

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DE INTERFACES E
SUPERFÍCIES DE COPOLÍMEROS BLOCO.**

Dissertação de Mestrado

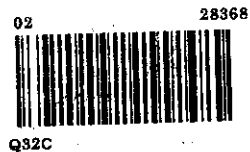
Denise Placco Queiroz

Orientador: Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves

Campinas (1996)



DEPARTAMENTO: IQ
 N.º DE ACQUISIÇÃO:
 VOLUME: E.
 FOLHAS: 28368
 PREÇO: 667,96
 C. D. X.
 PREÇO: R\$ 11,00
 DATA: 29/08/96
 N.º CPD. U. M. GCS: 14233-1



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
 BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
 UNICAMP**

Queiroz, Denise Placco
 Q32c Caracterização morfológica de interfaces e superfícies
 de copolímeros bloco / Denise Placco Queiroz -- Campinas,
 [SP : s.n.], 1996.

Orientadora: Maria do Carmo Gonçalves.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
 Campinas. Instituto de Química.

1. Copolímero. 2. Morfologia. 3. Superfície. I.
 Gonçalves, Maria do Carmo. II. Universidade Estadual de
 Campinas. Instituto de Química. III. Título.

*A minha família,
Orlando, Glória e Rodrigo*

*Ao meu namorado,
Maurício.*

AGRADECIMENTOS

A Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves pela orientação, apoio e atenção dispensada durante o desenvolvimento desta dissertação;

a Profa. Dra. Sandra de Castro pelas medidas de XPS;

ao Profs. Drs. Maurício Urban Kleike e Omar Teschke pelas análises de microscopia de força atômica;

a Prof. Suzana pelas sugestões e amizade;

a todos os meus colegas de laboratório;

ao Maurício pela correção desta dissertação;

aos meus pais

aos meus amigos;

aos funcionários do Instituto de Química;

ao programa CAPES pela bolsa concedida;

ao Dr. L. J. Fetters e ao Prof. Dr. E. L. Thomas pelo fornecimento dos copolímeros bloco.

ABREVIACÕES

N- grau de polimerização

ϕ - fração volumétrica de um dos blocos de um copolímero bloco

χ - parâmetro de interação de Flory-Huggins

SSL- limite de forte segregação de fases

WSL- limite de fraca segregação de fases

MTS- transição de separação de microfases

OBDD- morfologia de diamante duplo contínuo ordenado

PS- poliestireno

PI- poliisopreno

IS2VP- copolímeros tribloco do tipo ABC, poli[isopreno-*b*-estireno-*b*-(2-vinil piridina)]

SI2VP- copolímeros tribloco do tipo ABC, poli[estireno-*b*-isopreno-*b*-(2-vinil piridina)]

PB- polibutadieno

PMMA- poli(metacrilato de metila)

SAXS- espalhamento de raios-X a baixo ângulo

SEM- microscopia eletrônica de varredura

EDS- espectroscopia de energia dispersiva

PVC- poli(cloreto de vinila)

TEM- microscopia eletrônica de transmissão

EELS- espectroscopia eletrônica de perda de energia

M- massa molar de uma cadeia

τ_{Re} - tempo de reptação

D- coeficiente de difusão

R_g - raio de giração

ΔG - energia livre de Gibbs

k- constante de Boltzmann

T- temperatura

SI- copolímero dibloco poli(estireno-*b*-isopreno)

SB- copolímero dibloco poli(estireno-*b*-butadieno)

v/v- mistura volume-volume

\overline{M}_n - massa molar média em número

\overline{M}_w - massa molar média em massa

$\overline{M}_n / \overline{M}_w$ - polidispersidade

hPS- homopoliestireno

T_g- temperatura de transição vítrea

OsO₄- tetróxido de ósmio
SI/ hPS- interfaces entre o copolímero SI e homopolímeros
SB/ hPS- interfaces entre o copolímero SB e homopolímeros
SC- arranjo cúbico simples
BCC- arranjo cúbico de corpo centrado
FCC- arranjo cúbico de face centrada
hPMMA- homopoli(metacrilato de metila)
aj- distância média entre as junções químicas das cadeias de um copolímero bloco
 λ - comprimento de onda
b- amplitude
CMC- concentração de micela crítica
R_c- raio médio de uma micela esférica
L- espessura da coroa de uma micela esférica
XPS- espectroscopia fotoeletrônica de raios-X
PDMS- poli(dimetil siloxano)
HEMA- poli(2-hidroxi etil metacrilato)
 θ - ângulo de contato
 γ - tensão superficial
E_K- energia cinética dos elétrons fotoemitidos em XPS
E_B- energia de ligação de um elétron em um determinado orbital
AFM- microscopia de força atômica
STM- microscopia de tunelamento de elétrons
THF- tetrahidrofurano
¹HNMR- ressonância magnética nuclear de próton
P2VP- poli(2-vinil piridina)
 ρ - densidade
 ω - fração em massa de um bloco no copolímero
CH₃I- iodeto de metila
hPI- homopoliisopreno
hP2VP- homopoli(2-vinil piridina)
l- número quântico azimutal

ÍNDICE

INTRODUÇÃO GERAL	1
1. Copolímeros bloco	1
1.1. Morfologia	3
2. Bibliografia	9
CAPÍTULO 1	
1. INTRODUÇÃO	12
1.1. Interdifusão	12
1.1.2. Fundamentos Teóricos	14
1.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão	17
1.2.1. Princípios Básicos	17
1.2.2. Aplicações em interdifusão	18
2. OBJETIVO	20
3. PARTE EXPERIMENTAL	21
3.1. Síntese	21
3.2. Preparação de Amostras	22
3.3. Preparação das interfaces entre copolímeros e homopolímeros	23
3.4.- Ultramicrotomia e microscopia eletrônica de transmissão	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
5. CONCLUSÕES	48
6. BIBLIOGRAFIA	49

CAPÍTULO 2

1. INTRODUÇÃO	53
1.1. Superfície	53
1.2. Técnicas de caracterização de superfície	56
1.2.1. Ângulo de contato	56
1.2.2. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)	57
1.2.3. Microscopia de Força Atômica (AFM)	59
2. OBJETIVO	61
3. PARTE EXPERIMENTAL	62
3.1. Materiais	62
3.2. Preparação de Amostras	63
3.3. Ozonólise	64
3.4. Caracterização da superfície	64
3.4.1. Ultramicrotomia e Microscopia Eletrônica de Transmissão	64
3.4.2. Ângulo de contato	65
3.4.3. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X	66
3.4.4. Microscopia de Força Atômica	67
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
4.1. Ângulo de contato	68
4.2. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X	69
4.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão	75
4.4-Microscopia de Força Atômica (AFM)	83
5. CONCLUSÕES	88
6. BIBLIOGRAFIA	89

RESUMO

O presente trabalho foi dividido em duas partes. A primeira parte mostra o comportamento morfológico de interfaces entre copolímeros dibloco e homopolímeros submetidos à difusão mútua e a segunda parte do trabalho apresenta o estudo da composição da superfície de um copolímero tribloco.

