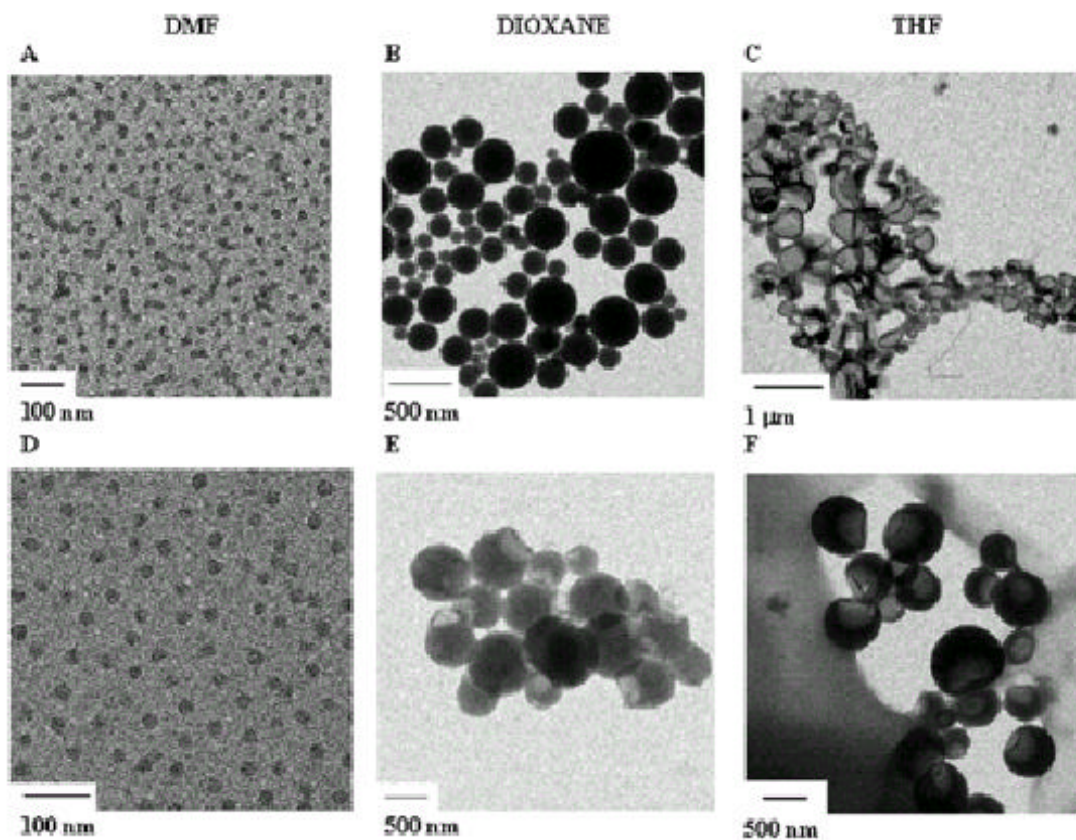


Figura 4.2.4. Micrografias de agregados *crew-cut* a partir do PAI_{11} - b - PS_{228} (primeira linha) e do PAI_{11} - b - PS_{228} - b - PAI_{11} (segunda linha) a uma concentração inicial de 1 wt % nos vários solventes: DMF (primeira coluna), dioxano (segunda coluna) e THF (terceira coluna).

A Figura 4.2.4 apresenta micrografias exemplificando algumas das morfologias encontradas a partir dos copolímeros di e tribloco a concentração inicial 1 wt % nos três solventes. Pode-se, primeiramente, observar que a arquitetura desempenha um importante papel na morfologia resultante. Comparando-se as Figuras 4.2.4A e 4.2.4D, cujo solvente comum é DMF, observa-se micelas primárias coexistindo com bastões no caso do dibloco e apenas micelas primárias no caso do tribloco. As micelas primárias formadas a

partir do dibloco e do tribloco apresentaram um diâmetro médio de 25 ± 2 nm e 23 ± 3 nm, respectivamente. Visto que os diâmetros médios resultantes para ambos copolímeros pode ser considerado como iguais (ver desvios padrão), o comportamento do dibloco em relação ao tribloco diferenciou-se apenas quanto à coexistência de bastões e micelas esféricas, o que indica um deslocamento da fronteira da transição morfológica. A formação de principalmente agregados esféricos em tal solvente, pode ser atribuída à maior constante dielétrica ($\epsilon = 38,2$)⁹ deste, a qual desfavorece uma forte interação com o PS. Em DMF, a repulsão entre as cadeias da coroa é alta, e conseqüentemente o grau de estiramento das cadeias hidrofóbicas é baixo, levando à formação principalmente desse tipo de morfologia. Nossos resultados estão de acordo com o que foi anteriormente encontrado nos sistemas PAA-*b*-PS. No entanto, o que é curioso é o fato de ambos di e tribloco terem formado esferas primárias de diâmetro médio muito próximo. Esperaríamos que o diâmetro das micelas dos diblocos resultasse pelo menos o dobro do diâmetro das micelas dos triblocos, devido ao fato do tribloco conter o bloco de PS de mesmo tamanho e possuir uma cadeia hidrofílica extra. O grau de estiramento (S_c) dos blocos de PS, o qual é expresso em termos da razão entre o raio da micela e a distância final-final de cadeia do estado não perturbado (R_0), já foi discutido para os sistemas PAA-*b*-PS. Considerando os copolímeros presentemente estudados, o valor de S_c resultaria teoricamente o mesmo, visto que este ambos di e tribloco possuem o mesmo tamanho do bloco PS. Portanto, em se tratando do tribloco, propõe-se que é mais conveniente tomar a metade do valor do grau de polimerização do PS para calcular R_0 . Portanto, o valor de S_c resulta 1,6 para o tribloco e 1,2 para o dibloco.

Recentemente foi publicado um estudo a respeito da determinação dos tamanhos de micelas a partir de copolímeros di e tribloco, utilizando-se espalhamento de luz. Ambos mostraram o mesmo tamanho micelar, resultado este atribuído a um dobramento dos blocos constituintes do núcleo.¹⁰

Quando dioxano foi empregado como solvente comum, as diferenças entre as morfologias formadas a partir dos copolímeros di e tribloco são mais evidentes. A Figura 4.2.4B mostra micelas compostas obtidas a partir do copolímero PAI₁₁-*b*-PS₂₂₈ em dioxano ($C_0 = 1$ wt %) e a Figura 2.2.4E mostra morfologias *bowl-shaped* formadas a partir do PAI₁₁-*b*-PS₂₂₈-*b*-PAI₁₁ no mesmo solvente e a mesma concentração inicial.

Sugeriu-se recentemente que as micelas compostas e as *bowl-shaped* estão relacionadas quanto ao seu mecanismo de formação, visto que ambas constituem um arranjo de micelas inversas.

Ao alterar-se o solvente para THF, o dibloco (Fig. 4.2.4C) e o tribloco (Fig. 4.2.4F) formaram vesículas e *bowl-shaped* respectivamente.

Entre os três solventes empregados, o THF gerou a gama de morfologias mais variada e interessante. Na faixa de concentração inicial empregada, este solvente deu origem a esferas, bastões, lamelas, vesículas e a uma nova morfologia, a *bowl-shaped*.

Os copolímeros di e tribloco PAI₆-*b*-PS₁₂₀-*b*-PAI₅ e PAI₆-*b*-PS₁₂₀ também foram investigados quanto às morfologias resultantes nos vários solventes. Apesar da composição de PS e PAI serem aproximadamente as mesmas dos copolímeros anteriormente discutidos, não foi encontrada, nestes copolímeros de menor massa molecular, a mesma variedade morfológica. Neste caso, preponderantemente micelas compostas foram observadas. Sabe-se que, além da composição relativa entre os blocos, o tamanho propriamente dito dos blocos constitui um importante fator morfogênico. O baixo valor da massa molecular dos copolímeros PAI₆-*b*-PS₁₂₀-*b*-PAI₅ e PAI₆-*b*-PS₁₂₀ (ver Tabela 3.1-Cap.3) determina um abaixamento do módulo de curvatura, de uma maneira similar ao que ocorre na micelização de surfactantes. A formação de vesículas, neste caso, é extremamente desfavorecida, devido à tendência de se formarem estruturas fechadas em bicamadas (precursoras das vesículas) diminuir muito com o decréscimo do módulo de curvatura.¹¹

Micelas compostas (CM) e a morfologia *bowl-shaped* (BS) foram encontradas para o copolímero PAI₆-*b*-PS₁₂₀-*b*-PAI₅ em dioxano, a uma concentração inicial de 1 wt %. Esse resultado sugere que a morfologia precursora das BS não são estruturas lamelares, mas muito provavelmente, micelas compostas, de acordo com o que já havíamos proposto.

Micelas compostas (CM) e grandes micelas compostas (LCM) foram encontradas nos sistemas PAI₁₁-*b*-PS₂₂₈ e PAI₁₁-*b*-PS₂₂₈-*b*-PAI₁₁ em dioxano e nos sistemas PAI₆-*b*-PS₁₂₀-*b*-PAI₅ e PAI₆-*b*-PS₁₂₀ em todos os solventes e concentrações. Micelas compostas são formadas de um arranjo de micelas inversas, imersas na fase de PS, a qual é circundada pelas cadeias hidrofílicas. As LCMs foram primeiramente descritas em 1996 e

formaram-se a partir de copolímeros com cadeias hidrofílicas pequenas (PAA₄-*b*-PS₂₀₀ em DMF¹²). As características mais marcantes das LCM é sua grande polidispersão de tamanhos e suas grandes dimensões (algumas vezes até 1 μm). Uma possível explicação para estas características peculiares das LCMs pode ser encontrada no trabalho de Esselink¹³ *et al*, no qual foi investigado o processo pelo qual micelas inversas alcançam seu equilíbrio micelar de tamanhos. Eles concluíram que, quanto maior o tamanho de equilíbrio da micela, maior será a distribuição de tamanhos esperada.

A freqüente ocorrência da LCMs nos copolímeros em estudo ainda não é inteiramente entendida, visto que os blocos formadores da coroa não podem ser considerados pequenos. Talvez, a formação das LCMs está mais fortemente relacionada às interações entre o bloco hidrofílico e o solvente orgânico e à massa molecular do copolímero do que aos tamanhos relativos dos blocos hidrofílico/hidrofóbico.

4.2.4. Morfologias em Misturas de DMF e THF

Na seção anterior, foi mostrado que o mesmo copolímero pode levar à formação de várias morfologias, dependendo da concentração inicial e do solvente orgânico empregado. Considerando estes dois fatores morfogênicos, a natureza do solvente orgânico é o que mais fortemente afeta as morfologias resultantes, como pode ser verificado na Tabela 4.2.2. Em DMF, quase que somente micelas primárias foram obtidas e uma variedade de morfologias foram obtidas em THF. Sendo que as interações entre o solvente e os blocos hidrofóbico/hidrofílico são determinantes no processo de auto-arranjo, misturas de solventes possivelmente levarão a uma variedade morfológica maior, quando comparada a solventes puros.

Foram investigadas as morfologias resultantes a partir do copolímero PAI₁₁-*b*-PS₂₂₈-*b*-PAI₁₁ inicialmente dissolvidos em diversas composições de THF e DMF. Além da composição do solvente orgânico, variou-se também o conteúdo de água adicionado como precipitante. Após a etapa da dissolução, os agregados formados devido a contínua adição de água foram congelados cineticamente a determinados conteúdos, adicionando-se uma grande quantidade de água à solução.

A cwc foi determinada em função da composição do solvente (Figura 4.2.5). Como esperado, a cwc aumenta com o conteúdo de DMF, visto que em DMF puro a cwc é inferior à cwc em THF puro. No entanto, a relação entre a cwc e a composição do solvente não mostrou-se linear.

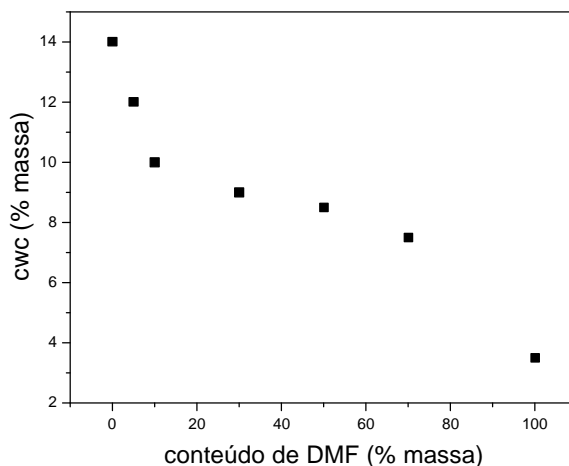


Figura 4.2.5. Cwc em função da composição do solvente para soluções de PAI₁₁-*b*-PS₂₂₈-*b*-PAI₁₁, inicialmente a 1 wt %.

A Figura 4.2.6 mostra micrografias das morfologias obtidas empregando-se misturas de DMF e THF numa composição 5/95 wt %, para uma concentração inicial de 1 wt % do copolímero PAI₁₁-*b*-PS₂₂₈-*b*-PAI₁₁. Em um conteúdo de água de 17 wt % (Fig. 4.2.6A), que corresponde a 5 wt % acima da cwc, esferas e micelas compostas foram encontradas. A conteúdos de água superiores, 25 wt % (Fig. 4.2.6B), a morfologia passou para estruturas endentadas, as quais devem estar relacionadas com as estruturas BS. Prosseguindo-se à adição de água, a morfologia formada passa para vesículas coexistindo com bastões e depois para virtualmente apenas vesículas. A presença de apenas 5 wt % de DMF tornou possível a formação de vesículas a altos conteúdos de água para o tribloco em questão, diferentemente do que foi encontrado em THF puro; as estruturas *bowl-shaped*.

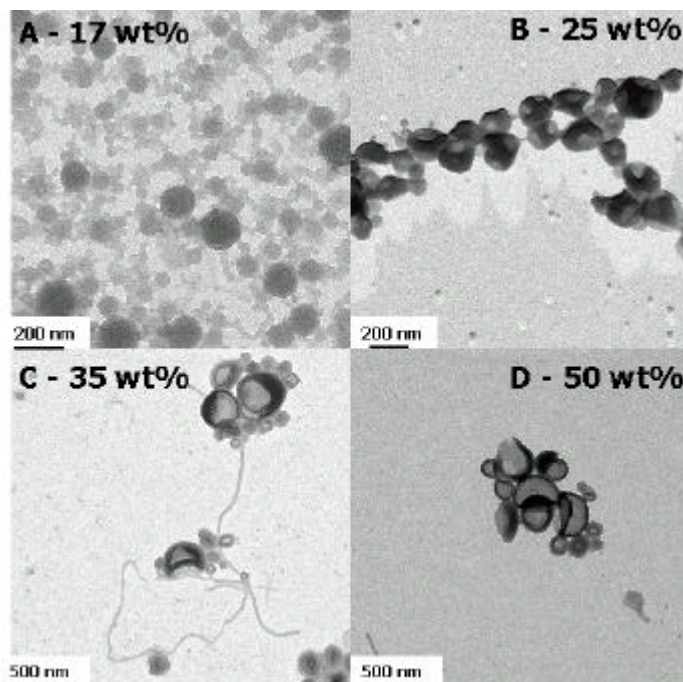


Figura 4.2.6. Imagens de MET das morfologias obtidas a partir de PAI_{11} - b - PS_{228} - b - PAI_{11} , inicialmente a 1 wt %, em misturas de 5 wt % de DMF e 95 wt % de THF (5/95) a diversos conteúdos de água.

A uma composição de 10 wt % de DMF, e 5 wt % de água acima da cwc, (Fig.4.2.7A) micelas compostas foram observadas, mas com diâmetro médio menor (40 ± 15 nm) quando comparadas às CM formadas na Fig.4.2.6A (45 ± 17 nm). Quanto maior o conteúdo de DMF, menor será o tamanho médio dos agregados, nos estágios iniciais da adição de água. A 25 wt % de água, BS foram observados coexistindo com micelas primárias, a 35 wt % muitas lamelas foram formadas e , finalmente, a 50 wt % de água, vesículas foram formadas (Fig. 4.2.7D), da mesma forma que na Fig. 4.2.6D. Isto significa que considerando conteúdos de água mais altos, o incremento de 5 wt % de DMF na mistura de solventes não afetou a morfologia final resultante.

Ainda, a 10 wt % de DMF, uma morfologia pseudo-mimética foi encontrada, assemelhando-se a gânglios da espinha dorsal (Figura 4.2.8).

