

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ESPALHAMENTO DE LUZ ESTÁTICO E DINÂMICO EM
POLÍMEROS LÍQUIDO-CRISTALINOS DO TIPO
POLIACRILATOS

FABIANO VARGAS PEREIRA
Químico Industrial

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Rio Grande do Sul para a obtenção do título de
Mestre em Química.

Fevereiro - 2000

INSTITUTO DE QUÍMICA, UFRGS
BIBLIOTECA

517.1.64
P4362

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado entre foi realizado entre (03/98) e (01/2000), no Instituto de Química da UFRGS, sob a orientação da Professora Doutora Nádyá Pesce da Silveira, e co-orientação do Professor Doutor Aloir Antônio Merlo, inteiramente pelo autor, salvo eventuais agradecimentos que apareçam no texto.

Fabiano Vargas Pereira.

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, e aprovada em sua forma final, pela orientadora e pela comissão examinadora, no Programa de Pós-Graduação em Química.

Orientadora: Nádyá Pesce da Silveira.

Comissão Examinadora:

Pedro Licínio de Miranda Barbosa

Instituto de Física - Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

Cézar L. Petzhold

Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Clara Damiani Bica

Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Para Lany

Agradecimentos

À Nádyá, minha orientadora, pela amizade e presença constante.

Ao professor Dimitrios que me acolheu neste Laboratório, como iniciação científica, em 1995.

Ao professor Aloir, pelo apoio e co-orientação.

À Adriana e Olga, pelas horas de síntese.

Aos meus pais, pelo incentivo.

À colega Cléia, de fundamental importância no início desta dissertação e uma das pessoas com quem aprendi o que é dedicação ao trabalho.

À Luciane. Nossas discussões espalhantes tiveram grande importância para o desenvolvimento e término deste trabalho.

Às gurias, Ana e Carol, pela ajuda nas medidas.

À Lany, pela compreensão e companherismo.

A todos os colegas e amigos do LINDIM, responsáveis por um ótimo ambiente de trabalho.

À CAPES, pela bolsa.

Símbolos Utilizados

R_g : Raio de giro.

A_2 : Segundo coeficiente virial.

\overline{M}_w : Peso molecular ponderal médio.

SLS : Espalhamento de Luz Estático.

PCS : Espectroscopia de Correlação de Fótons.

DLS : Espalhamento de Luz Dinâmico.

c^* : Concentração crítica.

$[\eta]$: Viscosidade intrínseca.

PLCs : Polímeros líquido-cristalinos.

MCLCPs : Polímeros líquido-cristalinos de cadeia principal.

SCLCPs : Polímeros líquido-cristalinos de cadeia lateral.

FCTs : Funções de correlação temporal.

I_s : Intensidade de luz espalhada.

I_i : Intensidade de luz incidente.

ν_i : Freqüência da luz incidente.

ν_s : Freqüência da luz espalhada.

dn/dc : Incremento do índice de refração.

$\tilde{\nu}$: Número de onda.

q : Vetor de espalhamento.

k_i : Vetor de onda incidente.

k_s : Vetor de onda espalhado.

θ : ângulo de espalhamento.

E_o : Campo elétrico da radiação incidente.

i_{θ} : excesso de luz espalhada.

K : Fator de contraste ótico.

R_{θ} : Razão de Rayleigh.

λ_0 : Comprimento de onda da radiação incidente.

$S(q)$: Fator de estrutura.

$P(q)$: Fator de espalhamento da partícula.

g : Parâmetro relacionado com a arquitetura do polímero.

π : Pressão osmótica.

d : Dimensão fractal.

I_{VV} : Intensidade espalhada polarizada.

I_{VH} : Intensidade espalhada despolarizada

$\langle \gamma^2 \rangle$: Média quadrática da anisotropia ótica da molécula.

α : Tensor de polarizabilidade molecular.

ρ_V : Razão de despolarização

L : Maior dimensão do objeto observável.

A_3 : Terceiro coeficiente virial.

R : Distância do centro de espalhamento até o ponto de observação.

N_A : Número de Avogadro.

Γ : Taxa de relaxação.

D_T : Coeficiente de difusão translacional.

D_o : Coeficiente de difusão a diluição infinita.

D_c : Coeficiente de difusão dependente da concentração.

D_{coop} : Coeficiente de difusão cooperativo.

k_B : Constante de Boltzmann.

f : Coeficiente de fricção molecular.

k_D : Coeficiente virial da difusão.

ξ_h : Comprimento de correlação.

f_o : Coeficiente de fricção a diluição infinita.

Índice Geral

1. Introdução	1
2. O sistema estudado	4
2.1. Classificação dos cristais líquidos.....	5
2.2. Cristais Líquidos Poliméricos.....	7
2.3. Soluções Diluídas e Semi-Diluídas de Polímeros.....	8
3. Espalhamento de Luz	11
3.1. Histórico.....	11
3.2. Fenomenologia.....	12
3.3. Espalhamento de Luz Estático.....	18
3.3.1. Métodos de Zimm, Berry e Debye.....	18
3.3.2. Dimensão Fractal.....	24
3.3.3. Fator de Despolarização.....	25
3.4. Espalhamento de Luz Dinâmico.....	27
3.4.1. Origens.....	27
3.4.2. A Função de Correlação Temporal.....	30
3.4.3. Análise das Funções de Correlação Temporal.....	35
4. Metodologia	40
4.1. Equipamento.....	40
4.2. Preparação das Amostras.....	41
4.3. Tratamento dos Dados.....	42
5. Resultados	44
5.1. Espalhamento de Luz Estático.....	45
5.2. Espalhamento de Luz Dinâmico.....	60
6. Conclusões	77
7. Referências Bibliográficas	80

Índice de Figuras

<i>Figura 2.1:</i> Representação esquemática da estrutura requerida para o composto possuir propriedade líquido-cristalina.....	5
<i>Figura 2.1.1:</i> Representação das mesofases Esmética (a), Nemática (b) e Colestérica(c).....	6
<i>Figura 2.2.1:</i> Representação esquemática das estruturas químicas gerais dos PLCs.(a) MCLCPs e (b) SCLCPs.....	8
<i>Figura 2.2.2:</i> Estrutura do 4-n-Alcóxifenil 4-[1-(Propenoiloxi)Butiloxi]benzoato.....	8
<i>Figura 2.3.1:</i> Representações dos regimes de concentrações segundo de Gennes.....	9
<i>Figura 3.2.1:</i> Interação de uma onda eletromagnética com a matéria. O subscrito i está relacionado à "incidente", enquanto s relaciona-se a "espalhado" e T à radiação transmitida.....	13
<i>Figura 3.2.2:</i> Distribuições de frequência em número de onda da luz espalhada em um experimento de espalhamento de luz. A intensidade I está em unidades arbitrárias.....	15
<i>Figura 3.2.3:</i> Vetores de onda e diagrama de conservação de momento com definição do vetor de onda q para um experimento genérico de espalhamento de luz.....	17
<i>Figura 3.2.4:</i> Relação entre o vetor de espalhamento (q) e a dimensão máxima do objeto observável (L).....	17
<i>Figura 3.3.1.1:</i> Exemplo de um gráfico de Zimm.....	22

Figura 3.4.1.1: Espectro ótico da luz espalhada por uma partícula em movimento Browniano.....	30
Figura 3.4.2.1: Típica função de amostragem de um processo aleatório de parâmetros contínuos, no qual a propriedade $x(t)$ flutua no tempo à medida que as moléculas movem-se no fluido.....	32
Figura 3.4.2.2: Função de correlação temporal $\langle x(\tau)x(0) \rangle$ de uma propriedade aleatória x . A função começa a $\langle x ^2 \rangle$ a $\tau = 0$ e decai a $\langle x \rangle^2$ quando $\tau > \tau_R$, sendo τ_R o tempo de decaimento característico para x	33
Figura 3.4.2.3: Representação esquemática de pulsos fotoelétricos que chegam ao correlador e computação da função de correlação.....	34
Figura 4.1.1: Equipamento de espalhamento de luz.....	41
Figura 5.1.1: Gráfico de Berry para o PLC8 em THF.....	45
Figura 5.1.2: Gráficos de Zimm para os polímeros PLC1 e PLC5 (a) e PLC8 (b) a diversas concentrações em THF.....	49
Figura 5.1.3: Gráfico de Zimm para os polímeros PLC3 e PLC5 a diversas concentrações em tolueno.....	50
Figura 5.1.4: Intensidade de luz espalhada ($\log I$) em função do vetor de espalhamento ($\log q$) para os polímeros PLC1 (a) e PLC8 (b) em THF.....	52
Figura 5.1.5: Módulo osmótico reduzido para as amostras PLC5 e PLC8 em THF e tolueno.....	54

Figura 5.1.6: $A_2R_{\theta=0}/K$ em função de $X=c/c^*$ para os PLC5 e PLC8 em THF e para PLC3 e PLC5 em tolueno.....	56
Figura 5.1.7: Intensidades de luz espalhada I_{VV} (*) e I_{VH} (•) em função da concentração para o PLC5 (a) e PLC8 (b), em THF. K é o fator de contraste ótico.....	58
Figura 5.1.8: Razão de despolarização ρ_V em função da concentração para o PLC5(*) e PLC8(•) em THF.....	59
Figura 5.2.1: Funções de correlação temporal obtidas para soluções de PLC5 (40mg/mL), PLC8 (40mg/mL), PLC2 (100mg/mL), PLC8 (146mg/mL) e PLC1 (153mg/mL) em THF, a $\theta=45^\circ$	61
Figura 5.2.2: FCTs obtidas para soluções de PLC1 e PLC8 em THF a $c\cong 150\text{mg/mL}$ e $\theta=30^\circ, 45^\circ$ e 60°	61
Figura 5.2.3: FCTs obtidas para soluções de PLC1 e PLC8 em THF, a $\theta=30^\circ$	62
Figura 5.2.4: FCTs obtidas para soluções de PLC3 em tolueno, a $\theta=30^\circ$	63
Figura 5.2.5: Fração em massa dos agregados, $a_2(q)$, em soluções de PLC1 e PLC8 em THF, em função do vetor de espalhamento q	64
Figura 5.2.6: Tempos de relaxação (τ) das amostras PLC5 e PLC8 a 40mg/mL, PLC1 a 200mg/mL e PLC8 a 150mg/mL, em THF e a diferentes vetores de espalhamento.....	65
Figura 5.2.7: Amplitudes das distribuições das taxas de relaxação $I(s^{-1})$, para as amostras PLC5 e PLC1 em THF nas concentrações de 40 e 153mg/mL, respectivamente, obtidas através da aplicação do <i>software</i> CONTIN às FCTs.....	66

Figura 5.2.8: Amplitudes das distribuições das taxas de relaxação $\Gamma(s^{-1})$, para a amostra PLC8 em THF nas concentrações de 40 e 146mg/mL, obtidas através da aplicação do <i>software</i> CONTIN às FCTs.....	66
Figura 5.2.9: Taxas de relaxação Γ em função de q^2 para os polímeros PLC5 e PLC8 a 40mg/mL(a) e a 200 e 150mg/mL, respectivamente (b), em THF.....	70
Figura 5.2.10: Coeficiente de fricção reduzido em função de k_{fc} para PLC5 e PLC8 em THF e tolueno.....	73
Figura 5.2.11: Coeficientes de difusão cooperativo, D_{coop} , lento, D_{lento} , e dependente da concentração, D_c , em função da concentração para as amostras PLC5 e PLC8 em THF, para $\theta=30^\circ$	75

Índice de Tabelas

<i>Tabela I:</i> Valores de \overline{M}_w , (g/mol), \overline{M}_n , (g/mol), $\overline{M}_w/\overline{M}_n$, obtidos por GPC e número de carbonos terminais (n) para todos os PLC's estudados.....	44
<i>Tabela II:</i> Valores de A_2 (cm ³ .mol/g ²), R_g (nm), \overline{M}_w (g/mol), c^* (mg/mL) e dn/dc (mL/g) para as amostras PLC4, PLC5, PLC6 e PLC8 em THF e tolueno, obtidos por aplicação do gráfico de Berry no espalhamento de luz estático.....	46
<i>Tabela III:</i> Parâmetros obtidos a partir da análise das FCT's através do programa CONTIN para as amostras PLC5 e PLC1 (a) e PLC8 (b), em THF.....	67
<i>Tabela IV:</i> Valores de D_o (cm ² /s), R_h (nm) e ρ para os polímeros em THF e tolueno.....	71
<i>Tabela V:</i> Coeficiente de difusão cooperativo, D_{coop} . (cm ² /s), e comprimento de correlação ξ_h (nm), para os polímeros PLC5 e PLC8 em THF.....	72

Resumo

As propriedades de soluções diluídas e semi-diluídas de polímeros líquido cristalinos do tipo poliacrilato foram investigadas através de espalhamento de luz estático e dinâmico. Alguns importantes parâmetros tais como raio de giro, peso molecular ponderal médio, segundo coeficiente virial, coeficiente de difusão e raio hidrodinâmico foram obtidos.

Soluções diluídas para os dois diferentes pesos moleculares investigados em ambos os solventes utilizados, THF e tolueno, mostram que o comportamento dos polímeros em relação a sua arquitetura é típico de cadeia linear flexível, enquanto que a conformação dos mesmos em solução é dependente do peso molecular. Para soluções com concentrações relativamente altas, uma maior repulsão entre as cadeias do que para macromoléculas lineares é atribuída à presença dos grupos mesogênicos laterais.

Detectou-se a presença de *clusters* para todas as soluções a partir de concentrações de aproximadamente 50mg/mL, que foi determinada como sendo a concentração característica do início da formação de agregados em solução. Esta concentração foi determinada através de medidas de luz despolarizada e pelo estudo do coeficiente de difusão dos *clusters*.

Uma forte dependência angular da luz espalhada no espalhamento de luz estático, o aparecimento de um segundo decaimento, de tempo longo, nas funções de correlação temporal obtidas no espalhamento de luz dinâmico, bem como uma queda brusca no valor do módulo osmótico indicam a presença de clusters de tamanho muito grande em todas as soluções com concentrações maiores do que 150mg/mL.

A independência em relação ao solvente utilizado e a pouca dependência do peso molecular dos polímeros para a formação dos *clusters*, indicam que os mesmos são formados devido às interações entre os grupos mesogênicos de diferentes cadeias em solução, independentemente de uma interpenetração das mesmas.

Abstract

The properties of dilute and semi-dilute solutions of polyacrylate liquid crystals have been investigated by static and dynamic light scattering. Some important parameters like radius of giration, average molecular wheight, second virial coefficient, diffusion coefficient and hydrodynamic radius could be determined.

Dilute solutions of polyacrilates of two different molecular weights investigated in THF and toluene showed common flexible chain behavior. The form of these polymers in solution showed molecular weight dependence. For solutions with moderately high concentrations a stronger repulsion than linear macromolecules can be explained due to mesogenic groups appended to polymer backbone.

The presence of clusters was detected for all solutions at concentrations above 50mg/mL. In this work, this concentration is related to a characteristic concentration, in which cluster formation begin in solution and was determined by the diffusion coefficient of clusters as well as depolarized light scattering.

A strong angular dependence in the static light scattering, the appearance of a second, slow motion in the time correlation function in the dynamic light scattering and a downturn of the osmotic modulus indicated the presence of big clusters in all solutions in concentration above 150mg/mL.

The results showed that cluster formation is independent of the solvent used and only a slight molecular weight dependence was observed. These are indications that clusters are formed due to interactions between mesogenic groups of different chains in solution, which are independent of chains entanglement.

1. Introdução

Os cristais líquidos são uma classe de materiais com aplicações importantes na área dos dispositivos de visualização, os *displays*. As próximas gerações de *displays* de cristais líquidos deverão ser mais claros e rápidos, encontrando novas aplicações como em TVs de tela plana, jornais eletrônicos e sistemas de projeção de alta intensidade. Além disso, prevê-se para um futuro próximo a possibilidade de fabricação de computadores óticos onde os cristais líquidos podem desempenhar um papel fundamental. Portanto, é necessário estudar-se qual será o papel destes materiais nesta nova tecnologia. Neste sentido, um maior conhecimento a respeito das interações intermoleculares nos cristais líquidos que, em última análise, comandam o comportamento e as mudanças de fase nestes sistemas, faz-se necessário. Embora as aplicações atuais dos polímeros líquido-cristalinos (PLCs) restrinjam-se a proporcionar propriedades mecânicas e térmicas excepcionais em determinados materiais, estes podem também encontrar aplicações em *displays*, usando-se de suas propriedades estruturais únicas. É possível também prever-se uma gama de aplicações não convencionais em ótica e opto-eletrônica, assim como a expansão do seu uso através do emprego em misturas com polímeros convencionais. O interesse por essa classe de produtos pode ser verificada pelas empresas que já o produzem e/ou estão desenvolvendo pesquisas na área.¹

Devido às aplicações tecnológicas crescentes dos PLCs e seu grande potencial de comercialização, a pesquisa envolvendo estes materiais desenvolveu-se consideravelmente durante os últimos anos. Os mesmos vem sendo empregados principalmente na obtenção de fibras altamente resistentes e para o armazenamento de informações, denominado de armazenagem ótica^{1,2}, possível devido à combinação das propriedades físico-químicas dos cristais líquidos com propriedades específicas dos polímeros. Dentre as propriedades mais importantes destacam-se a grande estabilidade, a pequena expansividade térmica, a alta resistência a raios ultravioleta ou luz visível e a facilidade de orientação das cadeias^{2,3,4,5}.

É sabido que a maioria das propriedades dos PLC's deve-se basicamente à capacidade de orientação das cadeias poliméricas, resultado das interações intermoleculares presentes devido aos grupos mesogênicos ligados às cadeias. Poucos trabalhos porém têm

sido publicados a respeito das propriedades e do comportamento destes polímeros em solução.

A espectroscopia de espalhamento de luz, por sua vez, vem sendo há décadas uma das técnicas mais utilizadas na análise de soluções contendo polímeros. O clássico experimento de espalhamento de luz estático quando aplicado a soluções diluídas de polímeros, permite a determinação das massas molares, raios de giro e coeficientes viriais dos mesmos. Por outro lado, a instrumentação contendo analisadores multicanal tem permitido a realização de medidas de luz espalhada por uma solução contendo polímeros em dependência da frequência ou do tempo, onde as propriedades da luz espalhada podem ser associadas à dinâmica das partículas espalhantes. A técnica utilizada para verificar o comportamento de polímeros em função do tempo é denominada espectroscopia de correlação de fótons, espalhamento de luz quase-elástico, ou simplesmente espalhamento de luz dinâmico, com a qual pode-se acessar informações acerca dos polímeros em solução ou não, tais como coeficiente de difusão rotacional e translacional, dimensão das partículas poliméricas e tempos de relaxação relacionados com o movimento do polímero e/ou de suas subestruturas.

Nos últimos anos tem crescido a aplicação da espectroscopia de correlação de fótons no estudo de soluções poliméricas semi-diluídas e concentradas, principalmente com a finalidade de se determinar certas propriedades de polímeros, como o coeficiente de difusão cooperativo. As propriedades a serem determinadas estão relacionadas a certos valores assintóticos previstos por de Gennes na sua "Scaling Theory to Polymer Solutions"⁶. Estes estudos têm sido aplicados também para a investigação dos múltiplos modos de relaxação de cadeias poliméricas. Em adição, diversos métodos analíticos têm sido aplicados ou propostos para a interpretação das funções de correlação temporal obtidas através desta técnica.

A técnica de espalhamento de luz foi aplicada a sistemas contendo polímeros líquido-cristalinos em solução por Burchard *et al.*^{7,8}, que investigaram o comportamento de polímeros líquido-cristalinos de diferentes arquiteturas através de espalhamento de luz estático e dinâmico. Os polímeros investigados em solução diluída, apresentaram um comportamento típico de cadeias lineares flexíveis, sendo que, para soluções moderadamente concentradas, foi observado um excesso de luz espalhada a baixos ângulos,

bem como um modo lento nas funções de correlação temporal. O aparecimento do modo lento foi interpretado como indicativo da formação de *clusters* neste sistema. Estes estudos mostraram também que a formação destas superestruturas é independente da massa molar dos polímeros investigados, sugerindo que a atração entre os grupos mesogênicos do cristal líquido é responsável pela formação dos *clusters*.

Neste trabalho, utiliza-se espalhamento de luz elástico e quase elástico para estudar cristais líquidos poliméricos do tipo poliacrilatos (PLCs) em solução com THF e tolueno, a diferentes concentrações. São aplicadas as técnicas de espalhamento de luz estático (SLS) e espectroscopia de correlação de fótons (PCS). Os resultados deste estudo serão apresentados separadamente através destas duas técnicas.

O SLS permitiu, além da determinação dos parâmetros raio de giro (R_g), segundo coeficiente virial (A_2) e massa molar ponderal média (\overline{M}_w) dos poliacrilatos, um estudo a respeito do comportamento do sistema em regime semi-diluído. Através da dependência angular da luz espalhada, determinou-se a dimensão fractal dos *clusters* formados em concentrações moderadamente concentradas, permitindo um entendimento a respeito da organização das estruturas supramoleculares formadas. Valores de módulo osmótico reduzido e de parâmetro de estrutura (g) são apresentados, permitindo a avaliação a respeito da estrutura, organização e interações entre os homopolímeros em solução a pequenos e grandes comprimentos de escala. Medidas de luz espalhada despolarizada permitem estimar a que concentração inicia-se a formação dos *clusters* em solução.

Além de determinar parâmetros como coeficiente de difusão e o raio hidrodinâmico das macromoléculas, as medidas de PCS confirmam os resultados obtidos por espalhamento de luz estático com respeito a formação de clusters em solução, mostrando a mesma faixa de concentração como sendo característica do início da formação destes agregados. Uma estimativa do tamanho destes para as diferentes massas molares estudadas é apresentada. Além disso, movimentos oriundos dos pontos de entrelaçamento do polímero são discutidos. Aspectos estruturais ligados à organização das moléculas em solução e sua relação com as interações e orientações intermoleculares responsáveis pelas propriedades dos sistemas líquido-cristalinos são abordados.

2. O Sistema Estudado

Cristais líquidos são fluidos anisotrópicos que existem entre uma fase sólida convencional e o estado de líquido isotrópico⁹ como resultado de uma certa orientação das moléculas do cristal líquido. O ordenamento é suficiente para transmitir algumas propriedades do estado sólido para o fluido, mas as forças de atração usualmente não são bastante fortes para evitar o fluxo. Este dualismo de propriedades físicas está presente nesta fase, que por ser uma etapa intermediária entre o estado sólido e o líquido é chamada de mesofase. Comparados aos líquidos isotrópicos, os cristais líquidos correspondem a um estado mais ordenado, o qual pode ser representado em termos de parâmetros de ordem. Quando comparados aos sólidos cristalinos possuem uma maior mobilidade intermolecular e intramolecular, podendo apresentar vários graus de liberdade de oscilação, rotação, translação e de trocas na conformação intramolecular.⁹ Portanto o critério essencial para o estado líquido-cristalino é uma certa fluidez e uniformidade no alinhamento das moléculas na mesofase, apresentando características do estado cristalino, como anisotropia e birefringência e propriedades mecânicas típicas do estado líquido, como fluidez e tensão superficial.

Um numeroso tipo de moléculas pode formar fase líquido-cristalina e o que estas têm em comum é a anisotropia elevada e a interação intermolecular que promove ordem orientacional e, algumas vezes, posicional na fase fluida. Para exibir propriedades de cristal líquido, os compostos orgânicos devem possuir algumas características estruturais essenciais⁵. A seguir é apresentada uma representação esquemática da estrutura requerida para uma molécula apresentar propriedade líquido-cristalina.

Os terminais X e Y geralmente são cadeias alifáticas, alcóxi lineares ou ainda unidades globulares compactas tais como, grupo nitro, cloro, bromo ou ciano. Os grupos retangulares representam grupos polarizáveis responsáveis pela rigidez da molécula, sendo normalmente anéis aromáticos 1,4-dissubstituídos. É comum a unidade de conexão central, A-B, conter ligações múltiplas onde a rotação livre está restrita, conservando a rigidez e a linearidade das moléculas.

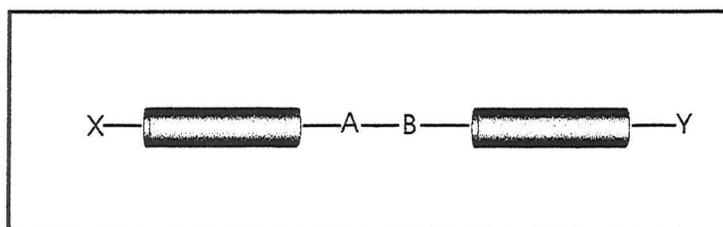


Figura 2.1: Representação esquemática da estrutura requerida para o composto possuir propriedade líquido-cristalina.

2.1. Classificação dos Cristais Líquidos

O tipo mais comum de molécula que pode formar fase líquido-cristalina é aquela estruturada em forma de bastão. Tais compostos, que possuem uma rigidez elevada na sua menor dimensão, são chamados cristais líquidos calamíticos. Os cristais líquidos que, ao contrário destes, possuem um eixo molecular muito menor que os outros dois são chamados de discóticos, pois têm uma geometria molecular em forma de disco. Nesses, novamente a rigidez na parte central da molécula é essencial.¹⁰

Os cristais líquidos calamíticos e discóticos podem também ser chamados de cristais líquidos termotrópicos pois a sua fase é estável para um certo intervalo de temperatura. Existem também os cristais líquidos liotrópicos, nos quais forma-se fase líquido-cristalina somente quando misturados com um solvente. Para estes compostos a estabilidade da mesofase é sobretudo determinada pela concentração das estruturas no solvente e não pela temperatura.