Nos processos de difusão mútua, os copolímeros bloco de poli(estireno-*b*-isopreno) e poli(estireno-*b*-butadieno) foram unidos a homopoliestirenos de diferentes massas molares. As interfaces formadas foram aquecidas a uma temperatura acima da T_g dos polímeros, por diferentes períodos de tempos, a fim de se permitir a interdifusão entre as cadeias. As alterações morfológicas foram visualizadas por microscopia eletrônica de transmissão. Durante a difusão mútua foram observadas transições de morfologia causadas pelo aumento da fração volumétrica do bloco de poliestireno no copolímero. Foi também observado que a extensão de interdifusão entre os polímeros é função da massa molar de homopoliestireno.

Para a caracterização da superfície do copolímero tribloco poli[estireno-*b*-isopreno-*b*-(2-vinil piridina)] foram utilizadas as técnicas de ângulo de contato, espectroscopia fotoeletrônica de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão e microscopia de força atômica. A morfologia da superfície do copolímero é formada por lamelas orientadas na direção da superfície e por pequenas micelas esféricas, enquanto que a morfologia do interior do copolímero apresenta uma estrutura lamelar uniforme. Além disso, a camada superficial mais externa é coberta por uma camada de poliisopreno.

ABSTRACT

This work was divided in two parts. The first one shows the morphological changes which occur during the mutual diffusion process of a block copolymer and homopolymer and the second part presents a surface study of a triblock copolymer.

In the mutual diffusion process, block copolymers of poly(styrene-*b*-isoprene) and poly(styrene-*b*-butadiene) were welded with homopolystyrene with different molecular weights. The welded interfaces were annealed at a temperature above glass transition of polymers, for different periods of time, to allow the interdiffusion across the interface. The morphological changes were investigated by using transmission electron microscopy. During mutual diffusion morphological transitions caused by increasing the polystyrene block content of diblock copolymer were observed. The extent of interdiffusion between the polymers was determined to be a function of homopolystyrene molecular weight.

The surface characterization of triblock copolymer of poly[styrene-*b*-isoprene-*b*-(2-vinylpyridine)] were investigated by using the following techniques: contact angle, X-ray photoelectron spectroscopy, transmission electron microscopy and atomic force microscopy. Near-surface morphology of copolymer is composed of lamellar microdomains of each component and spherical micelles, while the bulk morphology presents uniform lamellar structures. In the most areas at the free surface the lamellae were parallel to the surface and the outermost layer covered by a single layer of polyisoprene block.

INTRODUÇÃO GERAL

1. Copolímeros bloco

Copolímeros bloco são formados pelo arranjo linear de vários blocos de monômeros. Isto é, um copolímero bloco é a combinação de dois ou mais polímeros ligados cabeça-calda por ligações covalentes [1].

Os copolímeros bloco representam uma importante classe de materiais multicomponentes que têm recebido muita atenção, particularmente a partir de 1960 [2]. A união de polímeros diferentes em uma macromolécula fornece materiais com propriedades mecânicas, óticas e estruturais únicas. Algumas de suas aplicações incluem adesivos, aditivos em borrachas, agentes compatibilizantes em blendas poliméricas, agentes emulsificantes, modificadores de impacto, revestimento e membranas.

Dentro desta classe de materiais, é possível obter uma variedade de arquiteturas moleculares. Por exemplo, no caso mais simples de copolímeros bloco obtidos pela polimerização de dois monômeros A e B, várias arquiteturas podem ser obtidas, conforme é mostrado na Figura 1.

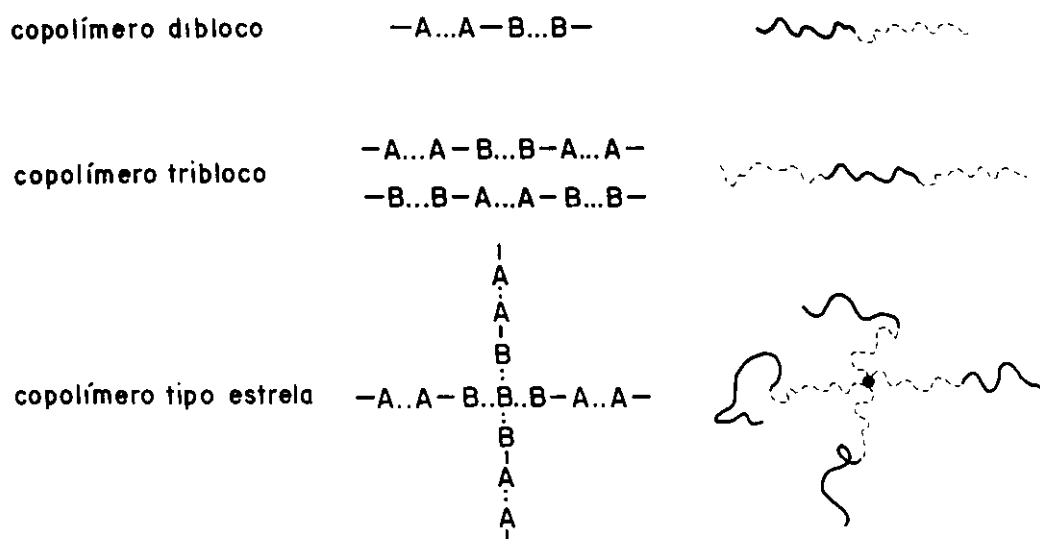


Figura 1. Arquiteturas de copolímeros bloco.