Quando o conteúdo de DMF é sistematicamente aumentado, a formação de LCMs, estruturas em bicamadas e lençol micelas (Figura 4.2.9) é favorecida. Lençol de micelas em duas dimensões foram descritas como uma morfologia próxima ao equilíbrio, a qual pode ser precursora das lamelas.

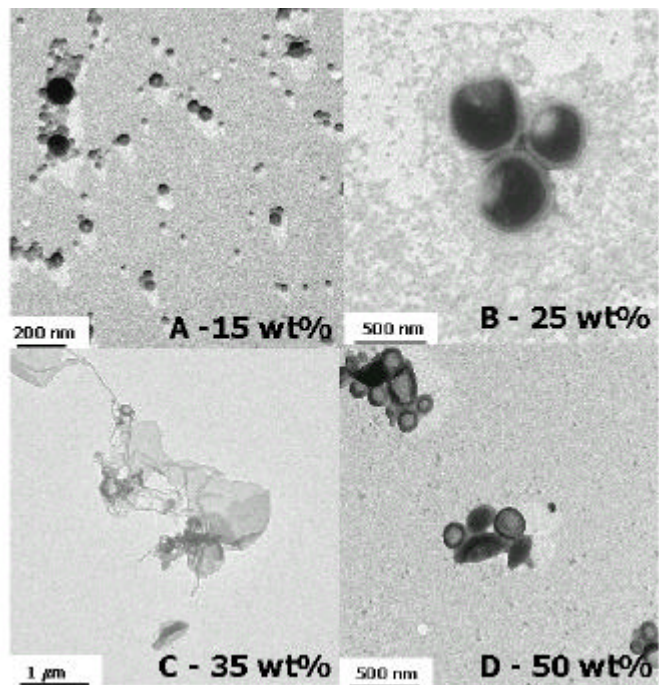


Figura 4.2.7. Imagens de MET das morfologias obtidas a partir de PAI_{11} - b - PS_{228} - b - PAI_{11} , inicialmente a 1 wt %, em misturas de 10 wt % de DMF e 90 wt % de THF (10/90) a diversos conteúdos de água.

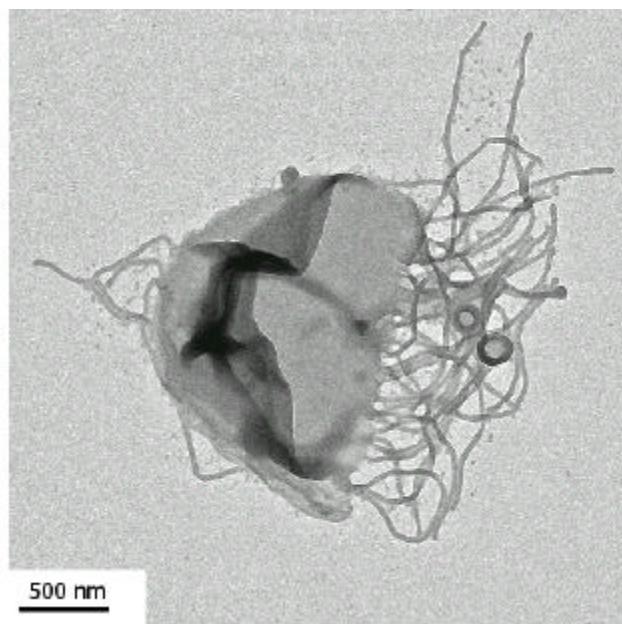


Figura 4.2.8. Imagem de MET de uma morfologias pseudo-mimética obtida a partir de PAI_{11} - b - PS_{228} - b - PAI_{11} , inicialmente a 1 wt %, em misturas de 10 wt % de DMF e 90 wt % de THF (10/90) e trapeados a 35 wt %.

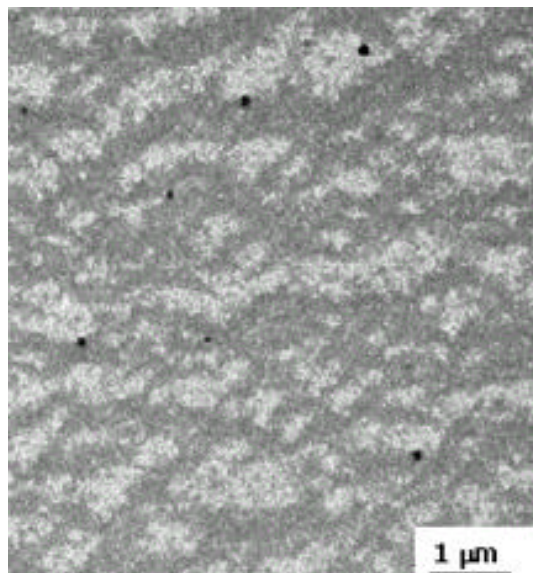


Figura 4.2.9. Micelas compostas e lençol de micelas 2D. A composição do solvente é de 70 wt % de DMF.

4.2.5. Conclusões

Realizou-se uma investigação ampla a respeito da auto-associação de copolímeros de estireno e 5-(*N,N*-dialquilamino)isopreno em vários solventes.

Iniciando-se com uma solução homogênea do copolímero em DMF, dioxano ou THF e adicionando-se água gota a gota, os copolímeros sofreram separação de fase a determinado conteúdo de água (cwc). A cwc foi determinada por SLS e foi determinado que esta depende da natureza do solvente orgânico, da concentração inicial e da arquitetura do copolímero (di ou tribloco). A concentração crítica de água resultou maior em THF, menor em dioxano e ainda menor em DMF; e varia inversamente com concentração inicial de copolímero. O efeito da natureza do solvente orgânico na cwc deve-se às diferentes solubilidades da cadeia de PS nestes solventes.

Os agregados resultantes em solventes puros foram investigadas por MET, sob observação direta das micrografias. Uma variedade de morfologias foi encontrada, dependendo do solvente empregado. Até o momento, esferas, bastões, vesículas, estruturas em bicamadas, estruturas pseudo-biomiméticas foram encontradas. Adicionalmete, foi observada uma nova morfologia, denominada *bowl-shaped*, até então não descrita na literatura.

Agregados formados a partir do copolímero PAI₁₁-*b*-PS₂₂₈-*b*-PAI₁₁, a uma concentração inicial de 1 wt % em misturas de DMF e THF foram investigados. Os dois fatores morfogênicos considerados foram composição do solvente orgânico e conteúdo de água. Uma maior gama de morfologias foi encontrada, quando comparadas às dos solventes puros. Estes resultados confirmam que a natureza do solvente é uma ferramenta bastante útil quando objetiva-se o controle morfológico de tais estruturas.

4.2.6. Referências

1. Chen, L.; Shen, H.; Eisenberg, A. *J.Phys.Chem*, **1999**, 103, 9488.
2. Hiemenz, P. *Polymer Chemistry. The Basic Concepts*, Marcel Dekker: , 1984. Cap 8.
3. Yu, Y.; Zhang L.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1998**, 31, 1144.
4. Brandrup, J.; Immergut, E.H. *Polymer Handbook*, 3a. ed.; Wiley-Interscience: Nova Iorque, 1989. VII 526, VII 38.
5. Riegel, I.C.; Petzhold, C.L.; Samios, D.; Eisenberg, A. *Langmuir* **2002**, 18(8), 3358.
6. Zhang, L.; Shen, H.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1997**, 30, 1001.
7. Dormidontova, E. *Macromolecules* **1999**, 32, 7630.
8. (a) Förster S, Zisenis M, Wenz E, Antonietti M. *J. Chem. Phys.* **1996**; 104 (24): 9956. (b) Shen H, Zhang L, Eisenberg A. *J. Phys. Chem. B* **1997**; 101: 4697.
9. Lide, D.R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 78th Ed.; CRC Press: Nova Iorque, 1997-1998; p.6-139.
10. Yu G, Krummow AA. *Abstr. of Papers*, 222nd ACS Nat. Meeting, Chicago, IL, USA, August 26-30, **2001**.
11. Safran SA, Pincus P, Andelman D. *Science* **1990**, 248:354.
- 12.Esselink FJ, Dormidontiva E, Hadziioannou G. *Macromolecules* **1998**; 31:2925.
13. Zhang, L.; Eisenberg, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3168.

4.3. Nova Morfologia Obtida a Partir dos Copolímeros Tribloco

4.3.1. Introdução

Uma nova morfologia foi observada nos copolímeros quaternizados PAI₁₁-*b*-PS₂₂₈-*b*-PAI₁₁ e PAI₆-*b*-PS₁₂₀-PAI₅, a qual foi por nós denominada de estruturas *bowl-shaped*. Estas estruturas foram encontradas apenas sob certas condições de preparo, sendo as variáveis a natureza do solvente comum, a concentração inicial e a massa molecular de copolímero. Esta morfologia foi formada quando dioxano, THF ou misturas de DMF e THF foram empregados como solvente comum, em concentrações copolímero/solvente que variaram de 1 a 0,01 wt %, a depender da natureza do solvente orgânico. Em alguns casos a nova morfologia coexistiu com micelas esféricas e bastões, já em outros esta foi formada na ausência de outras morfologias.

A morfologia *bowl-shaped* é altamente polidispersa e trata-se essencialmente de uma esfera contendo um espaço vazio assimetricamente alocado em seu interior. A fase contínua é composta de micelas inversas (coroa de PS e núcleo de PAI), envolta por cadeias de PAI (hidrofílicas) na interface polímero/água. Acredita-se que esta nova morfologia encontra-se sob controle cinético e não representa uma morfologia de equilíbrio. Um possível mecanismo de formação desta estrutura foi proposto baseado em duas outras morfologias de agregados *crew-cut* previamente descritos na literatura.¹

4.3.2. Condições de Preparo

As soluções coloidais foram preparadas primeiramente através da dissolução do copolímero quaternizado em um solvente orgânico (dioxano ou THF) ou em uma mistura de solventes (DMF e THF), e deixadas sob agitação por 12 horas. Quando solventes puros (THF ou dioxano) foram usados, as concentrações iniciais foram 1, 0,1 e 0,01 wt %. O mesmo procedimento foi adotado para a mistura de solventes, porém, água foi adicionada até conteúdos pré-determinados, ou seja, 5, 15, 25, 35 e 50 wt %, a uma concentração inicial copolímero/solvente de 1 wt %. Após a etapa de dissolução, água deionizada foi adicionada à solução a uma taxa de 0,5 wt % por minuto, sob vigorosa agitação até uma concentração de 30 wt % de água. Em seguida, uma grande quantidade de água foi adicionada à solução para congelar cineticamente a morfologia formada. As

soluções foram, então, dialisadas contra água para remover-se o(s) solvente(s) orgânico(s).

As condições preparativas que levaram à formação das estruturas *bowl-shaped* estão sumarizadas na Tabela 4.3.1, cujas variáveis são a massa molecular do copolímero, concentração inicial copolímero/solvente e natureza do solvente orgânico. Pode-se observar, nesta tabela, que os agregados formaram-se em todas as três concentrações iniciais copolímero/THF e em duas concentrações copolímero/dioxano (1 e 0,1 wt %). No entanto, as estruturas foram encontradas puras, ou seja, na ausência de morfologias coexistentes, apenas na concentração inicial 1 wt %. No caso do emprego de misturas DMF/THF, apenas a composição 10/90 wt % levou à formação das estruturas *bowl-shaped*, sendo estas coexistindo com esferas.

Table 4.3.1. Materiais, condições de preparo e características morfológicas das estruturas *bowl-shaped*.

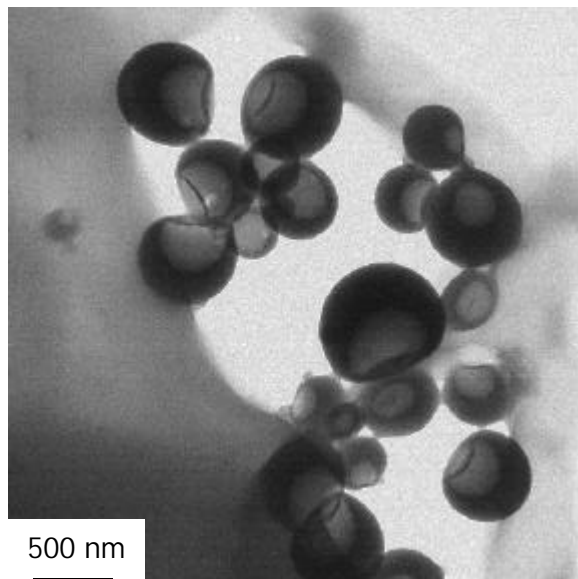
Composição (PAI- <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PAI)	Conc. Inicial (wt%)	Solvente orgânico	Diâm. Méd. (nm)	Desv. (nm)	Morfologias Coexistentes
11- <i>b</i> -228- <i>b</i> -11	0,1	dioxano	380	130	esferas
	1	dioxano	340	120	nenhuma
	0,01	THF	144	40	esferas e bastes
	0,1	THF	90	120	bastes
	1	THF	320	250	nenhuma
	1	DMF/THF ^a	560	120	esferas
6- <i>b</i> -120- <i>b</i> -5	1	dioxano	170	30	nenhuma

^a 10/90 (wt%) DMF/THF; a morfologia foi congelada a 25 wt % de água.

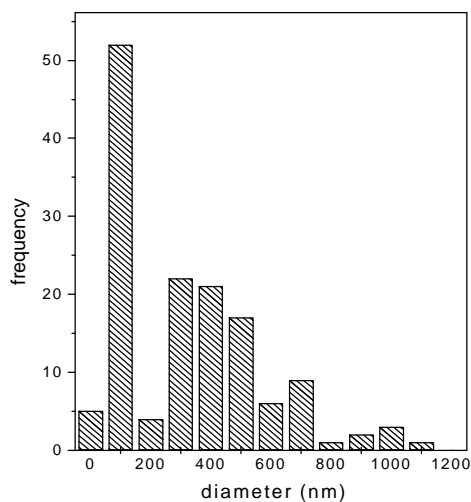
4.3.3. Mecanismo de Formação Proposto

A Figura 4.3.1 mostra um exemplo da morfologia *bowl-shaped* formada em THF em uma concentração inicial copolímero/solvente correspondente a 1 wt %, bem como sua polidispersão. A nova estrutura constitui uma esfera contendo um espaço vazio em seu interior, o qual originou-se devido à formação de uma grande “bolha”, que rompeu

através da superfície. O espaço vazio está disposto assimetricamente na mesma, ou seja, a espessura das paredes não é homogênea em toda a estrutura.



(a)



(b) diâmetro médio: $d_{\text{avg}} = 320 \pm 250$ nm

Figura 4.3.1. Morfologia “bowl-shaped” em solução aquosa, formadas a partir de uma solução 1 wt % do copolímero PAI₁₁-b-PS₂₂₈-b-PAI₁₁ em THF. Água foi adicionada até 30 wt % e a solução dialisada. Observe a alta dispersão.

Acredita-se que esta nova morfologia, encontrada nos copolímeros tribloco, está relacionada com outras duas morfologias previamente descritas em copolímeros PAA-*b*-PS e PEO-*b*-PS, ou seja, as esferas porosas² e as grandes micelas compostas.³ As grandes micelas compostas (LCMs) foram também frequentemente encontradas no sistema em estudo (di e triblocos de PAI e PS). Considerando os tamanhos, a distribuição de tamanhos e a espessura das paredes destes agregados, seu arranjo interno deve ser idêntico ao das micelas compostas. Além disso, a formação do espaço vazio provavelmente se assemelha ao que ocorre nas esferas porosas. Para a melhor compreensão da estrutura interna da *bowl-shaped*, a Figura 4.3.2 mostra um desenho esquemático, baseado no que já foi proposto como estrutura interna de uma LCMs.³

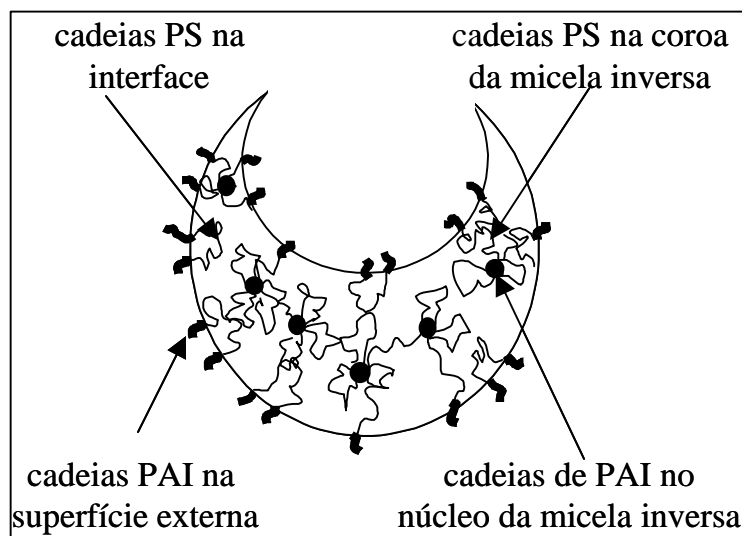


Figura 4.3.2. Representação esquemática da seção transversal de uma estrutura *bowl-shaped*.