Quanto ao arranjo molecular, os cristais líquidos calamíticos são separados em três tipos: esmético, nemático e colestérico. No estado cristalino estes compostos possuem suas moléculas fortemente ligadas entre si por forças intermoleculares de atração, e, devido à sua estrutura de bastão, são anisotrópicos. A fase *esmética*, representada na Figura 2.1.1a, origina-se quando as forças intermoleculares laterais de atração são maiores do que as das extremidades. Desta forma, pelo aquecimento, as forças terminais quebram-se primeiro e o resultado é uma conformação "laminar" de moléculas. Por isso, nesta mesofase tem-se um

ordenamento em duas dimensões: orientacional e posicional. Devido à possibilidade de correlação dentro das camadas e entre estas, existem vários tipos de mesofases esmélicas descritos na literatura.¹⁰ A fase *nemática* (Figura 2.1.1b) é a que mais se assemelha aos líquidos isotrópicos em termos de estrutura e conformação, havendo um arranjo paralelo estatístico de moléculas (ordem orientacional). A mesofase *colestérica*, (Figura 2.1.1.c) que possui elevada atividade ótica, ocorre em compostos quirais e é um caso particular da mesofase nemática onde se encontra o ordenamento em camadas.



Figura 2.1.1: Representação das mesofases Esmética (a), Nemática (b) e Colestérica (c).

Os cristais líquidos *discóticos*, por sua vez, podem apresentar as mesofases nemática e colunar. A fase nemática apresenta apenas ordem orientacional enquanto que na colunar as moléculas em forma de disco apresentam-se empilhadas, formando colunas com ordem orientacional e posicional.

Os materiais líquido-cristalinos não apresentam todas as mesofases, mas muitos compostos podem exibir dois ou três diferentes tipos de mesofases.

2.2. Cristais Líquidos Poliméricos

A combinação das propriedades específicas dos polímeros com propriedades físico-químicas dos cristais líquidos deu origem aos cristais líquidos poliméricos (PLCs).

As características responsáveis pela cristalinidade dos PLCs são a anisotropia das forças intermoleculares e a assimetria da forma molecular dominante em polímeros que contém grupos com polarizabilidade altamente anisotrópica, como por exemplo, o p-fenilo.

Quanto a estrutura química, existem basicamente dois tipos de polímeros líquido-cristalinos: os de cadeia principal (MCLCPs) e os de cadeia lateral (SCLCPs). Os MCLCPs, consistem em unidades monoméricas mesogênicas repetidas e são ilustrados na Figura 2.2.1.a. Nestas, as unidades monoméricas devem ser anisotrópicas e bifuncionais para tornar possível a polimerização e a formação de mesofases. Nos SCLCPs (Figura 2.2.1.b) os grupos mesogênicos ligam-se à cadeia principal como cadeias laterais pendentes. As unidades mesogênicas (usualmente calamíticas, algumas vezes discóticas) são invariavelmente separadas do polímero por unidades espaçadoras usualmente formadas por unidades metilênicas, éster ou éter. A ligação de unidades mesogênicas calamíticas é geralmente na posição terminal, e em alguns casos, na posição lateral. A terceira classe desses polímeros é chamada de polímeros líquido-cristalinos combinados, pois combinam as características estruturais de MCLCPs e SCLCPs.

Polímeros líquido-cristalinos exibem as mesmas fases líquido-cristalinas e mesofases de grupos mesogênicos de baixa massa molar. Porém a identificação das mesofases geradas por polímeros é usualmente mais difícil do que para materiais de baixa massa molecular.¹⁰

O polímero líquido-cristalino utilizado neste trabalho (4-n-Alcóxifenil 4-[1-(Propenoiloxi)Butiloxi]benzoato), mostrado na Figura 2.2.2, é obtido a partir do monômero acrilato.¹¹ Neste caso os grupos mesogênicos são ligados à cadeia polimérica a partir de espaçadores contendo quatro carbonos, normalmente utilizados para reduzir a temperatura de fusão através da redução da ordem da cadeia polimérica. Na extremidade inferior, o grupo R possui 8 ou 10 carbonos (N=8 ou 10).

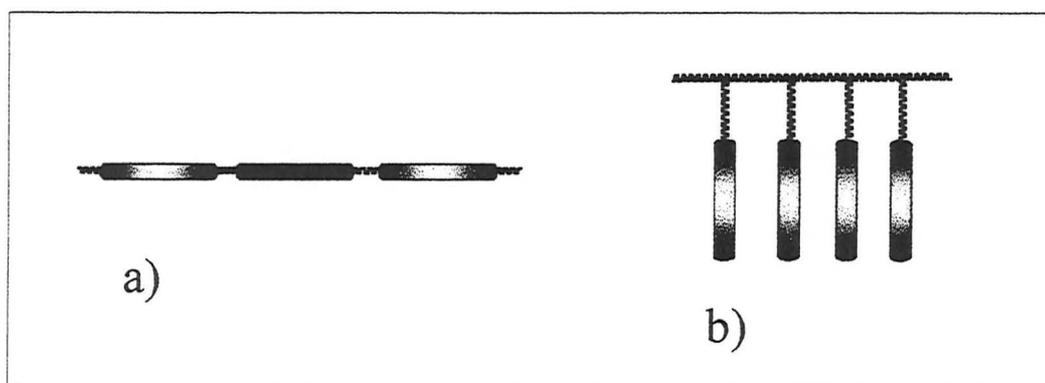


Figura 2.2.1: Representação esquemática das estruturas químicas gerais dos PLCs. (a) MCLCPs e (b) SCLCPs.

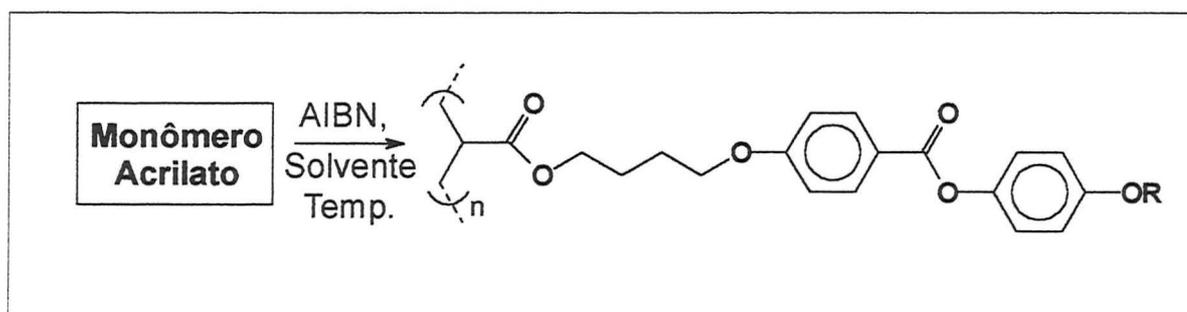


Figura 2.2.2: Estrutura do 4-n-alcóxi-fenil 4-[1-(propenoiloxi)butiloxi]benzoato.

Com relação à geometria molecular, este PLC é calamítico, pois é formado por moléculas em forma de bastão. Quanto ao aparecimento das mesofases, o sistema é termotrópico, pois as mudanças de fase são induzidas pela temperatura. As transições de fase observadas para o homopolímero são do tipo nemática, esmética A e esmética C.¹¹

2.3. Soluções Diluídas e Semi-Diluídas de Polímeros

Segundo de Gennes,⁶ podem ser considerados três regimes dinâmicos de concentração para uma solução polimérica: diluído, semi-diluído e concentrado. Estes estados são diferenciados no seu comportamento basicamente devido às interações existentes entre as macromoléculas em solução.

O regime diluído é definido como uma concentração na qual não existe interação de nenhuma espécie entre as macromoléculas em solução. Na transição deste regime para o semi-diluído, onde as cadeias poliméricas estão sobrepostas e/ou entrelaçadas, o sistema passa por uma concentração crítica, c^* , que é dependente do peso molecular do polímero. Este limite entre as concentrações não é exato, sendo apropriadamente definido como uma região intermediária (b) entre os regimes diluído e semi-diluído, representados como (a) e (c) na Figura 2.3.1, respectivamente.

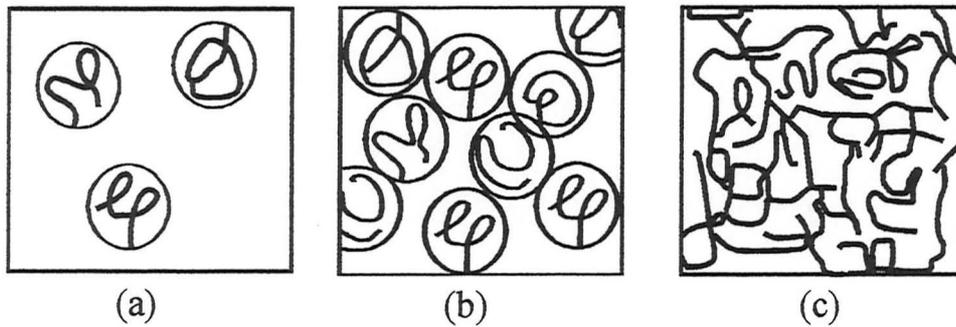


Figura 2.3.1: Representações dos regimes de concentrações segundo de Gennes.⁶

Em um bom solvente, a chamada concentração crítica, c^* , é dada teoricamente pela relação:⁶

$$c^* \cong \frac{N}{R^3} = a^{-3} N^{1-3\nu} = a^{-3} N^{-4/5}, \quad (2.3.1)$$

onde N é o grau de polimerização, R é a distância média entre as extremidades da cadeia e a é o comprimento do segmento polimérico. O valor de ν depende da qualidade do solvente. Na prática, o valor de c^* é dependente do tipo de sistema com o qual se trabalha e pode ser definido a partir de relações matemáticas, dadas como:

$$c^* = 1/[\eta], \quad (2.3.2)$$

$$c^* = 3\bar{M}_w / 4\pi N_A R_g^3, \quad (2.3.3)$$

$$c^* = 1/A_2 \bar{M}_w . \quad (2.3.4)$$

A viscosidade intrínseca, $[\eta]$ em (2.3.2) e o segundo coeficiente virial, A_2 em (2.3.4) são quantidades definidas basicamente pela razão do volume da partícula por sua massa molar.¹²

3. Espalhamento de Luz

3.1. Histórico

Espalhamento de luz em dispersão de partículas e moléculas tem sido uma das técnicas de maior aplicação para a análise de polímeros nos últimos anos.^{13,14} Laboratórios industriais e de pesquisa passaram a utilizá-la na década de 40¹⁵ e nos últimos 30 anos houve um constante desenvolvimento da técnica. Atualmente, o espalhamento de luz se estabelece como uma valiosa ferramenta para o estudo da dinâmica e da estrutura de macromoléculas, com um extensivo alcance para aplicações em sistemas poliméricos.

Entretanto, iniciou-se há mais de um século o desenvolvimento de técnicas de espalhamento de luz para a investigação de sistemas macromoleculares. Em 1869, John Tyndal publicou resultados sobre espalhamento e polarização de soluções aquosas de partículas coloidais.¹⁶ Dois anos mais tarde, Rayleigh publicou seu famoso tratamento teórico de espalhamento para partículas suficientemente pequenas comparadas ao comprimento de onda da luz.¹⁷ Em seu artigo de 1881, Rayleigh apresentou uma aproximação teórica para partículas de qualquer tamanho e índice de refração de valor aproximadamente um.¹⁸ Também explicou, em 1889, a luz azul do céu e a cor vermelha do pôr-do-sol através do espalhamento preferencial da luz azul pelas moléculas na atmosfera.

Lorenz em 1890 e Mie em 1908 calcularam independentemente o espalhamento de esferas de tamanho e índice de refração arbitrários e mais tarde, Rayleigh nos seus artigos de 1910, 1914 e 1918, derivou as equações para esferas de tamanho arbitrário. Leon Brillouin, em 1914,¹⁹ publicou uma curta nota teórica descrevendo as distribuições de frequências da luz espalhada das flutuações de densidade termicamente excitadas em um corpo isotrópico, prevendo em seu trabalho a existência de dois picos na distribuição de frequências da luz espalhada em termos da linha central de Rayleigh.

Debye e Zimm reuniram a teoria desenvolvida por Rayleigh, Debye e Gans (conhecida como *RDG Theory*) e os pontos fenomenológicos vistos nos anos 40 e desenvolveram o espalhamento de luz como um método para determinar massa molar, tamanho, forma e interações de macromoléculas em solução.²⁰

Com o desenvolvimento do laser nos anos 60 combinado com o uso de sistemas de detecção do tipo fotomultiplicadores, as técnicas de espalhamento de luz dinâmico tiveram um rápido desenvolvimento. Fontes laser com alta intensidade e estabilidade de frequência permitiram medidas relativamente fáceis das mudanças dos deslocamentos de frequência da luz espalhada.

Em 1964, Robert Pecora publicou os resultados de sua tese teórica e experimental, introduzindo a técnica de espalhamento de luz quase elástico ou espectroscopia de correlação de fótons. Nesta, Pecora revisou os trabalhos existentes na área e formulou uma teoria com base na função de correlação, mostrando que a frequência de distribuição da luz espalhada por soluções de macromoléculas poderia fornecer valores de coeficiente de difusão e ainda, sob certas condições, ser usada para estudar o movimento rotacional e a flexibilidade de macromoléculas. O destaque neste trabalho foi a possibilidade de medir-se deslocamentos de frequência muito pequenos usando equipamentos então recentemente desenvolvidos ¹⁶

Como as mudanças na frequência da luz espalhada por macromoléculas são muito pequenas e monocromadores convencionais ou filtros não podem ser usados para resolver a sua distribuição, foram desenvolvidos os correladores. Nestes, o número de fótons que chegam ao detector num certo intervalo de tempo é contado repetidamente e a função de correlação temporal das flutuações de intensidade da luz espalhada é computada.

Muitos dos avanços dos últimos anos com relação ao método e as aplicações em espalhamento de luz encontram-se descritos em duas obras editadas por Wyn Brown,^{21, 22} onde pode-se destacar a descrição das formas de tratamento de funções de correlação multi-exponenciais. Estes estudos também abordam o espalhamento de luz em sistemas micelares e biológicos, contribuindo para um considerável avanço no entendimento do comportamento de sistemas mais complexos, tais como cadeias poliméricas no regime semi-diluído e géis.

3.2. Fenomenologia

Pode-se relacionar a radiação espalhada por um sistema com suas heterogeneidades. Não havendo heterogeneidades, não há espalhamento de onda eletromagnética. O único

meio que apresenta-se como perfeitamente homogêneo é o vácuo, portanto, todos os outros meios, são em princípio, capazes de espalhar radiação.

O fenômeno físico fundamental é o mesmo para todos os sistemas. De forma simplificada, uma onda eletromagnética irá provocar nas cargas (prótons e elétrons) um movimento oscilatório. Em resposta a isso, as cargas aceleradas irão irradiar parte da energia eletromagnética na forma de espalhamento.²³ A Figura 3.2.1 mostra uma representação esquemática do que pode acontecer quando uma partícula (ou macromolécula) de forma arbitrária e propriedades óticas op_2 , dentro de um meio com diferentes propriedades óticas op_1 , é iluminada por uma onda eletromagnética de intensidade I_i , frequência ν_i e estado de polarização P_i . Se forem excluídos os fenômenos de ressonância ou de completa absorção, a maior parte da radiação irá passar através da partícula sem nenhuma interação. A menor parte da radiação incidente induz na matéria a formação de um momento de dipolo $\vec{\mu}$, o qual, oscilando, gera um campo elétrico que vai espalhar radiação em todas as direções. O deslocamento na frequência, a distribuição angular, a polarização e a intensidade da radiação espalhada são determinadas pelo tamanho, forma e interações moleculares do material espalhador.

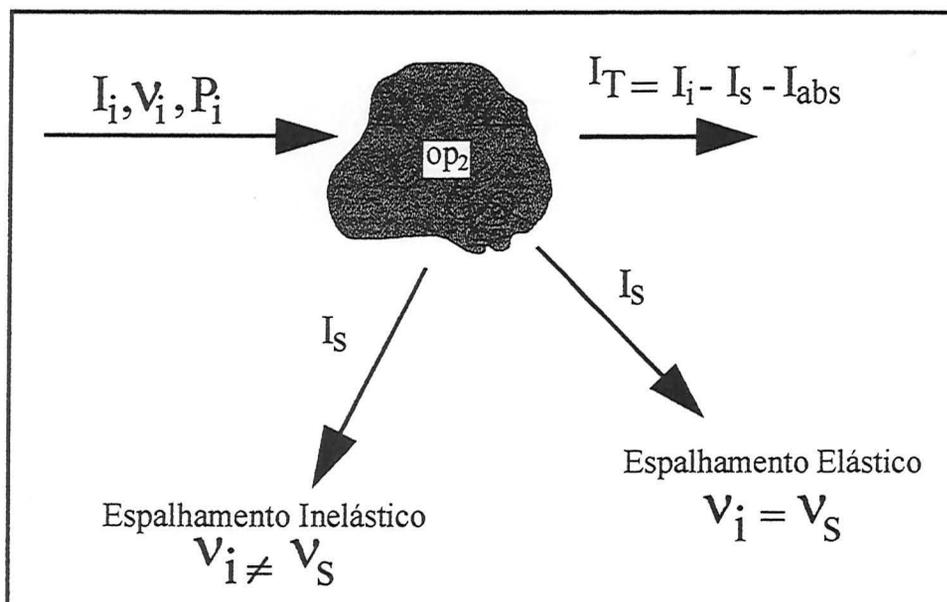


Figura 3.2.1: Interação de uma onda eletromagnética com a matéria. O subscrito i está relacionado à "incidente", enquanto s relaciona-se a "espalhado" e T à radiação transmitida.

A parte dominante da radiação espalhada possui frequência idêntica a da luz incidente ($\nu_i = \nu_s$), constituindo o denominado espalhamento de luz elástico. Porém, devido as transferências de energia do sistema material para o dipolo induzido, o restante da luz será espalhada com frequências maiores ou menores do que a frequência incidente ($\nu_i \neq \nu_s$), originando o espalhamento inelástico. Quando observa-se uma pequena diferença da frequência da luz espalhada em relação à frequência da luz incidente, o espalhamento denomina-se quase-elástico.

Restringindo-se o fenômeno de espalhamento da radiação eletromagnética para comprimentos de onda que correspondem aos da luz visível, tem-se o *espalhamento de luz*, no qual a radiação incidente situa-se entre 400 e 700 nm.

A oscilação do momento de dipolo induzido na matéria em análise pelo campo elétrico da luz incidente irá espalhar luz em todas as direções. A intensidade desta radiação espalhada depende da direção de polarização da luz incidente, do ângulo de espalhamento e de algumas características da solução. Assumindo que a luz incidente é linearmente polarizada, a intensidade espalhada de luz I_s por uma única molécula com dimensões muito menores que o comprimento de onda da radiação será: ²⁴

$$I_s = \frac{4\pi^2 M^2 (\sin^2 \phi) (dn/dc)^2 I_o}{N_A^2 \lambda^4 R^2} = \frac{SI_o}{R^2}. \quad (3.2.1)$$

Nesta equação, M é o peso molecular, dn/dc é o incremento do índice de refração da solução com a concentração, I_o é a intensidade da luz incidente, N_A é o número de Avogadro, λ é o comprimento de onda da luz incidente e R é a distância do ponto de espalhamento ao ponto de observação. ϕ é definido como sendo o ângulo formado entre a direção de propagação da luz espalhada com o campo elétrico da radiação incidente.

O espalhamento de luz designa uma grande quantidade de técnicas; porém, quando o fenômeno do espalhamento ocorre, a luz espalhada por uma determinada amostra contém todas as informações. O que difere entre as técnicas são as diferentes distribuições e faixas de frequência da luz espalhada em relação à luz incidente em que é feita a análise dos dados.

No espalhamento de luz elástico considera-se apenas a quantidade média da luz espalhada em uma determinada direção, sem levar em conta a modificação ou distribuição de frequências. Neste caso, tem-se o clássico experimento de espalhamento de luz estático (SLS). No espalhamento quase-elástico, por outro lado, são levadas em consideração basicamente as flutuações de intensidade da luz espalhada. Neste caso, tem-se o espalhamento de luz dinâmico (DLS), no qual uma das técnicas muito utilizadas, principalmente na análise de polímeros, é a espectroscopia de correlação de fótons (PCS).²⁴ Já as técnicas conhecidas como Brillouin²⁵ e Raman²⁶ são oriundas de uma maior modificação na frequência da luz espalhada e são classificadas como formas de espalhamento inelástico.

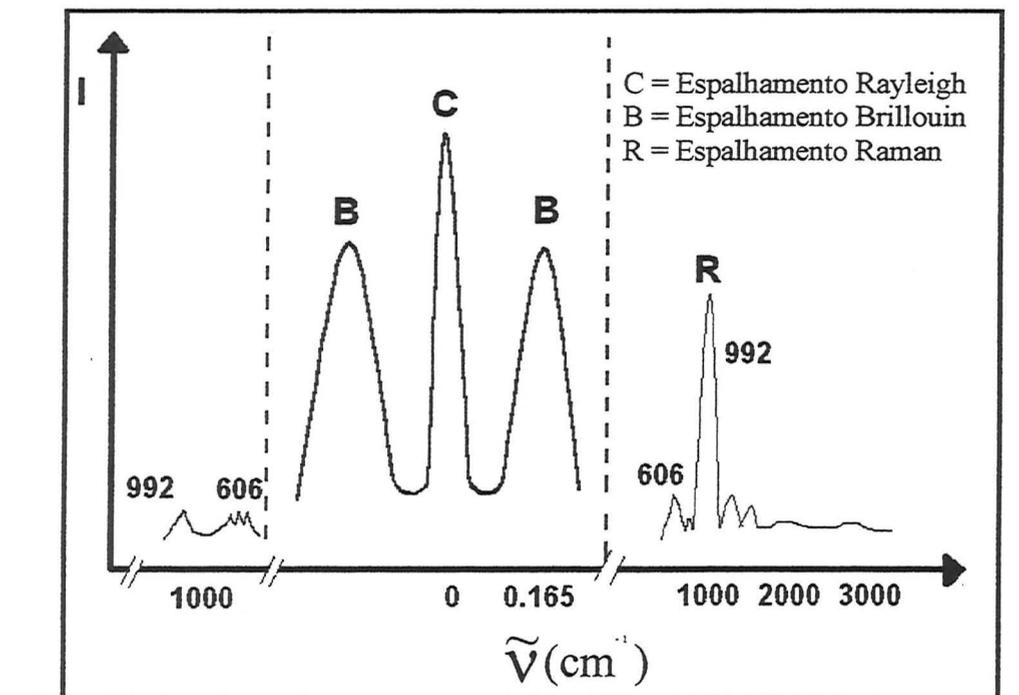


Figura 3.2.2: Distribuições de frequência em número de onda da luz espalhada em um experimento de espalhamento de luz. A intensidade I está em unidades arbitrárias.

A Figura 3.2.2 indica a distribuição de frequência ν_s , típica de um experimento de espalhamento de luz, de onde são retiradas as informações nas diferentes técnicas. Para facilitar a visualização, a Figura 3.2.2 não está na proporção correta pois a intensidade dos

picos Brillouin e Raman são bem menores do que as indicadas com relação a banda de Rayleigh.

A Figura 3.2.3a ilustra a geometria utilizada em um experimento de espalhamento de luz com uma radiação incidente de campo elétrico E_o e um detector ótico no ponto D. A conservação do momento no processo resulta em um diagrama de vetor de onda como mostrado na Figura 3.2.3b, onde, de maneira esquemática, o vetor de espalhamento q pode ser relacionado com os vetores de onda k e o ângulo de espalhamento θ . A quantidade q é a diferença entre os vetores de onda espalhado, k_s , e incidente, k_i :

$$\vec{q} = \vec{k}_s - \vec{k}_i \quad (3.2.2)$$

onde,

$$k_i = \frac{2\pi n}{\lambda_i} \quad (3.2.3)$$

$$k_s = \frac{2\pi n}{\lambda_s}. \quad (3.2.4)$$

λ_i e λ_s são os comprimentos de onda da radiação incidente e espalhada e n é o índice de refração do meio.

Como no espalhamento Rayleigh o comprimento de onda da luz espalhada é muito próximo da luz incidente, então $k_s \cong k_i \cong 2\pi/\lambda_i$. Pela Figura (3.2.3) observa-se a formação de um triângulo isósceles e a magnitude de q pode ser expressa pela lei dos cossenos:

$$q = 2k_i \operatorname{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{4\pi n_o}{\lambda_i} \operatorname{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (3.2.5)$$

onde n_o é o índice de refração do solvente.

Sendo o vetor de espalhamento q diretamente relacionado às dimensões do objeto observado, as quantidades que podem ser obtidas através de medidas de intensidade de luz espalhada em soluções diluídas ou semi-diluídas dependem do comprimento relativo de escala, $q.L$ selecionado, sendo L a maior dimensão do objeto observável.

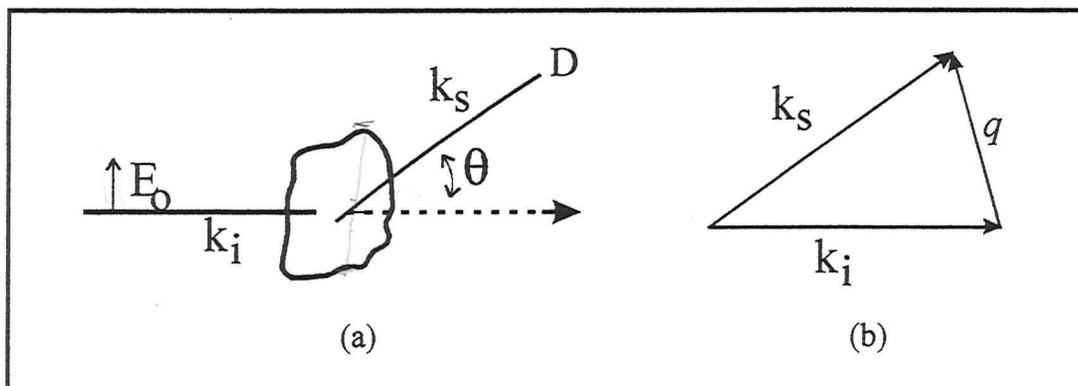


Figura 3.2.3: Vetores de onda e diagrama de conservação de momento com definição do vetor de onda q para um experimento genérico de espalhamento de luz.