Há dois métodos gerais para a síntese de copolímeros bloco [1]. No primeiro, são criados sítios ativos em uma cadeia de um polímero já existente e então se inicia a polimerização do segundo monômero. A polimerização pode ser radicalar, aniônica ou catiônica. No segundo método, que é usualmente chamado de condensação, ocorre uma reação entre grupos funcionais presentes nas extremidades das cadeias dos diferentes polímeros. Dentre estes métodos, a polimerização aniônica tem se mostrado mais eficiente para preparar copolímeros aproximadamente monodispersos e de arquiteturas bem definidas.

1.1. Morfologia

Copolímeros bloco compostos por blocos imiscíveis e não cristalizáveis podem formar estruturas de microdomínios como consequência da separação de microfases. Um exemplo de estrutura esférica é ilustrada na Figura 2. Os blocos individuais assumem conformações enoveladas dentro de cada microdomínio e a junção entre os blocos localiza-se na interface que separa os microdomínios [3].

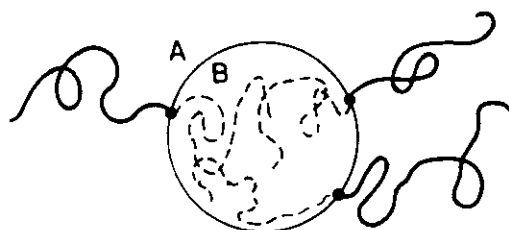


Figura 2. Modelo de microdomínio de um copolímero bloco.

O comportamento de fase de um copolímero bloco é determinado por três fatores: pelo grau de polimerização total N , pela composição do copolímero caracterizada por ϕ e pelo parâmetro de interação de Flory-Huggins χ entre os segmentos [4]. Os dois primeiros fatores podem ser controlados através da estequiometria de polimerização e influem na entropia do sistema. O parâmetro χ é uma medida de interações definida em função dos monômeros envolvidos.

No estado de equilíbrio as cadeias de um copolímero se arranjam de modo a atingir o mínimo de energia livre. O aumento do parâmetro de interação

favorece uma redução nos contatos entre os segmentos dos blocos A e B. Se N for suficientemente alto, isto poderá ser acompanhado por perdas de entropia conformacional através da formação de microdomínios ordenados de blocos de A e B. Alternativamente, se χ e/ou N forem diminuídos o suficiente, os fatores entrópicos irão dominar levando a uma única fase homogênea.

Tratamentos teóricos de separação de fases de copolímeros bloco são classificados em dois tipos:

- i) teorias de forte segregação (SSL) que correspondem a situações onde χN apresentam valores altos. Neste regime, os diferentes blocos tem forte tendência a separar fases e os microdomínios formados são separados por estreitas interfaces.
- ii) teorias de fraca segregação (WSL) que são caracterizadas por valores baixos de χN . Neste regime as interações entre os diferentes componentes são geralmente fracas.

No regime de forte segregação os princípios que governam a periodicidade de microdomínios e a seleção de fases ordenadas tem sido extensivamente estudados por Meier [5], Leary e Williams [6], Helfand e Wasserman [7-10], Semenov [11], bem como por Ohta e Kawasaki [12,13]. Os avanços teóricos em SSL foram acelerados por experimentos pioneiros desenvolvidos no regime de fraca segregação e também fortemente influenciados pelos tratamentos teóricos realizados por Leibler [14].

Na teoria de Leibler, duas variáveis determinam completamente o equilíbrio termodinâmico de um copolímero bloco A-B fundido no regime de fraca segregação. A primeira variável é χN e a segunda variável é a

composição ϕ , ou seja, a fração de segmentos por cadeia que são do tipo A, por exemplo. O diagrama construído por Leibler é representado na Figura 3.

Para um copolímero dibloco fundido simétrico ($\phi=1/2$), a teoria prediz que o sistema será homogêneo se χN é menor que um valor crítico próximo a 10. Neste ponto crítico ocorre a transição de um sistema homogêneo para duas fases separadas de morfologia lamelar. Para polímeros fundidos assimétricos ($\phi \neq 0,5$) o aumento em χN leva a transições de um sistema homogêneo para estruturas de microdomínios de morfologia esférica ou cilíndrica.

O ponto de transição de sistemas homogêneos para sistemas ordenados é chamado de MTS (microphase separation transition). Estabelecendo-se um valor fixo de χN acima da MTS, pode-se observar que o aumento sucessivo na fração de um dos componentes do copolímero leva a transições de morfologia.

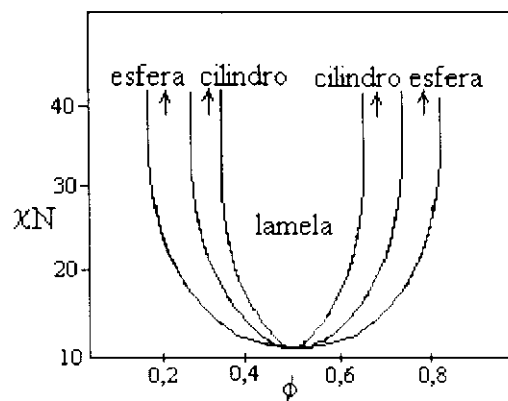


Figura 3. Diagrama de fase para copolímero dibloco.

No regime de forte segregação foram identificadas experimentalmente sete morfologias ordenadas: esféricas, cilíndricas, bicontínuas (OBDD) e

lamelares. A morfologia de diamante duplo contínuo ordenado ou bicontínua foi recentemente descoberta [15-17].

A Figura 4 mostra as diferentes morfologias para copolímeros dibloco de poli(estireno-*b*-isopreno) que foram obtidas experimentalmente [3]. Os limites de composição de cada morfologia estão de acordo com as previsões da teoria de Helfand.

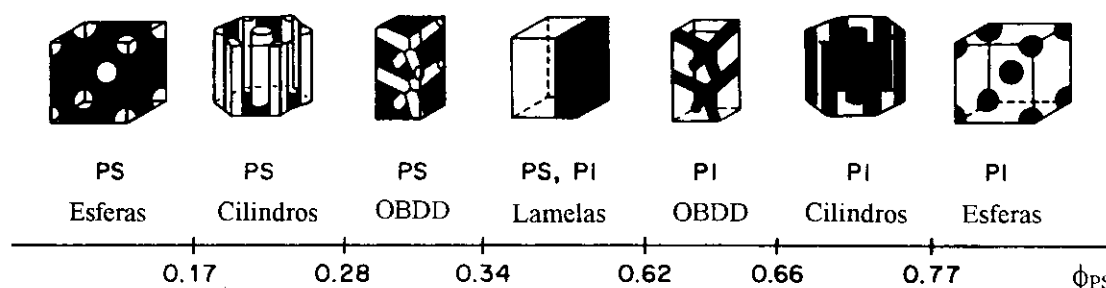


Figura 4. Morfologias de equilíbrio para copolímero dibloco poli(estireno-*b*-isopreno), onde ϕ_{PS} corresponde a fração volumétrica de poliestireno.