LCMs são esferas sólidas, bastante polidispersas, as quais são compostas de um arranjo de micelas inversas; estas constituem ilhas de cadeias polares (núcleos das micelas inversas) numa fase contínua de PS. A camada externa é hidrofílica, devido à presença das cadeias polares na interface copolímero/água, as quais circundam toda a estrutura. A formação das LCMs envolve a pré-formação de uma micela esférica grande e bastante inchada pelo solvente orgânico, nos estágios iniciais da adição de água. Ao prosseguir-se com a adição de água e simultânea extração do solvente orgânico do núcleo de PS, devido à baixa viscosidade do sistema, e alta mobilidade das cadeias neste estágio, ocorrerá um encolhimento homogêneo de toda a estrutura desfavorecendo a formação de

espaços vazios (bolhas). Desta forma, LCMs clássicas serão formadas na ausência de complicações. Devido ao tamanho muito grande de algumas destas estruturas, elas estão sujeitas à decantação por gravidade, porém, podem ser resuspensas sob agitação. Tal morfologia foi frequentemente encontrada nos copolímeros PAA-*b*-PS com segmentos hidrofílicos muito pequenos, i.e., PAA₄-*b*-PS₂₀₀,⁴ bem como em vários copolímeros PEO-*b*-PS e PAI-*b*-PS-*b*-PAI.⁵

Nas esferas porosas, a fase contínua é hidrofóbica, similar às LCMs, porém existem diversas cavidades (poros) no interior da estrutura. Os agregados são gerados pela adição relativamente rápida de água à solução copolímero/solvente sob condições semelhantes às que formam as LCMs. No entanto, a formação das esferas porosas resulta de complicações que se originam a viscosidades relativamente altas, na etapa em que o solvente é extraído da fase rica em PS. Um possível mecanismo para a formação das esferas porosas é que ela é um resultado de uma adição de água considerada rápida, o que diminui a mobilidade das cadeias, impedindo-as de se rearranjarem na escala de tempo do experimento (controle cinético). Sob estas circunstâncias, visto que a mobilidade das cadeias será reduzida, a extração do solvente da superfície da estrutura precursora, pode resultar na formação de uma “casca” de alta viscosidade, que envolverá toda a estrutura. A difusão da água ou solvente através desta “casca” pode ainda ser relativamente rápida, mas a rigidez da mesma impedirá o encolhimento homogêneo de toda a esfera precursora. Sob continuada adição de água à solução, mais e mais solvente será extraído da esfera, e visto que a camada externa da estrutura encontra-se relativamente rígida, formar-se-ão espaços destituídos de polímero, ou seja, que consistem essencialmente de solvente orgânico e alguma água. Outro possível mecanismo sugere que, na etapa de adição de água, ocorrerá uma separação termodinâmica de fase no interior da esfera precursora altamente inchada, de forma a gerar regiões rica e pobre em polímero. Os espaços assim formados serão preenchidos com misturas de solvente e água, possivelmente com algum polímero dissolvido. Tal fenômeno de separação de fase é análogo ao encontrado em muitos sistemas líquidos de dois ou três componentes parcialmente miscíveis, onde um desmembramento em duas fases líquidas pode ocorrer mediante alteração da temperatura ou composição. Esferas porosas foram antes encontradas não apenas em copolímeros

PEO-*b*-PS, mas também em misturas PAA-*b*-PS e homopoliestireno e, até o momento, não foram encontradas no presente sistema.⁶(Figura 4.3.3)

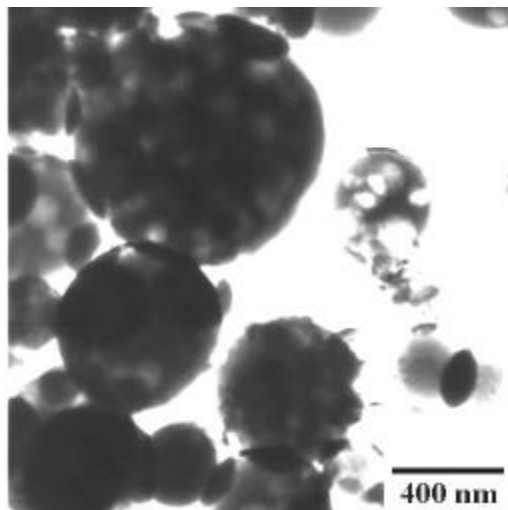


Figura 4.3.3. Micrografia de uma esfera porosa.⁹

Baseando-se nas considerações acima a respeito das morfologias previamente descritas, um possível mecanismo pode ser proposto para a formação da nova estrutura recentemente encontrada. No início da adição de água à solução copolímero/solvente, a primeira estrutura formada em consequência da auto-associação, ou seja, segregação das cadeias de PS e subsequente agregação secundária, é uma esfera de grandes dimensões, aparentemente homogênea (LCMs). Neste ponto, a viscosidade do sistema é baixa, a difusão das moléculas de solvente é rápida e a mobilidade das cadeias é alta. Sob continuada adição de água, mais solvente orgânico migrará através da superfície da esfera. Quando a viscosidade do núcleo tornar-se alta o suficiente devido à baixa quantidade de solvente em seu interior ou algum outro fator (por exemplo separação de fase do pequeno bloco hidrofílico), a baixa mobilidade das cadeias pode ocasionar o endurecimento da camada externa, ou alternativamente, uma separação de fase líquido-líquido pode ocorrer. Deste ponto em diante, a formação da estrutura *bowll* irá em muito se assemelhar à formação das esferas porosas. A viscosidade interna e a taxa de adição de água são os principais fatores que irão determinar qual das duas será a morfologia realmente formada. Se as bolhas preenchidas com solvente/água (inclusões), tiverem a chance de coalescer, uma única grande bolha irá se formar resultando em uma estrutura *bowll-shaped*; se não, esferas porosas serão produzidas. A força motriz para a

coalescência é a energia interfacial (que leva à formação de uma única bolha desde que a viscosidade do núcleo seja suficientemente baixa). Como evidência experimental de que as *bowls* e as esferas porosas estão relacionadas, uma estrutura apresentando duas inclusões na mesma entidade é mostrada na Figura 4.3.4. Nesta micrografia, a mesma encontra-se inserida entre várias outras *bowls*, o que indica que neste agregado, o processo de coalescência não ocorreu completamente em direção à formação de uma verdadeira *bowl*.

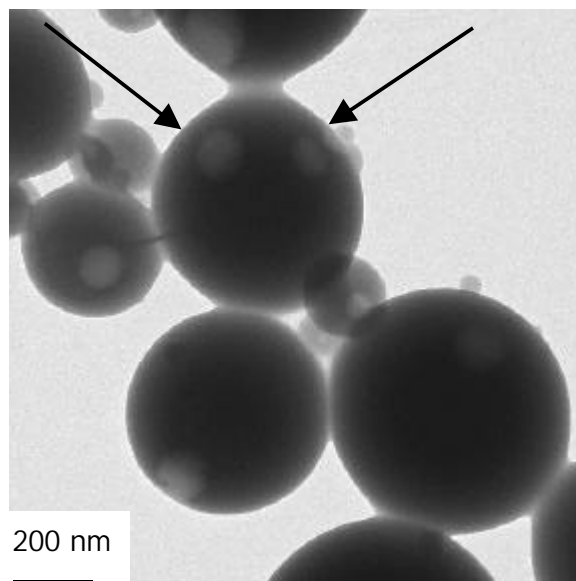


Figura 4.3.4. Agregados formados a partir de uma solução 1 wt % de copolímero PAI₁₁-*b*-PS₂₂₈-*b*-PAI₁₁ em dioxano. Note a presença de uma estrutura contendo duas inclusões, assemelhando-se às esferas porosas.

Quando o espaço vazio localizar-se no centro, uma estrutura semelhante à uma vesícula será observada, com a notável diferença que a espessura das paredes será muito maior do que seria possível para uma vesícula típica formada a partir de um copolímero com este determinado tamanho do bloco PS. Visto que a dimensão das paredes da *bowl* são tipicamente maiores que 150 nm, está claro que estas não tratam-se de vesículas, pois vesículas preparadas a partir de copolímeros contendo entre 200-300 unidades de PS apresentaram espessura da parede entre 20-30 nm.⁷ Apesar de terem sido observadas algumas estruturas nas quais a bolha aparentemente está localizada no centro (Figura 4.3.5), tais imagens também poderiam ter sido obtidas através de uma vista de topo de

uma estrutura *bowl* típica. Na ausência de micrografias com possibilidade de inclinação, não foi possível concluir-se inequivocadamente quais destas duas possibilidades corresponde ao que realmente foi observado.

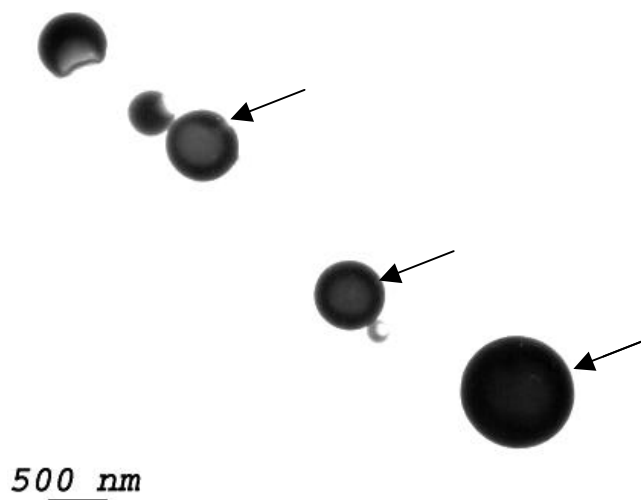


Figura 4.3.5. Agregados formados a partir de uma solução 1 wt % de copolímero PAI₁₁-b-PS₂₂₈-b-PAI₁₁ em THF. Note algumas estruturas apresentando espaços localizados no centro das mesmas.

Quando a “bolha” não forma-se exatamente no centro, a assimetria de forças que agirão sobre a mesma irá movê-la em direção à superfície da estrutura e gerando, dessa forma, uma estrutura assimétrica, cujas dimensões das paredes variarão ao longo da mesma. Uma vez que a bolha encontra-se próxima à borda, a alta relação superfície/volume nestas regiões onde as paredes são muito finas, provocará o rompimento da bolha através da superfície da estrutura (Figura 4.3.6). Uma vez que o rompimento tenha ocorrido e as bordas tenham se acomodado, pode-se referir à estrutura como uma verdadeira “*bowl*”. Um possível mecanismo mostrando os passos detalhados da formação desta estrutura é mostrado na Figura 4.3.7.

A formação das estruturas *bowl* apenas será possível dentro de uma estreita faixa de valores do módulo do núcleo de PS e da viscosidade da esfera precursora. O módulo deve ser alto o suficiente para impedir o encolhimento homogêneo do núcleo (o que ao contrário iria levar à formação das LCMs), e a viscosidade deve ser relativamente baixa para permitir a coalescência das múltiplas bolhas formadas no interior da estrutura em

uma única grande bolha (o que do contrário levaria à formação das esferas porosas). Esta combinação crítica de propriedades será atingida dependendo da natureza do solvente comum e da concentração inicial de copolímero, bem como do peso molecular deste último (visto que para o copolímero análogo de menor \bar{M}_w esta morfologia não foi encontrada sob as mesmas condições).

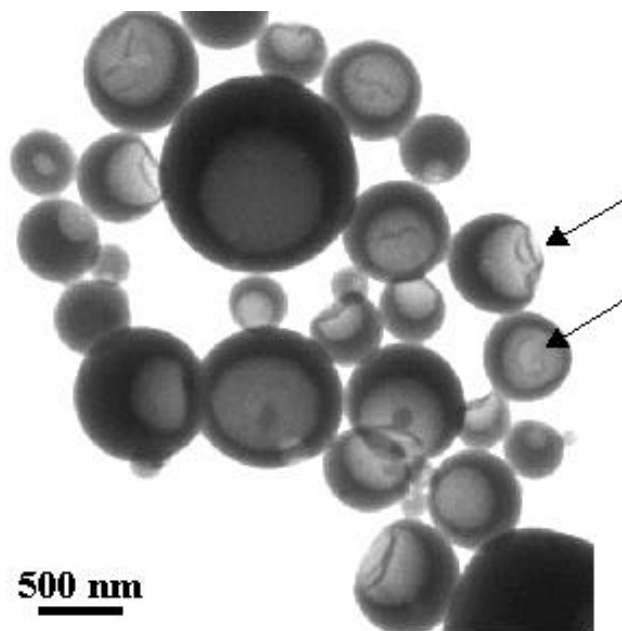


Figura 4.3.6. Agregados formados a partir de uma solução 1 wt % de copolímero PAI₁₁-b-PS₂₂₈-b-PAI₁₁ em THF. A superfície rompida de algumas entidades pode ser vista distintamente.

Estes resultados salientam o importante papel dos três fatores morfogênicos citados acima, os quais foram extensivamente discutidos em um trabalho prévio.⁸

Adicionalmente, a arquitetura do copolímero também mostrou-se um importante fator morfogênico, visto que estas estruturas não foram encontradas em copolímeros dibloco análogos, i.e., com os mesmos tamanhos dos bloco PS e PAI, sob as mesmas condições de preparo. Ao invés disso, LCMs foram mais frequentemente encontradas, bem como vesículas, e vesículas coexistindo com bastões. Este comportamento pode ser atribuído à mais baixa viscosidade do núcleo de PS nos diblocos em relação aos triblocos. Nos diblocos, o movimentos de difusão no interior da LCM precursora, dependerão exclusivamente do deslizamento das cadeias de PS uma em relação às outras, enquanto

que nos triblocos, o bloco extra de aminoisopreno deve ser empurrado para fora da fase segregada para que toda a molécula possa fluir. A cadeia extra de aminoisopreno possivelmente é responsável por uma reticulação física, a qual aumenta a viscosidade do sistema.

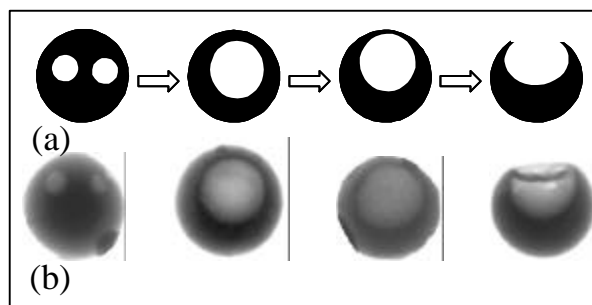


Figura 4.3.7. (a) etapas propostas para a formação das “bowl-shape”; (b) micrografias ilustrando estas várias etapas; as imagens foram selecionadas a partir de diversas micrografias.

4.3.4. Conclusões

Uma nova morfologia que se assemelha à uma tigela (*bowl-like structure*) foi encontrada sob condições preparativas específicas, durante a investigação das morfologias formadas em solução diluídas de copolímeros tribloco do tipo PAI-*b*-PS-*b*-PAI. As estruturas *bowl-shaped*, são essencialmente esferas, contendo um espaço vazio assimetricamente alocado em seu interior, o qual origina-se da formação e expulsão de uma “bolha” através da superfície. A fase contínua é composta de um arranjo de micelas inversas (coroa de PS de núcleo PAI), sendo que toda a estrutura é circundada pelas cadeias hidrofílicas localizadas na interface polímero/água. À concentração de 1 wt % copolímero/THF, esta morfologia foi encontrada pura, ou seja não coexistindo com nenhuma outra. No entanto, coexistência com outras morfologias, tais como micelas primárias e, mais raramente, bastões, foram encontradas a concentrações iniciais menores e quando misturas de solventes orgânicos foram empregadas.

Esta é a primeira vez que esta morfologia é descrita e constitui uma morfologia adicional aos agregados *crew-cut*. Um possível mecanismo de formação foi proposto, baseado em duas outras morfologias já descritas em sistemas dibloco, quais sejam, as LCMs e as esferas porosas.

Acreditamos que esta nova morfologia constitui uma morfologia formada em condições de não-equilíbrio, portanto sua ocorrência ilustra a importância do controle cinético *versus* termodinâmico na auto-organização de copolímeros em bloco altamente assimétricos.