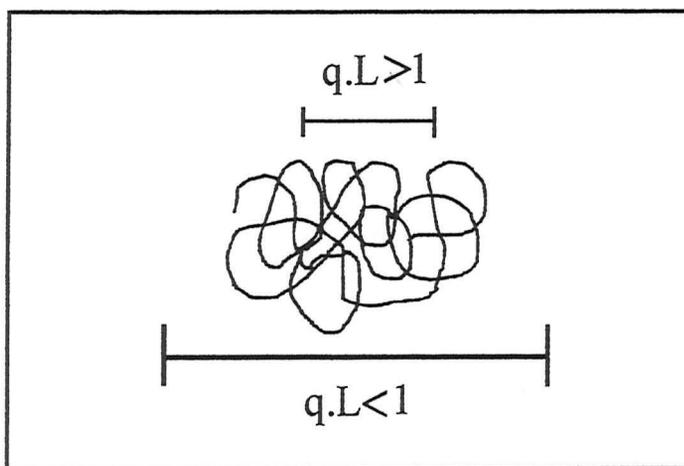


Figura 3.2.4: Relação entre o vetor de espalhamento (q) e a dimensão máxima do objeto observável (L).

Através da variação do ângulo de observação da luz espalhada, pode-se portanto ter acesso a diferentes porções do sistema em análise. É possível acessar propriedades locais quando $q.L > l$, ou grandes porções do sistema observado quando $q.L < l$.

A Figura 3.2.4 ilustra o sentido físico de $q.L$.

3.3. Espalhamento de Luz Estático

3.3.1. Métodos de Zimm, Berry e Debye

No espalhamento de luz estático, que fornece um método absoluto de determinação da massa molecular ponderal média, \overline{M}_w , além dos valores de raio de giro, R_g e segundo coeficiente virial, A_2 , mede-se o excesso da intensidade de luz espalhada pela solução comparado à intensidade de luz espalhada pelo solvente puro. A contagem dos fótons que chegam a fotomultiplicadora é feita através de uma média sobre um certo período de tempo e assume-se que a radiação espalhada exibe o mesmo comprimento de onda da luz incidente.

A teoria do espalhamento de luz por líquidos puros e soluções macromoleculares reporta a Smoluchowski, Einstein e Debye e é usualmente referida como “fluctuation theory”.²² De acordo com esta teoria, a luz espalhada se origina de flutuações da polarizabilidade α do meio espalhador. Em fluidos simples, pequenas flutuações de α se originam de flutuações na temperatura e na pressão e neste caso, o espalhamento geralmente é pequeno. Para soluções de polímeros o efeito dominante usualmente se origina de flutuações na concentração. Já que para a avaliação do excesso da luz espalhada, a intensidade espalhada pelo solvente é subtraída, as contribuições das flutuações na temperatura e pressão são eliminadas. Substituindo-se a polarizabilidade pelo índice de refração n , chega-se ao importante resultado:

$$\frac{i_\theta}{I_0} \sim C \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \left(\frac{\delta u}{\delta c} \right)_{T,P}^{-1}, \quad (3.3.1.1),$$

onde i_θ é o excesso de luz espalhada no ângulo θ , ($i_\theta = i_{sol} - i_{solv}$), I_o a intensidade primária e $\delta u / \delta c$ a flutuação local do potencial químico com a concentração. Já que $(\delta u / \delta c)_{T,P} = (\delta \pi / \delta c)_{T,P}$, e aplicando-se a expansão virial da pressão osmótica, obtém-se:

$$\frac{i_\theta}{I_o} \sim c \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 (M^{-1} + 2A_2c + 3A_3c + \dots)^{-1}, \quad (3.3.1.2),$$

ou em uma forma mais conveniente:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{I}{M} + 2A_2c + 3A_3c + \dots, \quad (3.3.1.3),$$

onde K é uma constante ótica, também conhecida como fator de contraste ótico, dada por

$$K = \frac{4\pi^2 n_o^2 (dn/dc)^2}{N_A \lambda_o^4}. \quad (3.3.1.4).$$

R_θ é denominado razão de Rayleigh, e é dado pela relação entre o excesso de luz espalhada e a intensidade da radiação incidente no sistema, levando-se em consideração a distância r do volume de espalhamento até o detector:

$$R_\theta = \frac{r^2 i_\theta}{I_o}. \quad (3.3.1.5)$$

Já que a determinação do valor absoluto da intensidade primária é bastante difícil, costuma-se obter R_θ do sistema espalhante com relação a R_θ de um padrão com espalhamento conhecido, como benzeno ou tolueno. A razão de Rayleigh é então derivada como

$$R_{\theta} = \frac{i_{\text{solução}} - i_{\text{solvente}}}{i_{\text{padrão}}} \cdot R_{\theta \text{ padrão}} \quad (3.3.1.6)$$

$R_{\theta \text{ padrão}}$ é encontrado na literatura para luz incidente não-polarizada ou verticalmente polarizada, a 90° , para diversos comprimentos de onda de luz incidente.²⁷

A equação (3.3.1.3) representa a relação básica para a determinação da massa molecular de macromoléculas. Para sistemas polidispersos a massa molecular média \overline{M}_w é dada pela relação:

$$R_{\theta}/K = \sum C_i \cdot M_i \quad (3.3.1.7).$$

Dividindo-se ambos os lados da equação 3.3.1.7 por $C = \sum C_i$, onde $C_i = M_i N$, chega-se a

$$\frac{R_{\theta}}{Kc} = \frac{\sum C_i \cdot M_i}{\sum C_i} = \overline{M}_w \quad (3.3.1.8)$$

Para sistemas contendo macromoléculas, a razão de Rayleigh R_{θ} depende do vetor de espalhamento q . Esta dependência se origina do fato de que diferentes pontos de espalhamento na solução podem exibir uma relação de fase, havendo assim interferência. Esta interferência é descrita pelo fator de estrutura, $S(q)$:

$$S(q) = \sum_i^x \sum_j^x \langle \exp(iqr_{ij}) \rangle, \quad (3.3.1.9)$$

onde x representa o número de pontos espalhados no volume de espalhamento e $r_{ij} = r_i - r_j$, os vetores de distância entre os elementos i e j . No limite da diluição infinita, $S(q)$ reduz-se a pura interferência intramolecular $P(q)$, comumente conhecida como fator de forma ou fator de espalhamento da partícula:

$$P(q) = \frac{S(q)}{S(0)} = \frac{1}{N^2} \sum_i^N \sum_j^N \langle \exp(iqr_{ij}) \rangle, \quad (3.3.1.10),$$

onde N é o número de elementos espalhadores.

Colocando-se o fator de forma na equação (3.3.1.3), chega-se ao seguinte resultado para sistemas polidispersos:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{\bar{M}_w \cdot P_z(q)} + 2A_2c + 3A_3c + \dots, \quad (3.3.1.11)$$

onde z subscrito denota a média z de $P_z(q)$, definida como

$$P_z(q) = \frac{\sum m_i M_i P_i(q)}{\sum m_i M_i}, \quad (3.3.1.12)$$

sendo m_i a fração de massa da partícula i com massa molar M_i . O fator de forma $P(q)$ depende da geometria das partículas espalhadoras.

Para pequenos valores de q , $P_z(q)$ pode ser expandido como ²⁸

$$P_z(q) = 1 - \frac{1}{3} q^2 \langle R_g^2 \rangle_z + \dots, \quad (3.3.1.13)$$

permitindo a determinação da média- z do raio de giro, $\langle R_g^2 \rangle_z$ que é definido como a distância média quadrática de todos os segmentos do polímero ao seu centro de massa:

$$\langle R_g^2 \rangle_z = \frac{1}{N} \sum |S_i|^2 \dots, \quad (3.3.1.14)$$

com

$$\langle R_g^2 \rangle_z = \frac{\sum m_i M_i \langle R_g^2 \rangle_i}{\sum m_i M_i} \quad (3.3.1.15)$$

S_i é a distância do segmento i ao centro de massa.

A combinação das equações (3.3.1.13) e (3.3.1.11) fornece a famosa relação de Zimm.²⁰

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{\bar{M}_w} \left(1 + \frac{1}{3} q^2 \langle R_g^2 \rangle_z + \dots \right) + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots \quad (3.3.1.16)$$

A partir desta equação é possível relacionar-se \bar{M}_w , A_2 e R_g com a intensidade média da luz espalhada pelas macromoléculas em solução a diferentes ângulos de espalhamento, através de um gráfico como o representado na Figura 3.3.1.1.

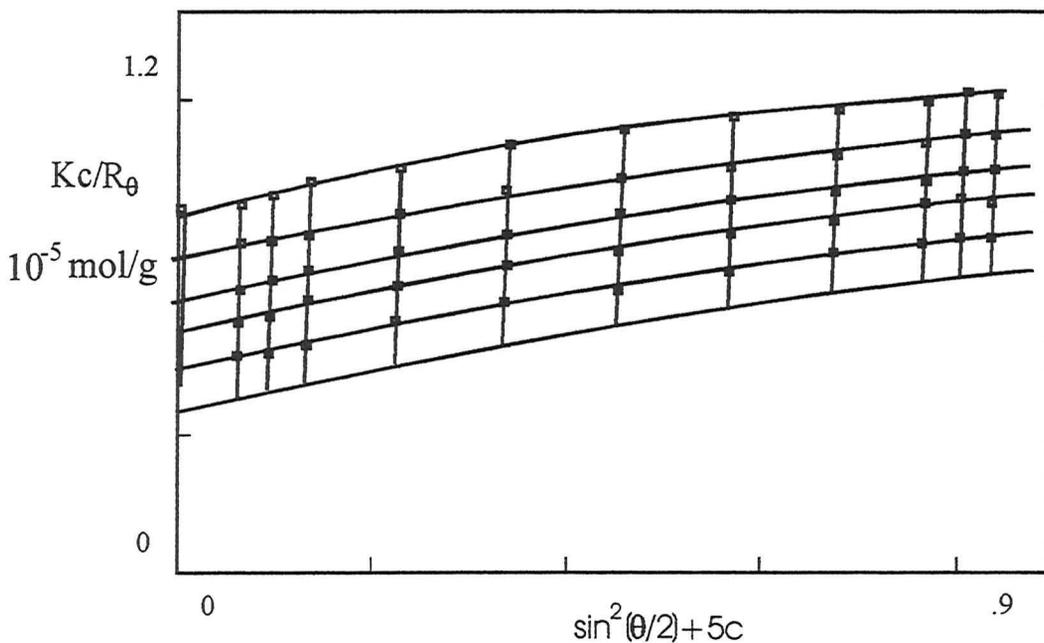


Figura 3.3.1.1: Exemplo de um gráfico de Zimm.

Quando as partículas que espalham luz possuem um tamanho pequeno comparado ao comprimento de onda da luz, o termo angular da equação (3.3.1.16) pode ser

desconsiderado, e neste caso, o experimento necessita de apenas um ângulo para obter-se o gráfico de Debye, que obedece a equação:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{\bar{M}_w} + 2A_2 \cdot c \quad (3.3.1.17)$$

O ângulo tipicamente usado é de 90°, porque neste, tanto as contribuições de impurezas, quanto as de formação de gel são insignificantes.

O termo linear na equação (3.3.1.11) é o primeiro de uma expansão polinomial em c . Estes termos, que vêm de uma expansão da pressão osmótica em c , podem ser importantes para altas concentrações quando se tem fortes interações entre as partículas ou para polímeros ramificados. Por qualquer uma dessas razões, o gráfico de Zimm pode mostrar curvaturas ascendentes, e neste caso, podem ser feitas aproximações com termos de mais alta ordem em c e em $\text{sen}^2(\theta/2)$. Com poucos pontos é sempre possível aproximar os dados das medidas muito bem com altas ordens polinomiais, porém em muitos casos, os parâmetros calculados com aproximações de alta ordem podem não ter significado físico correto. Assim o mais conveniente é usar uma aproximação linear dos dados através da equação de Berry:²⁹

$$\left[\frac{Kc}{R_\theta} \right]^{0,5} = \left[\frac{I}{\bar{M}_w} \right]^{0,5} \cdot \left[\frac{I}{6} (R_g^2 \cdot q^2) \right] \cdot [1 + A_2 \bar{M}_w c] \quad (3.3.1.18)$$

Esta equação é a base para o gráfico de Berry. Tem-se neste caso, a raiz quadrada de Kc/R_θ contra $\text{sen}^2(\theta/2)$.

Através de medidas de espalhamento de luz estático extrapoladas para ângulo zero, pode-se obter o inverso da compressibilidade osmótica ou módulo osmótico:³⁰

$$\frac{Kc}{R_{\theta=0}} = \frac{1}{M_{ap}} = \frac{1}{RT} \frac{\partial \pi}{\partial c} = (1/\bar{M}_w) (1 + 2A_2 \bar{M}_w \dots) \quad (3.3.1.19)$$

onde M_{ap} é a massa molecular aparente e π a pressão osmótica. A recíproca da compressibilidade osmótica (módulo osmótico reduzido) é, em bom solventes, uma medida das forças repulsivas entre as partículas em solução e também depende da massa molar das partículas. O módulo osmótico reduzido, $(\bar{M}_w / RT)(\partial\pi / \delta c)$, é uma função do parâmetro $X = A_2 \bar{M}_w c$, proporcional a c/c^* , e fornece uma definição termodinâmica da concentração crítica. Para macromoléculas de diferentes massas moleculares, uma curva comum é obtida através de um gráfico do módulo osmótico contra X .

A equação (3.3.1.19) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{\bar{M}_w K c}{R_\theta} = 1 + 2X + 3gX^2 \quad (3.3.1.20)$$

onde g é um parâmetro relacionado com a arquitetura do polímero.³¹ Experimentalmente, o valor de g pode ser determinado através da equação:

$$\frac{A_2 R_{\theta=0}}{K} = \frac{X}{(1 + 2X + 3gX)^2} \quad (3.3.1.21)$$

Um gráfico de $A_2 R_{\theta=0} / K$ em função de X , fornecerá o valor de g a partir da determinação do valor máximo assumido por $A_2 R_{\theta=0} / K$ (valor de y_{\max}).³¹ Com este valor, pode-se obter o parâmetro de estrutura g através da equação:

$$g = \left(\frac{1}{3}\right) \left[\frac{(1 - 2y_{\max})}{(2y_{\max})} \right]^2 \quad (3.3.1.22)$$

3.3.2. Dimensão Fractal

Medidas de espalhamento de luz estático também podem fornecer informações a respeito da dimensão fractal das estruturas em solução.^{7, 32}

Na região de $q.L > 1$, a intensidade da luz espalhada é proporcional a massa molecular contida em uma esfera de diâmetro q^{-1} ($I_s \approx M(q^{-1})$). Considera-se que a massa contida em uma esfera de raio L é proporcional a este raio elevado ao expoente da dimensão fractal d : $M(L) \approx L^{-d}$. A intensidade da luz espalhada é por isso proporcional a q^{-d} .²³ Assim, é possível medir-se a dimensão fractal das espécies em solução, d , através do espalhamento de luz estático, onde o aparecimento de uma forte dependência angular da luz espalhada pode ser relacionado à formação de macroestruturas no sistema através da relação:

$$I \propto q^{-d} \quad (3.3.1.23)$$

3.3.3. Fator de Despolarização

Na maioria dos experimentos de espalhamento de luz utiliza-se luz incidente polarizada, com o campo elétrico incidente e espalhado perpendiculares ao plano de espalhamento. Isto significa que os feixes de luz incidente e espalhado têm o mesmo plano de polarização se os centros espalhadores são isotrópicos. Se, porém, o tensor polarizabilidade criado no centro espalhador por ação do feixe incidente possui componentes anisotrópicos, a luz espalhada consistirá de duas partes: uma com o mesmo plano de polarização e outra com o plano de polarização perpendicular ao do feixe incidente, consistindo o que se convencionou chamar de luz espalhada polarizada e luz espalhada despolarizada, respectivamente.

Considerando-se um experimento envolvendo luz incidente verticalmente polarizada, I_V , as intensidades espalhadas polarizada (I_{VV}) e despolarizada (I_{VH}) podem ser obtidas, de forma que:

$$I_{VV} = I_{ISO} + \frac{4}{3}I_{VH}. \quad (3.3.2.1)$$

I_{ISO} corresponde a chamada intensidade isotrópica e forma a maior parte da intensidade I_{VV} , enquanto I_{VH} é denominada intensidade anisotrópica, dada por: ³³

$$I_{VH} = \frac{1}{15} N \langle \gamma^2 \rangle \quad (3.3.2.2)$$

sendo $\langle \gamma^2 \rangle$ a média quadrática da anisotropia ótica da molécula. A quantidade $\langle \gamma^2 \rangle$ é formalmente definida como uma média da anisotropia considerando-se:

$$\langle \gamma^2 \rangle = \frac{3}{2} \left\langle \alpha_{ij} \alpha_{ji} - \frac{1}{3} (\alpha_{ii})^2 \right\rangle \quad (3.3.2.3)$$

onde α é o tensor de polarizabilidade molecular e i e j correspondem aos eixos coordenados (x , y ou z) que constituem o componente do tensor polarizabilidade considerado. Os componentes α_{ii} correspondem ao traço do tensor e estão sempre presentes, independentemente do sistema molecular considerado. Se a molécula é óticamente isotrópica em todas as suas possíveis conformações, $\alpha_{ij} = \alpha \delta_{ij}$, logo $\langle \gamma^2 \rangle = 0$, sendo que δ significa uma modificação na conformação com respeito aos eixos coordenados.

A razão de despolarização ρ_V pode ser definida como:

$$\rho_V = \frac{I_{VH}}{I_{VV}} \quad (3.3.2.4)$$

A intensidade I_{VH} pode também ser dada de acordo com Horn e Benoit ^{34, 35}, para uma cadeia Gaussiana de massa M como:

$$I_{VH} = I_o K \frac{3}{5} \frac{M}{N} \gamma^2 \quad (3.3.2.5)$$

sendo K o fator de contraste ótico já definido (equação 3.3.1.4) e N o número de segmentos da cadeia estatisticamente independentes, considerados para efeito de luz espalhada como o número de unidades monoméricas. De acordo com esta equação, a intensidade da luz espalhada despolarizada não depende da massa molar da macromolécula mas somente da sua concentração e anisotropia γ .

3.4. Espalhamento de Luz Dinâmico

3.4.1. Origens

No espalhamento de luz dinâmico, através da espectroscopia de correlação de fótons (PCS), são levadas em consideração as flutuações na intensidade da luz espalhada que se originam em modificações localizadas no índice de refração da solução. Isto se dá devido a flutuações locais na concentração da solução, que são resultados da difusão translacional do sistema, difusão rotacional ou relaxações internas das cadeias poliméricas em solução.²⁴ Ou seja, o evento básico a que se tem acesso através do espalhamento de luz dinâmico são as flutuações na concentração.

Em uma solução de moléculas de polímero em um solvente ou em uma suspensão de partículas em um fluido, as moléculas ou partículas estão em um movimento irregular causado por energia térmica dado para estas por colisões com o solvente ou moléculas do fluido (movimento Browniano). Estas colisões causam nas partículas movimento translacional e rotacional. A probabilidade P de se encontrar uma molécula na posição $\vec{\rho}$ ao tempo t é dada por:¹⁴

$$\frac{\partial P(\rho, t)}{\partial t} = D_i \nabla^2 P(\rho, t) \quad (3.4.1.1)$$

onde D_t é o coeficiente de difusão translacional da partícula e ∇^2 é o operador Laplaciano que envolve as derivadas parciais em x , y e z .

Com a incidência de um feixe de luz na solução, o campo elétrico total espalhado num dado tempo é resultado da superposição dos campos elétricos espalhados por todas as partículas no volume de espalhamento. Para obter-se a intensidade total de luz espalhada deve-se primeiro calcular o campo elétrico espalhado para cada molécula, E_s , e então somar-se os campos elétricos, elevando ao quadrado. Considerando-se todas as moléculas idênticas, as contribuições do campo elétrico devido às moléculas individuais terão a mesma magnitude, mas as fases serão diferentes. Ou seja, para calcular-se a intensidade de luz espalhada a partir de um conjunto de moléculas, as contribuições do campo elétrico da luz espalhada devido a moléculas individuais devem ser adicionadas levando-se em conta os diferentes ângulos de fase. Para o componente de E_s em fase com o feixe de referência, tem-se: ²⁴

$$E_s^i = E_s \sum_i \cos \delta_i \quad (3.4.1.2)$$

e para a componente com um ângulo de fase de 90° :

$$E_s^0 = E_s \sum_i \text{sen } \delta_i . \quad (3.4.1.3)$$

Considerando-se a energia depositada em um metro quadrado de área por segundo, conhecida como a intensidade do feixe I medida em W/m^2 , a intensidade de luz espalhada total é dada por: ²⁴

$$I_s = \frac{1}{377} E_s^2 \left[\left(\sum_{i=1}^N \cos \delta_i \right)^2 + \left(\sum_{i=1}^N \text{sen } \delta_i \right)^2 \right] \quad (3.4.1.4)$$

onde N é o número de moléculas no volume de espalhamento.

A equação (3.4.1.4) corresponde ao ponto de partida para a compreensão da espectroscopia de correlação de fótons. Pode-se escrever essa equação em uma forma mais apropriada através da separação das somas em termos envolvendo somente uma molécula e termos envolvendo duas moléculas:

$$\begin{aligned} & \left(\sum_{i=1}^N \cos \delta_i \right)^2 + \left(\sum_{i=1}^N \sin \delta_i \right)^2 = \\ & = \sum_{i=1}^N \left(\cos^2 \delta_i + \sin^2 \delta_i \right) + 2 \sum_{i=1}^N \left(\cos \delta_i \cos \delta_j + \sin \delta_i \sin \delta_j \right) \end{aligned} \quad (3.4.1.5)$$

Usando-se as identidades de seno e cosseno, pode-se então reescrever a intensidade espalhada total como:

$$I_s = I_s(1) \left[N + 2 \sum_{j>i=1}^N \cos(\delta_i - \delta_j) \right]. \quad (3.4.1.6)$$

O valor instantâneo do último termo na equação (3.4.1.6) não é zero. De fato, este termo pode assumir qualquer valor de $-N$ a $+N$, conduzindo a um resultado tal que o valor da intensidade espalhada pode flutuar entre zero a duas vezes este valor médio. O tempo necessário para a flutuação da intensidade ir de um extremo a outro é aproximadamente o tempo necessário para duas moléculas moverem-se uma com respeito a outra o suficiente para trocarem a fase relativa da luz espalhada de 0 a π radianos. Este tempo irá depender do ângulo de espalhamento assim como do tamanho da molécula. Valores típicos são de poucos microsegundos (μs) para moléculas com massa molecular em torno de 25000 a muitos milisegundos (ms) para objetos maiores, tais como uma célula.

Pode-se dizer, portanto, que as flutuações na intensidade da luz espalhada são manifestações dos deslocamentos na frequência $\pm \Delta \nu$ dos fótons espalhados, sendo que a magnitude e o sinal do deslocamento dependem da velocidade e da direção (com respeito a radiação incidente) de deslocamento da partícula. Assim, a luz espalhada consiste em um estreito espectro Lorentziano de frequências centrado em torno da frequência incidente do

laser, ν_0 . Um típico volume de espalhamento contém muitas dessas partículas movendo-se com diferentes velocidades e em diferentes direções. Conseqüentemente o espectro da luz espalhada é simetricamente alargado e como o movimento da partícula não contém direção preferencial, este contém uma distribuição contínua na freqüência, conforme ilustrado Figura 3.4.1.1.

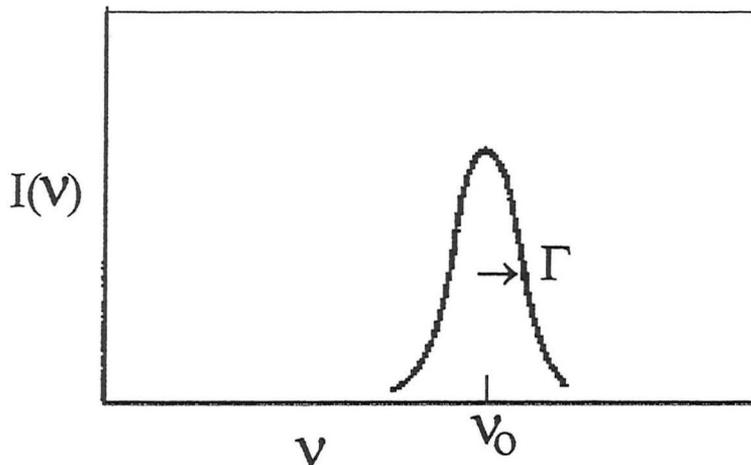


Figura 3.4.1.1: Espectro ótico da luz espalhada por uma partícula em movimento Browniano.

3.4.2. A Função de Correlação Temporal

Quando as mudanças na freqüência da luz espalhada em relação à freqüência da luz incidente são muito pequenas para serem resolvidas por meio de analisadores de luz convencionais, o sinal pode ser processado na forma de uma função de correlação temporal. Desta forma pode-se obter o valor de Γ representado na Figura 3.4.1.1, que neste caso denomina-se taxa de relaxação.