A morfologia dos microdomínios pode ser descrita por um balanço de três fatores físicos [10]. A interação repulsiva entre os blocos A e B tendem a causar o aumento nas dimensões dos microdomínios de modo a reduzir a área interfacial. Este fator é contrabalanceado por forças de origem entrópica, uma vez que há perda de entropia conformacional para manter a densidade uniforme e perda de entropia de posição para localizar as junções entre os blocos na região interfacial.

Enquanto as morfologias de equilíbrio para um copolímero dibloco são bem discutidas, consideravelmente poucos trabalhos teóricos existem para copolímeros tribloco do tipo ABC [18-21].

Copolímeros tribloco ABC consistem de 3 segmentos de diferentes polímeros em uma cadeia. Eles são caracterizados por três parâmetros de interação χ_{AB} , χ_{BC} e χ_{CA} , o que torna a análise teórica da separação de fases mais complicada. Neste caso, a estrutura morfológica depende não somente da temperatura, da massa molar total e da fração volumétrica dos blocos, mas também da sequência de blocos na cadeia. Alguns estudos demonstram que o copolímero bloco de poli[isopreno-*b*-estireno-*b*-(2-vinil piridina)] (IS2VP) apresenta morfologia lamelar quando as frações volumétricas dos blocos são iguais [22], ao passo que para a mesma composição uma morfologia cilíndrica é observada quando a sequência dos blocos é alterada para SI2VP [23].

Recentemente uma série de novas morfologias tem sido documentadas, principalmente para copolímeros tribloco formados por poliestireno e um polidieno como blocos A e B, e vários outros polímeros formando o bloco C. As morfologias observadas são caracterizadas por combinações de microdomínios esféricos, cilíndricos e lamelares. Pode-se citar como exemplo o estudo realizado por Stadler e colaboradores para copolímeros tribloco ABC de poli[estireno-*b*-butadieno-*b*-(metacrilato de metila)] [20]. Neste trabalho, a fração volumétrica do bloco de polibutadieno (PB) foi variada, e as frações dos blocos de poliestireno (PS) e poli(metacrilato de metila) (PMMA) foram mantidas iguais. Os resultados mostram a formação de morfologia lamelar para uma composição de 38% em massa de PB. Diminuindo-se a quantidade de PB no copolímero (17%) é formada uma combinação de morfologia cilíndrica e lamelar, ou seja, cilindros de PB são formados nas interfaces entre os microdomínios lamelares de PS e PMMA. Uma morfologia similar foi observada para 6% de PB, onde o polibutadieno forma esferas nas interfaces lamelares PS/PMMA.

As morfologias dos copolímeros bloco podem ainda variar conforme o tipo de solvente utilizado e as condições de preparação das amostras. Os métodos mais utilizados para a caracterização morfológica destes materiais são microscopia eletrônica de transmissão, espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) e difração de raios-X.

2. BIBLIOGRAFIA

1. Riess, G.; Hurtrez, G and Bahadur, P.; Block copolymers. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Wiley-Interscience Publisher, Vol 2, p. 324-434 (1985).
2. Folkes, M. J.; Processing, Structure and Properties of Block Copolymers, Elsevier Applied Science Publishers LTD, London and New York, p. 1-15 (1985).
3. Branciforti, M. C.; Morfologia de Blendas de Copolímero Tribloco do Tipo ABC e Homopolímeros, Dissertação de Mestrado, UNICAMP, 1994.
4. Bates, F. S.; Fredikson, G. H.; "Block copolymers". *Annual Review Physical Chemistry* 41, p. 525-557 (1990).
5. Meier, D. J.; "Theory of block copolymer. I. Domain formation in A-B block copolymers". *Journal of Polymer Science, Part C* 26, p. 81-98 (1969).
6. Leary, D. J.; Willians, M. C.; "Statistical thermodynamics of ABA block copolymers. III. Microstructural transitions and model verification". *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 12, p. 267-287 (1974).
7. Helfand, E.; Wasserman, Z. R.; "Block copolymer theory. 4. Narrow interphase approximation". *Macromolecules* 9, p. 879-888 (1976).
8. Helfand, E.; Wasserman, Z. R.; "Block copolymer theory. 5. Spherical domains". *Macromolecules* 11, p. 960-966 (1978).
9. Helfand, E.; Wasserman, Z. R.; "Block copolymer theory. 6. Cylindrical domains". *Macromolecules* 13, p. 994-998 (1980).
10. Helfand, E.; "Block copolymers, polymer-polymer interfaces, and the theory of inhomogeneous polymers". *Accounts of Chemical Research* 8, p. 295-299 (1975).
11. Semenov, A. N.; " Theory of microphase layering in block copolymer melts". *Soviet Phys. JETP* 61, p. 733 (1985).

12. Ohta, T.; Kawasaki, K.; "Equilibrium morphology of block copolymer melts". *Macromolecules* 19, p. 2621-2632 (1986).
13. Kawasaki, K.; Ohta, T.; Kohrogui, M.; "Equilibrium morphology of block copolymer melts 2". *Macromolecules* 21, p. 2972-2980 (1988).
14. Leibler, L.; "Theory of microphase separation in block copolymers". *Macromolecules* 13, p. 1602-1617 (1980).
15. Aggarwal, S. L.; "Structure and properties of polymer systems. An overview of present status on future potential". *Polymer* 17, p. 938-956 (1976).
16. Alward, D. B.; Kinning, D. J.; Thomas, E. L.; Fetters, L. J.; "Effect of arm number and arm molecular weight on the solid-state morphology of poly(styrene-isoprene) star block copolymer". *Macromolecules* 19, p. 215-224 (1986).
17. Hasegawa, H.; Tanaka, H.; Yamasaki, K.; Hashimoto, T.; "Bicontinuous microdomain morphology of block copolymers. 1. Tetrapod-network structure of polystyrene polyisoprene diblock polymer". *Macromolecules* 20, p. 1651-1662 (1987).
18. Nakazawa, H.; Ohta, T.; "Microphase separation of ABC triblock copolymers". *Macromolecules* 26, p. 5503-5511 (1993).
19. Riess, G.; Schlienger, M.; Marti, S.; *Macromol. Sci. Phys. B* 17, p.355 (1989).
20. Stadler, R.; Auschra, C.; Beckman, J.; Krappe, U.; Voigt-Martin, I.; Leibler, L.; "Morphology and thermodynamics of symmetric poly(A-block-B-block-C) triblock copolymers". *Macromolecules* 28, p. 3080-3097 (1995).
21. Zheng, W.; Wang, Z. G.; "Morphology of ABC triblock copolymers". *Macromolecules* 28, p. 7215-7223 (1995).
22. Mogi, Y.; Mori, K.; Matsushita, Y.; Noda, I.; "Molecular-weight dependence of the lamellar domain spacing of ABC triblock copolymers and