4.3.5. Referências

1. Riegel, I.C.; Petzhold, C.L.; Samios, D.; Eisenberg, A. *Langmuir* **2002**, 18(8), 3358.
2. Yu, K.; Zhang, L.; Eisenberg, A. *Langmuir* **1996**, 5980.
3. Shen, H.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **2000**, 33, 2561.
4. (a) Gao, Z.; Varshey, S.K.; Wong, S.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1994**, 27, 7923. (b) Zhang, L.; Eisenberg, A. *Science* **1995**, 268, 1728. (c) Zhang, L.; Eisenberg, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3168.
5. (a) Yu, K.; Zhang, L.; Eisenberg, A. *Science* **1996**, 272, 1777. (b) Zhang, L.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1996**, 29, 8805.
6. Zhang, L.; Eisenberg, A. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **1999**, 37, 1469.
7. Luo, L.; Eisenberg, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1848.
8. Zhang, L.; Eisenberg, A. *Polym. Adv. Technol.* **1998**, 9, 677.

4.4. Cinética de Micelização em Misturas Dioxano/Água

A agregação de copolímeros di e tribloco em misturas de polímero/dioxano/água foi investigada no que se refere à sua cinética e morfologias.

A concentração crítica de água e os parâmetros cinéticos foram obtidos por turbidimetria e as morfologias investigadas via MET.

4.4.1. Micelização

Vários aspectos referentes à micelização de diversas classes de surfactantes têm sido vastamente estudados há muitos anos. A baixa massa molecular, característica desses agentes, favorece muito a modelagem dos comportamentos cinético e termodinâmico da agregação de tais sistemas.¹

A micelização das substâncias anfifílicas ocorre a concentrações relativamente altas, após a saturação da interface água/ar, devido ao início das interações intramoleculares, as quais influenciarão o comportamento em solução dessas moléculas. Na medida que a concentração de surfactante aumenta em solução, chega-se a um ponto, conhecido como concentração micelar crítica, cmc, onde as interações surfactante-surfactante e solvente-solvente predominam sobre as interações solvente-surfactante. A entidade formada, como resultado dessas interações, será denominada micela, a qual poderá ser constituída de muitas dezenas e até centenas de moléculas. O fenômeno da micelização em ambiente altamente polar, tal como água, é resultado dos efeitos hidrofóbicos. Este efeito baseia-se no comportamento de hidrocarbonetos (HC) em água. A presença de moléculas de HC em água, a temperatura ambiente, causa uma mudança desfavorável na entropia do sistema pois elas induzem um aumento no grau de ordenamento das moléculas de água, ao redor das moléculas de HC. Uma molécula de HC isolada forma uma cavidade na estrutura da água, sendo que nas fronteiras dessa cavidade, as moléculas de água encontram-se com um padrão de ligações intermoleculares mais ordenado do que aquelas que residem no interior da solução. Portanto, a principal característica do efeito hidrofóbico é a influência das moléculas de HC nas suas vizinhanças imediatas. Outro aspecto desse efeito é a extensão com que os HC desordenam o padrão das ligações de hidrogênio na água. A variação de entropia negativa, devido a formação de uma estrutura de moléculas de água altamente ordenada,

supera a pequena variação de energia favorável associada ao processo. No caso de HC puro em água, este processo leva à separação de fases. No entanto, a natureza anfifílica dos surfactantes impede a ocorrência da separação de fases e, ao invés, promove a micelização. A remoção da cadeia hidrofóbica do interior da massa aquosa quebra a estrutura ordenada da água ao redor da cavidade, o que causa um aumento de entropia. Esta reorganização das moléculas de água levemente se opõe à variação de entropia altamente favorável que ocorre no processo global. A micelização também está associada a uma importante diminuição de entalpia, devido à formação de um ambiente hidrofóbico (núcleo) onde as caudas dos surfactantes (HC) preferem residir. Considerando o processo como um todo, a micelização está relacionada com uma mudança favorável de energia livre de Gibbs do sistema. Cabe salientar que as repulsões eletrostáticas entre os grupos polares presentes nos surfactantes (formadores da coroa), juntamente com as restrições do tamanho do núcleo (extensão da cadeia HC), impedem a micela de crescer indefinidamente. No entanto, as micelas assim formadas não são estruturas estáticas mas, ao contrário, encontram-se em equilíbrio dinâmico. Como resultado, há um constante movimento de moléculas monoméricas que ora formarão o agregado e ora estarão no interior da solução, como moléculas livres.²

A natureza anfifílica exibida por uma grande variedade de copolímeros em bloco contribui para que estes apresentem um comportamento em solução similar ao dos surfactantes.³ Desta forma, o conhecimento adquirido por muitos anos na área de surfactantes tem guiado o entendimento e a utilização das interessantes propriedades desta classe de polímeros. O pleno entendimento da micelização dos copolímeros, nas mais diversas morfologias é de grande interesse tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico.

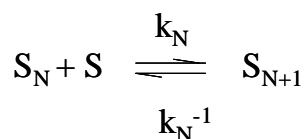
Da mesma maneira como ocorre com os surfactantes, a associação das macromoléculas, em solvente seletivo, é resultado de um balanço entre as forças atrativas entre os segmentos solvofóbicos, que levam à agregação, e entre as forças repulsivas entre os segmentos solvofílicos (repulsão eletrostática) que previnem o agregado de crescer infinitamente.

Ao dissolver-se o copolímero em um solvente favorável a apenas um dos blocos, os agregados formados denominam-se micelas, constituídas de um núcleo no qual residirão as cadeias insolúveis, circundado por uma camada externa (coroa) composta pelas cadeias solúveis. Em solventes polares, as micelas são ditas regulares (núcleo apolar e coroa polar) e, ao contrário, em solventes apolares, formam-se micelas inversas, com núcleo polar e coroa constituída das cadeias apolares.

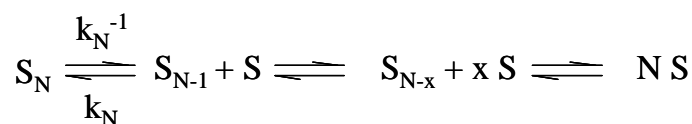
4.4.2. Aspectos Mecanísticos e Cinéticos da Micelização

A agregação de surfactantes é unanimemente descrita como um processo de associação em etapas. Visto que o número de agregação das micelas é na ordem de centenas, é virtualmente impossível definir uma constante de equilíbrio para cada etapa. Muitos modelos se propuseram a descrever cineticamente tal fenômeno, sendo o mais amplamente aceito o proposto por Aniansson e Wall.⁴

Aniansson e Wall descreveram a micelização de surfactantes como constituída basicamente de dois processos de relaxação.⁵ O modo rápido ocorre segundo um tempo de relaxação τ_1 , na faixa dos microsegundos (μs), e envolve a troca de monômeros entre uma micela e a solução.



Nesta equação, S representa uma molécula de surfactante e S_N e S_{N+1} são micelas constituídas de N e N+1 moléculas de surfactantes, respectivamente. Este processo é entendido como resultado da colisão entre monômeros e micelas. O modo lento e, portanto, a etapa limitante da velocidade do processo, refere-se ao equilíbrio formação/destruição das micelas e se dá na faixa dos milisegundos (ms). O mecanismo inclui uma série de etapas, que envolve a inserção ou o desprendimento de cada molécula individual no ou a partir do agregado. Este segundo processo também é conhecido como processo de fusão/fissão micelar, e pode ser representado como segue:



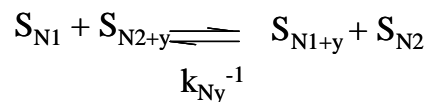
Quanto mais lento for esse processo, ou seja, quanto maior for seu tempo de relaxação τ , mais estável será o agregado micelar. A estabilidade do agregado constitui um parâmetro chave em diversas aplicações tecnológicas.⁶ O aumento de τ pode ser alcançado pela seleção da concentração e estrutura do surfactante, pela escolha dos parâmetros físico-químicos, bem como pela mistura de surfactantes aniônicos e catiônicos ou até mesmo misturando-se surfactantes iônicos e não-iônicos.

Ambos os processos acima consideram pequenos desvios da condição de equilíbrio, ou seja, as velocidades das reações direta e inversa são aproximadamente as mesmas.

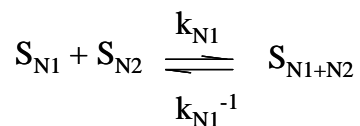
Embora tenha se estudado muito a respeito da micelização de moléculas de baixa massa molecular, há apenas alguns anos é que iniciou-se investigações a respeito da cinética de agregação de macromoléculas.⁷

A micelização de copolímeros em bloco anfifílicos é, via de regra, considerada semelhante ao processo de micelização de surfactantes, no sentido de também envolver dois processos de relaxação, com os mesmos detalhes mecanísticos.^{8,9} O primeiro refere-se à rápida associação das moléculas poliméricas, para formar estruturas em pseudo-equilíbrio. Neste processo, o tamanho e a população micelar aumentam. O segundo modo de relaxação é muito mais lento do que o primeiro e neste estágio, as micelas tendem a crescer em direção ao seu tamanho de equilíbrio, sendo o núcleo arranjado em sua conformação mais estável.

Como a cmc dos copolímeros possui valores muito baixos quando comparados aos dos surfactantes, a formação de agregados em pseudo-equilíbrio ocorre rapidamente quando da dissolução desses sistemas em solventes seletivos. A etapa rápida da cinética⁸ de micelização de copolímeros pode adicionalmente ser atribuída à troca de unidades monoméricas entre dois agregados pré-existentes (que se formaram quase instantaneamente), de tal forma que:



A etapa lenta,⁸ da mesma forma, pode ser entendida como resultado da colisão de duas micelas pré-existentes, para formar uma nova com maior número de agregação:



S_{N1} , S_{N2} e S_{N1+N2} correspondem a micelas com número de agregação $N1$, $N2$ e $N1+N2$, respectivamente. Nesta etapa, o estado inicial da fusão/fissão corresponde a duas micelas com as regiões de suas coroas em contato e, portanto, inclui o afastamento de algumas cadeias hidrofílicas, tornando o processo ainda mais dificultado.

A vantagem do acompanhamento da micelização de sistemas macromoleculares é que ocorre muito mais lentamente que no caso dos surfactantes, sendo, portanto mais factível de ser analisada por meio de técnicas analíticas ordinárias (fluorescência,¹⁰ LS resolvido no tempo,^{9,11} microscopia eletrônica,¹² velocidade de sedimentação¹³). No entanto, a interpretação dos resultados não é trivial devido à maior complexidade do processo. A natureza lenta do processo de associação é comumente atribuída à dinâmica diferenciada das macromoléculas.

A cinética de micelização dos copolímeros em bloco é grandemente influenciada pela mobilidade das cadeias, portanto, o conhecimento da dinâmica molecular é de grande valia para o pleno entendimento dos detalhes mecânicos da formação das micelas. A troca de moléculas entre o agregado e a fase solvente tem sido investigada por vários grupos.¹⁴ A conclusão mais frequentemente encontrada é que a dinâmica é muito influenciada pela natureza do solvente e de suas interações com os diferentes blocos. Kent *et al.*^{14b} determinaram que interações intramoleculares entre monômeros diferentes na cadeia podem levar à formação de uma fase micelar fracamente ordenada. Tsunashima *et al.*¹⁵ concluíram que a difusão das cadeias é impedida devido às interações hidrofóbicas nas soluções de PS-*b*-PMMA em benzeno, o qual é um bom solvente para ambos os blocos. O movimento difusivo em conjunto com o movimento interno das cadeias leva à deformação das cadeias dos copolímeros durante a difusão. Também foi publicado por Tian *et al.*¹³ que no caso de copolímeros contendo PS, em várias misturas

de solventes, quanto maior o conteúdo do solvente bom para o PS, mais móvel (flexível) o núcleo se tornará. No entanto, a altos conteúdos de não solvente, o núcleo tende a tornar-se mais vítreo, a dinâmica mais lenta. As interações complexas entre o copolímero e o solvente é determinante no tipo de morfologia formada a partir de copolímeros em bloco.

A associação em solução, tanto de surfactantes quanto a de copolímeros, pode levar a vários tipos de morfologias, abrindo uma variedade de potenciais aplicações.¹⁶

Concluindo, é altamente desejável o conhecimento de parâmetros como a estabilidade micelar e o tempo de dissociação, quando objetiva-se o controle de processos tecnológicos que envolvam o rápido aumento da área interfacial, tais como emulsificação e estabilização de óleos, *foaming*, *wetting*, etc. Ou seja, o conhecimento dos tempos de relaxação dos processos, permite que se preveja a *performance* de um dado sistema de espécies anfifílicas.⁶

4.4.3. Experimentos de Turbidimetria

No presente estudo, água foi adicionada à misturas de copolímero/dioxano, preparadas em 3 diferentes concentrações iniciais e a variação de turbidez monitorada por UV-vis, conforme descrito na seção 3.4.1. Os materiais utilizados encontram-se na Tabela 4.4.1.

O experimento de turbidimetria baseia-se no aumento da turbidez da solução como consequência da adição de um precipitante à mesma. Este aumento de turbidez pode decorrer (*i*) do surgimento e do aumento do número de agregados em solução e/ou (*ii*) do aumento das dimensões dos agregados já presentes (transições morfológicas). A micelização foi induzida mediante a adição de água, sendo a concentração crítica, *cwc*, definida como aquela na qual a solução apresentou um incremento abrupto de turbidez e refere-se ao evento (*i*) citado acima. A Figura 4.4.1. mostra que a *cwc* aumenta com a concentração inicial de copolímero e, assim como determinado via LS, resultou maior nos diblocos, quando comparado a seus análogos tribloco. Também, a diferença entre as *cwc*'s dos copolímeros di e tribloco é maior quanto maior a massa molecular dos mesmos.

Tabela 4.4.1. Características relevantes dos copolímeros.

Copolímero ^a	conteúdo de PAI ^b (mol %)	Mn (g/mol) ^c	Mw/Mn ^c	Tg (°C)
^d PAI ₁₁ - <i>b</i> -PS ₂₂₈ - <i>b</i> -PAI ₁₁ (ASA6)	8,8	26.800	1,20	86
^d PAI ₁₁ - <i>b</i> -PS ₂₂₈ (AS6)	4,4	20.900	1,39	72
^d PAI ₆ - <i>b</i> -PS ₁₂₀ - <i>b</i> -PAI ₅ (ASA2)	8,3	13.900	1,18	
^d PAI ₆ - <i>b</i> -PS ₁₂₀ (AS2)	4,9	13.600	1,20	

^a Os números indicam o grau de polimerização;

^b Os conteúdos foram determinados por RMN calculados em relação ao bloco PS;

^c Parâmetros determinados por SEC;

^d Os blocos PAI correspondem a poli[5-(*N,N*-dietilamino)isopreno].

Na cwc e em torno de 2 a 3% acima dela, após cada incremento de água, a variação da turbidez do sistema foi acompanhada em relação ao tempo.

O estudo cinético baseou-se na análise das curvas experimentais da dependência temporal da turbidez que acompanha o processo de agregação induzido por um incremento de água no sistema (perturbação). As respectivas taxas de relaxação foram calculadas através do ajuste das curvas, utilizando-se o *software* SigmaScan Pro 4.0, da Jandel Scientific. Todas foram ajustadas segundo uma função exponencial crescente a um máximo, sendo que algumas curvas foram melhor descritas através de uma exponencial simples e outras através de uma exponencial dupla.

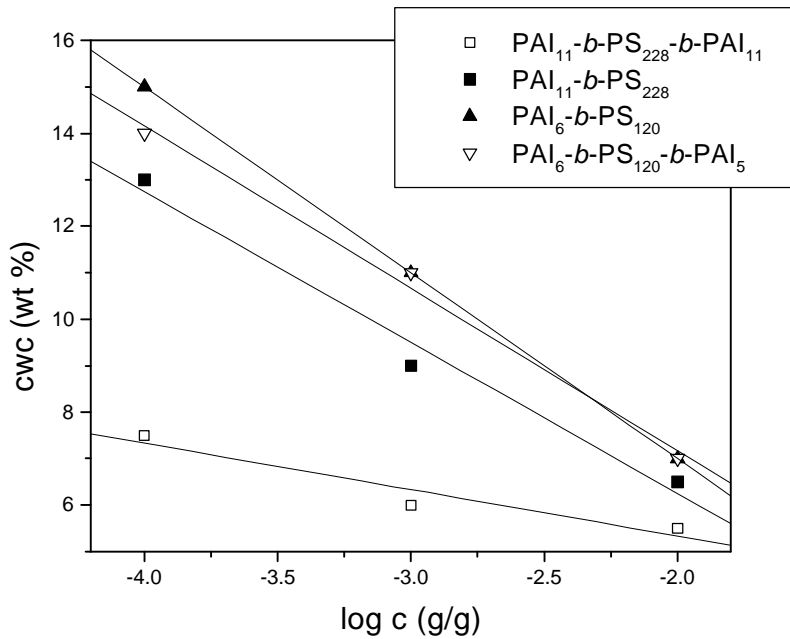


Figura 4.4.1. Concentração crítica de água, determinada por UV-vis, em função da concentração inicial polímero/dioxano.