A função de correlação temporal estabelece uma periodicidade entre os sinais de intensidade obtidos durante um certo tempo, correlacionando-os, visto que existe uma similaridade entre os movimentos das partículas que espalham luz. Expressa portanto o grau no qual duas propriedades dinâmicas estão correlacionadas a um certo período de tempo.

Para compreender como se obtém uma função de correlação, considera-se x_1 e x_2 variáveis aleatórias que se referem a valores os quais podem ser assumidos nos instantes de tempo t_1 e t_2 , respectivamente, pela função $x(r,t)$ de um dado processo aleatório. Pode-se fazer medidas a N instantes de tempo, $t_1 - t_N$, obtendo-se valores das variáveis aleatórias $x_1 - x_N$, o que corresponde a uma medida da função de densidade de probabilidade $w(x_1, x_2, \dots, x_N)$. Um processo aleatório contínuo é definido pela especificação de todas as séries de variáveis randômicas e de suas funções de distribuição de probabilidade para todos os valores de N . Por exemplo, o valor de intensidade de luz espalhada detectada por um fotodetector como função do tempo é uma função de amostragem de processos aleatórios, como mostrado na Figura 3.4.2.1. A propriedade $x(t)$, que pode ser a intensidade de luz espalhada, flutua no tempo de acordo com o movimento das moléculas em um fluido. A medida de x no equilíbrio é simplesmente uma média no tempo:³⁶

$$\bar{x}(r, t) = \frac{1}{2T} \int_{t_0}^{t_0+2T} x(r, t) dt, \quad (3.4.2.1)$$

onde t_0 é o tempo no qual a medida é iniciada e $2T$ é o período de tempo no qual é feita a medida. A média vem a ser significativa somente se $2T$ é grande comparado ao período da flutuação. O experimento ideal seria aquele no qual x é a média sobre um tempo infinito:

$$\langle x \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{t_0}^{t_0+2T} x(r, t) dt, \quad (3.4.2.2)$$

Se x é estacionário, ou seja, é uma propriedade no qual a média é independente do tempo inicial, t_0 , a equação 3.4.2.2 pode ser reescrita na forma:

$$\langle x \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T x(r, t) dt \quad (3.4.2.3)$$

A integração em 3.4.2.3 pode ser feita de $-T$ a T ou de 0 a $2T$. Considerando-se o período de tempo decorrido (τ) entre cada medida de $x(t)$, a função de autocorrelação pode ser então definida:

$$C_x(\tau) = \langle x(t)x(t+\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T x(t)x(t+\tau) dt. \quad (3.4.2.4)$$

τ é também conhecido como "delay time", o qual é muito pequeno comparado aos tempos das flutuações.

A Figura 3.4.2.1 mostra o comportamento de $x(t)$, que neste caso representa as flutuações de intensidade da luz espalhada por uma amostra devido ao movimento das moléculas em um fluido.

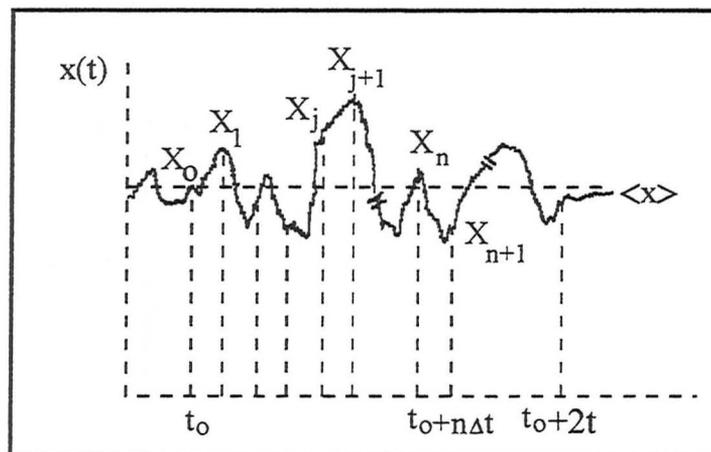


Figura 3.4.2.1: Típica função de amostragem de um processo aleatório de parâmetros contínuos, no qual a propriedade $x(t)$ flutua no tempo à medida que as moléculas movem-se no fluido. Aqui, $t_n = n\Delta t$ e x_n é o valor de x em $t_0 + n\Delta t$.

Quando τ tende a 0, $\langle x(t)x(t+\tau) \rangle$ tende a $\langle |x(t)|^2 \rangle$ e quando τ tende ao infinito, a mesma expressão torna-se $\langle x \rangle^2$. Logo, a função de correlação de uma

propriedade não periódica x decai de seu valor original $\langle |x(t)|^2 \rangle$ se τ tende a 0 e atinge o valor de $\langle |x(t)|^2 \rangle$ se τ tende a ∞ . A Figura (3.4.2.2) mostra uma função de correlação temporal de uma propriedade aleatória que pode ser a intensidade de luz espalhada por uma determinada amostra. O tempo onde $x(t)$ assume o valor $1/e$ corresponde ao tempo médio para uma molécula difundir sobre uma distância $1/q$, que é denominado tempo de relaxação, τ_R .

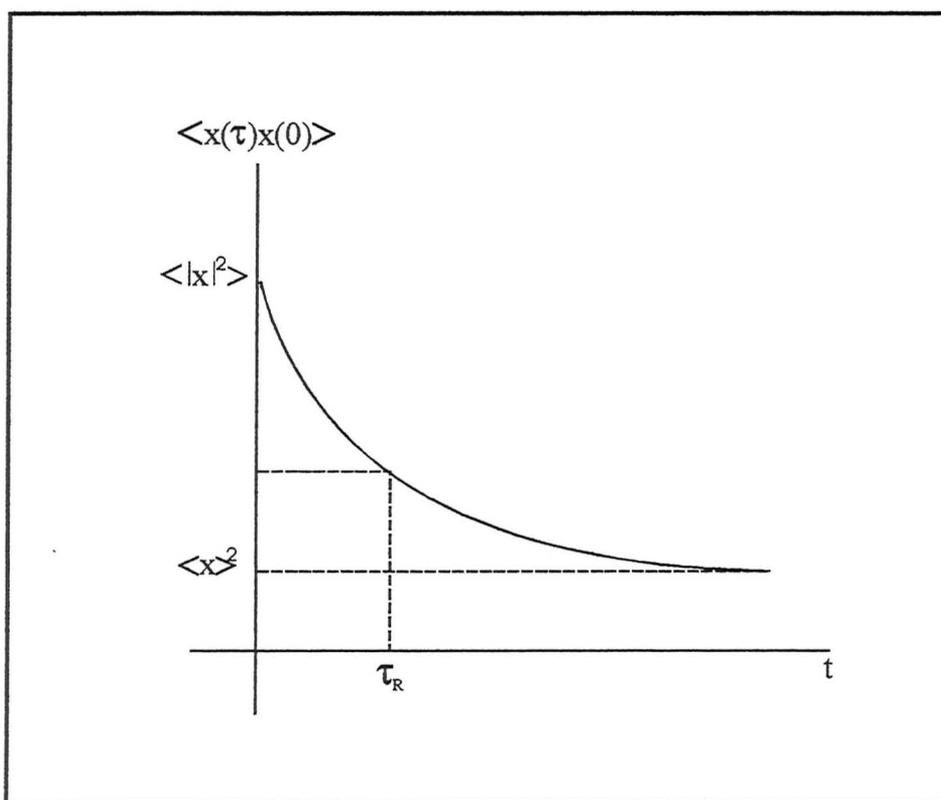


Figura 3.4.2.2: Função de correlação temporal $\langle x(\tau)x(0) \rangle$ de uma propriedade aleatória x . A função começa a $\langle |x|^2 \rangle$ a $\tau = 0$ e decai a $\langle x \rangle^2$ quando $\tau > \tau_R$, sendo τ_R o tempo de decaimento característico para x .

Se o eixo x é dividido em intervalos discretos de tempo Δt , como mostrado na Figura (3.4.2.1), tal que $t_j = j\Delta t$, $t_n = n\Delta t$, $T = n\Delta t$ e $\tau_n = t_j + t_n - t_j = (j+n)\Delta t - j\Delta t$, e supondo-se que x

varie muito pouco no intervalo de tempo Δt , a função de correlação temporal assume a forma:

$$C_x(\tau_n) = \langle x(0)x(\tau_n) \rangle \cong \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2N} \sum_{j=1}^{2N} x_j x_{j+n} \quad (3.4.2.5)$$

onde x_j é o valor da propriedade no começo do j -ésimo termo.

A ferramenta com a qual se obtém a função de correlação é o correlador. O tempo de operação do correlador é controlado por um gerador de tempo de amostragem que divide o tempo nos intervalos $\Delta\tau$, de igual duração. Ao final de cada tempo de amostragem, um registrador de deslocamentos conta o número de pulsos de entrada n_0, n_1, \dots que chegam ao correlador. Isto pode ser visualizado na Figura (3.4.2.3).

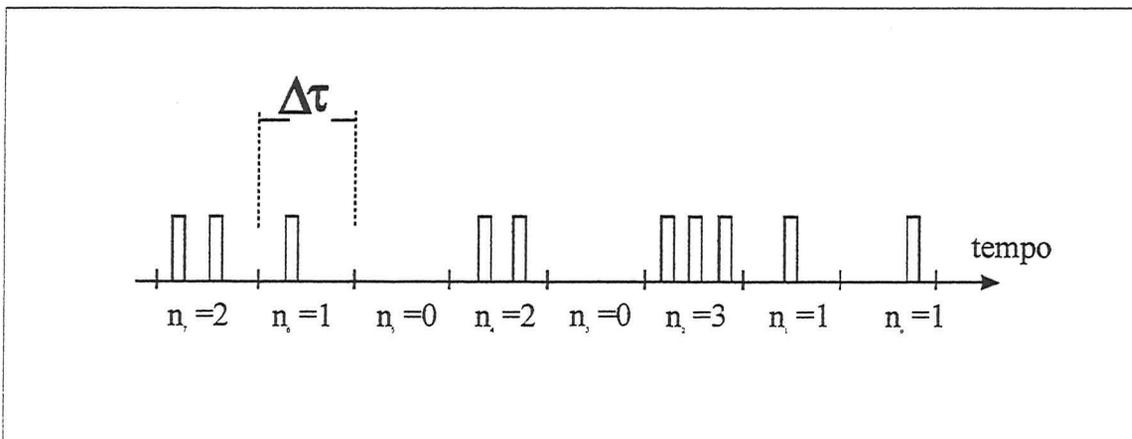


Figura 3.4.2.3: Representação esquemática de pulsos fotoelétricos que chegam ao correlador e computação da função de correlação.

Ao final de cada tempo de amostragem, o número de pulsos armazenados no registrador de deslocamento é computado no primeiro estágio. O número que estava no primeiro estágio é deslocado para o segundo e o que estava neste é deslocado para o terceiro e assim sucessivamente. Depois de um certo tempo de operação do correlador, o primeiro estágio contém $x(t-\Delta\tau)$, o segundo $x(t-2\Delta\tau)$, o terceiro $x(t-3\Delta\tau)$ e o j -ésimo estágio conterà $x(t-j\Delta\tau)$.

Durante o tempo de amostragem, cada pulso que chega na entrada é processado por um comando gerenciador de somas e informa a todos os somadores do correlador que adicionem cada um dos números armazenados no registrador ao número armazenado no canal associado da memória da função de correlação. Durante uma seqüência de pulsos, como mostrado na Figura 3.4.2.3, para um tempo de amostragem com intervalo 2, o produto $n_2.n_3=0$ é adicionado à memória da função de correlação do canal 1, o produto $n_2.n_4=6$ é adicionado ao canal 2, $n_2.n_5=0$ é adicionado ao canal 3, e assim sucessivamente. Assim o correlador acumulará nos canais, de forma genérica no j-ésimo canal:

$$C(j\Delta\tau) = n_0n_j + n_1n_{j+1} + n_2n_{j+2} = \sum_{i=0}^{N-1} n_i n_{i+j}. \quad (3.4.2.6)$$

Quando a variação do valor da função no tempo $\Delta\tau$ é pequena, a equação (3.4.2.6) torna-se uma boa aproximação da verdadeira função de correlação. Os números n_i representam o número de vezes que o conteúdo de cada etapa do registrador de deslocamento é adicionado ao seu respectivo canal de memória da função de correlação, e os números n_{i+j} são os números armazenados no registro de deslocamento.

A função de correlação da intensidade definida, $C(t)$, relaciona-se com a função de correlação do campo elétrico, $g_I(t)$, através da relação de Siegert:

$$C(t) = 1 + \beta |g_I(t)|^2 \quad (3.4.2.7),$$

sendo β o fator de coerência ótica.

3.4.3. Análise das Funções de Correlação Temporal

A partir da função de correlação temporal pode-se obter, por inversão da transformada de Fourier, o espectro de freqüências da flutuação ou, no caso do espalhamento de luz, a intensidade de luz espalhada em função da freqüência:

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \langle x(t)x(t+\tau) \rangle dt, \quad (3.4.3.1)$$

onde $I(\omega)$ é a quantidade do sinal A que está na frequência ω , sendo $I(\omega)$ denominada densidade espectral.

A partir do espectro de frequências da flutuação pode-se ter acesso ao valor de Γ para sistemas monodispersos, já definido na Figura 3.4.1, através de um ajuste por uma curva Lorentziana, conforme a equação abaixo:

$$I(\omega) = \frac{(2\Gamma)}{(\omega^2 + \Gamma^2)}. \quad (3.4.3.2)$$

Equivalentemente, para o caso de partículas esféricas monodispersas em um fluido e sem nenhuma interação, a função de correlação $C(\tau)$ pode ser definida analiticamente em função de Γ .

$$C(\tau) = A_0 + Ae^{-\Gamma t}. \quad (3.4.3.3)$$

Para sistemas polidispersos, por outro lado, é dada por uma soma de exponenciais representadas por uma integral de Laplace do tipo:

$$C(t) = \int_0^{\infty} G(\Gamma).e^{-\Gamma t} d\Gamma. \quad (3.4.3.4)$$

Entre as aproximações matemáticas mais úteis para a interpretação da equação 3.4.3.4 estão o método dos cumulantes^{37,38} e o método da inversão da integral de Laplace, que serão discutidos com mais detalhes no capítulo 4.2.

Obtido o valor de Γ e desde que $q.L < 1$, o valor do coeficiente de difusão translacional, D_T pode ser determinado pela relação:³⁹

$$\Gamma = D_T \cdot q^2. \quad (3.4.3.5)$$

A extrapolação dos valores de D_T obtidos para diferentes concentrações a $c=0$, fornece o coeficiente de difusão a diluição infinita, D_o . Este pode ser relacionado a propriedades particulares de soluções e dispersões. Considerando-se, por exemplo, a relação

$$D_o = k_B T / f, \quad (3.4.3.6)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e f é o coeficiente de fricção molecular,³⁹ medidas de PCS podem fornecer o tamanho das partículas espalhadoras. Para partículas esféricas e sem interação, $f=6\pi\eta R_h$, onde η é a viscosidade do fluido à temperatura T e R_h o raio hidrodinâmico da partícula. Para partículas não-esféricas, o cálculo de R_h dará uma média da dimensão das partículas.

Por outro lado, em solução diluída de macromoléculas, a dependência da concentração pode ser descrita por uma equação linear conforme 3.4.3.7. O coeficiente de difusão da macromolécula, dependente da concentração, D_c , pode ser determinado a partir desta equação por extrapolação para ângulo zero.

$$D_c = D_o(1 + k_D C), \quad (3.4.3.7)$$

onde k_D é o coeficiente virial da difusão e pode ser relacionado com a qualidade do solvente.

Além disso, aplicando-se a relação de Stokes-Einstein, a qual é análoga à equação 3.4.3.6, pode-se obter o valor do raio hidrodinâmico do polímero em solução, R_h , o qual é equivalente ao raio de uma esfera que tenha, no mesmo solvente, coeficiente de fricção igual ao da macromolécula.³⁹

$$D_o = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h}. \quad (3.4.3.8)$$

Alguns parâmetros importantes podem ainda ser obtidos através da combinação de resultados do espalhamento de luz estático e dinâmico aplicado a macromoléculas, como por exemplo, o parâmetro $\rho = R_g/R_h$, que é sensível à conformação da cadeia polimérica em solução.³⁹

Quando a concentração do polímero aumenta na solução, as fracas interações hidrodinâmicas entre as moléculas são superadas por fortes interações cooperativas, que ocorrem quando os entrelaçamentos entre as cadeias poliméricas se tornam mais efetivas. Em soluções semi-diluídas as cadeias poliméricas podem ser divididas em esferas ou *blobs* de tamanho ξ , o qual define a distância média entre dois pontos de entrelaçamento. Neste modelo, para soluções semi-diluídas, é assumido que não existem interações entre os *blobs* e que ξ depende somente da concentração e não do peso molecular do polímero. O valor de ξ diminui com o aumento da concentração e é definido por $\xi = a(c/c^*)$, sendo a uma constante. No regime semi-diluído o *blob* se desloca dentro de uma rede onde ξ é o tamanho de cada malha desta rede e a solução é vista como um empilhamento compacto de esferas independentes.²³

O coeficiente de difusão cooperativo, $D_{coop.}$, que é relacionado com o movimento dos pontos de entrelaçamento do polímero, pode ser definido a partir do raio hidrodinâmico do *blob*, ξ_h , por aplicação da relação de Stokes-Einstein:³⁹

$$D_{coop.} = \frac{k_B T}{6\pi\eta\xi_h} \quad (3.4.3.9)$$

Em solução semi-diluída, o valor de $D_{coop.}$ é determinado por espalhamento de luz dinâmico.

A termodinâmica irreversível mostra que a dependência do coeficiente de difusão dependente da concentração, D_c com a concentração pode ser estabelecida por:³⁰

$$D_c = (k_B T / f_c) \left[(\bar{M}_w / RT) (\delta\pi / \delta c) \right], \quad (3.4.3.10)$$

onde f_c é o coeficiente de fricção dependente da concentração. O termo dentro dos colchetes em 3.4.3.10 corresponde ao módulo osmótico reduzido. Assim, por combinação de espalhamento de luz estático e dinâmico, o coeficiente de fricção pode ser determinado:

$$f_c = (k_B T / D_c) \bar{M}_w (Kc / R_{\theta=0}). \quad (3.4.3.11)$$

Em soluções diluídas a dependência da concentração do coeficiente de fricção pode ser aproximada por uma equação linear do tipo:

$$f_c = f_o (1 + k_f c). \quad (3.4.3.12)$$

Nos últimos anos soluções semi-diluídas de polímeros têm sido objeto de intenso estudo.^{6,7,8,31} Neste regime ocorre a formação de uma rede homogênea de entrelaçamentos entre as cadeias poliméricas, onde a influência da cadeia individual nas propriedades da solução é negligenciável e é esperada uma independência da massa molar do polímero. Existem porém alguns trabalhos publicados que não estão de acordo com a existência de uma rede homogênea prevista para o regime semi-diluído. Estas heterogeneidades podem ser identificadas por espalhamento de luz através de um aumento da intensidade a baixos ângulos no espalhamento estático, e pelo aparecimento de um modo lento na função de correlação temporal, no espalhamento dinâmico.^{7,8,31}

4. Metodologia

4.1. Equipamento

O equipamento utilizado para as medidas de espalhamento de luz está esquematizado na Figura 3.1.1.

O sistema é constituído por: a) goniômetro (BI-200SM/Brookhaven Instruments Corporation/versão 2.0) de 200mm montado sobre uma base circular, acoplado a um motor que permite a seleção automática de ângulos; b) ótica de detecção consistindo de fendas e lentes colimadoras para coletar a luz incidente sobre a amostra e dirigir a luz espalhada ao sistema de detecção; c) polarizador de luz; d) fotomultiplicadora (PMT type: EMI 9863/350b04) ligada a um sistema discriminador e amplificador do sinal; e) porta-amostras apropriado às cubetas óticas, o qual está devidamente centrado em uma cuba ótica contendo decalina; f) software para armazenagem e tratamento dos dados de forma apropriada; g) laser He-Ne (SP127-35) emitindo luz a 633nm, com uma potência de 15 mW.

Para as medidas de espalhamento de luz estático, o computador dispõe de um *software* para armazenagem, análise e manipulação dos pulsos provenientes do equipamento. Para as medidas de PCS, um processador analógico multicanal, ou correlador, modelo BI9000AT, é utilizado para a obtenção de funções de correlação temporal (FCT).

O correlador está acoplado a um computador 486. Este dispõe ainda de rotinas computacionais capazes de analisar, com base em alguns modelos analíticos bem estabelecidos, as FCT obtidas. Neste caso, o sistema tem à disposição um software denominado BI-ISDA, que contém um programa baseado em cumulantes (BI-PCS), um programa para análise exponencial múltipla (NNLS), bem como uma versão simplificada do programa CONTIN¹⁴. Para o tratamento dos dados, o laboratório dispõe também de uma versão completa do CONTIN, devidamente adaptada (ver seção 4.3).⁴⁰

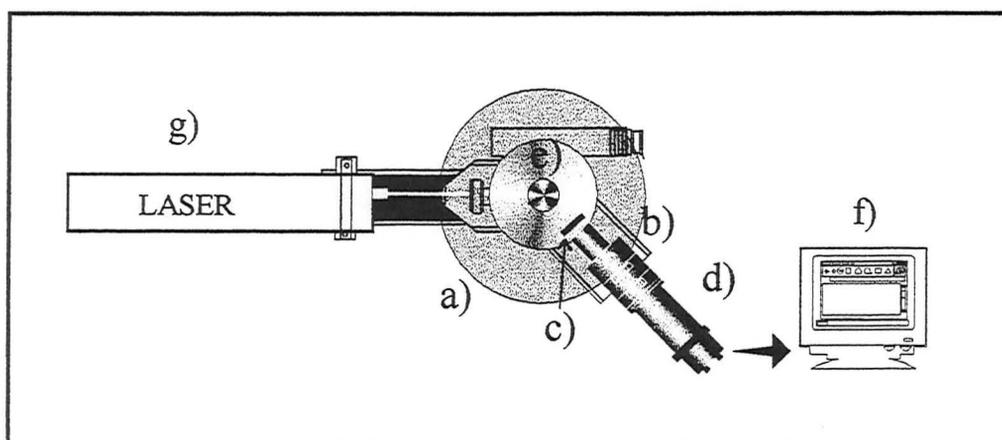


Figura 4.1.1: Equipamento de espalhamento de luz.

4.2. Preparação das amostras

Os polímeros líquido cristalinos 4-n-alcóxfenil 4-[1-(propenoiloxi)butiloxi]benzoato utilizados neste trabalho são obtidos a partir do monômero acrilato, sendo que os grupos mesogênicos estão ligados à cadeia polimérica através de espaçadores contendo quatro carbonos, como mostrado na Figura 2.2.2. Detalhes da síntese do PLC, que foi realizada no Instituto de Química da UFRGS, podem ser encontrados na referência 11 deste trabalho.

Foram preparadas soluções do PLC em THF e tolueno a diferentes concentrações (2 a 200 mg/mL). Todas as amostras permaneceram 48 horas em repouso para garantir a solubilização.

Tendo em vista que as medidas de intensidade de luz espalhada são extremamente sensíveis à presença de poeira nas amostras, tanto as cubetas quanto as soluções foram submetidas a processos de remoção destas impurezas. As cubetas utilizadas foram limpas com o auxílio de uma fonte de acetona ⁴¹ que produz esguichos no seu interior por aproximadamente 30 minutos. As amostras foram filtradas diretamente para células de espalhamento através de filtros Millipore (membrana FG (fluoropore), porosidade 0,22 μ m, 13 mm de diâmetro, hidrofóbico). Após, foram centrifugadas a 4000 rpm por 2 horas para garantir a retirada do pó. Para a preparação de soluções com concentração elevada (acima de 100mg/mL), procedeu-se inicialmente à preparação das amostras em regime diluído,

seguido da evaporação do solvente da célula e determinação das concentrações desejadas através da pesagem das amostras.

Foram determinados valores de incremento do índice de refração (dn/dc) para todas as soluções com o auxílio de um Refratômetro de Abbe. O mesmo foi adaptado para a determinação dos valores de n , utilizando-se de fonte de radiação com $\lambda=632.8$ nm.

Todas as medidas de espalhamento de luz foram realizadas a temperatura ambiente, de 20°C.

4.3. Tratamento dos Dados

Os resultados do espalhamento de luz estático foram avaliados através dos métodos de Zimm, Berry e Debye, conforme descrito em 3.3.

Para espalhamento de luz dinâmico (PCS), em se tratando de sistemas complexos onde as FCTs são na realidade uma sobreposição de funções exponenciais, o tratamento dos dados representa uma parte importante na análise dos resultados. Para estes casos em que as soluções e dispersões de partículas que geram a luz espalhada não são monodispersas, a função de correlação pode ser descrita pela equação (3.4.3.4).

Uma das aproximações mais úteis para a aplicação da espectroscopia de correlação de fótons a sistemas polidispersos é o método dos cumulantes descrito por Koppel.³⁷ Neste método, uma "função de momento gerada" $M(\tau, K) = \exp(-\Gamma\tau) = |g(\tau)|$ é usada com uma expansão de séries de MacLauren do logaritmo desta função para uma média sobre todas as partículas espalhadas. A função tem a forma:

$$A \frac{\ln g'(\tau)}{B} = \ln A - \Gamma(\tau) + \frac{\mu_2(\tau)}{2}, \quad (4.3.1)$$

onde A é uma constante ótica e B é a linha de base determinada por cálculo ou experimento. Este método foi discutido com detalhes por Phillis³⁸. Os coeficientes da expansão fornecem sucessivamente o coeficiente de difusão médio e a taxa de relaxação Γ . O atrativo dessa técnica é que ela pode ser aplicada utilizando-se um pequeno programa de

computador, sendo que a aquisição e o processamento dos dados podem ser feitos automaticamente.