their chain conformations in lamellar domains”. *Macromolecules* 26, p. 5169-5173 (1993).

23. Gido, S. P.; Schwark, D. W.; Thomas, E. L.; Gonçalves, M. C.; “Observation of a non-constant mean curvature interface in a ABC triblock copolymer”. *Macromolecules* 26, p. 2636-2640 (1993).

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

1.1. Interdifusão

A interdifusão implica na difusão entre moléculas distintas através de fronteiras, superfícies ou interfaces. Este processo envolve mobilidades de cadeias e interações termodinâmicas entre as moléculas [1].

O estudo da interdifusão (também chamada de difusão mútua) em materiais poliméricos tem grande importância no processamento de blendas, na resistência e na adesão entre materiais diferentes, na dinâmica e na separação de fases [1].

Os experimentos de interdifusão em polímeros fundidos foram originalmente realizados com o intuito de se testar a teoria da dinâmica macromolecular. Atualmente os avanços atingidos nesta área foram resultado não somente do desenvolvimento de estudos teóricos, mas também de trabalhos objetivando suas aplicações [2]. A interdifusão na interface polímero-polímero é função da temperatura, composição, miscibilidade, massa molar, orientação das cadeias e estrutura molecular dos polímeros.

Aspectos práticos importantes nas propriedades finais de uma blenda são a espessura da interface e a concentração dos polímeros através da mesma [3]. Voyutsh propôs [4], que após o contato entre dois filmes poliméricos, a adesão ocorre por meio da interdifusão de segmentos de polímeros através da interface e que a sua extensão depende da miscibilidade entre eles. Em um trabalho

posterior, de Gennes [5] mostrou que o coeficiente de interdifusão é diretamente proporcional ao parâmetro de interação de Flory-Huggins entre os polímeros envolvidos.

Uma série de experimentos tem sido realizada entre polímeros miscíveis, colocando-se dois polímeros A e B em contato e monitorando-se a interface entre eles em função do tempo [6]. A maioria dos trabalhos tem se preocupado com a difusão entre homopolímeros de massas molares diferentes ou entre polímeros diferentes que apresentam interações entre grupos específicos.

Por exemplo, a espectroscopia de reflexão no infravermelho foi utilizada por Jabbari e Peppas [7] para estudar o efeito da massa molar e da polidispersidade do poliestireno e poli(vinil metil éter) na interdifusão entre esses dois polímeros. Meier e colaboradores [8] estudaram a difusão mútua entre polímeros de poli(dimetil siloxano) e poli(etilmetil siloxano) para várias composições e temperaturas, através de espectrometria de correlação de fótons.

A espectroscopia de espalhamento de Rutherford e a refletometria de neutrons foram utilizadas para mostrar o movimento da interface entre poliestireno e poliestireno deuterado com massas molares diferentes [9, 10].

Alguns autores sugerem que, na interdifusão entre polímeros de diferentes massas molares, a densidade das regiões do componente de maior massa molar é aumentada pela invasão de moléculas menores. Isto faz com que as moléculas maiores fluam por um mecanismo de convecção em direção às moléculas mais rápidas. Por outro lado, Kramer e Sillescu descreveram a interdifusão em sistemas com movimento de interface por fluxos diferenciais de polímeros A e B, que são contrabalanceados por fluxos de vacâncias através da interface [1, 11]. Este modelo permitiu discutir o mecanismo convectivo de transferência de massa em processos de interdifusão.

1.1.2. Fundamentos Teóricos

Dinâmica macromolecular

Em soluções concentradas de polímeros, ou em polímeros fundidos, as moléculas se sobrepõem fortemente e se interpenetram umas nas outras. Quando ocorre perturbação do estado de equilíbrio, a velocidade de retorno ao estado relaxado é fortemente dependente da concentração e da massa molar do polímero. Isto ocorre porque a sobreposição de cadeias impõe severas restrições aos movimentos, impedindo que as mesmas se movimentem independentemente. Para polímeros fundidos formados por cadeias longas, este efeito de entrelaçamento é responsável pelas altas viscosidades e pela redução da velocidade dos processos de relaxação [12].

A dinâmica de polímeros fundidos que apresentam alto grau de entrelaçamento é descrita pela teoria de reptação [12, 13]. Segundo esta teoria, uma cadeia confinada a um meio denso de cadeias sofre restrições topológicas, devido ao número reduzido de conformações permitidas. O modelo supõe que as outras cadeias estão congeladas, agindo como obstáculos fixos que são representados por pontos, conforme é mostrado na Figura 5. O movimento da cadeia é confinado a um tubo, definido pelos contatos das cadeias vizinhas. Inicialmente a cadeia pode se mover livremente dentro do tubo mas não pode atravessar os limites das paredes. Neste modelo o deslocamento ocorre através de um movimento curvilíneo, também chamado de movimento reptacional. Este tipo de movimento é mostrado na Figura 6, onde uma cadeia progressivamente liberta-se de seu tubo, enquanto suas extremidades são livres para escolher novas direções.

A reptação é caracterizada pelo tempo necessário para que uma cadeia de polímero desintrelace completamente de sua vizinhança e perca toda correlação com sua configuração original. Este tempo de reptação é proporcional a M^3 , onde M é a massa molar da cadeia. É previsto pela teoria que o coeficiente de difusão de uma cadeia polimérica é proporcional a M^{-2} e se relacione ao tempo de reptação τ_{Rep} pela equação:

$$D = (1/6)R_g^2 / \tau_{\text{Rep}}$$

onde R_g é o raio de giração da macromolécula.