As equações podem ser expressas da seguinte forma, para um crescimento exponencial simples com três parâmetros;

$$y = y_0 + a[1 - \exp(-t/t_1)] \quad (4.4.1)$$

e para um crescimento exponencial duplo com cinco parâmetros;

$$y = y_0 + a[1 - \exp(-t/t_1)] + b[1 - \exp(-t/t_2)] \quad (4.4.2).$$

Nas equações acima, τ_1 e τ_2 são os tempos de relaxação enquanto que y_0 , a e b são parâmetros ajustáveis, i.e; o valor de y para $t=0$ e as amplitudes das exponenciais, respectivamente.

As Figuras 4.4.2. e 4.4.3. mostram exemplos de curvas turbidez *versus* tempo, apresentando seus respectivos ajustes. A primeira figura corresponde ao processo decorrido por consequência de um incremento de 7,0 a 7,5 wt % de água à solução de AS2 inicialmente a 1 wt % em dioxano. A turbidez do sistema aumentou por aproximadamente 30 minutos após a adição de água. A curva pôde melhor ser ajustada segundo um crescimento exponencial duplo com cinco parâmetros, sendo os tempos de relaxação calculados em $\tau_1 = 124$ s (± 18 s) e $\tau_2 = 1167$ s (± 198 s). A figura 4.4.3 refere-se à solução de ASA2, à mesma concentração inicial da anterior, porém o incremento de

água foi de 6,5 a 7,0 wt %. Neste caso, a variação de turbidez ocorreu em um intervalo de aproximadamente 10 min após a perturbação do sistema pelo incremento de água, sendo que a curva foi melhor ajustada segundo um crescimento exponencial simples, com tempo de relaxação $\tau_1 = 116 \text{ s}$ ($\pm 19 \text{ s}$). Os parâmetros cinéticos de todos os sistemas encontram-se apresentados nas Tabelas 4.4.2. a 4.4.4. No presente sistema, os processos de agregação dos copolímeros dibloco ocorridos no intervalo de conteúdo de água em estudo, apresentaram sempre dois tempos de relaxação, em todos os incrementos de água investigados, independente da concentração inicial de copolímero e da massa molecular. Já no caso da arquitetura tribloco, a detecção de dois ou um tempo apenas de relaxação dependeu tanto da concentração inicial quanto da massa molecular do copolímero. Na menor concentração inicial, ambos os polímeros (ASA2 e ASA6) revelaram dois modos de relaxação em todos os intervalos de água investigados (Tabela 4.4.4.); na concentração inicial intermediária (Tabela 4.4.3), o copolímero de menor massa molar apresentou dois tempos de relaxação e o de maior massa molar apresentou um tempo de relaxação apenas. Finalmente, analisando-se os resultados para a maior concentração inicial (Tabela 4.4.2.), todos os copolímeros tribloco apresentaram aparentemente apenas um tempo de relaxação em todos os incrementos de água. Pode-se observar ainda, que a qualidade do ajuste das curvas, descrito pelo parâmetro R^2 , é melhor quando dois tempos de relaxação foram encontrados, quando comparado ao ajuste das curvas em que foram encontradas apenas um tempo de relaxação.

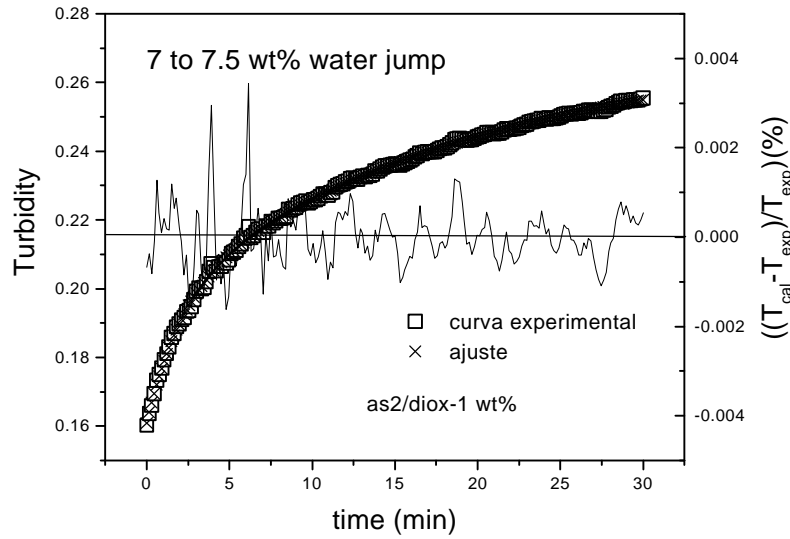


Figura 4.4.2. Turbidez em função do tempo após um incremento de 0,5 wt % de água (curva em negrito, eixo y a esquerda) e qualidade do ajuste duplo-exponencial (eixo y a direita). A concentração inicial de água foi de 7 wt % e a concentração inicial do copolímero AS2 foi de 1 wt %.

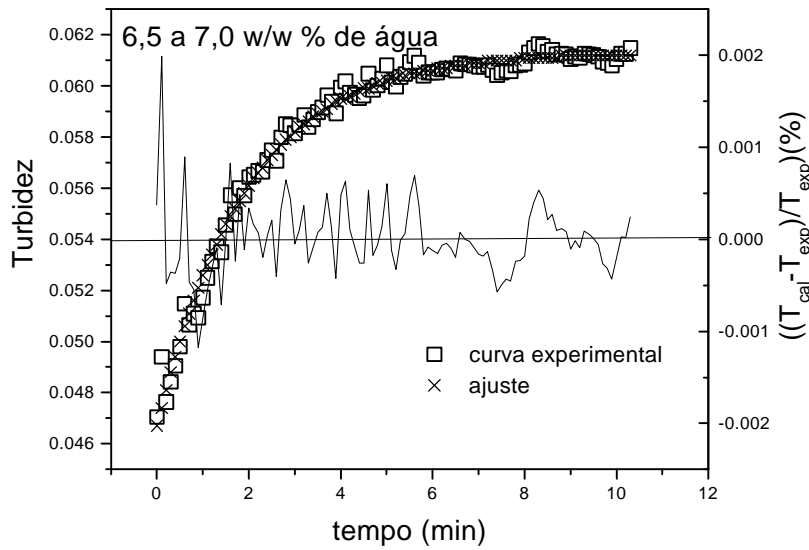


Figura 4.4.3. Turbidez em função do tempo após um incremento de 0,5 wt % de água (curva em negrito, eixo y a esquerda) e qualidade do ajuste duplo-exponencial (eixo y a direita). A concentração inicial de água foi de 6,5 wt % e a concentração inicial do copolímero ASA2 foi de 1 wt %

Tabela 4.4.2. Parâmetros Cinéticos das soluções de concentração inicial 1 wt %.

Polímero	Abs a 0 wt % água	Incremento de água wt %	τ_1 (s) ($\pm 15\%$)	τ_2 (s) ($\pm 15\%$)	R^2	Morfologia Final
AS2	0.04274	6.5-7	205	5214	0.993	LCM
		7-7.5	124	1167	0.999	
		7.5-8	89	473	0.981	
AS6	0.04269	6.0-6.5	125	759	0.999	CM
		6.5-7.0	84	311	0.999	
		7.0-7.5			precipitados	
ASA2	0.04269	6.5-7.0	106		0.75	BS
		7.0-7.5	116		0.990	
		7.5-8.0	128	567	0.999	
ASA6		5-5.5	45		0.645	BS
		5.5-6			precipitados	

Tabela 4.4.3. Parâmetros Cinéticos das soluções de concentração inicial 0,1 wt %.

Polímero	Abs a 0 wt % água	Incremento de água wt %	τ_1 (s) ($\pm 15\%$)	τ_2 (s) ($\pm 15\%$)	R^2	Morfologia Final
AS2	0.02903	10-11	97	602	0.9894	LCM
		11-13	75	644	0.9996	
		13-14	13	69	0.9966	
AS6	0.0394	6.5-9.0	116	1252	0.9996	CM
		9 -10	108	1109	0.9999	
		10-11	47	322	0.9996	
		11-12	35	80	0.9118	
ASA2	0.0274	10-11	152	1167	0.9999	CM
		12-13	54	238	0.9961	
ASA6	0.05305	5-6	2912		0.975	BS+CM
		6.0-7	1700		0.998	
		7-8	266		0.84	

Tabela 4.4.4. Parâmetros Cinéticos das soluções de concentração inicial 0,01 wt %.

Polímero	Abs a 0 wt % água	Incremento de água wt %	τ_1 (s) ($\pm 10\%$)	τ_2 (s) ($\pm 10\%$)	R ²	Morfologia Final
AS2	0.0239	14-15	107	1113	0.9745	CM +S
		15-16	89	993	0.929	
		16-17	16	690	0.9732	
AS6	0.0238	12-13	36	778	0.9997	V
		13-14	73	728	0.996	
		14-15	98	458	0.975	
ASA2	0.0413	13-14	41	716	0.9035	CM
		14-15	61	304	0.9	
		15-16	72	243	0.935	
ASA6		6.5-7.5	92	1099	0.9995	CM

No intuito de explicar os resultados acima obtidos, convém que sejam feitas algumas considerações:

-O intervalo de concentração de água na qual a cinética foi investigada situa-se, no máximo, a 2 wt % acima da cwc. Referindo-se novamente à Figura 4.2.3. (seção 4.2), observa-se quando o conteúdo de água situa-se a 2 wt % acima da cwc que a fração de micelas teoricamente formadas em dioxano para o AS6 é de 85% e para o ASA6 é de 100%. Portanto, baseando-se nesses dados termodinâmicos, pode-se afirmar que a micelização nos triblocos ocorre em intervalos de água menores que os diblocos, quando a cinética deste processo não é considerada.

-Como discutido anteriormente, o mecanismo de agregação é genericamente aceito como envolvendo dois processos consecutivos. Um rápido, o qual refere-se à associação das moléculas para formar micelas incipientes e, também, à troca de monômeros entre a micela e a solução; e um lento, o qual refere-se a processos de fusão/fissão micelar os quais levam o agregado à sua conformação/estrutura de equilíbrio.

Cabe salientar que a determinação de um ou dois modos de relaxação está limitado principalmente às características da técnica experimental utilizada.

-Na seção 4.3., quando foi proposto o mecanismo de formação da morfologia BS, foi afirmado que tal morfologia decorre da combinação de fatores como a alta viscosidade da solução e conseqüentemente da baixa mobilidade molecular das cadeias. A morfologia BS constituiria estruturas cineticamente congeladas, e foi sugerido que nos copolímeros tribloco, a cadeia extra de aminoisopreno possivelmente é responsável por uma reticulação física, a qual aumenta a viscosidade do sistema.

-Sabe-se que a viscosidade das soluções aumenta com a concentração de soluto e, ainda, no presente sistema, será tanto maior quanto maior a massa molecular do polímero. Adicionalmente, a viscosidade das soluções será fortemente afetada pela arquitetura molecular. Visto que a dinâmica molecular é influenciada pela viscosidade, a mobilidade molecular das cadeias dos diblocos será maior quando comparada a dos triblocos, e a mobilidade dos triblocos será maior quanto menor a concentração inicial e sua massa molar.

Com base nas considerações acima e nos resultados experimentais obtidos, pode-se sugerir que a reduzida mobilidade dos sistemas tribloco, quando da agregação, torna possível a detecção de apenas um tempo de relaxação, correspondente ao primeiro processo de micelização. O segundo processo, por ser muito lento, não foi factível de ser detectado pela técnica experimental empregada. Observando-se as tabelas acima, vê-se que todos os τ_1 são da mesma ordem de grandeza, o que corrobora nossa afirmação que devem referir-se ao mesmo processo, independente de ser o copolímero di ou tribloco. Ainda, a diferença de mobilidade molecular entre os copolímeros di e tribloco pode explicar o valor de c_{wc} superior dos primeiros quando comparados aos segundos. Ou seja, a menor c_{wc} dos triblocos pode ser atribuído não apenas a sua menor solubilidade em água mas, também, à sua dinâmica mais lenta do processo de solubilização, desta forma, o intervalo de tempo experimental entre a adição das gotas de água (0,5 wt % por minuto) não seria suficiente para provocar a solubilização adequada do sistema, levando à agregação precipitada.

4.4.4. Morfologias

Após os experimentos de turbidimetria, as soluções foram dialisadas contra água deionizada e então preparadas para microscopia eletrônica, conforme descrito na seção 3.5.

As morfologias encontradas encontram-se nas Tabelas 4.4.2 a 4.4.4 e algumas micrografias são apresentadas na Figura 4.4.4.

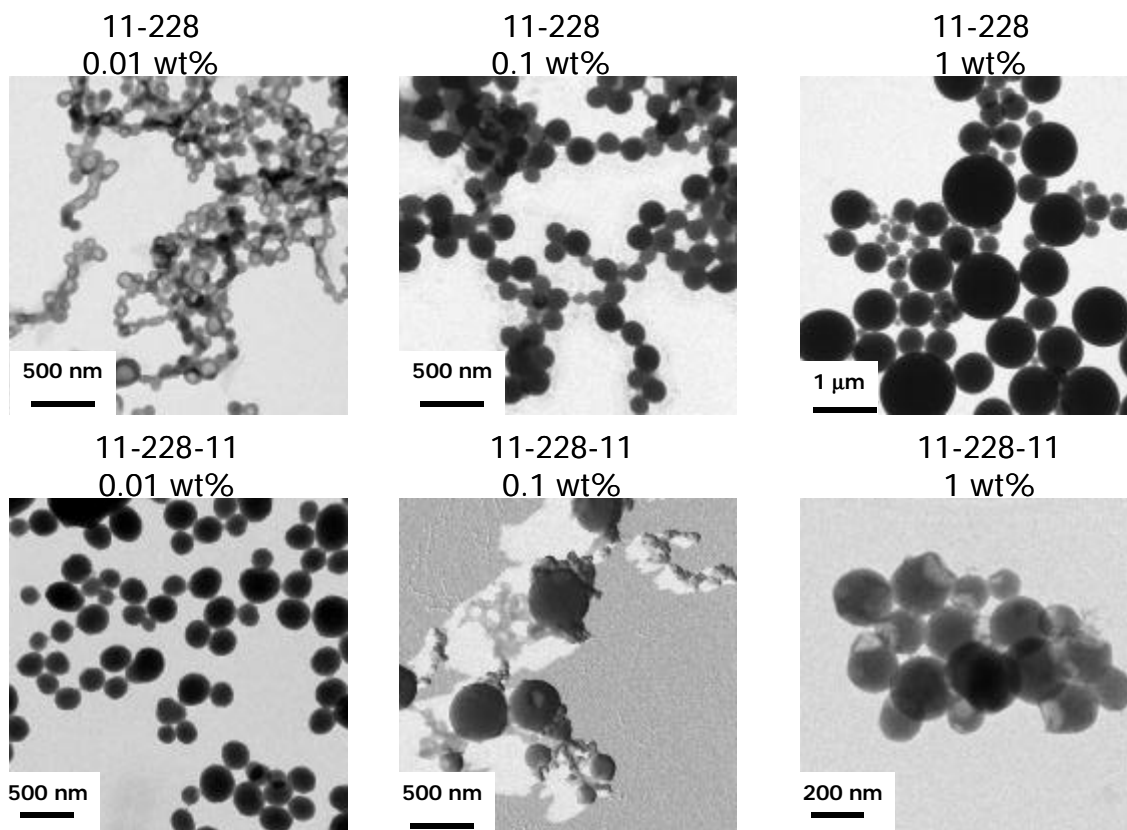


Figura 4.4.4. Morfologias finais, i.e., após adição de 30 wt % de água às soluções de concentração inicial indicadas, e após submetidas à diálise; dos copolímeros de composição representada acima das suas respectivas micrografias.

Basicamente LCMs e BS foram encontradas, a depender da concentração inicial copolímero/solvente, massa molecular e arquitetura do copolímero. Observando-se as três tabelas anteriores, vê-se que a morfologia LCM está predominantemente associada a processos de micelização onde calculou-se dois modos de relaxação e a morfologia BS a processos em que apenas um modo foi calculado. Já discutimos na seção anterior que a

morfologia BS resulta de um processo de agregação muito rápido, em que a alta viscosidade local do sistema impede o mesmo de relaxar a sua morfologia de equilíbrio.