Outras duas formas mais elaboradas para análise das funções de correlação obtidas são: a) propor uma forma específica para $G(I)$ e b) inversão da integral de Laplace para a obtenção de $G(I)$.

A inversão da integral de Laplace tem sido bastante utilizada através da análise de histograma, desenvolvido por Gulari,^{14,42} e pelo método de amostragem exponencial, desenvolvido por Provencher, sob a forma de programa de computador CONTIN,⁴³ que é utilizado neste trabalho. Neste método, tentativas de valores próprios da transformada de Laplace inversa são selecionados de acordo com certas aproximações, e então variados para se obter a melhor aproximação para a solução.

Neste trabalho optou-se pela avaliação das FCTs primeiramente através de um ajuste exponencial das mesmas, o que permitiu o cálculo do tempo de relaxação τ . Posteriormente, ajustaram-se as curvas com o auxílio do método dos cumulantes. Estabelecidos os parâmetros mínimos para a descrição da FCT experimental, partiu-se para uma análise mais acurada, feita através da amostragem multi-exponencial fornecida pelo programa CONTIN, que foi instalado em nosso laboratório em uma versão apropriada à análise de amostras complexas.

5. Resultados

Na Tabela I são apresentadas a massa molar ponderal média (\overline{M}_w), a massa molar numérica média (\overline{M}_n) e a polidispersão ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) dos polímeros líquido-cristalinos (PLCs) obtidos por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC). Como padrão de referência foi utilizado poliestireno. O número de carbonos terminais, N, ligados ao grupo mesogênico (ver Figura 2.2.2) também é dado na Tabela I, para todas as amostras estudadas.

Tabela I: Valores de \overline{M}_w , (g/mol), \overline{M}_n , (g/mol), $\overline{M}_w/\overline{M}_n$, obtidos por GPC e número de carbonos terminais (N) para todos os PLCs estudados.

	N	\overline{M}_w	\overline{M}_n	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
PLC1	10	13500	9200	1,47
PLC2	10	14100	10700	1,32
PLC3	10	16700	10300	1,62
PLC4	8	18300	10800	1,69
PLC5	8	19500	12700	1,53
PLC6	10	18700	10800	1,73
PLC7	10	34500	25600	1,35
PLC8	10	48100	15200	3,16

As medidas de espalhamento de luz foram realizadas com os oito homopolímeros de poliacrilato apresentados na Tabela I. No entanto, constata-se que se trata de um conjunto de duas faixas de pesos moleculares; os polímeros listados de PLC1 a PLC6, fazem parte de um conjunto de amostras com \overline{M}_w variando entre 13000 a 19000, enquanto que as amostras PLC7 e PLC8 possuem \overline{M}_w maiores. As diferenças de massa molecular e polidispersão entre os polímeros PLC1 a PLC6 são consideradas pequenas para resultar em mudanças no comportamento das cadeias poliméricas em solução, o mesmo ocorrendo para PLC7 e PLC8 em relação ao \overline{M}_w . Portanto, neste trabalho, serão considerados dois diferentes pesos moleculares: um primeiro, de baixo peso molecular, relacionado aos

homopolímeros PLC1 a PLC6, e um segundo, de peso molecular mais alto, relacionado aos homopolímeros PLC7 e PLC8. A amostra PLC7 foi utilizada apenas para a realização de medidas de despolarização da luz espalhada (seção 5.1).

5.1. Espalhamento de Luz Estático

A Figura 5.1.1 mostra um gráfico de Berry obtido com o polímero PLC8 em THF. As intensidades de luz espalhada foram analisadas na forma de gráficos de Berry, devido ao fato das soluções apresentarem inhomogeneidades em alguns casos, ocasionando uma leve dependência angular na luz espalhada. Desta forma, o uso da aproximação linear dos dados através desta equação permite relacioná-los de maneira mais conveniente do que no gráfico de Zimm.²⁹

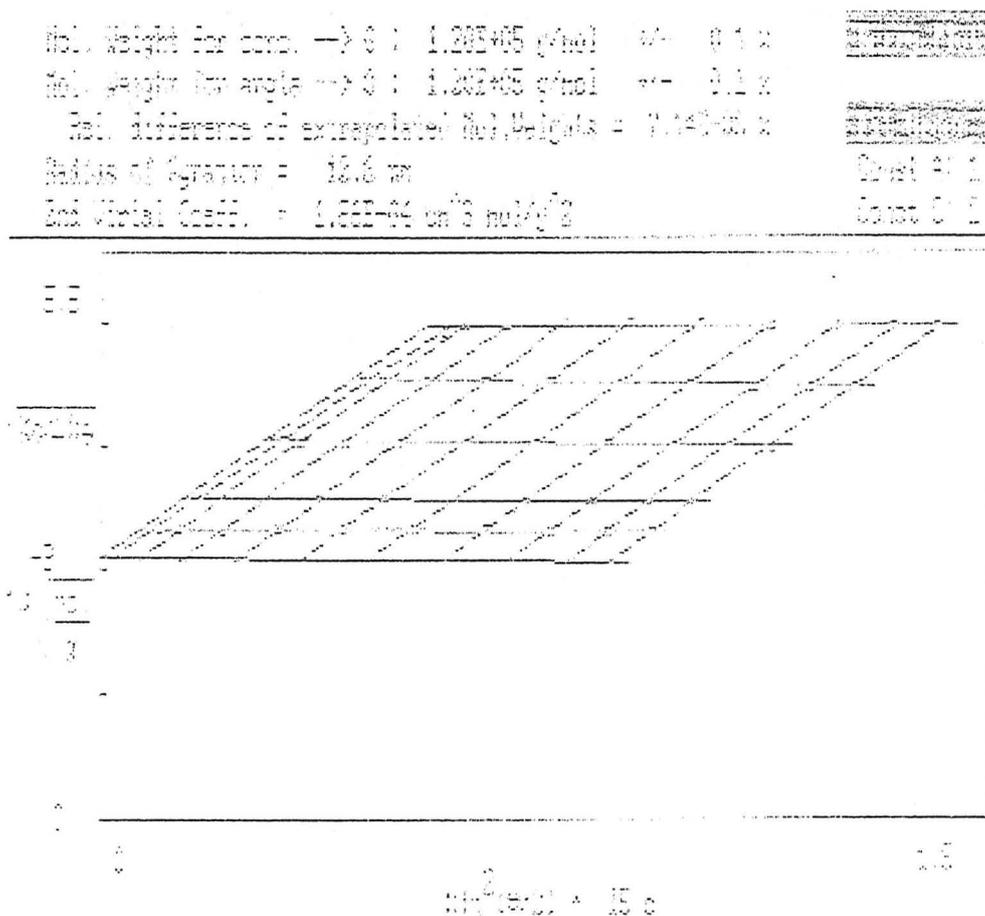


Figura 5.1.1: Gráfico de Berry para o PLC8 em THF .

Na Tabela II são apresentados os resultados obtidos através da análise dos gráficos de Berry: segundo coeficiente virial (A_2), raio de giro (R_g), e massa molecular ponderal média (\overline{M}_w). Também estão relacionados os valores das concentrações críticas (c^*) calculadas através da equação (2.3.4), bem como dos incrementos dos índices de refração (dn/dc), para cada solução.

Tabela II: Valores de A_2 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}/\text{g}^2$), R_g (nm), \overline{M}_w (g/mol), c^* (mg/mL) e dn/dc (mL/g) para as amostras PLC4, PLC5, PLC6 e PLC8 em THF e tolueno, obtidos por aplicação do gráfico de Berry no espalhamento de luz estático.

		<i>PLC4</i>	<i>PLC5</i>	<i>PLC6</i>	<i>PLC8</i>
$A_2 \times 10^4$		3,6	4,6	-	1,9
R_g	<i>T</i>	26	20	-	12,6
\overline{M}_w	<i>H</i>	23300	25600	-	120000
c^*	<i>F</i>	119	85	-	44
dn/dc		0,164	0,136	-	0,119
$A_2 \times 10^4$		-	3,1	3,1	0,68
R_g	<i>T</i>	-	20	17	10,5
\overline{M}_w	<i>O</i>	-	28900	34300	152000
c^*	<i>L</i>	-	112	94	98
dn/dc		-	0,052	0,053	0,038

Pode-se observar que os valores de \overline{M}_w fornecidos por SLS desviam significativamente daqueles obtidos por GPC, sendo que as diferenças acentuam-se com o aumento de \overline{M}_w . Burchard et al.⁷ também relataram em seus estudos grandes diferenças nos valores de \overline{M}_w obtidos para dois diferentes polímeros líquido-cristalinos investigados através de SLS em relação àqueles obtidos por osmometria e cromatografia de permeação em gel (GPC). No presente trabalho atribui-se a diferença observada ao fato de que o GPC se utiliza de padrões de referência de estrutura distinta dos poliácridatos. Considera-se portanto que os valores obtidos por SLS são mais confiáveis, desde que este trata-se de um método absoluto de determinação de \overline{M}_w .

Nota-se que os valores de \overline{M}_w para PLC4 e PLC5 são comparáveis entre si em THF, bem como os valores de \overline{M}_w para PLC6 e PLC5 em tolueno, enquanto que o PLC8 possui valor de \overline{M}_w grande o suficiente quando comparado aos anteriores, para ser considerado como pertencente a uma outra faixa de peso molecular. As diferenças entre os valores de massa molecular de um mesmo polímero nos diferentes solventes originam-se do pequeno valor do incremento do índice de refração do polímero em tolueno, o que inevitavelmente implica em um erro maior na determinação de \overline{M}_w através de SLS neste solvente.

Os valores obtidos para A_2 são positivos, indicando uma boa interação do polímero com os solventes. Estes são compatíveis com valores encontrados na literatura para polímeros de arquitetura similar.⁸ Valores maiores de A_2 indicam uma melhor interação com o solvente. Pode-se concluir que os PLCs interagem melhor com THF do que com tolueno e, como esperado, a interação é maior quando a massa molecular diminui.

Para uma série homóloga de polímeros, sabe-se que R_g aumenta com a massa molar. Observa-se um valor de R_g maior nos polímeros PLC4, PLC5 e PLC6 do que no PLC8, indicando que este último, de maior massa molecular, apresenta-se bem menos estendido em solução. Além disso, constata-se que a amostra PLC8 apresenta um R_g e um A_2 maiores no solvente THF; uma dependência que está provavelmente associada à qualidade do solvente. Nenhuma influência do solvente no valor de R_g foi observado para as outras amostras, indicando que, devido provavelmente à baixa massa molecular, a conformação da cadeia é estendida. Deve-se levar em conta ainda que o erro associado à determinação do raio de giro pela técnica de SLS para a faixa de peso molecular dos polímeros PLC1 a PLC6 é maior²² do que para PLC8. Portanto, outra técnica deveria ainda ser utilizada para determinar R_g dos polímeros de baixa massa molar para que a hipótese mencionada pudesse ser confirmada.

A concentração crítica de sobreposição das cadeias poliméricas, c^* , determinada pela equação (2.3.4), situa-se em torno de 100mg/mL na maioria dos casos. Os valores de $c^* < 100\text{mg/mL}$ obtidos para PLC5 e PLC8 em THF podem ser explicados através dos valores de A_2 e de \overline{M}_w , respectivamente. Desde que A_2 é maior para PLC5 em THF, há uma melhor interação do THF com as cadeias poliméricas, fazendo com que as

sobreposições das cadeias sejam facilitadas. Além de uma boa interação com o solvente, o valor mais alto de \overline{M}_w para PLC8 ocasiona um menor valor de c^* para este polímero.

A Figura 5.1.2 traz gráficos de Zimm obtidos para os polímeros PLC1 e PLC5 (a), considerados como pertencentes a uma mesma faixa de \overline{M}_w , e para PLC8 (b), em THF. Uma diminuição no valor de Kc/R_θ em função do vetor de espalhamento q , o que significa um aumento na intensidade de luz espalhada a baixos ângulos, pode ser observada a partir de determinadas concentrações que situam-se em torno de 150mg/mL para o polímero de baixo peso molecular (Figura 5.1.2a), e 120mg/mL para o de maior peso (Figura 5.1.2b). A dependência angular observada indica a presença de heterogeneidades em solução que, neste caso, devem estar associadas a presença de *clusters* ou agregados no sistema.

Para as amostras apresentadas na Figura 5.1.2, c^* corresponde a aproximadamente 100mg/mL para PLC1 e 44mg/mL para PLC8. As concentrações de 120mg/mL e 150mg/mL correspondem a $c > c^*$. Tratam-se portanto, de soluções semi-diluídas. Desta forma, pode-se dizer que apenas as sobreposições das cadeias poliméricas não são suficientes para justificar o aparecimento de dependência angular da luz espalhada observada nos gráficos da Figura 5.1.2, pois esta se dá a $c > c^*$. Além disso, no sistema investigado existe uma grande diferença nos valores de c^* entre o polímero de maior massa ($c^* \cong 40\text{mg/mL}$) e o de menor massa ($c^* \cong 100\text{mg/mL}$), em THF.

A diferença de concentrações a partir do qual observa-se a dependência angular da luz espalhada, considerando-se as duas faixas de pesos moleculares, não é muito diferente (120mg/mL para PLC8 e 150mg/mL para PLC1). Isto significa que também não há uma considerável dependência no valor de \overline{M}_w na detecção dos *clusters*. Ou seja, o peso molecular dos polímeros influi fortemente na concentração de sobreposição das cadeias poliméricas, mas esta influência não se verifica na formação dos agregados. Estes resultados apontam para uma independência no valor de c^* para a formação dos *clusters*.

Sabe-se que o SLS é uma poderosa ferramenta para a observação de heterogeneidades de sistemas em solução. No entanto, o método de Zimm apresenta algumas limitações por considerar a intensidade total da luz espalhada, sem discriminação de outros efeitos, como por exemplo a polarização.

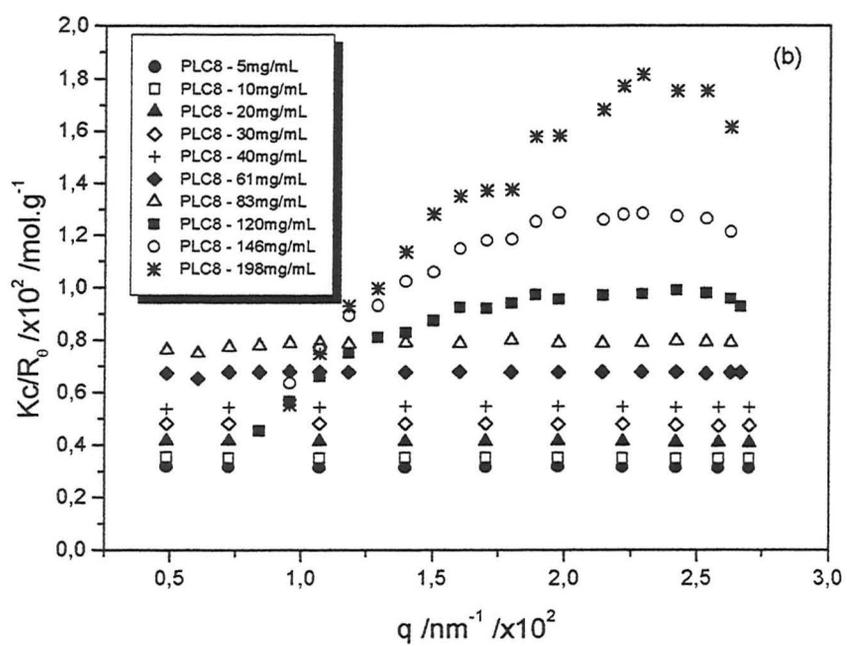
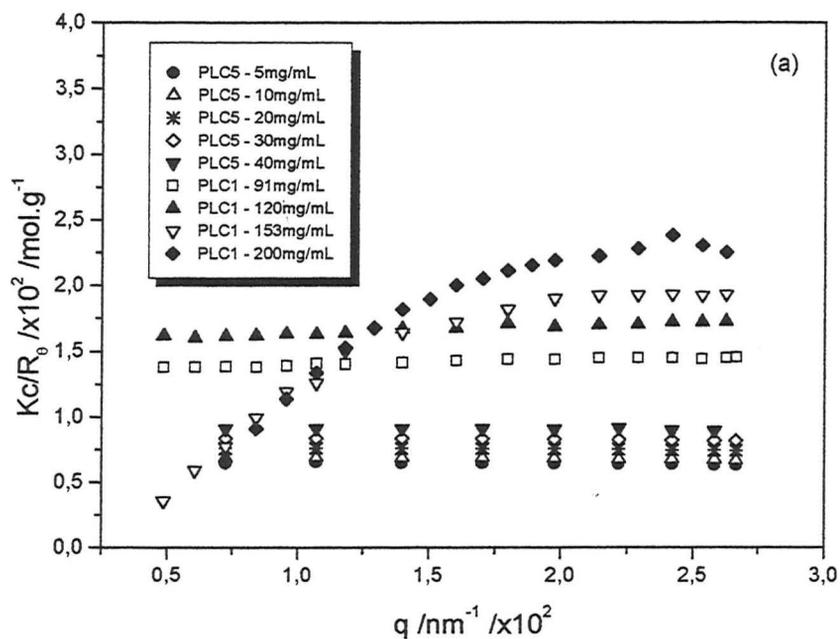


Figura 5.1.2: Gráficos de Zimm para os polímeros PLC1 e PLC5 (a) e PLC8 (b) a diversas concentrações em THF.

Desta forma, embora os agregados tenham sido evidenciados para soluções com $c > c^*$, não deve-se descartar a possibilidade de que já estejam presentes a $c < c^*$. A partir de que concentração estes são formados, será investigado nas seções seguintes.

A Figura 5.1.3 ilustra um gráfico de Zimm para soluções de PLC3 e PLC5, considerados de peso molecular equivalente, no regime diluído e semi-diluído em tolueno. Soluções de até 100mg/mL não mostraram indícios de dependência angular da luz espalhada para o PLC5. Um excesso de luz espalhada a baixos ângulos é observável a partir da concentração em torno de 150mg/mL para o PLC3, indicando a presença de agregados. Concentrações acima desta para o PLC3 não foram analisadas devido a menor solubilidade do polímero em tolueno. A preparação de soluções de PLC8 em tolueno a $c > 90\text{mg/mL}$ é impossibilitada pela baixa solubilidade do polímero neste solvente. Por isso, não foi possível acompanhar-se a formação de agregados de PLC8 em tolueno através desta técnica.

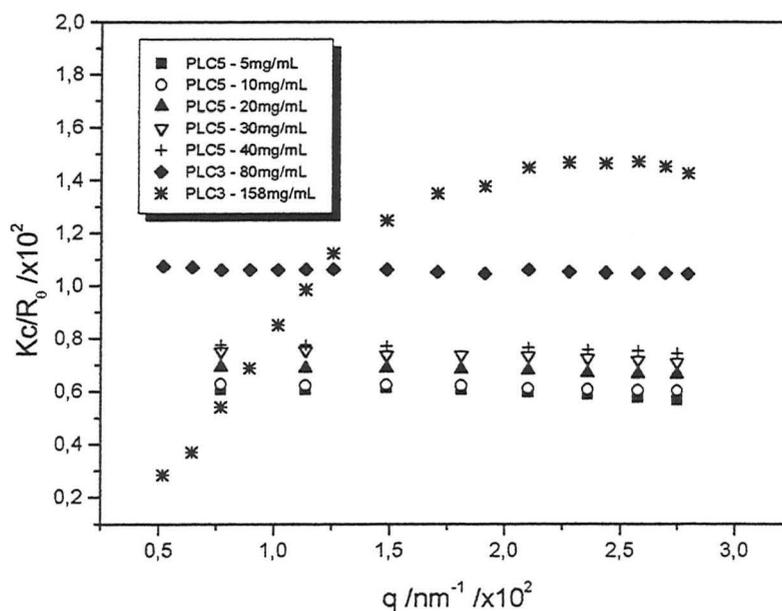


Figura 5.1.3: Gráfico de Zimm para os polímeros PLC3 e PLC5 a diversas concentrações em tolueno.

Estas observações são um indicativo de que a formação de *clusters* depende mais da concentração do polímero na solução do que de sua massa molecular, sendo que a conformação do polímero causada pelo aumento do \overline{M}_w , também não deve influir grandemente na formação dos agregados. A pouca dependência do peso molecular na formação de agregados pode ser um indicativo de que a sua formação origina-se na interação intermolecular entre os grupos mesogênicos de diferentes cadeias e não nas interpenetrações das mesmas. Resultados semelhantes foram obtidos por Burchard et al. em polímeros líquido-cristalinos com grupos laterais nos solventes THF e clorofórmio.^{7,8}

De acordo com os dados do presente trabalho, conclui-se ainda que não existe uma dependência considerável do solvente para a formação das superestruturas, indicando que a formação dos *clusters* não depende fortemente da interação do solvente com a cadeia e sim das interações entre os grupos mesogênicos do cristal líquido presentes na estrutura do polímero. Pode-se concluir também que alterações no valor de R_g do polímero causado por diferentes interações com os solventes não modificam a concentração de formação dos agregados.

Um gráfico de duplo logaritmo da intensidade I em função de q pode ser usado para a caracterização da dimensão fractal d das macroestruturas formadas em solução^{8,23} (seção 3.3.2). Nas Figuras 5.1.4a e b, são representados gráficos deste tipo para as amostras PLC1 (a) e PLC8 (b) a diferentes concentrações em THF.

A inclinação da reta para a região onde $q.L < 1$, dá o valor da dimensão fractal, d das estruturas presentes em solução. Observam-se valores de d próximos a unidade quando não ocorre formação de *clusters*. Para o PLC1 (Figura 5.1.4a), em concentrações menores que 150mg/mL, não ocorre a formação dos mesmos. Em seguida, para esta mesma amostra, um rápido aumento de d é verificado para as soluções com $c > 150$ mg/mL, chegando-se a um valor próximo a $3,0 \pm 0,3$. No caso do PLC8 (Figura 5.1.4.b) observam-se *clusters* já a $c \cong 120$ mg/mL, com o mesmo valor de dimensão fractal observado para PLC1. Com o aumento das concentrações das soluções, pode-se verificar valores ainda maiores de d , alcançando valores próximos a 4,0 ($\approx 3,7$) para a concentração de 200mg/mL, em ambos os polímeros.

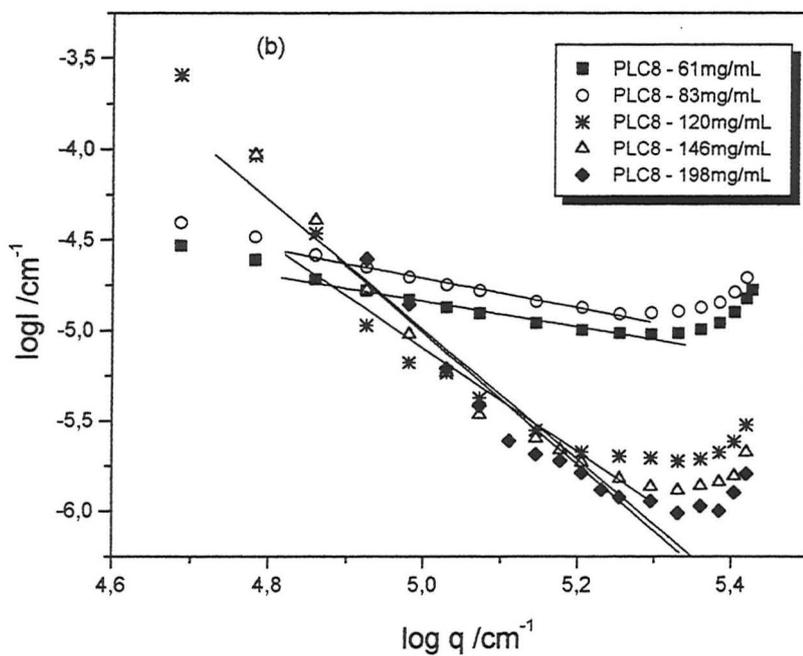
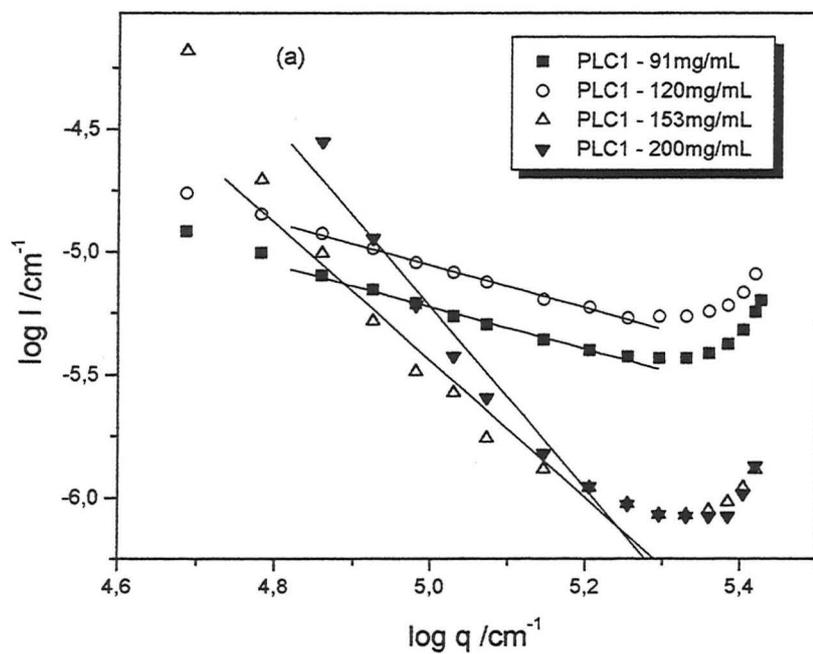


Figura 5.1.4: Intensidade de luz espalhada ($\log I$) em função do vetor de espalhamento ($\log q$) para os polímeros PLC1 (a) e PLC8 (b) em THF.