Figura 5. Uma cadeia em uma rede de obstáculos fixos.

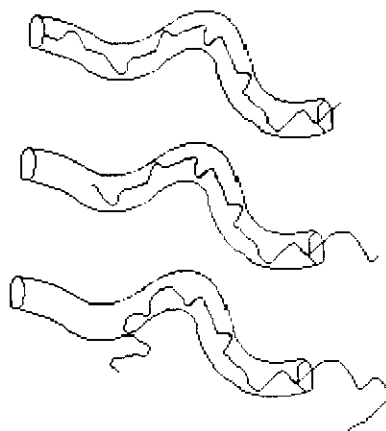


Figura 6. Movimento de uma cadeia dentro de um tubo.

Termodinâmica de polímeros

A extensão da interdifusão entre dois polímeros A e B pode ser relacionada com a energia livre de mistura de Flory-Huggins, que é dada pela equação [1, 14]:

$$\Delta G / kT = (\phi_A / N_A) \log \phi_A + (\phi_B / N_B) \log \phi_B + \chi \phi_A \phi_B$$

onde ϕ_A e ϕ_B são as frações volumétricas dos respectivos polímeros e χ é o parâmetro de interação de Flory-Huggins. Os dois primeiros termos da equação estão relacionados com a entropia de mistura, a qual diminui com o aumento da massa molar.

Para polímeros miscíveis (onde o parâmetro de interação é negativo) as interações atrativas entre A e B favorecem a mistura e, conseqüentemente, a difusão entre os diferentes polímeros. Neste caso, o coeficiente de difusão mútua é fortemente dependente da composição, sendo a velocidade de difusão maior que em um processo de auto-difusão.

Na interdifusão de misturas de polímeros idênticos, onde $\chi = 0$, mas com massas molares diferentes, somente os termos entrópicos favorecem a difusão. Se χ é positivo não há miscibilidade, ou seja, não existe uma força propulsora para a difusão mútua [1].

1.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão.

1.2.1. Princípios Básicos

A microscopia eletrônica de transmissão fornece informações sobre a estrutura fina interna de um material. A grande vantagem dessa técnica é a possibilidade de obter uma imagem direta da interface polímero-polímero e, portanto, a visualização do efeito da interdifusão sobre a morfologia do sistema.

Nesta técnica uma amostra fina é irradiada por um feixe de elétrons de densidade de corrente uniforme. A energia dos elétrons varia de 60 a 150 keV ou de 200 keV a 3.000 keV, no caso de microscopia eletrônica de alta voltagem [15].

Os elétrons incidentes ao atravessarem uma amostra podem ser transmitidos, sem sofrer interações, e podem ser espalhados através de processos elásticos ou inelásticos, conforme mostrado esquematicamente na Figura 7.

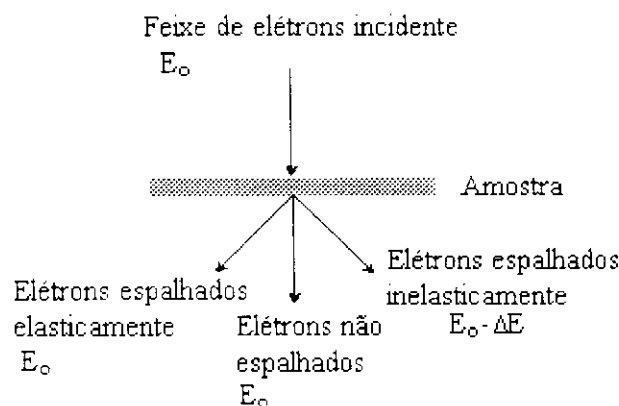


Figura 7. Representação dos elétrons gerados pela interação do feixe com uma amostra. E_0 é a energia dos elétrons incidentes e ΔE é a perda de energia dos elétrons espalhados inelasticamente [16].

O espalhamento de elétrons é o principal responsável pela formação do contraste da imagem. As regiões da amostra que são mais espessas ou mais densas promovem maior espalhamento de elétrons e aparecem mais escuras na imagem. Esta técnica permite então identificar fases diferentes através de alterações no grau de espalhamento dos elétrons do feixe. Entretanto, a maioria dos polímeros são compostos por elementos de baixo número atômico, e portanto, suas misturas apresentam baixo contraste em microscopia eletrônica de transmissão. Alguns métodos, tais como sombreamento e coramento com metais pesados, tem sido utilizados para aumentar o contraste destes materiais.

Outro aspecto importante é que a amostra a ser analisada deve ser suficientemente fina (espessura inferior a 100 nm) para evitar espalhamentos múltiplos de elétrons. O método que deve ser usado para preparação destas amostras depende da natureza do polímero e de sua forma física. No caso de amostras espessas a ultramicrotomia é comumente utilizada [17].

1.2.2. Aplicações em interdifusão

Laurence e colaboradores [18] foram os primeiros a utilizarem um microscópio eletrônico para medir coeficientes de difusão em polímeros. Eles usaram a técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para mapear a concentração de poli(cloreto de vinila) (PVC) através da interface PVC/ poli(ϵ -caprolactona). A maior desvantagem desta técnica é a resolução espacial, da ordem de 3 a 5 μm , limitada pelo grande volume de interação entre o feixe de elétrons e a amostra.

Raghava e Smith [19] usaram microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para obter uma imagem da interface entre poli(metacrilato de etila) e poli(flúoreto de vinidileno) e mostrar uma evidência qualitativa da interdifusão. TEM em combinação com espectroscopia eletrônica de perda de energia (EELS) foi utilizada por Klotz e outros [20] para estudar a interface entre poliestireno e poli(2,6-dimetil-1,4-óxido de fenileno). A difusão foi acompanhada monitorando-se a concentração de oxigênio na interface.

A aplicação de copolímeros bloco no estudo da interdifusão é ainda pouco explorada. O único trabalho publicado nessa área foi feito por Koizumi e colaboradores [21]. Eles utilizaram TEM para investigar a difusão mútua entre poliestireno e o copolímero dibloco poli(estireno-*b*-isopreno) com morfologia de esferas de poliisopreno em matriz de poliestireno. Neste caso, a concentração foi obtida através da contagem do número de microdomínios de PI que atravessavam a interface.

Mais recentemente as técnicas de TEM e EDS foram utilizadas para mapear a concentração na interface e medir o coeficiente de difusão mútua em blendas miscíveis de poli(cloreto de vinila) e poli(metacrilato de etila) [3, 22].