Fica, então, comprovada a relação existente entre a ocorrência da morfologia BS nos copolímeros tribloco e a detecção de apenas um tempo de relaxação referente ao processo de micelização dos mesmos.

4.4.5. Conclusões

A cinética de micelização de copolímeros de poliestireno e 5-(*N,N*-dialquilamino)isopreno em misturas de dioxano e água foi investigada em função da arquitetura molecular (di e tribloco) e da massa molar média (\bar{M}_w).

O comportamento das misturas copolímero/dioxano/água depende fortemente da sua arquitetura molecular e concentração inicial. Os resultados experimentais obtidos revelaram a existência de um ou dois modos de relaxação referentes ao processo de micelização de tais sistemas, a depender das variáveis acima. Atribuímos este comportamento à reduzida mobilidade molecular dos copolímeros tribloco, quando encontram-se especialmente a altas concentrações e possuem alta massa molecular. A não detecção de dois modos no processo de micelização nestes casos deve-se às limitações da técnica empregada, pois o segundo processo possivelmente é muito lento, não sendo dado ao mesmo o devido tempo para que se complete.

No que se refere à morfologia final encontrada, há uma relação direta entre a ocorrência da morfologia BS e o cálculo de um tempo de relaxação. Este resultado corrobora o mecanismo de formação das BS, proposto na seção 4.3., na qual sugeriu-se que os triblocos, devido à cadeia hidrofílica extra quando comparados aos diblocos, possuem maior viscosidade local em relação a estes últimos.

4.4.6. Referências

1. Lang, J.; Zana, R. Em *Surfactants in Solution: New Methods of Investigation*; Zana, R. (Edt), Surfactant Science Series 22, Marcel Dekker: Nova Iorque, 1987.
2. Turro, N.J.; Yekta, Y. *J. Am. Phys. Chem.* **1978**, 18, 5951.
3. Hamley, I.W. Em *Block Copolymers in Dilute Solution, The Physics of Block Copolymers*, Oxford University Press: Nova Iorque, 1988. Cap.3.
4. Aniansson, E.A.; Wall, S.N. *J. Phys. Chem.* **1974**, 78, 1024.

5. Aniansson, E.A.; Wall, S.N. Almgren, M.; Hoffman, H.; Kielmann, I.; Ulbricht, W.; Zana, R.; Lang, J.; Tondre, C. *J. Phys. Chem.* **1976**, 9, 905.
6. Patist, A.; Oh, S.G.; Leung, R.; Shah, D.O. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2001**, 176, 3-16.
7. (a) Goldmints, I.; Holzwarth, J.F.; Smith, K.A.; Hatton, T.A. *Langmuir* **1997**, 13, 6130. (b) Esselink, F.J.; Dormidontova, E.; Hadziioannou, G. *Macromolecules* **1998**, 31, 4873.
8. Dormidontova, E. *Macromolecules* **1999**, 32, 7630-7644.
9. Honda, C.; Abe, Y.; Nose, T. *Macromolecules* **1996**, 29, 6778-6785.
10. Wang, Y.; Kausch, C.M.; Chun, M.; Quirk, R.P.; Mattice, L.W. *Macromolecules* **1995**, 28, 904.
11. (a) Michels, B.; Waton, G.; Zana, R. *Langmuir* **1997**, 13, 3111. (b) Iyama, K.; Nose, T.; *Macromolecules* **1998**, 31, 7356.
12. Esselink, F.J.; Dormidontova, E.; Hadziioannou, G. *Macromolecules* **1998**, 31, 2925.
13. Tian, M.; Qin, A.; Ramireddy, C.; Webber, S.E.; Munk, P.; Tuzar, Z.; Prochazka, K. *Langmuir* **1993**, 9, 1741.
14. (a) Underhill, R.S.; Ding, J.; Birss, V.I.; Liu, G. *Macromolecules* **1997**, 26, 8298. (b) Kent, M.S.; Tirrel, M.; Lodge, T.P. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1994**, 32, 1927.
15. Tsunashima, Y.; Kawamata, Y. *Macromolecules* **1993**, 26, 4899.
16. (a) Zhang, L.; Eisenberg, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3168- 3181. (b) Cameron, N.S.; Corbierre, M.K.; Eisenberg, A. *Can.J.Chem.* **1999**, 77, 1311-1326.

4.5 Influência da Taxa de Cisalhamento no Controle Morfológico de LCMs

Preparou-se uma solução 1 wt % do copolímero PAI₆-*b*-PS₁₂₀ –AS2- em dioxano e gotejou-se água para induzir a agregação do bloco de poliestireno (PS). Nessas condições, sabe-se por MET, que a solução consiste de nanoagregados denominados grandes micelas compostas (LCM), o que torna a solução bastante turva. Observou-se, por UV-vis, que a turbidez do sistema diminuiu de acordo com a taxa de cisalhamento imposta à solução. Através da análise por MET, pôde-se comprovar que o cisalhamento da solução é responsável por uma redução tanto das dimensões dos agregados quanto da sua distribuição de tamanhos; i.e., é possível controlar a morfologia dos agregados variando-se a taxa e o tempo de cisalhamento.

Esses resultados são de grande interesse, pois emulsões coloidais de copolímero em bloco anfífilicos possuem vasta aplicação nas indústrias farmacêutica, de tintas, de cosméticos e em catálise.

4.5.1. Cisalhamento

Para que um polímero se deforme ou escoe, é necessário a aplicação de uma força externa. Se esta força for aplicada e rapidamente cessada, as moléculas poliméricas tendem a retornar para sua posição inicial, num processo conhecido como relaxação. Em outras palavras, este material exibiu um caráter elástico. A elasticidade tem sua origem na perturbação das moléculas poliméricas de seu arranjo termodinamicamente mais favorável. Se, ao contrário, a força for aplicada gradual e constantemente, as moléculas tenderão a se deformar irreversivelmente, devido ao desentrelaçamento de suas cadeias e aos efeitos de fricção; neste caso o sistema exibirá caráter viscoso. As combinações dos efeitos elástico e viscoso confere aos materiais poliméricos o caráter viscoelástico.¹

Uma variedade de forças podem causar deformação em um polímero, porém a mais usualmente estudada é o cisalhamento² (ou tensão tangencial). Cisalhamento consiste em uma força aplicada na superfície do material, em uma direção paralela a esta. Se, por exemplo, um retângulo for cisalhado, este se tornará um paralelograma (Figura 4.5.1.). A tensão de cisalhamento τ , é definida como a força F por unidade de área A , ou seja, $\tau = F/A$. A tensão de cisalhamento provoca um deslizamento das moléculas do

polímero umas em relação às outras, as quais encontram-se unidas por forças secundárias. A capacidade da massa polimérica fluir depende da temperatura, massa molecular e estrutura molecular. Uma importante propriedade, definida em termos da resistência que um material oferece ao fluxo, é a viscosidade.³

A deformação de cisalhamento, γ , é corresponde a magnitude de deformação de um plano em relação ao outro (Figura 4.5.1.)

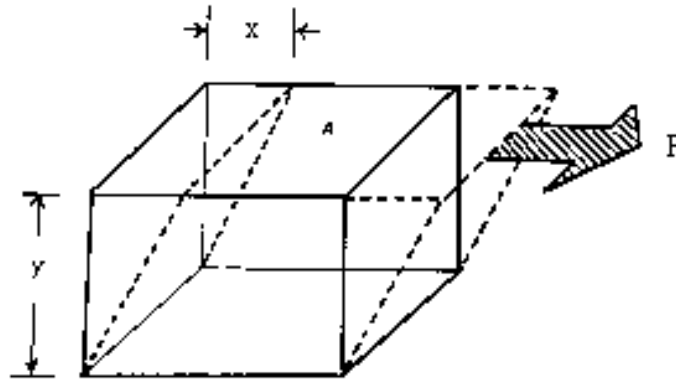


Figura 4.5.1. Diagrama esquemático representando a deformação de cisalhamento $\gamma = x/y$.

A taxa de cisalhamento, também chamada gradiente de velocidade, é a taxa com que os planos da Figura 4.5.1., ou moléculas no caso de polímeros, fluem um em relação aos outros; $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$, dada em s^{-1} .

4.5.2. Emulsões

Uma emulsão é definida como um sistema heterogêneo constituído de, no mínimo, dois líquidos imiscíveis, dispersos um no outro, de maneira a formar gotas tipicamente com diâmetros maiores que $0,1 \mu m$.⁴ Visto que estas gotas têm grande tendência a coalescer espontaneamente e minimizar sua área superficial, este sistema é intrinsecamente metaestável. A instabilidade termodinâmica inerente ao sistema, origina duas consequências importantes.⁵ Primeiro, apenas uma tensão de cisalhamento suficientemente alta será capaz de se sobrepôr a tensão interfacial entre os dois fluidos, deformando e quebrando as gotas maiores em gotas menores. Segundo, é essencial adicionar-se emulsificantes para impedir que as gotas coalesçam. A metaestabilidade das

emulsões dá origem a diversas aplicações industriais nas áreas farmacêutica, de alimentação, tintas, cosméticos, etc.

Em laboratório, uma emulsão é genericamente preparada pela agitação mecânica de uma mistura líquida imiscível, em fluxo laminar ou turbulento. Inicialmente, gotas grandes da fase dispersa irão se formar, as quais serão subsequentemente divididas em gotas menores. A resistência à quebra das gotas origina-se da tensão interfacial atuante na em cada gota. Sendo uma gota de raio R e de tensão interfacial σ , a pressão interna excede a pressão exercida externamente à gota por um valor $2\sigma/R$.² Este gradiente de pressão pode ser reduzido, diminuindo-se a tensão interfacial com o auxílio de um emulsificante.⁴

É importante saber que, independente do método de preparação, geralmente as emulsões apresentam uma larga distribuição de tamanho das gotas. Em virtude disso, muito se tem investigado no sentido de encontrar métodos eficientes e seguros (não tóxicos) para que obter emulsões ordenadas e monodispersas estáveis.⁶

Nesse contexto, os surfactantes encontram uma importante aplicação, visto que agem de duas formas; primeiro estabilizando a emulsão, reduzindo sua tendência ao coalescimento e, segundo, conferindo a mesma um acentuado caráter viscoelástico.

Emulsões concentradas são classicamente estabilizadas por surfactantes.⁶ No entanto, tem havido um grande interesse na aplicação de surfactantes poliméricos (copolímeros em bloco) para estabilizar macroemulsões de água em óleo (w/o) ou óleo em água (o/w), visto que os copolímeros conferem maior estabilidade (long-term stability) a emulsões e espumas.^{7, 8, 9}

O estudo do efeito do cisalhamento em polímeros têm sido realizado principalmente em blendas, onde é de grande interesse tecnológico o conhecimento do mecanismo de deformação da fase polimérica (forma de gotas) quando dispersos em uma matriz imiscível.¹⁰ Conforme a morfologia assumida pelas gotas, as propriedades mecânicas da matriz podem ser melhoradas drasticamente. Uma influência importante do cisalhamento em blendas poliméricas é seu possível efeito nas estruturas micro e mesoscópica das blendas.^{11, 12} A composição local de polímeros em blendas pode ser significativamente afetada por deformação. Por exemplo, flutuações de concentração,

induzidas por cisalhamento em soluções semi-diluídas de PS, têm sido estudadas por vários grupos.¹³

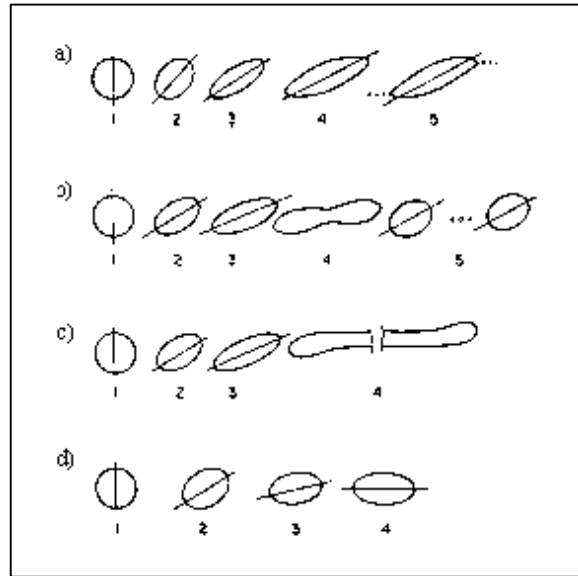


Figura 4.5.2. Formato das gotas em um campo cisalhante na medida que esse aumenta da esquerda para a direita. A razão entre as viscosidades das fases dispersa e contínua é (a) 2×10^{-4} ; (b) 1,0; (c) 0,7; (d) 6,0. (Extraído da ref.4)

Há alguns anos, Mason e Bibette¹⁴ descobriram que algumas emulsões do tipo água/óleo, se tornavam monodispersas quando submetidas a uma tensão de cisalhamento, no entanto o mecanismo através do qual isso ocorre ainda não está totalmente esclarecido. A tensão interfacial é responsável por manter a fase dispersa em suspensão na forma de gotas esféricas, na ausência de deformação externa. No entanto, visto que as gotas líquidas são facilmente deformáveis, estas podem distorcerem-se da forma esférica, quando submetidas a um campo de força cisalhante.¹⁵ Taylor, Mason e colaboradores⁴ propuseram um mecanismo de deformação de fluidos Newtonianos, em função da razão entre a viscosidade da fase dispersa e a da fase contínua. O formato da gota assumido em cada caso, em consequência da intensidade do campo cisalhante, pode ser visto na Figura 4.5.2. A altas taxas de cisalhamento, as gotas podem dividir-se em gotas esféricas menores ou esticarem-se em longos filamentos. A baixas razões de viscosidade, a gota inicialmente alinha-se com o campo cisalhante na forma de uma elipsóide, que afunila

nas pontas mediante o aumento da taxa de cisalhamento. A razões de viscosidade intermediárias, gotas em forma de sino (*dumbbell-shaped*) podem ser observadas. Estas quebram, formando duas gotas grandes e algumas menores. A altas razões de viscosidade, a gota não se rompe, independente da taxa de cisalhamento imposta; ocorre apenas uma elongação da mesma.

4.5.2. Resultados

Determinou-se nos estudos da Seção 4.2.3., que a partir de uma solução de concentração inicial 1wt % de copolímero em dioxano, o polímero PAI₆-*b*-PS₁₂₀ -AS2- originou uma morfologia denominada grandes esferas compostas- LCM. Esta constitui estruturas relativamente grandes, podendo chegar até 1 μ m e larga distribuição de tamanhos. Uma representação esquemática de uma LCM pode ser vista na Figura 4.5.3. Esta morfologia consiste de esferas sólidas, bastante polidispersas, as quais são compostas de um arranjo de micelas inversas. As micelas inversas constituem ilhas de cadeias polares (núcleos das micelas inversas) numa fase contínua de PS. A camada externa é hidrofílica, devido à presença das cadeias polares presentes na interface copolímero/água, as quais circundam toda a estrutura.

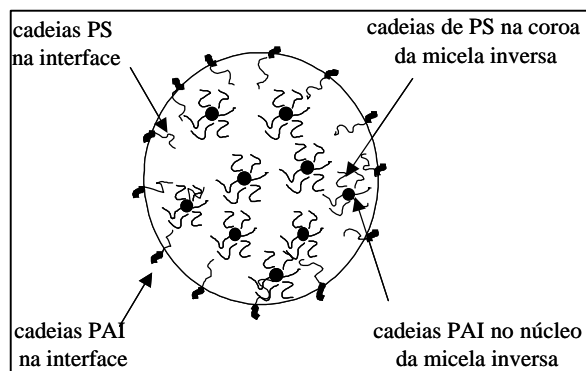


Figura 4.5.3. Estrutura interna de uma grande micela composta (LCM).

De acordo com o que foi descrito na Seção 3.4.2., preparou-se uma solução estoque 1 wt % PAI₆-*b*-PS₁₂₀/dioxano, e água foi gotejada até 14 wt %, que corresponde a uma concentração de 3 wt % de água acima da cwc, ou seja, nesta concentração sabe-se que o copolímero está agregado. Porém, o núcleo hidrofóbico está inchado com dioxano, pois ainda não procedeu-se à diálise, e nestas condições as LCM constituem estruturas

bastante flexíveis e sujeitas a rearranjos estruturais. Desta forma, pode-se considerar a presente solução como sendo uma emulsão coloidal, onde a fase dispersa é formada pelas micelas e a fase contínua refere-se à mistura dioxano/água.