A dimensão fractal próxima a 1,0 para $c < 120 \text{mg/mL}$ é observada porque não há dependência angular da luz espalhada nestes casos. Por outro lado, o valor 3,0 obtido em alguns casos deve ser interpretado como uma evidência da presença de uma estrutura compacta, homogênea e isotrópica na solução, independentemente do solvente usado e da massa molar do polímero, convencionalmente chamada de agregado ou *cluster*. Valores de $d \approx 4,0$ são descritos na literatura como característicos de formação de gel.⁴⁴ Por isso, o aumento da dimensão fractal para valores maiores que 3,0 pode estar relacionado à formação de uma estrutura contínua, presente nas soluções com concentrações mais elevadas.

Da mesma forma, a dimensão fractal dos polímeros em solução foi avaliada em tolueno, fornecendo resultados idênticos dentro da faixa de concentração estudada, mostrando que o solvente utilizado não influencia as características de organização das superestruturas formadas em solução.

A formação de agregados de PLC em solução também foi investigada neste trabalho através da análise do comportamento do módulo osmótico das soluções. A Figura 5.1.5 ilustra o módulo osmótico reduzido (equação 3.3.1.19) em função do parâmetro $X = A_2 \overline{M}_w c$, para as amostras PLC5 e PLC8, em THF e tolueno. Não foi possível uma análise quantitativa do módulo osmótico para o polímero PLC8 em concentrações maiores que 90mg/mL em tolueno, devido a sua baixa solubilidade. Para comparação, a curva teórica de cadeias poliméricas flexíveis também é apresentada na Figura 5.1.5.

Em soluções diluídas ($X < 1$), observa-se que todos os valores estão de acordo com a curva teórica para cadeias lineares flexíveis. Para concentrações onde se observa a presença de *clusters*, a solução não é mais homogênea e existe uma dependência angular da luz espalhada. A discussão pode ser feita então em duas partes:

1) Luz espalhada a pequenos ângulos, que fornece informações relativas aos *clusters* em solução, ($q \cdot L < 1$).

2) Luz espalhada a altos ângulos, que fornece informações relativas às propriedades locais da solução, ($q \cdot L > 1$).

Assim, na Figura 5.1.5, os pontos foram obtidos através de extrapolações feitas separadamente a pequenos e altos ângulos de espalhamento, a partir da concentração onde

se observa dependência angular da luz espalhada. Considera-se a faixa de baixos ângulos com θ variando entre 25° e 90° e para altos ângulos, considera-se θ entre 90° e 145° .

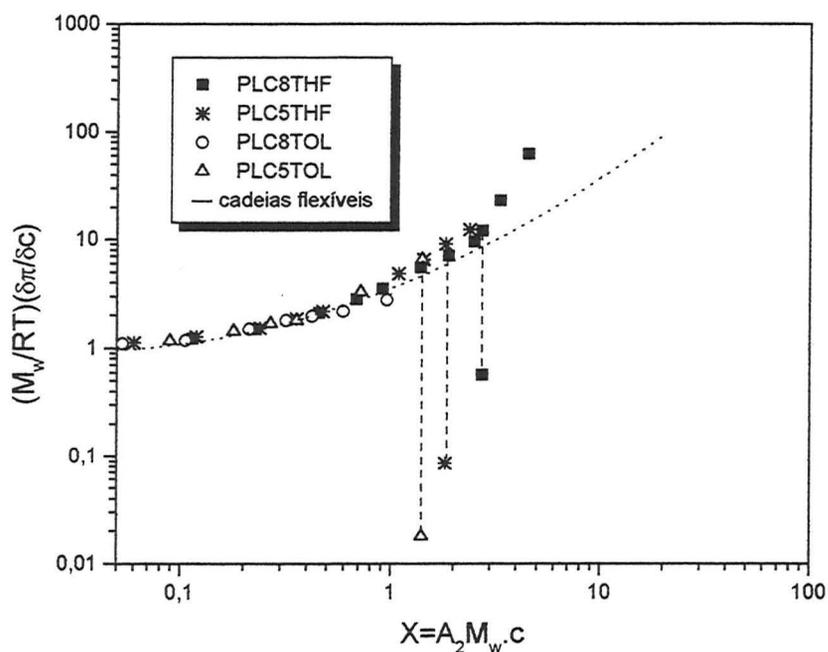


Figura 5.1.5: Módulo osmótico reduzido para as amostras PLC5 e PLC8 em THF e tolueno.

A baixos ângulos e para todas as amostras, a intensidade de luz espalhada aumenta fortemente para as concentrações em torno de 150mg/mL , causando uma rápida diminuição no valor do módulo osmótico. Esta queda brusca, que é proporcional à massa molecular aparente dos agregados, é representada no gráfico pelas linhas tracejadas, mostrando a região em que os agregados são formados em termos de c/c^* . Levando-se em consideração que cada polímero apresenta um determinado valor de c^* pode-se entender, por análise da Figura 5.1.5 que a formação dos agregados praticamente independe de c^* , desde que o valor de c/c^* é diferente em cada caso. De outra forma, os valores de X deveriam coincidir.

A pronunciada queda do módulo osmótico, por outro lado, indica que *clusters* de tamanho muito grande são formados em solução quando o número de partículas diminui bruscamente, devido à formação das superestruturas a uma determinada concentração. Isto pode ser observado em THF para amostras de diferentes pesos moleculares. Para as

amostras em tolueno, a queda no módulo osmótico pôde ser observada apenas para o PLC5, em função da menor solubilidade do polímero PLC8 neste solvente.

Fazendo-se a extrapolação dos valores de Kc/R_θ para ângulos altos, a dependência da concentração em relação ao módulo osmótico reduzido permanece inalterada para todas as amostras, ou seja, é observado um aumento constante à medida que a concentração aumenta (aumento de X). Isto significa que a teoria descreve satisfatoriamente o comportamento da solução a pequenos comprimentos de escala, mesmo para altas concentrações.

No regime diluído, como não há dependência angular da luz espalhada, as extrapolações para obtenção dos valores de Kc/R_θ para o cálculo do módulo osmótico são feitas utilizando-se de todos os ângulos em que foram feitas as medidas.

Observa-se, na Figura 5.1.5, que o comportamento de todas as amostras até a região onde $X \approx 1,0$ está de acordo com o previsto na teoria para o comportamento de cadeias lineares flexíveis.

Para valores de X maiores do que 1,0, observa-se um desvio dos valores experimentais com respeito a curva teórica para cadeias lineares flexíveis. Esta diferença de comportamento, que é relativa a propriedades locais da solução, pode ser atribuída a uma maior repulsão entre as cadeias dos PLCs do que a encontrada para polímeros flexíveis. Esta repulsão pode ser explicada devido à presença dos grupos laterais da cadeia polimérica, que aumentam o efeito do volume excluído de um segmento de cadeia, sendo maior do que para uma macromolécula linear comum, causando uma maior interação intramolecular.

Um gráfico de $A_2R_{\theta=0}/K$ em função de X pode ser usado para avaliar-se a arquitetura do polímero em solução³¹ (seção 3.3.1). A Figura 5.1.6 mostra os valores obtidos para os dois diferentes pesos moleculares de PLC em THF e tolueno.

As curvas representam as aproximações da equação (3.3.1.21) para se obter o valor máximo assumido por $A_2R_{\theta=0}/K$. Tendo-se obtido o valor de y_{\max} , o valor do parâmetro de estrutura g pode ser calculado através da equação (3.3.1.22).

Para as soluções em regime diluído, como descrito anteriormente, a amostra é homogênea e não existe dependência angular da luz espalhada. Desta forma, todos os ângulos foram usados para a extrapolação a $\theta=0^\circ$, a fim de obter-se o valor de $A_2R_{\theta=0}/K$.

Por outro lado, para as soluções com concentrações que apresentam dependência angular, a extrapolação dos dados para $\theta=0^\circ$ foi feita utilizando-se apenas os dados obtidos para altos valores de q ($\theta>90^\circ$). Isto por que as soluções apresentam grandes heterogeneidades em larga escala devido à formação dos *clusters*, enquanto que o parâmetro de estrutura g é dependente apenas de parâmetros locais na amostra.³¹

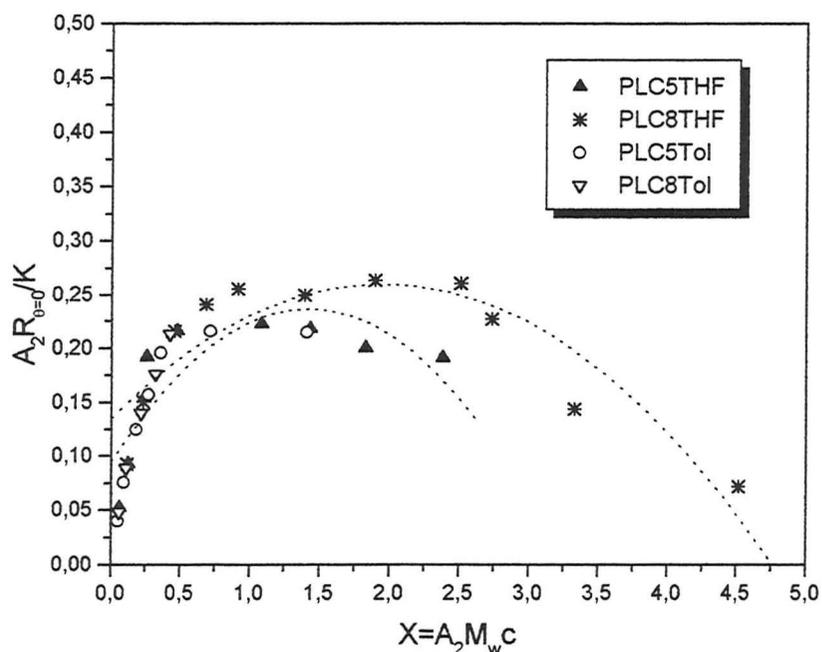


Figura 5.1.6: $A_2R_{\theta=0}/K$ em função de $X=c/c^*$ para os PLC5 e PLC8 em THF e para PLC3 e PLC5 em tolueno.

O valor médio de g foi calculado neste trabalho para o PLC como sendo $\cong 0,32$, levando-se em conta o valor máximo obtido em y para o PLC5 e o PLC8 em THF. O valor teórico previsto para cadeias lineares flexíveis é de $0,29 \pm 0,02$.³¹ Ou seja, o comportamento está de acordo com o previsto para cadeias lineares flexíveis, com um pequeno desvio que pode ser atribuído à presença dos grupos laterais, que conferem uma maior repulsão entre as cadeias dos PLCs do que o previsto para polímeros flexíveis.

Não foi possível avaliar-se exatamente os valores de g para as amostras em tolueno devido a menor solubilidade dos polímeros neste solvente, porém as curvas mostram a mesma tendência observada para as soluções em THF.

As intensidades de luz espalhada pelas soluções, I_{VV} e I_{VH} também foram analisadas neste trabalho.

As Figuras 5.1.7a e b mostram gráficos de intensidades de luz I_{VV} e I_{VH} em função da concentração para o PLC8 em THF e tolueno, respectivamente. As medidas foram feitas a $\theta=135^\circ$ para relacionar-se a formação de agregados com as interações entre os grupos mesogênicos a pequenos comprimentos de escala, que ocorrem com o aumento da concentração.

Após análise da Figura 5.1.7 a e b e levando-se em conta que c^* para PLC5 é igual a 85mg/mL e 44mg/mL para PLC8, pode-se fazer algumas considerações:

a) Para baixas concentrações, onde $c < c^*$, pode-se considerar que os valores de I_{VV} têm um aumento linear com respeito a concentração, esperado devido ao aumento do número de unidades espalhantes em solução.

b) Observa-se também um aumento linear nos valores de intensidade de luz despolarizada, I_{VH} , para baixas concentrações que pode ser relacionado a um aumento na anisotropia do sistema, à medida que a concentração da solução aumenta.

c) A partir de uma determinada concentração, a luz espalhada despolarizada, I_{VH} , tem um considerável aumento, que se mostra maior do que o observado para a luz I_{VV} , na mesma faixa de concentração.

O aumento de I_{VH} é observável a partir de 50 mg/mL em ambos os polímeros PLC5 e PLC8 e está associado a uma mudança abrupta na ordem do sistema, isto é, um considerável aumento da anisotropia molecular. Atribui-se este comportamento à formação de microestruturas em solução, ou pequenos *clusters*. Na mesma faixa de concentração, o correspondente aumento de I_{VV} pode ser atribuído, numa primeira análise, ao aumento da quantidade de luz espalhada, desde que modifica-se o tamanho das unidades espalhantes. Porém, este aumento de I_{VV} não é proporcional àquele observado em I_{VH} e isto pode ser explicado pela diminuição do módulo osmótico nas soluções, causado pela formação dos agregados.

Pode-se concluir que, apesar dos agregados terem sido detectados em solução apenas a partir de concentrações acima de c^* , por análise dos gráficos de Zimm, foi por meio da determinação de I_{VH} que tornou-se possível a detecção da concentração na qual inicia-se a interação entre os grupos mesogênicos (≈ 50 mg/mL) de diferentes cadeias, ou

seja, começa a formação de agregados. Isto se observa para as soluções em THF nas duas faixas de peso molecular considerados.

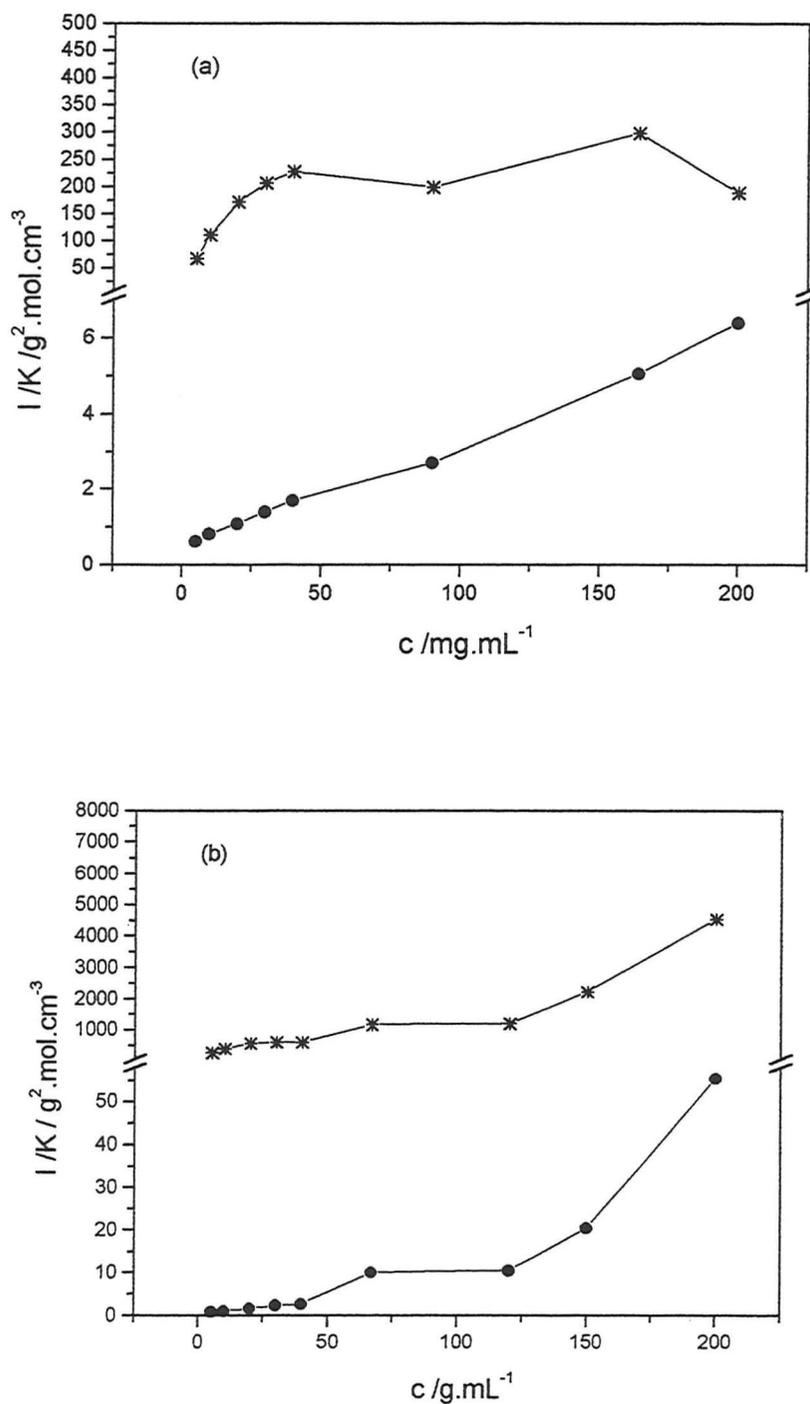


Figura 5.1.7: Intensidades de luz espalhada I_{VV} (*) e I_{VH} (•) em função da concentração para o PLC5 (a) e PLC8 (b), em THF, a $\theta = 135^\circ$. K é o fator de contraste ótico.

Estas observações permitem concluir que pequenos agregados são formados já a partir de concentrações $c < c^*$. Provavelmente as interações entre os grupos mesogênicos são responsáveis em grande medida pela formação das grandes estruturas observáveis através dos gráficos de Zimm.

Uma forma apropriada de analisar-se o comportamento de I_{VV} e I_{VH} é através do cálculo da razão de despolarização, ρ_V (seção 3.3.3). Na Figura 5.1.8 estão representados os valores de ρ_V para PLC5 e PLC8 em THF. Novamente, é constatado um comportamento diferenciado para soluções em concentrações baixas, até $c \approx 50 \text{ mg/mL}$. A partir desta concentração observa-se um aumento pronunciado no valor de ρ_V para todas as soluções. Uma modificação ainda maior de ρ_V é observada para valores de concentração próximas das quais se detecta a formação de superestruturas em THF através do método de Zimm (120mg/mL e 150mg/mL para PLC8 e PLC1, respectivamente). Estas duas regiões estão indicadas na Figura 5.1.8 pelas linhas pontilhadas.

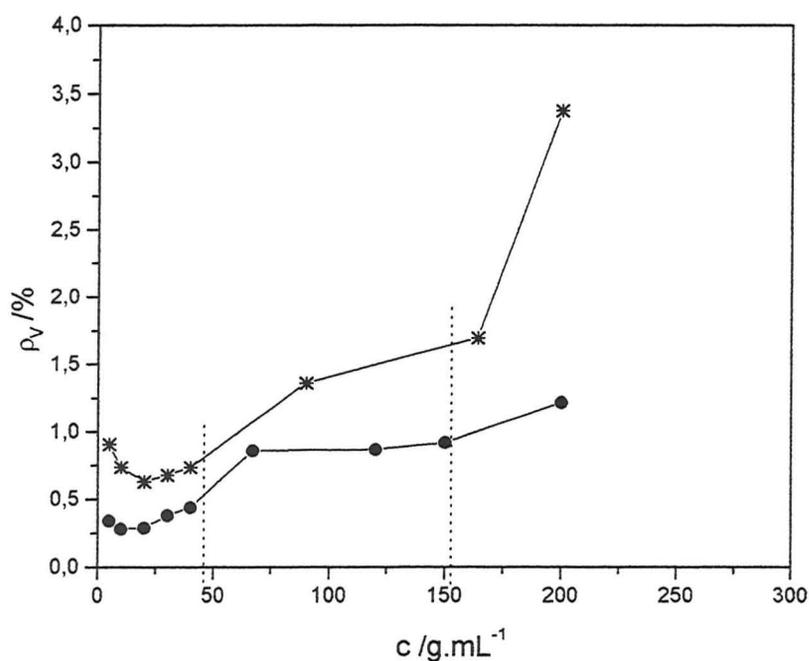


Figura 5.1.8: Razão de despolarização ρ_V em função da concentração para o PLC5 (*) e PLC8 (•) em THF.

Com base na tendência observada em ρ_V , pode-se concluir que a formação de agregados inicia-se em $c \approx 50 \text{ mg/mL}$ e não a 120 mg/mL . Os resultados novamente apontam para uma independência do peso molecular do polímero, tanto na formação de *clusters* em concentrações elevadas (a partir de $c \approx 150 \text{ mg/mL}$) como no surgimento das interações entre os grupos mesogênicos já em concentrações mais baixas ($c \approx 50 \text{ mg/mL}$).

As soluções de PLC em tolueno mostraram resultados semelhantes. Como discutido anteriormente, através do método de Zimm não foi possível detectar-se a formação de agregados para o polímero de maior \overline{M}_w , PLC8, em tolueno, devido a sua menor solubilidade que impossibilitava a preparação de soluções em concentrações elevadas. Pela determinação do grau de despolarização da luz espalhada, pode-se detectar também para este polímero, o início da formação de agregados neste solvente, que se dá igualmente a $c \approx 50 \text{ mg/mL}$.

5.2. Espalhamento de Luz Dinâmico

A Figura 5.2.1 mostra funções de correlação temporal (FCTs) de duas amostras de baixo peso molecular (PLC2 e PLC5) e da amostra de alto peso molecular (PLC8) em concentrações de até 100 mg/mL . Além disso são mostradas curvas de amostras de PLC1 e PLC8 em concentrações acima das quais pôde-se observar a formação de *clusters* através do método de Zimm. Para todas as amostras o solvente utilizado é THF e as funções foram obtidas a $\theta = 45^\circ$.

As soluções de PLC em concentrações de até 120 mg/mL originam FCTs que correspondem a uma função exponencial simples, independentemente do ângulo de análise. Isto significa que a dinâmica observada está relacionada à difusão das cadeias poliméricas em solução. Observa-se, no entanto, para as amostras de PLC1 a 153 mg/mL e PLC8 a 146 mg/mL , funções exponenciais com dois decaimentos. O aparecimento de um segundo decaimento a tempos grandes pode ser associado à formação dos *clusters*. Desde que mais de um tempo de relaxação caracteriza a dinâmica dos PLCs em solução em concentrações moderadamente altas, convencionou-se associar estes tempos a um *modo rápido* e um *modo lento*, respectivamente.

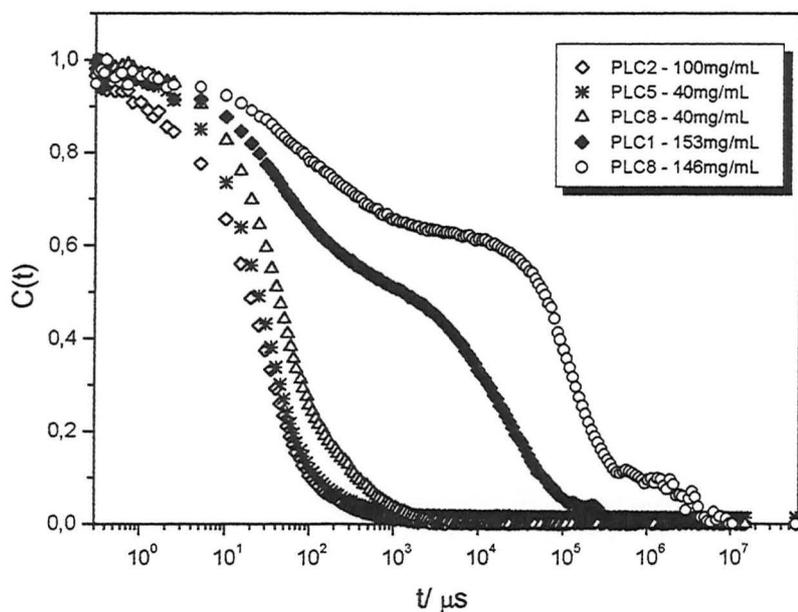


Figura 5.2.1: FCTs obtidas para soluções de PLC5 (40mg/mL), PLC8 (40mg/mL), PLC2 (100mg/mL), PLC8 (146mg/mL) e PLC1 (153mg/mL) em THF, a $\theta=45^\circ$.

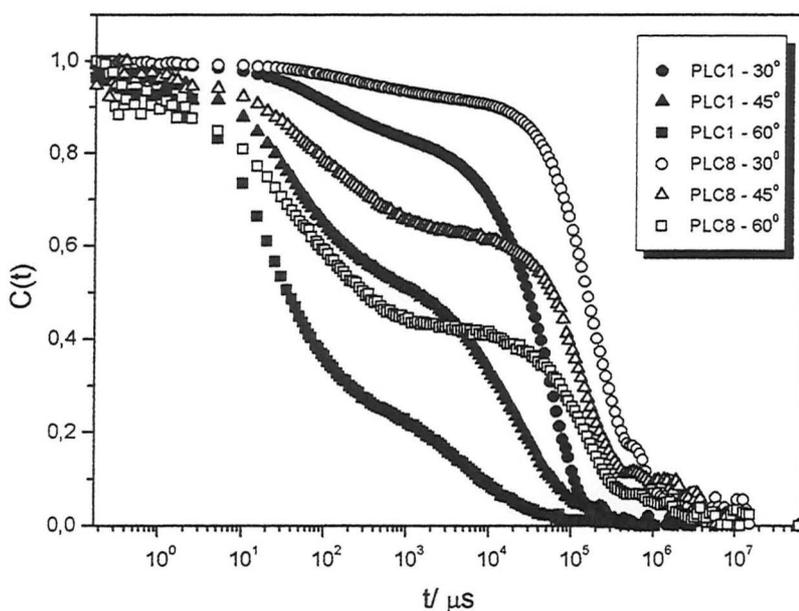


Figura 5.2.2: FCTs obtidas para soluções de PLC1 e PLC8 em THF a $c \approx 150\text{mg/mL}$ e $\theta=30^\circ, 45^\circ$ e 60° .