2. OBJETIVO

Esta primeira parte do trabalho teve por objetivo verificar as transições de morfologia que ocorrem durante a interdifusão entre copolímeros bloco e homopolímeros por microscopia eletrônica de transmissão, bem como analisar o efeito da massa molar do homopolímero na interdifusão.

Para isto foram utilizados dois copolímeros bloco com morfologias distintas e homopolímeros com diferentes massas molares.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Síntese

O copolímero de poli(estireno-*b*-isopreno) (SI) utilizado neste trabalho foi sintetizado e caracterizado pelo Dr. L. J. Fetters da Exxon Research and Development. O copolímero foi sintetizado via polimerização aniônica.

A polimerização foi conduzida em alto vácuo (10^{-6} torr) utilizando-se *sec*-butil-lítio purificado como iniciador em uma mistura de benzeno e ciclohexano (10/90 v/v) como solvente à temperatura de 30 °C [23].

O bloco de poliestireno (PS) foi polimerizado, e em seguida uma alíquota foi removida para a caracterização. Um cromatógrafo da Waters 150C calibrado com padrões de poliestireno foi utilizado para determinar a massa molar e a polidispersidade do primeiro bloco.

Monômeros de isopreno foram subsequentemente adicionados à mistura reacional. A composição molar e a polidispersidade do copolímero bloco foram determinadas por ressonância magnética nuclear de prótons ^1H NMR a 400 MHz e por cromatografia de permeação em gel. A massa molar média em número do segundo bloco foi calculada através da massa molar e da composição molar do bloco de PS.

O copolímero dibloco de poli(estireno-*b*-butadieno) (SB) foi sintetizado e caracterizado de maneira similar ao polímero anterior. A tabela I mostra as características dos copolímeros dibloco de SI e SB. As polidispersidades para o primeiro bloco polimerizado e para o copolímero bloco total são menores que 1,05 [24].

Os homopoliestirenos (hPS) utilizados neste trabalho apresentam as massas molares em número de: 4 kg/mol, 9 kg/mol e 23 kg/mol, e serão designados por hPS 4 kg/mol, hPS 9 kg/mol e hPS 23 kg/mol, respectivamente. As polidispersidades destes homopolímeros são menores que 1,06.

Tabela I: Características dos copolímeros bloco estudados.

copolímero	$\overline{Mn(PS)}$	$\overline{Mn(PD)}$	ϕ_{PS}
poli(estireno- <i>b</i> -isopreno)	45,3	12,1	76,2
poli(estireno- <i>b</i> -butadieno)	42,3	45,4	43,8

onde \overline{Mn} representa a massa molar média em número e PD é a abreviação de polidieno.

3.2. Preparação de Amostras

Filmes dos copolímeros foram preparados de modo a serem obtidas morfologias próximas do equilíbrio. Foram preparadas soluções de aproximadamente 10% em massa dos copolímeros em tolueno, que é um bom solvente para poliestireno, poliisopreno e polibutadieno. As soluções foram colocadas em pequenos recipientes de vidro e evaporadas lentamente por um período de 7 dias a temperatura ambiente. Foram obtidos filmes de 1-2 mm de espessura, que foram então aquecidos em estufa à vácuo a 120 °C por uma semana. Os filmes foram retirados da estufa e imediatamente resfriados em nitrogênio líquido para o congelamento da morfologia.

3.3. Preparação das interfaces entre copolímeros e homopolímeros.

Os filmes dos copolímeros foram fraturados em nitrogênio líquido e as superfícies de fratura obtidas foram usadas para preparar interfaces de contato com poliestirenos de diferentes massas molares. Inicialmente, hPS foi aquecido em uma placa de aquecimento. As superfícies de fratura dos copolímeros foram então colocadas em contato com os hPS fundido e transferidas para recipientes contendo excesso do homopolímero, conforme é mostrado na Figura 8. Os filmes de copolímero imersos em homopolímero foram aquecidos sob vácuo sempre a temperatura de 120° C, durante diferentes intervalos de tempo (10 e 100 horas). Após o aquecimento as amostras foram resfriadas em N₂ líquido.

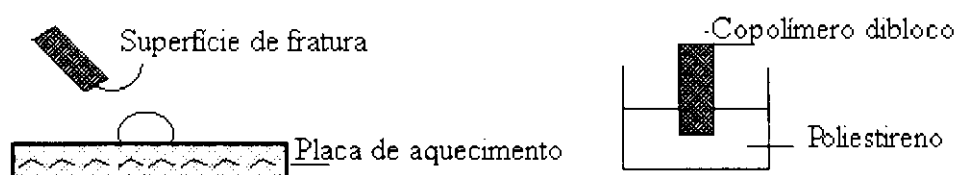


Figura 8. Representação esquemática da técnica de preparação das interfaces entre um copolímero bloco e um homopolímero.

3.4. Ultramicrotomia e microscopia eletrônica de transmissão

A morfologia das interfaces copolímero/homopolímero foram observadas por microscopia eletrônica de transmissão. Na preparação das amostras, foi utilizada a técnica de ultramicrotomia. As interfaces copolímero-homopolímero foram submetidas a ultramicrotomia a -120 °C, utilizando-se Ultramicrótomo Leica e faca de diamante Diatome.

A ultramicrotomia envolve a preparação de filmes de materiais com espessura adequada a sua observação em microscópio eletrônico. Em um ultramicrotomo a amostra com uma área menor que 1mm x 1mm é firmemente montada em um suporte e, então, deslocada em um movimento circular diante de uma faca fixa de vidro ou diamante, conforme indicado na Figura 9 [15].

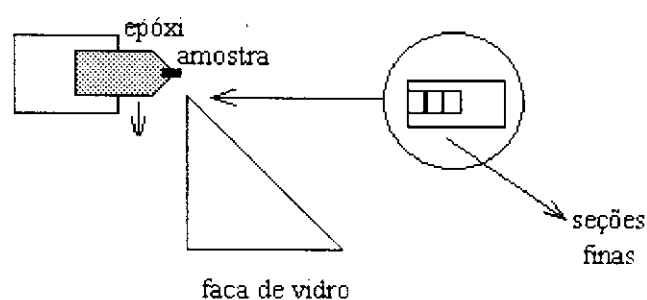


Figura 9. Princípio de ultramicrotomia. A amostra é movida estacionariamente em direção à navalha da faca para a obtenção de seções finas.