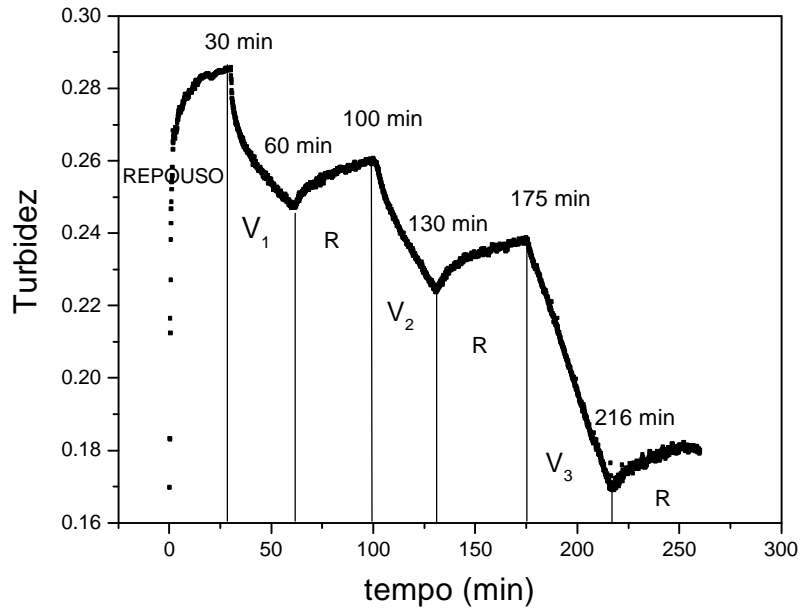


Figura 4.5.4. Comportamento da turbidez da solução PAI₆-b-PS₁₂₀/dioxano/água, submetida a ciclos de agitação e repouso, sendo V₁, V₂, V₃, as velocidades de agitação ($V_1 < V_2 < V_3$) e R corresponde a situação de repouso. As velocidades de agitação são 3,8; 5,0 e 8,7 Hz.

Observou-se experimentalmente que a turbidez do sistema copolímero/dioxano/água decrescia quando submetido à agitação. Para melhor investigar a ocorrência desse fenômeno, um estudo preliminar foi realizado. Preparou-se a solução descrita acima, a qual foi submetida a ciclos de agitação e repouso, utilizando-se três diferentes velocidades de agitação. O experimento pode ser melhor entendido observando-se a Figura 4.5.4. Nesta Figura, o aumento inicial bastante abrupto da turbidez é devido a um incremento de água de 11 para 12 wt %. Por um período de 30 min, a solução foi deixada sob repouso, até que o seu valor de turbidez atingisse um platô, após submeteu-se a solução à agitação magnética, em uma frequência de rotação da barra magnética de 3,8 Hz. O valor da turbidez decresceu e foi acompanhado por 30 min subsequentes. Em seguida a agitação foi cessada e observou-se uma elevação da turbidez

por 40 min. A agitação foi novamente imposta à solução, porém, desta vez, a uma frequência de 5,0 Hz, o que levou a turbidez a decair novamente. Um novo ciclo de repouso foi realizado (130 a 175 min após a adição de água) e novamente, foi observada a tendência de recuperação da turbidez. Por fim, durante 40 min, uma velocidade de agitação mais elevada, i.e., 8,7 Hz foi utilizada e um decréscimo bastante rápido da turbidez foi observado. Mais uma vez, a solução apresentou uma recuperação da turbidez quando do cessamento da agitação.

No intuito de melhor analisar a dependência da turbidez com a velocidade de agitação, preparou-se 3 alíquotas de solução 1wt % PAI₆-b-PS₁₂₀/dioxano, com 14 wt % de água, as quais foram submetidas paralelamente às três velocidades anteriores, e seu decaimento de turbidez acompanhado até o atingimento de um platô. O tempo total de acompanhamento variou de dois a três dias. A Figura 4.5.5. exemplifica esse experimento, sendo que os valores da turbidez encontram-se normalizados. Observa-se que a turbidez decaiu mais rapidamente com a maior velocidade (V₃).

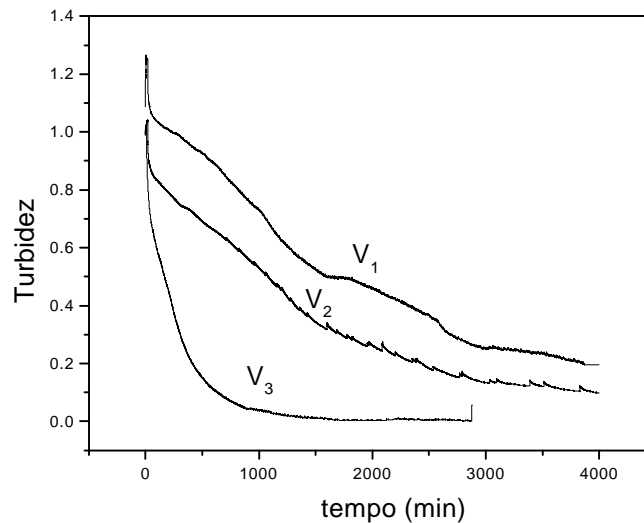


Figura 4.5.5. Comportamento da turbidez da solução PAI₆-b-PS₁₂₀/dioxano/água, sendo $V_1 < V_2 < V_3$ As velocidades de agitação são 3,8; 5,0 e 8,7 Hz. A turbidez de uma solução está associada a concentração de polímero e/ou ao número e tamanho dos agregados presentes. Como a concentração foi mantida constante, atribuiu-se a variação da turbidez à variação no tamanho e na distribuição de tamanhos dos agregados presentes na solução.

Para comprovar essa hipótese, ou seja, que a agitação magnética em tais sistemas é responsável por um rearranjo morfológico, produzindo micelas menores e com uma distribuição de tamanhos mais estreita, paralelamente aos experimentos de turbidimetria, coletou-se amostras para serem analisadas via MET. As mesmas foram preparadas retirando-se uma alíquota de 5 μL da cubeta, em tempos determinados, a qual foi adicionada a uma grande quantidade de água (0,5 mL) para congelar a morfologia presente. Este método é conhecido como *quenching*.

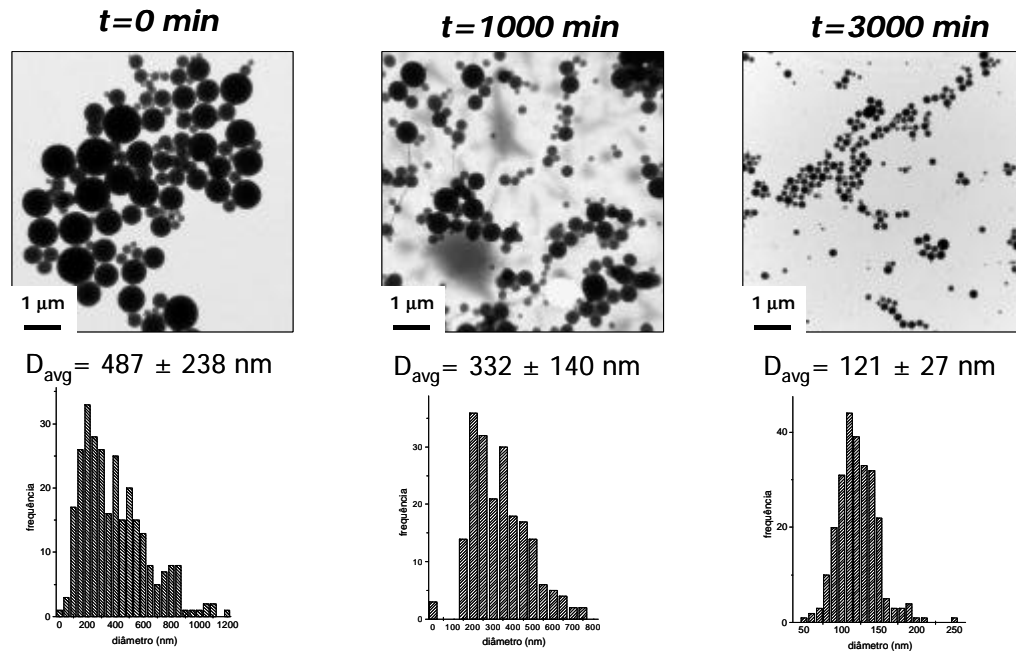


Figura 4.5.6. Micrografias obtidas a partir de soluções copolímero/dioxano (1 wt %) + H_2O (14 wt %), submetidas a uma taxa de cisalhamento de 3,8 Hz, pelos tempos indicados.

As amostras foram, então, preparadas em grades para microscopia, conforme descrito no Capítulo 3, seção 3.5. As micrografias foram analisadas e os diâmetros das estruturas foram medidos. Com isso, obtiveram-se histogramas das distribuições de tamanhos correspondentes a cada solução. Alguns exemplos encontram-se na Figura 4.5.6 onde observa-se uma diminuição do diâmetro médio e um estreitamento da distribuição de diâmetros com o aumento do tempo de cisalhamento.

Cabe salientar que, ao cessarmos a agitação após longos períodos (2 a 3 dias) a recuperação da turbidez foi insignificante, ou seja, acredita-se que, após longos períodos de cisalhamento, haja uma importante redução da tendência ao coalescimento. (Figura 4.5.7.e 4.5.8.)

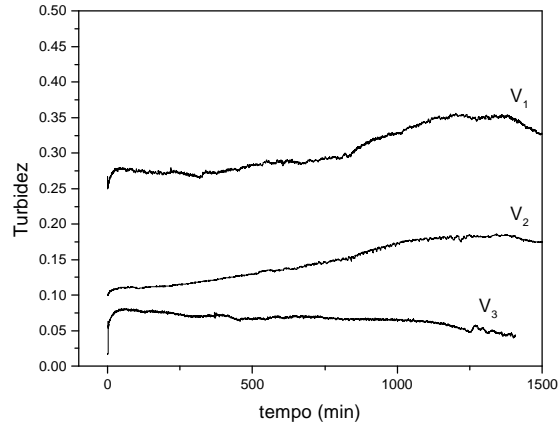


Figura 4.5.7. Recuperação da turbidez das soluções após o cessamento da agitação realizada nas velocidades indicadas.

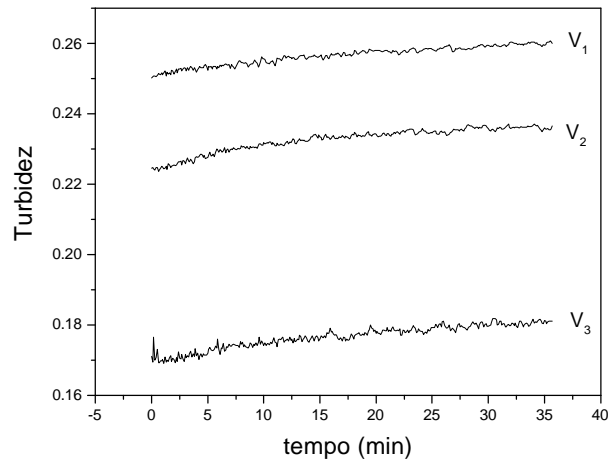


Figura 4.5.8. Primeiros 40 min do comportamento da turbidez das soluções após o cessamento da agitação realizada nas velocidades indicadas.

Pelo que se sabe, estes resultados são inéditos na literatura. O conhecimento de métodos de controle dos tamanhos de agregados para aplicações específicas é de grande interesse,

pois emulsões coloidais de copolímeros em bloco anfifílicos apresentam uma vasta gama de potenciais aplicações.

4.5.3. Conclusões

A morfologia encontrada no sistema PAI₆-*b*-PS₁₂₀, isto é LCM, está sujeita rearranjos mediante tensões de cisalhamento, de forma semelhante ao que ocorre com emulsões coloidais.

Foi observada uma redução do diâmetro médio das LCMs bem como um estreitamento na curva de distribuição de tamanhos, quando a solução foi submetida à agitação (tensão de cisalhamento), sendo este efeito maior quanto maior o tempo do processo.

A taxa e o tempo de cisalhamento é uma importante ferramenta potencial quando deseje-se controlar os tamanhos e a distribuição de tamanhos destes nanoagregados.

4.5.3. Referências

1. Cowie, J.M.G. *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, Intertext Books: Tallahassee, 1973. Cap. 12, p 223.
2. Morrison, F. *Understanding Rheology*, Oxford University Press: Oxford, 2001. Cap.2.
3. Cussot, Philippe, *Mudflow Rheology and Dynamics*, A.A. Balkema: Rotterdam, 1997. Cap. 2, p 26.
4. Rakesh, K.G. *Polymer and Composite Rheology*, 2a. ed., Marcel Dekker: Nova Iorque, 2000. Cap. 12, p 284-300.
5. Perrin, P. *Langmuir* **1998**, 14, 5977.
6. Taylor, P. *Colloid. Polym. Sci.* **1996**, 274, 1061.
7. Perrin, P. *Langmuir* **2000**, 16, 4774.
8. Millet, F.; Nedyalkov, M.; Renard, B.; Perrin, P.; Lafuma, F.; Benattar, J-J. *Langmuir* **1999**, 15, 2112.
9. Perrin, P.; Devaux, N.; Sergot, P.; Lequeux, F. *Langmuir* **2001**, 17, 2656.
10. Levitt, L.; Macosko, C.W. *Macromolecules* **1999**, 32, 6270.
11. Gerard, H.; Higgins, J.S. *Macromolecules* **1999**, 32, 5411.
12. Kim, S.; Hobbie, E.K.; Yu, J.W.; Han, C. *Macromolecules* **1997**, 30, 8245.
13. Murase, H. *Macromolecular Symp.* **1996**, 104, 159.
14. Mason, T.M.; Bibette, J. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3481; *Langmuir* **1997**, 13, 4600.
15. Zhao, X.; Goveas, J.L. *Langmuir* **2001**, 17, 3788.

4.6 Estabilidade das Micelas Primárias

4.6.1. Introdução

Técnicas de espalhamento de luz têm sido usadas como ferramenta valiosa na caracterização de micelas de vários tipos.¹⁻⁶ Micelas primárias foram preparadas pela dissolução do copolímero PAI₁₁-*b*-PS₂₂₈-*b*-PAI₁₁ -ASA6- em DMF, a uma concentração inicial de 0,1 wt % (10^{-3} g/g), utilizando-se água como precipitante. Após a adição de água, a solução foi levada à diálise por três dias. A solução coloidal resultante pode ser considerada composta apenas de polímero e água ($5,9 \times 10^{-4}$ g/g - gramas de polímero por gramas de solução), visto que o núcleo de PS desses agregados estão totalmente livres de solvente orgânico.

As condições de preparação acima mencionadas levaram à formação de agregados esféricos, com um diâmetro médio de 23 ± 3 nm, de acordo com o que foi comprovado por MET (Seção 4.2.3).

Após a etapa da diálise, a solução coloidal resultante, denominada de solução mãe, foi submetida a dois conjuntos de experimentos; um deles consistiu em sistematicamente adicionar DMF e o outro em adicionar água à solução mãe. No primeiro caso, as concentrações finais variaram de $5,9 \times 10^{-4}$ g/g a $5,0 \times 10^{-5}$ g/g; e no segundo caso, variaram de $5,9 \times 10^{-4}$ g/g a $8,0 \times 10^{-6}$ g/g. Após a diluição com DMF ou água, as soluções foram agitadas por 12 horas e deixadas em repouso por no mínimo 24 horas antes de serem realizados os experimentos de LS.

4.6.2. Experimentos Espalhamento de Luz Dinâmico

As funções de correlação temporal da intensidade da luz espalhada foram obtidas por DLS para cada concentração. Os tempos de relaxação, Γ , e os coeficientes de difusão translacional aparentes, $D_{app} = \Gamma/q^2$, foram calculados com o auxílio do algoritmo

CONTIN. A equação de Stokes-Einstein, $D_{app} = \frac{k_B T}{6\pi\eta_o R_h}$, foi usada para se determinar

os raios hidrodinâmicos, R_h , a qual constitui uma aproximação razoável, visto que esta assume como esféricas as entidades poliméricas em solução, e de fato, este é o caso para a solução coloidal mãe.

Por uma questão de conveniência, a solução mãe foi considerada como constituída de 100 wt % de água. Sob adição de DMF, como realizado no primeiro conjunto de experimentos, a composição do solvente foi recalculada para cada diluição. Em consequência disso, os índices de refração e os valores da viscosidade η , também foram calculados para cada sistema, em função da composição do solvente (Anexo IV).