A dependência angular do modo lento existente na função de correlação temporal pode ser observada na Figura 5.2.2 para amostras de PLC1 e PLC8 a 150mg/mL em THF. Para ambas as soluções observa-se nitidamente a existência de dois processos dinâmicos responsáveis pela forma da função, sendo que o processo correspondente ao modo lento apresenta uma forte dependência angular. Este processo corresponde ao *plateau* presente nas FCTs e, para ângulos de 30° tende a dominar a função de correlação. Isto deve-se ao fato de que, a ângulos baixos, onde q é pequeno, a dinâmica dos *clusters* predomina na luz espalhada detectada.

Já a dependência do modo lento com relação à concentração da solução pode ser observada nas Figuras 5.2.3 e 5.2.4 onde são apresentadas FCTs obtidas para diferentes concentrações de PLC1 e PLC8 em THF e PLC3 em tolueno, respectivamente. Os resultados confirmam aqueles obtidos através de SLS, onde observa-se o início da formação de macroestruturas a partir de uma determinada concentração que parece ser pouco dependente da massa molecular do polímero.

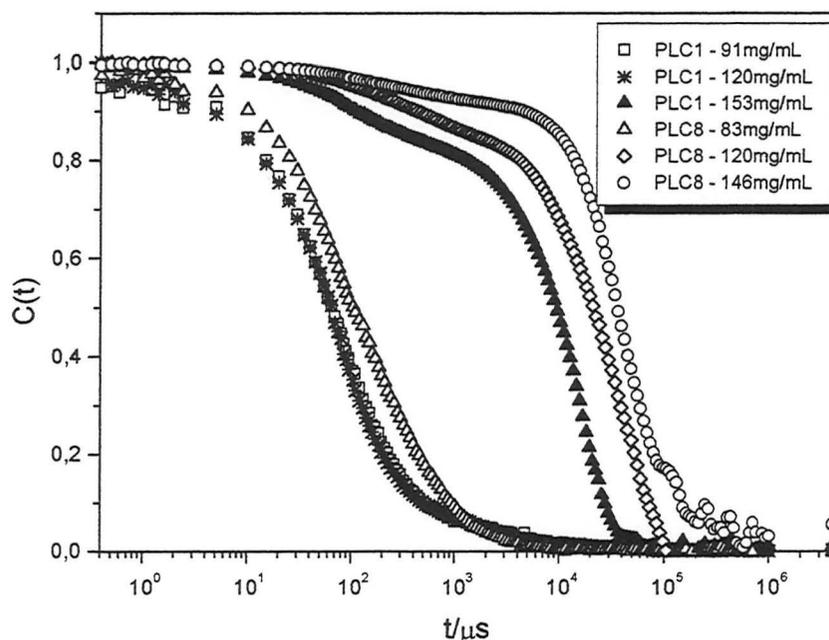


Figura 5.2.3: FCTs obtidas para soluções de PLC1 e PLC8 em THF, a $\theta=30^\circ$.

As Figuras 5.2.3 e 5.2.4 evidenciam também um importante aspecto do sistema, já demonstrado através de medidas de SLS: que a concentração de formação das superestruturas em solução é independente do solvente utilizado. O PLC8 não pôde ser avaliado em tolueno, sendo apresentado na Figura 5.2.4 apenas o PLC3, de menor peso molecular.

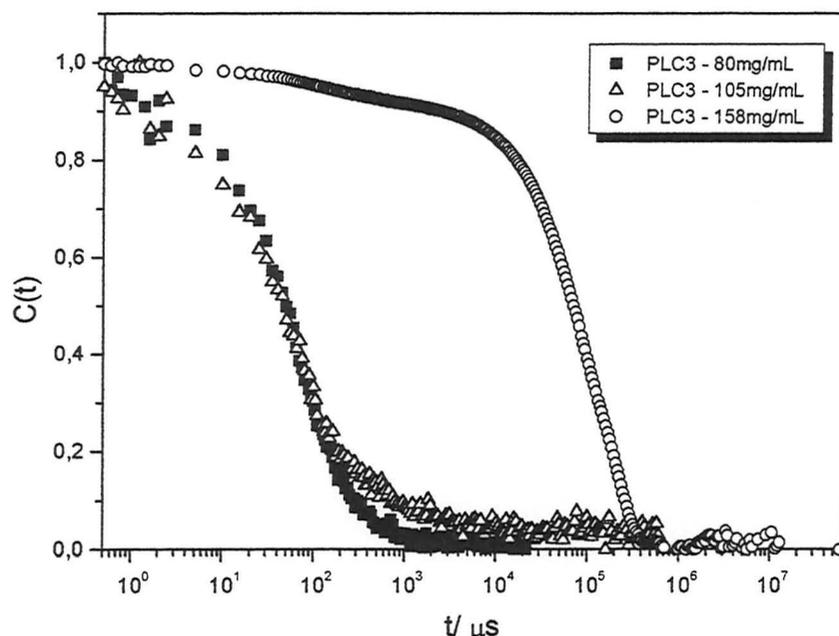


Figura 5.2.4: FCTs obtidas para soluções de PLC3 em tolueno, a $\theta=30^\circ$.

Uma forte dependência angular bem como da concentração é observada analisando-se o *plateau* do *modo lento* nas FCTs. Determinando-se os valores em y, correspondentes à altura destes *plateaus* na FCT normalizada, pode-se obter a fração em massa dos agregados, $a_2(q)$, presentes na solução.⁴⁵ A Figura 5.2.5 mostra a fração obtida em função do ângulo de observação da luz espalhada a diferentes concentrações, para soluções de PLC1 e PLC8 em THF.

A Figura 5.2.5 mostra que $a_2(q)$ aumenta com a diminuição do ângulo de observação da luz espalhada, devido a relação inversa do vetor de espalhamento com a região da amostra visível à ótica de detecção. Assim, para baixos ângulos, em todas as amostras a dinâmica do *modo lento* domina a função de correlação. Observa-se tanto para

PLC1 como para PLC8, a $\theta \cong 25^\circ$, um valor de $a_2(q)$ próximo à unidade, o que indica o domínio da dinâmica dos *clusters* na FCT. Além disso, o valor de $a_2(q)$ aumenta com a concentração do polímero em solução e, para uma mesma concentração, a fração em massa do agregado é maior para o peso molecular maior. Considerando-se ainda que o *plateau* na FCT da solução de PLC8 a 146mg/mL desloca-se para tempos maiores com relação ao *plateau* obtido com PLC1 a 153mg/mL, pode-se afirmar que os *clusters* formados com o PLC8 são maiores do que aqueles formados com PLCs de peso menor.

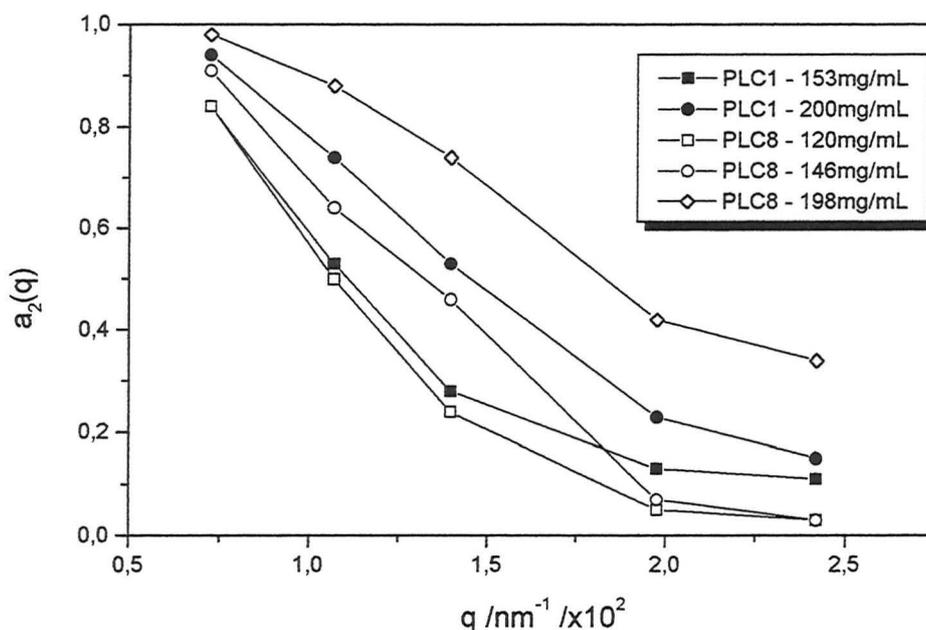


Figura 5.2.5: Fração em massa dos agregados, $a_2(q)$, em soluções de PLC1 e PLC8 em THF, em função do vetor de espalhamento q .

Numa primeira análise, ajustaram-se as FCTs através de uma função exponencial. Obtiveram-se desta forma os tempos de relaxação, τ , dos PLCs em THF e tolueno. A Figura 5.2.6 apresenta a distribuição dos tempos de relaxação τ das amostras PLC5 e PLC8 em THF para $c = 40\text{mg/mL}$, e para a concentração de 150mg/mL para PLC8 e de 200mg/mL para PLC1. Para todas as amostras foram obtidos τ correspondentes à difusão translacional das moléculas em solução, com tempos característicos variando de 10 a 300 μs . Para amostras com concentrações acima de 120mg/mL , as FCTs foram avaliadas com o

auxílio de uma dupla função exponencial. Foram detectados nestes casos, além do tempo de difusão característico das macromoléculas, um segundo movimento, com τ na ordem de 1000 μs ou ainda maior, dependendo do ângulo de observação. Estes movimentos mais lentos podem ser associados aos *clusters* presentes em solução.

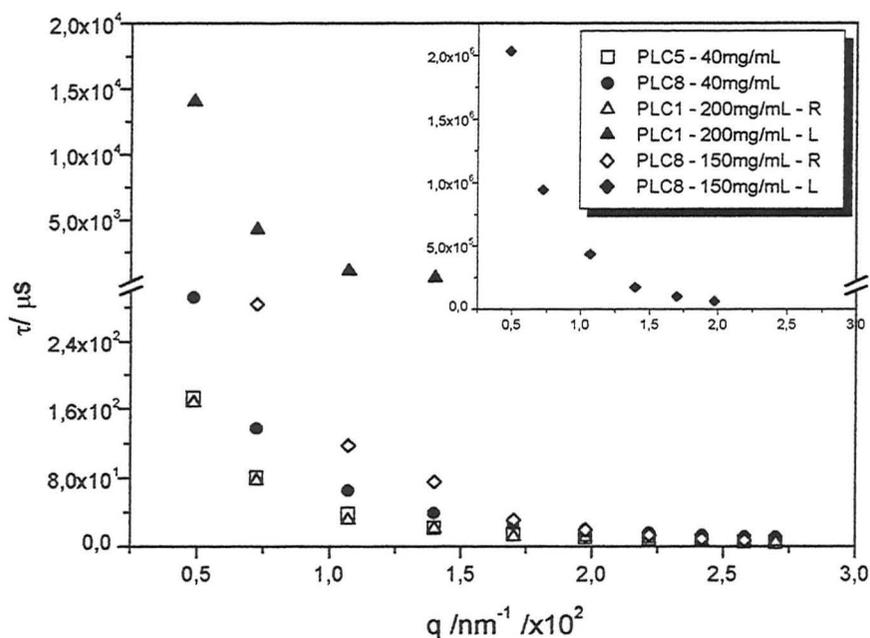


Figura 5.2.6: Tempos de relaxação (τ) de diferentes amostras em THF e a diferentes vetores de espalhamento. Estão representados os movimentos rápido (R) e lento (L).

O mesmo comportamento em relação aos tempos de relaxação foi observado para os polímeros em tolueno.

Considerando-se portanto, que a análise das FCTs com o auxílio de funções exponenciais não foi suficiente para elucidar todos os componentes da solução participantes da dinâmica em estudo, fez-se necessária a aplicação de outros métodos.

Para uma análise mais detalhada da dinâmica dos PLCs nos regimes diluído e semi-diluído em THF e tolueno deve-se acessar as taxas de relaxação Γ , características de cada processo dinâmico em particular. Neste trabalho, os valores de Γ foram obtidos através da análise das FCTs pelo método da inversão da integral de Laplace, através do software CONTIN (seção 4.3).⁴³

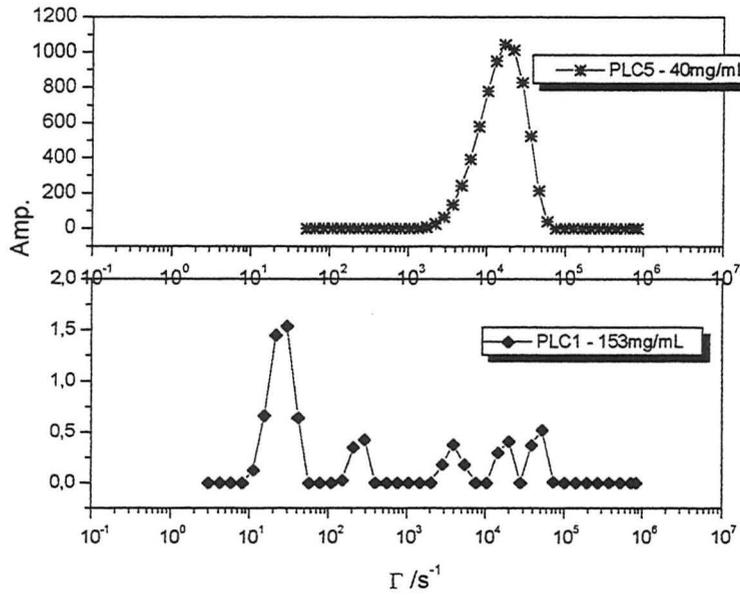


Figura 5.2.7: Amplitudes das distribuições das taxas de relaxação $\Gamma(s^{-1})$, para as amostras PLC5 e PLC1 em THF nas concentrações de 40 e 153mg/mL, respectivamente, obtidas através da aplicação do *software* CONTIN às FCTs.

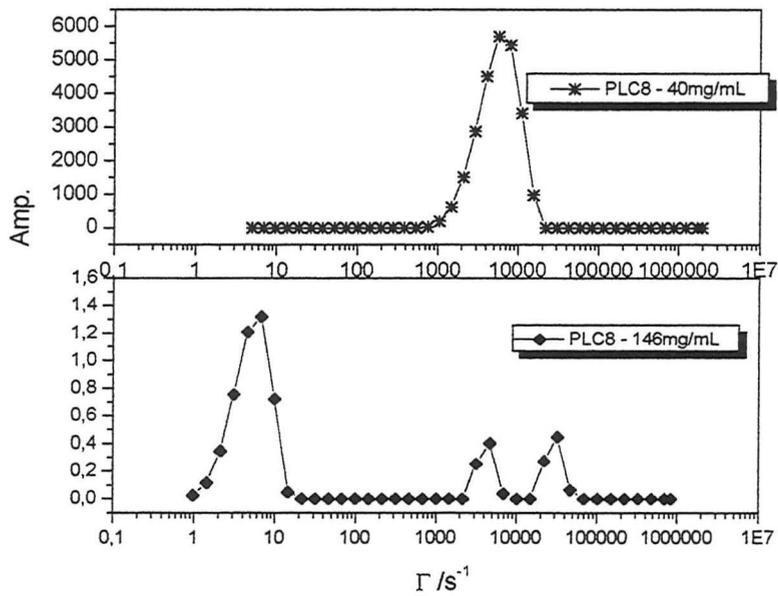


Figura 5.2.8: Amplitudes das distribuições das taxas de relaxação $\Gamma(s^{-1})$, para a amostra PLC8 em THF nas concentrações de 40 e 146mg/mL, obtidas através da aplicação do *software* CONTIN às FCTs.

As Figuras 5.2.7 e 5.2.8 exemplificam as amplitudes de distribuição das taxas de relaxação $I(s^{-1})$, obtidas por aplicação do programa CONTIN às FCTs obtidas com as amostras PLC1, PLC5 e PLC8 no regime diluído e semi-diluído, em THF, a $\theta=30^\circ$. Os parâmetros obtidos a partir desta análise são apresentados nas Tabelas III a e b, na forma como são fornecidos no *output* do programa CONTIN.

Tabela III: Parâmetros obtidos a partir da análise das FCTs através do programa CONTIN para as amostras PLC5 e PLC1 (a) e PLC8 (b), em THF.

a)	
PLC5 - 40mg/mL	
INVERSE LAPLACE :	/root/output/o33f4032.e
THETA :	41.337691 SIN**2THETA : 0.124585 q^{*-1} : 101.398050
TEMP :	20.000000 VISKOS. : 0.005500 REF.IND : 1.407000 WAVEL. :
	632.800000
GAMMA :	17444.000000 s^{*-1}
GAM/SIN:	140016.743343 s^{*-1}
DAPP :	1.793516e-06 cm^{*2}/s
HYD.RAD:	2.175705 nm
AREA :	741.780000
PERCENT:	100.000000
MEANFRE:	17444.000000 GAMGES/SIN: 140016.743343 s^{*-1}
DIFFGES:	1.793516e-06 HYDRADGES: 2.175705 nm
AMPL G1:	741.780000
AMPL G2:	550237.568400
VARIANZ:	0.333165
PLC1 - 153mg/mL	
INVERSE LAPLACE :	/root/output/l6f1532.e
THETA :	45.114706 SIN**2THETA : 0.147155 q^{*-1} : 87.689429
TEMP :	20.000000 VISKOS. : 0.005900 REF.IND : 1.497000 WAVEL. :
	632.800000
GAMMA :	24.313000 233.320000 4047.600000 16782.000000 45078.000000
	s^{*-1}
GAM/SIN:	165.220195 1585.537608 27505.666135 114042.911620
	306329.780123
	s^{*-1}
DAPP :	1.869533e-09 1.794099e-08 3.112376e-07 1.290441e-06
	3.466244e-06
	cm^{*2}/s
HYD.RAD:	1945.731735 202.754053 11.687562 2.818888 1.049438 nm
AREA :	786.720000 103.900000 124.720000 167.470000 109.330000
PERCENT:	60.885043 8.040924 9.652205 12.960670 8.461157
MEANFRE:	6413.426891 GAMGES/SIN: 43582.759871 s^{*-1}
DIFFGES:	4.931564e-07 HYDRADGES: 7.376178 nm
AMPL G1:	1292.140000
AMPL G2:	1669625.779600
VARIANZ:	0.062386 0.011292 0.023738 0.000053 0.004315

b)

PLC8 - 40mg/mL

```
INVERSE LAPLACE : /root/output/a55f403.e
THETA : 41.337691 SIN**2THETA : 0.124585 q**-1 : 101.398050
TEMP :20.000000 VISKOS. : 0.005500 REF.IND : 1.407000 WAVEL. : 632.800000
GAMMA : 5984.800000 s**-1
GAM/SIN: 48037.847143 s**-1
DAPP : 6.153311e-07 cm**2/s
HYD.RAD: 6.341565 nm
AREA : 3622.200000
PERCENT: 100.000000
MEANFRE: 5984.800000 GAMGES/SIN: 48037.847143 s**-1
DIFFGES: 6.153311e-07 HYDRADGES: 6.341565 nm
AMPL G1: 3622.200000
AMPL G2: 13120332.840000
VARIANZ: 0.237867
```

PLC8 - 146mg/mL

```
INVERSE LAPLACE : /root/output/l4f1462.e
THETA : 41.337691 SIN**2THETA : 0.124585 q**-1 : 101.398050
TEMP :20.000000 VISKOS. : 0.005500 REF.IND : 1.407000 WAVEL. : 632.800000
GAMMA : 5.316100 3875.800000 28927.000000 s**-1
GAM/SIN: 42.670432 31109.659129 232186.673623 s**-1
DAPP : 5.465782e-10 3.984929e-07 2.974148e-06 cm**2/s
HYD.RAD: 7139.256288 9.792301 1.312027 nm
AREA : 550.090000 104.390000 70.242000
PERCENT: 75.903588 14.404144 9.692268
MEANFRE: 3365.993346 GAMGES/SIN: 27017.623617 s**-1
DIFFGES: 3.460768e-07 HYDRADGES: 11.275423 nm
AMPL G1: 724.722000
AMPL G2: 525221.977284
VARIANZ: 0.183066 0.009994 0.032573
```

Todas as amostras foram tratadas obtendo-se os valores de Γ , o coeficiente de difusão aparente D_T , o raio hidrodinâmico das espécies em solução R_h , as áreas relativas das distribuições de frequências, bem como as porcentagens de cada espécie participante da dinâmica do sistema. A variância, editada juntamente com os resultados, permite uma avaliação do grau de convergência alcançado durante os processos iterativos no procedimento computacional.

Para soluções com concentrações < 50 mg/mL observa-se, em todos os casos, taxas de relaxações únicas, como pode ser visto nas Figuras 5.2.7 e 5.2.8. Por outro lado, para soluções com concentrações ≥ 50 mg/mL, obtém-se duas ou mais distribuições de taxas de relaxação, relacionadas a estruturas com tamanhos diferenciados. Além disso, não observa-se novamente uma dependência do peso molecular significativa com relação aos agregados

que se formam em solução, considerando-se que as concentrações investigadas são as mesmas para PLC5 e PLC8.

Na Figura 5.2.9a são apresentadas curvas representando o Γ obtido em função do vetor de espalhamento q^2 para as amostras PLC5 e PLC8 na concentração de 40mg/mL em THF. A Figura 5.2.9b, mostra o mesmo tratamento para as amostras PLC5 a $c=200\text{mg/mL}$ e PLC8 a $c=150\text{mg/mL}$ em THF.

A maioria dos gráficos mostram uma dependência linear de Γ com q^2 , indicando que os movimentos são de natureza difusional. Portanto, os dois movimentos na FCT, rápido e lento, podem ser associados com a difusão das cadeias poliméricas e dos *clusters* formados em solução, respectivamente. O "pequeno desvio" da linearidade observado para PLC5 a 200mg/mL pode ser atribuído ao início da formação de uma estrutura contínua na solução, devido a alta concentração. A esta concentração acredita-se não haver mais a presença de *clusters* isolados, os quais dão lugar a um arranjo molecular contendo inúmeras cadeias poliméricas, de forma que a estrutura assemelha-se a um "contínuo". O mesmo efeito no gráfico $\Gamma x q^2$ foi observado para a amostra PLC8 a $c=200\text{mg/mL}$.

Na Tabela IV são apresentados os parâmetros obtidos a partir da análise das FCTs pelo *software* CONTIN, para soluções de PLC4, PLC5, PLC6 e PLC8 em THF e tolueno, no regime diluído. Uma vez obtido o coeficiente de difusão à diluição infinita, D_o , (seção 3.4.3) pôde-se calcular o raio hidrodinâmico R_h , através da equação de Stokes-Einstein (equação 3.4.3.8).

Os valores obtidos para os coeficientes de difusão à diluição infinita, D_o , vêm de encontro a observações feitas nas seções anteriores, no que diz respeito a diferenças entre os polímeros em solução, considerando-se seus pesos moleculares. Desta forma, em THF por exemplo, D_o para PLC8 é menor que o D_o para os polímeros de menor peso, PLC4 e PLC5, em uma ordem de magnitude. Conseqüentemente, o raio hidrodinâmico, R_h , aumenta para o polímero de maior peso, PLC8 em THF, se comparado ao PLC4 e PLC5. Aparentemente, a aplicação dos princípios hidrodinâmicos a estas amostras em solução conduz a resultados mais plausíveis para o polímero de peso maior. Isto é esperado, desde que os PLCs de menor peso apresentam uma conformação mais estendida. Desta forma, não se apresentam como o sistema mais adequada para aplicação da relação Stokes-Einstein.

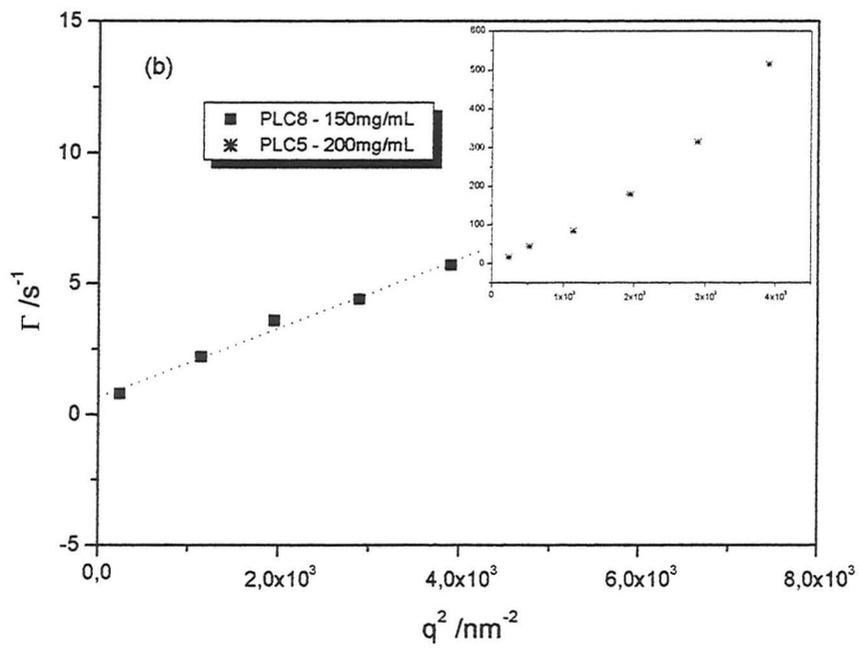
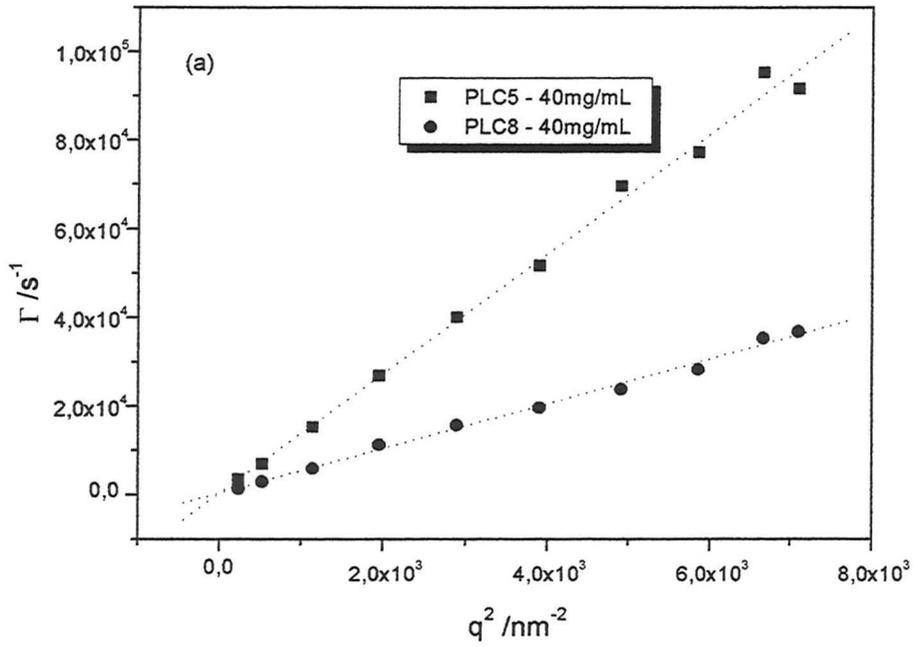


Figura 5.2.9: Taxas de relaxação Γ em função de q^2 para os polímeros PLC5 e PLC8 a 40mg/mL(a) e a 200 e 150mg/mL, respectivamente (b), em THF.

