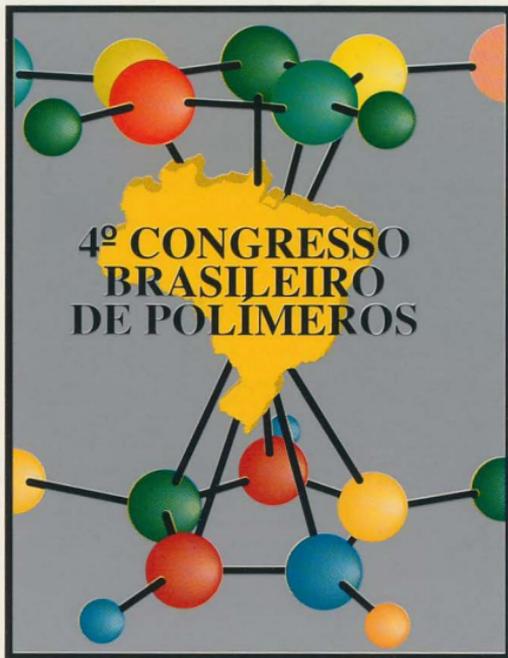


4º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

Salvador, 28 de setembro a 2 de outubro de 1997



Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

ESPECTROSCOPIA DE CORRELAÇÃO DE FÓTONS EM COPOLÍMERO RADIAL DE POLI(ISOPRENO-B-BUTADIENO)

Cléia de A. Salles*, N. Pesce da Silveira, Marly A. M. Jacobi, Dimitrios Samios

*Curso de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais (PG-CIMAT) /UFRGS
Instituto de Química/UFRGS, Cx.Postal 15003 - 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil
e-mail: cleiasa@if.ufrgs.br

ABSTRACT

Star-branched poly(isoprene-b-butadiene) copolymer (IB) with defined functionality was prepared by sequential anionic polymerization and characterized by gel permeation chromatography (GPC) and NMR spectroscopy.

Solutions of different concentrations in cyclohexane were investigated by Photon Correlation Spectroscopy (PCS). Preliminary results show the relaxation times of the star-molecule in dependence of concentration, temperature and scattering angles.

INTRODUÇÃO

A influência da arquitetura da cadeia de polímeros radiais sobre as propriedades finais destes materiais tem sido investigada nos últimos anos. Paralelamente, vêm sendo impulsionadas, tanto a síntese destes materiais, como as técnicas utilizadas para a sua caracterização¹. A Espectroscopia de Correlação de Fótons (PCS) é uma técnica de espalhamento de luz, a qual permite investigar as propriedades dinâmicas deste sistema². Neste trabalho utiliza-se a PCS para determinar tempos de relaxação relativos ao movimento das cadeias do copolímero radial IB em soluções diluídas de solventes orgânicos.

EXPERIMENTAL

O copolímero radial de poli(isopreno-b-butadieno) foi sintetizado via polimerização aniônica sequencial e posterior reação de acoplamento com tetrametilclorosilano em relação sub-estequiométrica agente de acoplamento/cadeias vivas¹. Obteve-se um sistema com uma relação de 75% radial com funcionalidade 3 e 4 no qual a funcionalidade igual a 4 é predominante, e 25% linear. A caracterização do copolímero foi feita por GPC e RMN ($M_n=126732\text{g/mol}$; $M_w=178427\text{g/mol}$; $D_{pm}=1,41$ e %I/B= 50/50).

Foram preparadas 2 amostras do copolímero radial em ciclohexano com concentrações de 0,6g/ml (C1) e 0,01g/ml (C5). A concentração da amostra C5 foi estabelecida a partir da condição $[\eta].c \ll 1$ ³ (η : viscosidade intrínseca, c: concentração) de modo a poder-se desprezar as interações soluto-soluto durante o experimento. Na amostra C1 esta condição não é satisfeita.