Os valores de $R_{h,app}$ calculados para o primeiro conjunto de experimentos (adição de DMF) estão apresentados na Tabela 4.6.1. O que chama mais a atenção nesses valores é o $R_{h,app}$ correspondente à solução mãe, constituída apenas por micelas primárias em 100 wt % de água. Este valor resultou 13,3 nm, o que está em excelente concordância com o raio médio determinado por MET (11 ± 2 nm). Na medida que DMF foi adicionado à solução mãe, os valores de $R_{h,app}$ tornaram-se gradativamente maiores, até a concentração de $2,0 \times 10^{-3}$ g/g (34 wt % de água). Abaixo dessa concentração, foram obtidos dois valores de $R_{h,app}$, em consequência da distribuição bimodal das taxas de relaxação.

Exemplos típicos de distribuições uni e bimodais das taxas de relaxação estão apresentadas na Figura 4.6.1, obtidas pelo CONTIN. Na concentração de $0,5 \times 10^{-4}$ g/g, a primeira distribuição (modo lento) levou ao cálculo do R_{happ} de 116,9 nm e a segunda distribuição (modo rápido) levou a um R_{happ} de 28,6 nm. E, também, a contribuição do modo lento (centrado a $\Gamma=904,7 \text{ s}^{-1}$) para a amplitude total é maior do que a contribuição do modo rápido (centrado a $\Gamma=3696,9 \text{ s}^{-1}$). Considerando a concentração de água de 25,8 wt % (Tabela 4.6.1), a contribuição do modo lento aumenta e a contribuição do modo rápido diminui a medida que mais DMF é adicionado à solução, sendo que ambos R_{happ} decrescem com o aumento da diluição.

Um gráfico relacionando as taxas de relaxação, obtidas pelo CONTIN, à concentração da solução polimérica e ao conteúdo de água é apresentado na Figura 4.6.2. Após a concentração de $2,0 \times 10^{-4}$ g/g (no sentido da diluição) surgem dois valores de Γ , que podem ser traduzidos pela existência de duas estruturas em solução.

Tabela 4.6.1. Raios hidrodinâmicos aparentes, R_{happ} , obtidos usando-se o *software* CONTIN para as soluções preparadas pela diluição da solução mãe (5.9×10^{-4} g/g) com DMF. O ângulo de espalhamento é $\theta = 90^\circ$.

Conc. (10^{-4} g/g)	5,9 (mãe)	5,4	4,9	4,5	4,2	3,5	3,1	2,4	2,0	1,5	0,8	0,5
Conteúdo de Água (wt %)	100	91,6	83,3	76,6	71,6	60,0	52,9	40,8	34,2	25,8	15,0	9,2
$R_{h,app1}$ (nm)	13,3	16,8	21,6	23,9	27,5	34,4	38,6	43,8	46,3	117	104	75,8
$R_{h,app2}$ (nm)	-	-	-	-	-					28,6	20,7	19,0

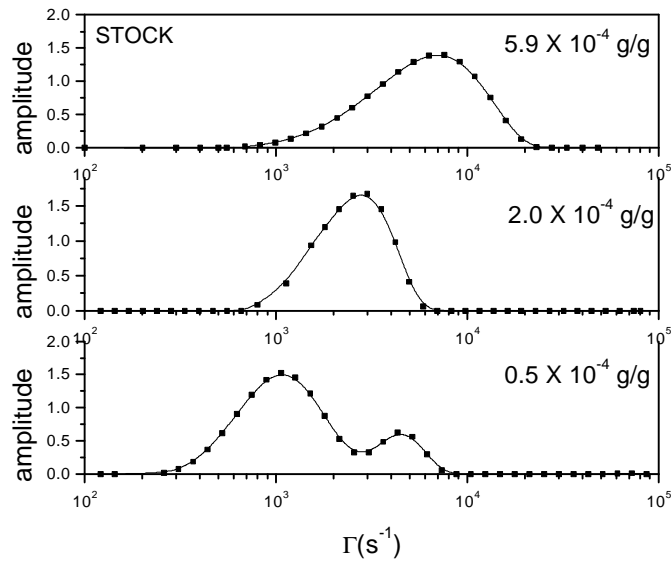


Figura 4.6.1. Distribuições uni e bimodal das taxas de relaxação, obtidas de acordo com o CONTIN. As concentrações das soluções estão indicadas.

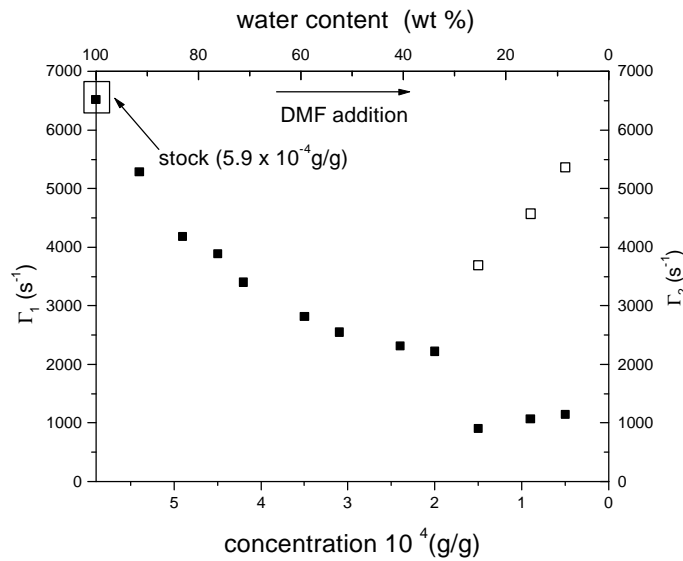


Figura 4.6.2. Taxas de relaxação obtidos via CONTIN para as soluções preparadas pela diluição da solução mãe com DMF.

Os resultados acima podem ser explicados como segue. Desde que o DMF preferencialmente solubiliza os blocos de PS ao invés dos de PAI, na medida que este é adicionado à solução coloidal contendo somente os agregados de ASA6 em água, as moléculas do solvente serão naturalmente dirigidas em direção à fase de PS. Portanto, espera-se que o núcleo dos agregados aumente de volume gradualmente, na medida que DMF é adicionado à solução. No entanto, a capacidade física da estrutura inchar é limitada pela extensão (DP) dos blocos de PS; i.e.; há uma restrição física ao estiramento infinito do núcleo de PS. Ao atingir-se um determinado conteúdo de DMF em solução, devido ao alto grau de inchamento da estrutura, ao alto grau de estiramento das cadeias do núcleo, e, também, devido à polaridade do meio, não é mais possível para esta composição de cadeias existirem como uma estrutura micelar do mesmo tipo e com o mesmo número de agregação do que existia anteriormente. Adicionalmente, devido à grande diminuição da entropia dos blocos formadores do núcleo, o estiramento destes torna-se impedido. Neste ponto, ocorre uma inversão do agregado, formando-se uma micela inversa^{7,8} de grandes dimensões, o que corresponde ao momento em que detectou-se os dois modos de relaxação. Acreditamos que o maior valor de $R_{h,app}$ é devido à toda a estrutura da micela inversa e o menor $R_{h,app}$ a movimentos segmentais coletivos do

interior da mesma. Em relação ao efeito da composição do solvente, obviamente as interações polímero/solvente e polímero/água têm um importante papel na estabilização desta micela inversa. Este grande agregado é composto essencialmente por um núcleo de PAI com algumas moléculas de água aprisionadas em seu interior, e por uma camada externa composta de blocos de PS circundados por DMF. Ao prosseguir-se com a diluição, ambos R_{happ} decrescem com o aumento do conteúdo de DMF, o que é consistente com o que esperaríamos, visto que quanto mais DMF é adicionada, mais moléculas de água serão extraídas do interior da micela e os blocos de PS serão melhor solvatados.

Na segunda série de experimentos, ao adicionar-se mais água à solução mãe, o R_{happ} obtido não teve seu valor significativamente alterado na faixa de concentrações preparadas. A solução mãe constitui, portanto, uma solução coloidal estável, onde as micelas primárias encontram-se estabilizadas pela água. Em vistas disso, como esperávamos, a diluição desta com água não afeta o tamanho dos agregados.

4.6.3. Conclusões

Micelas primárias formadas a partir de PAI₁₁-*b*-PS₂₂₈-*b*-PAI₁₁ – ASA6 - foram preparadas usando-se DMF a uma concentração inicial de 0,1 wt %. As soluções foram dialisadas após a etapa de adição de água para remoção do DMF. A estabilidade das micelas assim formadas foram estudadas sob efeito da diluição da solução dialisada com DMF e com água. O CONTIN foi empregado para análise dos dados e para o cálculo do R_g . Devido à maior afinidade do DMF com os núcleos de PS, a diluição com esse solvente causou um inchamento dos agregados até levá-los à mudança de sua estrutura, onde pôde-se observar dois modos de relaxação coexistindo em solução. O modo lento possivelmente refere-se ao movimento translacional de toda a estrutura (micela inversa) e o modo rápido corresponde aos movimentos segmentais coletivos dentro do agregado. Por outro lado, quando água é usada para diluir-se a solução coloidal, o raio hidrodinâmico aparente não sofreu mudanças significativas.

4.6.4. Referências

1. Schuch, H.; Klinger, J.; Rossmannith, P.; Frechen, T.; Gerst, M.; Feldthusen, J.; Müller, A.H.E. *Macromolecules* **2000**, 33, 1734.

2. Goloub, T.; Keizer, A.; Cohen Stuart, M.A. *Macromolecules* **1999**, 32, 844.
3. Talingting, M.R.; Munk, P.; Webber, S.E. *Macromolecules* **1999**, 32, 1593.
4. Szczubialka, K.; Ishikawa, K.; Morishima, Y. *Langmuir* **1999**, 15, 454.
 5. Antonietti, M.; Heinz, S.; Schmidt, M.; Rosenauer, C. *Macromolecules* **1994**, 27, 3276.
 6. Lee, S.C.; Chang, Y.; Yoon, J.S.; Kim, C.; Kwon, I.C.; Kim, Y.H.; Jeong, S.Y. *Macromolecules* **1999**, 32, 1847.
 7. Bohidar, H.B.; Behboudnia, M. *Colloids and Surfaces A: Phys. Chem. and Eng. Aspects* **2001**, 178, 313.
 8. Izzo, D.; Marques, C.M. *Macromolecules* **1997**, 30, 6544.

Capítulo 5

Conclusão

Uma ampla investigação relativa à estrutura, propriedades dinâmicas e propriedades de agregação foi conduzida em copolímeros assimétricos de estireno e 5-(*N,N*-dialquilamino)isopreno.

As propriedades em solução dos copolímeros não quaternizados foram investigados por espalhamento de luz em soluções de tolueno, cicloexano, THF, DMF e dioxano. Determinou-se que em tolueno ambos os copolímeros apresentaram comportamento de cadeia linear flexível devido a este ser um bom solvente para ambos os blocos. Apesar do cicloexano ser um solvente seletivo para o bloco PAI, devido à sua baixa concentração no copolímero, o comportamento foi determinado pela interação do solvente com o PS. Como cicloexano é solvente θ para o PS na temperatura investigada, detectou-se forte agregação dos copolímeros em solução. Dentre os três solventes miscíveis em água investigados (THF, DMF e dioxano), o THF mostrou-se mais favorável à solvatação de ambos os blocos em relação ao dioxano e ao DMF. No entanto, a dependência angular não linear apresentada pelo copolímero de maior massa molecular em THF mostra que quando o substituinte amino é metil, as interações bloco polar/solvente são mais complexas.

Quanto aos estudos de agregação, preparou-se soluções homogêneas dos copolímeros em DMF, dioxano ou THF e adicionou-se água gota a gota. A cwc, ou seja, a concentração de água onde ocorre a separação de fase, foi determinada por SLS e concluiu-se que esta depende da natureza do solvente orgânico, da concentração inicial e da arquitetura do copolímero (di ou tribloco). A concentração crítica de água resultou maior em THF, menor em dioxano e ainda menor em DMF; e varia inversamente com concentração inicial de copolímero. O efeito da natureza do solvente orgânico na cwc deve-se às diferentes solubilidades da cadeia de PS nestes solventes.

Os agregados resultantes em solventes puros foram investigadas por MET, sob observação direta das micrografias. Uma variedade de morfologias foi encontrada, dependendo do solvente empregado. Até o momento, esferas, bastões, vesículas, estruturas em bicamadas, estruturas pseudo-biomiméticas foram encontradas.

Adicionalmente, foi observada uma nova morfologia, denominada *bowl-shaped*, até então não descrita na literatura.

Agregados formados a partir do copolímero PAI₁₁-*b*-PS₂₂₈-*b*-PAI₁₁, a uma concentração inicial de 1 wt % em misturas de DMF e THF foram investigados. Os dois fatores morfogênicos considerados foram composição do solvente orgânico e conteúdo de água. Uma maior gama de morfologias foi encontrada, quando comparadas às dos solventes puros. Estes resultados confirmam que a natureza do solvente é uma ferramenta bastante útil quando objetiva-se o controle morfológico de tais estruturas.

Alguns resultados inesperados foram encontrados para os copolímeros tribloco, incluindo a descoberta de uma nova morfologia formada a partir desse tipo de copolímero- a morfologia *bowl-shape*. Os agregados *bowl-shaped*, são essencialmente esferas bastante polidispersas, contendo um vazio alocado assimetricamente em seu interior. A fase contínua é composta de um arranjo de micelas inversas (núcleo de PAI e coroa de PS), sendo que as cadeias hidrofílicas de PAI circundam toda a estrutura na interface polímero/água. Acredita-se que a formação desta morfologia está sob controle cinético e não representa uma estrutura de equilíbrio. Foi proposto um possível mecanismo para a formação deste novo tipo de agregado.

A cinética de micelização de copolímeros de poliestireno e 5-(*N,N*-dialquilamino)isopreno em misturas de dioxano e água foi investigada em função da arquitetura molecular (di e tribloco) e da massa molar média (\bar{M}_w). O comportamento das misturas copolímero/dioxano/água depende fortemente da sua arquitetura molecular e concentração inicial. Os resultados experimentais obtidos revelaram a existência de um ou dois modos de relaxação referentes ao processo de micelização de tais sistemas, a depender das variáveis acima. Atribuímos este comportamento à reduzida mobilidade molecular dos copolímeros tribloco, quando encontram-se especialmente a altas concentrações e possuem alta massa molecular. A não detecção de dois modos no processo de micelização nestes casos deve-se às limitações da técnica empregada, pois o segundo processo possivelmente é muito lento, não sendo dado ao mesmo o devido tempo para que se complete.

No que se refere à morfologia final encontrada, há uma relação direta entre a ocorrência da morfologia BS e o cálculo de um tempo de relaxação. Este resultado

corroborar o mecanismo de formação das BS, proposto na seção 4.3., na qual sugeriu-se que os triblocos, devido à cadeia hidrofílica extra quando comparados aos diblocos, possuem maior viscosidade local em relação a estes últimos.

Estudou-se também o comportamento das LCM (grandes esferas compostas) frente a tensões de cisalhamento. Esta morfologia muito encontrada no sistema PAI₆-b-PS₁₂₀ está sujeita a rearranjos mediante tensões de cisalhamento, de forma semelhante ao que ocorre com emulsões coloidais. Foi observada uma redução do diâmetro médio das LCMs bem como um estreitamento na curva de distribuição de tamanhos, quando a solução foi submetida à agitação (tensão de cisalhamento), sendo este efeito maior quanto maior for o tempo do processo. A taxa e o tempo de cisalhamento é uma importante ferramenta potencial quando deseja-se controlar os tamanhos e a distribuição de tamanhos destes nanoagregados.

Micelas primárias formadas a partir de PAI₁₁-b-PS₂₂₈-b-PAI₁₁ – ASA6 - foram preparadas usando-se DMF a uma concentração inicial de 0,1 wt %. As soluções foram dialisadas após a etapa de adição de água para remoção do DMF. A estabilidade das micelas assim formadas foram estudadas sob efeito da diluição da solução dialisada com DMF e com água. O CONTIN foi empregado para análise dos dados e para o cálculo do R_g . Devido à maior afinidade do DMF com os núcleos de PS, a diluição com esse solvente causou um inchamento dos agregados até levá-los à mudança de sua estrutura, onde pôde-se observar dois modos de relaxação coexistindo em solução. O modo lento possivelmente refere-se ao movimento translacional de toda a estrutura (micela inversa) e o modo rápido corresponde aos movimentos segmentais coletivos dentro do agregado. Por outro lado, quando água é usada para diluir-se a solução coloidal, o raio hidrodinâmico aparente não sofreu mudanças significativas.