Tabela IV: Valores de D_o (cm^2/s), R_h (nm) e ρ para os polímeros em THF e tolueno.

<i>Síntese</i>	<i>THF</i>			<i>TOLUENO</i>		
	$D_o \times 10^6$	R_h	ρ	$D_o \times 10^6$	R_h	ρ
<i>PLC4</i>	1,1	4,6	7,8	-	-	-
<i>PLC5</i>	1,2	3,4	5,9	1,2	3	6,7
<i>PLC6</i>	-	-	-	0,85	4,6	5,4
<i>PLC8</i>	0,66	6	2,1	0,54	7,3	1,5

Para as amostras em tolueno, tendências semelhantes são observadas para D_o e R_h . Neste caso porém, tem-se resultados relativos aos polímeros PLC5 e PLC6, além do PLC8. O poliacrilato identificado como PLC6, embora considerado para efeitos de análise de baixo peso molecular, possui \overline{M}_w maior do que o PLC4 e PLC5, o que induz a um valor de D_o intermediário entre o PLC5 e o PLC8. Além disso, deve-se considerar que, em se tratando do solvente tolueno, as medidas de espalhamento de luz são afetadas por um erro maior se comparadas às medidas feitas em THF, devido ao discreto valor de dn/dc observado (ver Tabela II).

O parâmetro ρ , resultado da combinação dos valores dos raios obtidos através de espalhamento de luz estático, R_g e espalhamento de luz dinâmico, R_h , ($\rho = R_g/R_h$) está relacionado à conformação da cadeia em solução. Conforme a literatura⁴⁶, valores de $1,5 \leq \rho \leq 1,7$ correspondem a novos lineares monodispersos; para $1,7 \leq \rho \leq 2,0$ tem-se um novo linear polidisperso (bom solvente), enquanto que para $\rho \approx 2,0$ trata-se de uma conformação em forma de bastão. Por outro lado, $\rho > 2,0$ está associado a conformações mais estendidas. Valores de $\rho \gg 2,0$ são publicados⁴⁷ e muitas vezes associados a cadeias poliméricas estendidas, com polidispersão elevada. Desta forma, os valores de ρ apresentados na Tabela IV indicam cadeias polidispersas estendidas para as amostras de pesos moleculares menores (PLC4, PLC5 e PLC6), enquanto que o polímero de maior peso molecular (PLC8) apresenta comportamento distinto, dependendo do solvente onde se encontra. Neste caso, o valor de $\rho=2,1$ em THF indica novo linear polidisperso em bom

solvente. Já o valor de $\rho=1,5$ em tolueno pode estar relacionado com um novelo linear de menores dimensões, devido ao fato de que o tolueno não é tão bom solvente para os PLC em estudo, como o THF.

Os dados obtidos através da análise das FCTs por meio da inversão da integral de Laplace permitiram, no caso das soluções onde $c > c^*$, portanto no regime semi-diluído, a avaliação de três movimentos distintos. Enquanto o movimento mais lento está associado às superestruturas ou *clusters*, o movimento observado em tempos menores é oriundo dos movimentos dos entrelaçamentos do polímero em solução.⁴⁸ Aquele com dinâmica intermediária corresponde à presença da cadeia isolada, mesmo em soluções onde $c > c^*$. Entretanto, com o aumento da concentração a quantidade relativa de cadeias isoladas vai diminuindo gradativamente, o que pôde ser perfeitamente constatado através do resultado da análise feita com auxílio do CONTIN. Uma análise criteriosa das áreas associadas a cada processo em particular, evidencia a crescente predominância do movimento lento em detrimento dos outros. A área relativa à cadeia isolada em solução é a mais afetada, diminuindo muito em função do aumento da concentração.

De posse destes dados foi possível calcular-se o coeficiente de difusão cooperativo, $D_{coop.}$, o qual está relacionado à dinâmica dos pontos de entrelaçamento das cadeias poliméricas nas soluções com $c > c^*$. Por aplicação da relação (3.4.3.9) obtém-se o comprimento de correlação ξ_h . Na Tabela V são apresentados $D_{coop.}$ e ξ_h para o PLC5 e o PLC8 em THF.

Tabela V: Coeficiente de difusão cooperativo, $D_{coop.}$ (cm^2/s), e comprimento de correlação ξ_h (nm), para os polímeros PLC5 e PLC8 em THF.

PLC5			PLC8		
C	$D_{coop.} \times 10^6$	ξ_h	C	$D_{coop.} \times 10^6$	ξ_h
120	1,4	2,79	120	1,6	2,41
153	2,5	1,57	146	2,6	1,53
200	3,1	1,24	198	2,7	1,50

Observa-se que coeficiente de difusão cooperativo aumenta com a concentração, causando uma diminuição no valor do comprimento de correlação, independentemente do

peso molecular do polímero. Levando-se em conta que ξ_h está associado à distância entre os pontos de entrelaçamento dos polímeros em solução, pode-se concluir que estas distâncias são semelhantes, comparando-se os diferentes polímeros, e evoluem com a concentração quase que independentemente do \overline{M}_w . Apenas a concentração do polímero contribui para o estabelecimento de um ξ_h característico em cada solução.

Através da combinação dos resultados do espalhamento de luz estático e dinâmico, pode-se determinar o chamado coeficiente de fricção, f_c , bem como o coeficiente de fricção a diluição infinita, f_o (equações 3.4.3.11 e 3.4.3.12.). Estes valores foram calculados para as amostras de diferentes pesos moleculares de PLC e os mesmos foram relacionados como f_c/f_o a fim de obter-se o fator de fricção ou coeficiente de fricção reduzido.

Na Figura 5.2.10, é apresentado um gráfico do coeficiente de fricção reduzido em função do parâmetro $k_f c$ para as amostras PLC5 e PLC8 em THF e tolueno, sendo que o parâmetro k_f é dado pela equação (3.4.3.12).

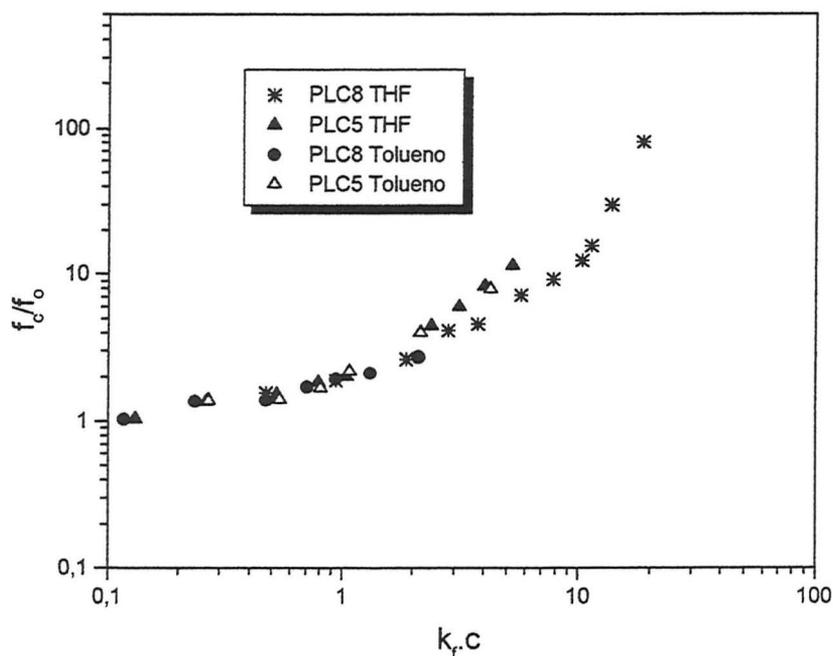


Figura 5.2.10: Coeficiente de fricção reduzido em função de $k_f c$ para PLC5 e PLC8 em THF e tolueno.

Observa-se na Figura 5.2.10 uma curva comum obtida para as amostras PLC5 e PLC8 em THF e tolueno, onde se verifica a dependência linear do coeficiente de fricção para a região $c < c^*$. Para $c > c^*$ observa-se um aumento de f_c/f_o e uma pequena dependência no peso molecular é verificada. Uma maior fricção para os polímeros de menor \overline{M}_w observada em 5.2.10 pode estar relacionado à conformação mais estendida do PLC5.

O movimento mais lento observado nestas soluções, relacionado aos *clusters*, permitiu a obtenção dos coeficientes de difusão associados ao movimento destas superestruturas, em adição ao movimento dos pontos de entrelaçamento. Convencionou-se chamar este de coeficiente de difusão lento, D_{lento} .

A Figura 5.2.11 ilustra D_{coop} e D_{lento} para os polímeros PLC5 e PLC8, em função da concentração em THF. Em adição, estão relacionados no gráfico também os coeficientes de difusão dependentes da concentração, D_c , obtidos pela análise das FCTs para soluções com $c < c^*$. O D_{lento} , devido a forte dependência angular da luz espalhada que impossibilita a extrapolação para $\theta=0^\circ$, foi obtido para $\theta=30^\circ$. Optou-se por não representar o D_c da cadeia isolada para $c > 40\text{mg/mL}$ para uma maior clareza no gráfico.

Percebe-se claramente, por análise do gráfico em 5.2.11, que no ângulo de observação considerado, pode-se verificar a formação de *clusters* a partir de $c \cong 50\text{mg/mL}$, independentemente do polímero. Enquanto os movimentos dos entrelaçamentos apresentam um pequeno aumento com a concentração, o D_{lento} passa a ser cada vez menor, quanto mais polímero se adiciona à solução. Isto significa que as superestruturas ou *clusters* vão aumentando de tamanho, provavelmente por associação de um maior número de cadeias poliméricas, quanto maior for a concentração da solução em questão. Com o auxílio da equação de Stokes-Einstein (3.4.3.8) pôde-se determinar o tamanho dos *clusters* que se formam em solução através do conhecimento do D_{lento} . Por exemplo, avaliou-se o R_h dos *clusters* de PLC5 e PLC8 nas concentrações de 98 e 80 mg/mL em THF, respectivamente. Estas correspondem à concentrações onde primeiramente são observados *clusters*. Obteve-se um R_h de 16nm e 30nm para as estruturas de PLC5 e PLC8, respectivamente. A uma $c \cong 150\text{mg/mL}$ o R_h calculado foi de aproximadamente 3 μm para o PLC5 e 9 μm para o PLC8. A partir desta concentração as estruturas observadas no PLC5 tendem a manter o mesmo tamanho, desde que o D_{lento} a 200mg/mL é o mesmo a 150mg/mL. Aparentemente, o

mesmo tende a ocorrer para o PLC8, desde que um valor assintótico de D_{lento} parece ser observado a $c=200\text{mg/mL}$.

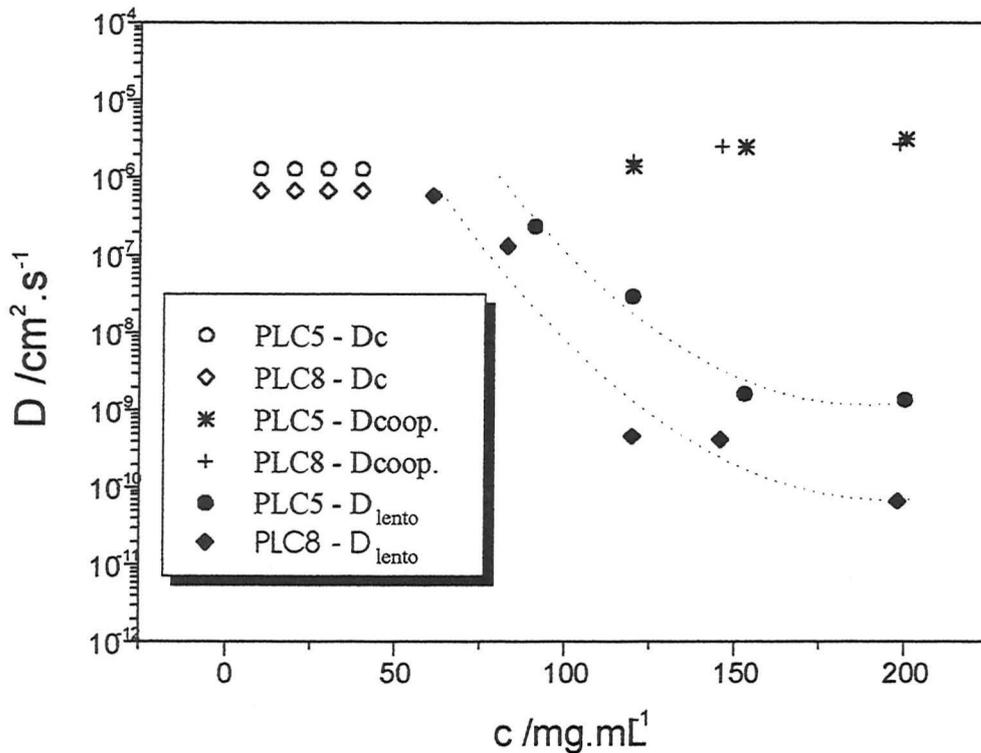


Figura 5.2.11: Coeficientes de difusão cooperativo, $D_{coop.}$, lento, D_{lento} , e dependente da concentração, D_c , em função da concentração para as amostras PLC5 e PLC8 em THF, para $\theta=30^\circ$.

A partir de aproximadamente 200mg/mL portanto, as estruturas tendem a interromper o seu crescimento. Isto deve ocorrer, por um lado, pela ausência de volume livre para a admissão de mais unidades poliméricas e, por outro lado, pela possível "saturação" das posições disponíveis para novas interações entre os grupos mesogênicos no interior da solução. Isto pode significar que a partir desta concentração os clusters podem estar dando origem a uma estrutura contínua, composta de inúmeras unidades poliméricas associadas. A formação desta estrutura contínua em $c\approx 200\text{mg/mL}$ causa o desvio da linearidade discutido para a Figura 5.2.9b para o PLC5. A partir desta concentração portanto, os *clusters* originariam estruturas de peso molecular infinito em solução. Este

resultado é reforçado pelo valor da dimensão fractal próximo a 4,0 para concentrações > 150mg/mL nos diferentes pesos moleculares estudados.

6. Conclusões

A técnica de espalhamento de luz estático, através do método de Zimm, com o uso da equação de Berry, mostra-se mais adequada para a determinação dos \overline{M}_w dos polímeros líquido-cristalinos do que a Cromatografia de Permeação em Gel.

A interação do polímero líquido-cristalino com o solvente é maior em THF do que em tolueno, especialmente para polímeros com peso molecular menor.

Detectou-se a presença de *clusters* em soluções com concentrações maiores do que 150mg/mL através de uma forte dependência angular da luz espalhada no SLS e pelo aparecimento de um movimento lento nas FCTs. A pouca dependência da massa molecular dos polímeros e a independência na qualidade do solvente para a formação de agregados permite concluir que estes são formados devido às interações entre os grupos mesogênicos de diferentes cadeias em solução, independentemente de uma interpenetração de cadeias.

A dimensão fractal determinada para os *clusters* indica a formação de uma estrutura compacta, homogênea e isotrópica nas soluções ($d=3$), independentemente da massa molar do polímero e do solvente usado, em $c \approx 150\text{mg/mL}$. Valores de $d > 3$ para $c > 150\text{mg/mL}$ mostram a tendência para a formação de uma estrutura contínua, composta de inúmeras unidades monoméricas associadas.

O comportamento dos PLCs em solução está de acordo com o previsto teoricamente para cadeias lineares flexíveis, independentemente da massa molecular dos polímeros. Uma maior repulsão entre as cadeias dos PLCs do que o previsto para polímeros flexíveis em concentrações relativamente altas é atribuída à presença dos grupos laterais na cadeia polimérica dos PLCs.

A dependência anômala do raio de giro com a massa molar parece indicar que a conformação dos PLCs em solução é dependente da massa molecular, sendo que o

polímero líquido-cristalino de peso molecular maior apresenta características de novo linear polidisperso em THF e tolueno enquanto que as amostras de menor peso molecular parecem apresentar-se em uma conformação mais estendida. No entanto, esta hipótese deve ainda ser confirmada através de determinação do raio de giro por outras técnicas, como por exemplo espalhamento de nêutrons e de raios X a baixo ângulo.

Através de medidas de despolarização da luz espalhada, pôde-se determinar a concentração onde se dá o início da formação de *clusters* em solução para os PLCs como sendo próxima a 50 mg/mL. Medidas de espalhamento de luz dinâmico confirmam esta faixa de concentração através do aparecimento do coeficiente de difusão lento, D_{lento} , oriundo da difusão translacional dos agregados no solvente. A concentração característica da formação dos *clusters* se mostra independente da massa molar dos PLCs bem como dos solventes usados nas diferentes soluções, o que reforça a conclusão de que a formação dos agregados é devido às interações entre os grupos mesogênicos dos PLCs de diferentes cadeias.

Valores de coeficiente de fricção reduzido mostram um aumento linear da fricção para as soluções em concentração diluída e uma dependência do peso molecular é observado para concentrações relativamente altas, onde o polímero de menor \overline{M}_w mostra valores maiores de f_c/f_0 , devido a sua possível conformação mais estendida do que o PLC de maior \overline{M}_w .

Os dados obtidos através da análise das FCTs permitiram a avaliação de três movimentos distintos para todas as amostras com concentrações maiores que 150mg/mL: o movimento mais lento é associado aos *clusters* formados em solução, o mais rápido é oriundo dos pontos de entrelaçamento do polímero e, aquele com dinâmica intermediária corresponde à presença da cadeia isolada. Com o aumento da concentração, a quantidade relativa das cadeia isoladas diminui gradativamente, enquanto que se observa uma crescente predominância dos *clusters* na solução.

Constatou-se que as dinâmicas características da cadeia polimérica isolada bem como dos *clusters*, observada através de PCS, são de natureza difusional.

Pôde-se acompanhar ainda a evolução do tamanho dos agregados com o aumento da concentração através do coeficiente de difusão dos mesmos. O valor do raio hidrodinâmico R_h obtido para o PLC8 foi de 30 nm para a concentração de 80mg/mL e de 9 μ m para 150mg/mL, enquanto que o PLC5 apresentou R_h igual a 16 nm a 98mg/mL e 3 μ m para 150mg/mL. A partir de concentrações maiores que 150mg/mL observa-se, para ambos os polímeros, o início da formação de uma estrutura contínua, composta de inúmeras unidades monoméricas associadas.

7. Referências Bibliográficas

1. Coutinho, F.M.B., Hui, W. S, *Revista de Química Industrial*, 710/711, 22-28, (1997).
2. Weiss, R.A. and Ober, C.K, *Liquid Crystalline Polymers*, ACS Symposium Series 435, (1988).
3. Flodin, P., *Liquid Crystal Polymers Systems: Molecular Design, Synthesis and Characterization*, Sixth Polymer Science Workshop, (1993).
4. Mark, J.E., *Physical Properties of Polymers Handbbok*, Woodberry, New York, (1996).
5. Collings, P.J., *Liquid Crystal, Nature's Delicate Phase of Matter*, Ed. Taylor e Francis, (1995).
6. de Gennes, P.G., *Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell, Ithaca, N.Y, (1979).
7. Richtering, W.H., Schatzle, J., Adams, J., Burchard, W., *Colloid & Polymer Science*, 267, 568-576 (1989).
8. Richtering, W., Burchard, W., Gleim, W., *Macromolecules* 25, 3795-3801. (1992).
9. Steymeyer, H., *Topics in Physical Chemistry. Liquid Crystals.*, Guest. Ed, (1995).
10. Collings, P. J. and Hird, M. *Introduction to Liquid Crystals. Chemistry and Physics*, Ed. Taylor e Francis, (1997).
11. Magnago, R. F., Vollmer, A. F., Merlo, A. A, Mauller, R.S., Pereira, F. V., da Silveira, N. P. *Polymer Bulletin*, 42, 551 (1999).
12. Burchard, W., Galinsky, G., *Macromolecules* 30, 4445-4453. (1997).
13. King, T. A, *Comprehensive Polymer Science*, cap.7, Ed. Coling Booth & Colin Price, Pergamon Press, (1989).
14. Flippen, R. B., *Modern Methods of Polymer Characterization*, cap. 10, Photon Correlation Spectroscopy, John Wiley & Sons Inc., New York, (1991).
15. Debye, P.P., *Technical Report to the Rubber Reserve Company*, Analysis of G.R.S. Lates by Light Scattering, Cornell University, Ithaca, NY, (1944).
16. Berne, B.J. and Pecora, R. *Dynamic Light Scattering*, cap. 1, Willy and Sons, N.Y., (1976).
17. Rayleigh, L., *Phill. Mag.*, 51, 107, (1871).
18. Rayleigh, L., *Phill. Mag.*, 12, 81, (1881).
19. Brillouin, L., *Comptes Rendus* 158, 1331, (1914).

-
20. Zimm, B.H., *The Journal of Chemical Physics*, 16, 12 (1948).
 21. Brown, W. (ed.), *Dynamic Light Scattering. The method and some applications*, Clarendon Press, Oxford, (1993).
 22. Brown, W. (ed.), *Light Scattering, Principles and development*, Clarendon Press, Oxford, (1996).
 23. Lindner, P. and Zemb, T., *Neutron, X-Ray and Light Scattering*. Elsevier Science Publisher B.V., (1991).
 24. Pecora, R. *Dynamic Light Scattering*, Plenum Press, cap.2, (1985).
 25. Brillouin, L., *Annalen der Physik*, 17, 88, (1922).
 26. Long, D. A. , *Raman Spectroscopy*, Mcgraw-Hill, (1977).
 27. Bender, T.M., Lewis, R.J., Pecora, R., *Macromolecules*, 19, 244, (1986).
 28. Brown, W., *Dynamic Light Scattering. The method and some applications*, cap. 8 Clarendon Press, Oxford, (1993).
 29. Berry and Casassa, *Light Scattering from Solutions of Macromolecules. Polymer Molecular Weights*. Slade editor, Marcel Dekker, (1975).
 30. Yamakawa, H., *Modern Theory of Polymer Solutions*; Harper & Row: New York, (1971).
 31. Burchard, W., *Makromol. Chem. , Macromol. Symp.*, 39, (1990).
 32. Bonczyk, P.A. and Hall, R.J., *Langmuir*, 7, 1274-1280, (1991).
 - 33 . Berne, B.J. and Pecora, R. *Dynamic Light Scattering*, cap. 8, Willy and Sons, N.Y., (1976).
 34. Horn, P., Benoit, H., J., *Polym. Sci.*, 10, 29, (1953).
 35. Horn, P. *Ann. Phys.*, 10, 386, (1955).
 36. Chu, B., *Laser Light Scattering*, Academic Press., Inc., (1991).
 - 37.Koppel, D. E., *J. Chem. Phys*, 57, 4814 (1972).
 38. Phillis, G.D.J., *J. Chem. Phys*, 89, 91 (1988).
 - 39 . Berne, B.J. and Pecora, R. *Dynamic Light Scattering*, cap. 4, Willy and Sons, N.Y., (1976).
 40. *Software* adaptado, cedido pelo Grupo de Físico-Química I, da Universidade de Bielefeld, Alemanha.

-
41. Thurmond, C.D., *J. Polym. Sci.*, vol.8. N.6, (1951).
 42. Gulari, E., Chu, B., *Polymer*, 23, 649, (1982).
 43. Provencher, S.W., *Computer Phys. Commun.*, 27, 213, (1982).
 44. Grosberg, A. Y., Khokhlov, A R., *Giant Molecules*, Academic Press, (1997).
 45. Bica, C. I. D., Burchard, W. Stadler, R., *Eur. Polym .J.*, 33, 1759, (1997).
 46. Burchard, W. *Adv. in Polymer Science.*, 48, 1, (1983).
 47. Philippe, R., *Comportement Hydrodynamique de L`amylose en Solutions Diluees, Thèse de doctorat*, (1993).
 48. Brown, W., *Dynamic Light Scattering. The method and some applications*, cap. 8, Clarendon Press, Oxford, (1993).