As medidas foram realizadas a temperaturas de 15 e 60°C, variando-se o ângulo de espalhamento θ (30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 e 150°). O equipamento utilizado consiste de um goniômetro Brookhaven Instruments BI-200M acoplado a uma fotomultiplicadora BI9863 e um laser de íons He-Ne (Spectra-Physics, 127, 35mW) emitindo um comprimento de onda de 633nm. As funções de correlação foram obtidas através de um correlador de fótons Brookhaven Instruments BI-9000AT.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A PCS permite avaliar o tempo de relaxação de qualquer flutuação do índice de refração ocorrida dentro da escala de comprimento definida pelo vetor de espalhamento q ; entre dois diferentes regimes, $qL < 1$ e $qL > 1$, onde L está associado ao tamanho do objeto observado⁴. Para determinar os tempos de relaxação τ do copolímero radial nas duas amostras obteve-se primeiramente as funções de correlação da luz espalhada ($C(t)$) a diferentes temperaturas e ângulos de espalhamento. As $C(t)$ foram ajustadas com uma função de decaimento exponencial simples, a qual forneceu diretamente os valores de τ , em segundos.

As figuras 1 e 2 ilustram os valores dos diferentes tempos de relaxação obtidos para as duas amostras, de acordo com as condições de medida. Como esperado, os τ aumentam a temperaturas menores, sendo que a dependência é mais pronunciada para a amostra mais concentrada. Observa-se um aumento dos tempos de relaxação conforme diminui-se o ângulo de observação. Os resultados preliminares indicam a viabilidade de observar-se, através da técnica de correlação de fótons, a dinâmica do copolímero radial IB, a nível segmental, bem como de toda a cadeia polimérica.

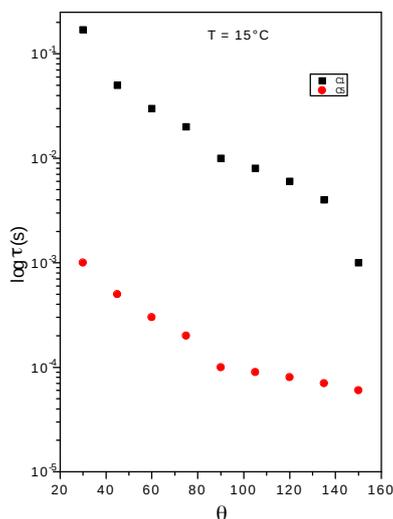


Fig. 1 Dependência angular de τ nas amostras C1 e C5 à $T = 15^\circ\text{C}$

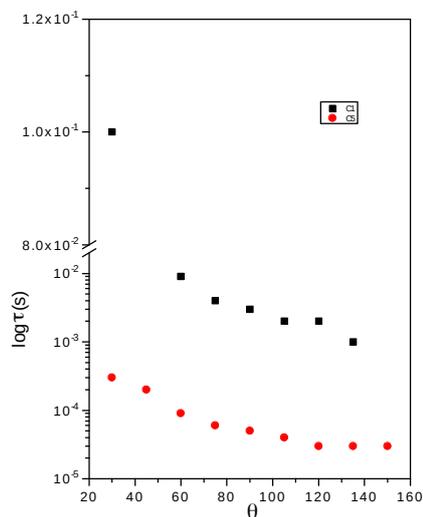


Fig. 2 Dependência angular de τ nas amostras C1 e C5 à $T = 60^\circ\text{C}$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. C. de A. Salles; "Síntese de Copolímeros Radiais de Poli(isopreno-b-butadieno) e estudo de sua Dinâmica Molecular por Espectroscopia Dielétrica", Dissertação de Mestrado, IQ/UFRGS, 1995.
2. R. Pecora; "Dynamic Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy", Plenum Press, New York, 1985.
3. F. Strehle, Th. Dorfmueller, D. Samios; *Macromolecules* **25**, 3569 (1992).
4. P. Lindner, Th. Zemb; "Neutron, X-Ray and Light Scattering: Introduction to an Investigate Tool for Colloidal and Polymeric Systems", North-Holland Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1991.

AGRADECIMENTOS

Cléia de A. Salles agradece a concessão de Bolsa/CNPq e os autores agradecem ao PADCT/CNPq.