A interface entre os polímeros foi posicionada na direção normal à faca no ultramicrotomo, a fim de se obter seções finas da interface conforme mostra a Figura 10. Foram obtidas seções finas de aproximadamente 70 nm de espessura. Cada seção fina foi coletada com o auxílio de um anel de arame embebido em solução concentrada de sacarose e transferida para uma grade de cobre de 600 mesh. Estas grades foram colocadas sobre a superfície de água bidestilada, para remover a sacarose, e transferidas para superfície de um papel absorvente para secagem.

As seções finas foram submetidas a coramento por exposição a vapores de tetróxido de ósmio (OsO_4) durante 4 horas. Após esta etapa, as amostras

foram observadas em um microscópio eletrônico de transmissão Zeiss CEM-902, operando a 80 kV.

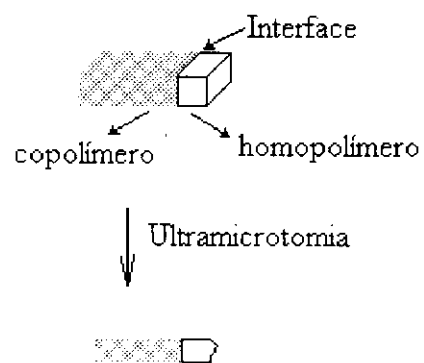


Figura 10. Ultramicrotomia com o plano da faca perpendicular à superfície do filme e à interface.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 11a mostra uma micrografia eletrônica da morfologia do interior do copolímero dibloco SI com composição de 76,1% em estireno. As regiões claras representam os microdomínios de poliestireno e as regiões escuras indicam os domínios de poliisopreno corados com tetróxido de ósmio. O coramento envolve a incorporação de átomos densos nas amostras com a finalidade de aumentar a densidade eletrônica em certas regiões, e assim, aumentar o contraste [17]. Neste caso, o tetróxido de ósmio reage com as duplas ligações carbono-carbono, formando ésteres cíclicos de ósmio VI (Figura 12a) e diésteres de ósmio IV (Figura 12b) [25]. Desta forma, a densidade das regiões de poliisopreno é aumentada e, conseqüentemente, ocorre um maior espalhamento de elétrons.

A morfologia deste copolímero é formada por cilindros de poliisopreno em uma matriz de poliestireno (Figura 11a). Os cilindros apresentam projeções transversais e axiais, sendo que em projeções axiais pode ser observado um arranjo hexagonal característico de morfologias cilíndricas que apresentam grande grau de ordem [26, 27].

O copolímero SB de composição 43,8% em estireno apresenta morfologia lamelar. A Figura 11b mostra uma micrografia de TEM, onde as regiões escuras indicam os domínios de PB corados com tetróxido de ósmio. A morfologia lamelar consiste de lamelas alternadas dos blocos de PS e PB.

As morfologias obtidas para ambos os copolímeros estão de acordo com os diagramas experimentais de morfologia construídos para copolímeros bloco formados por poliestireno e polidienos[28].

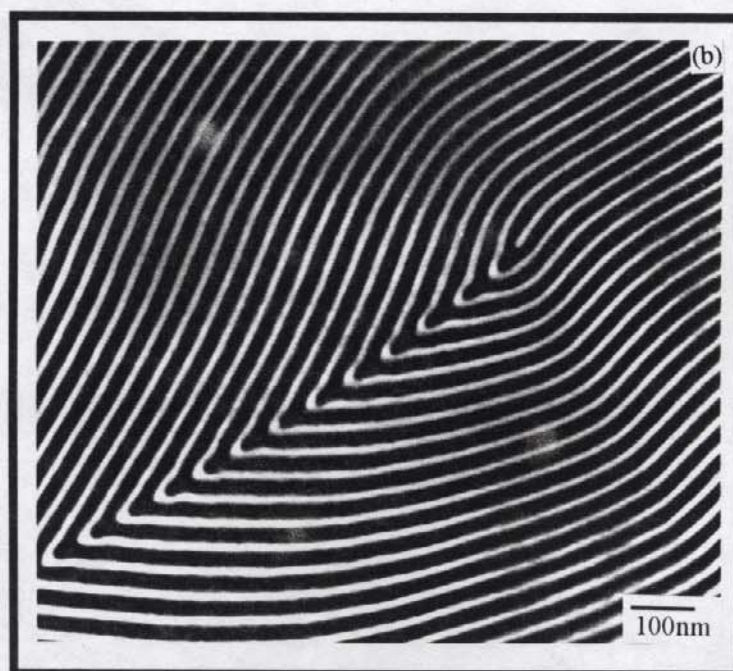
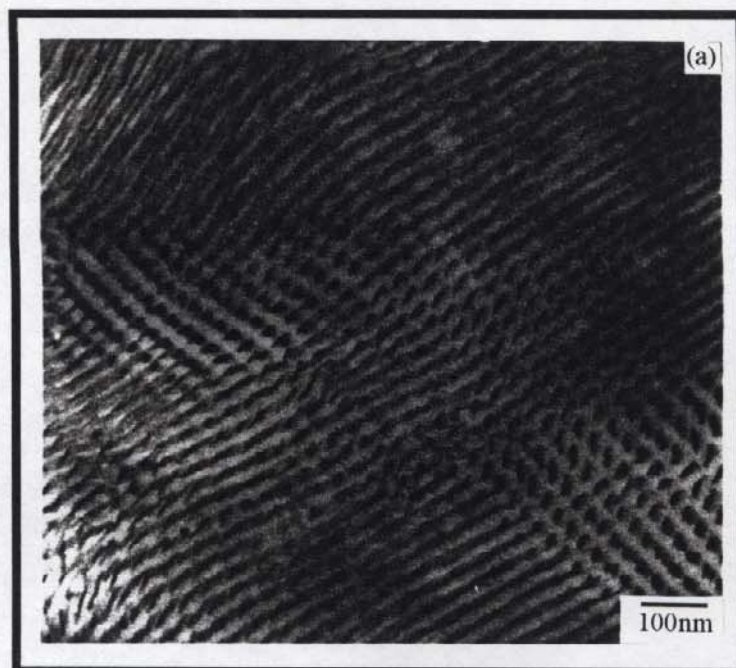


Figura 11: Micrografias do interior dos copolímeros bloco (a) SI e (b) SB

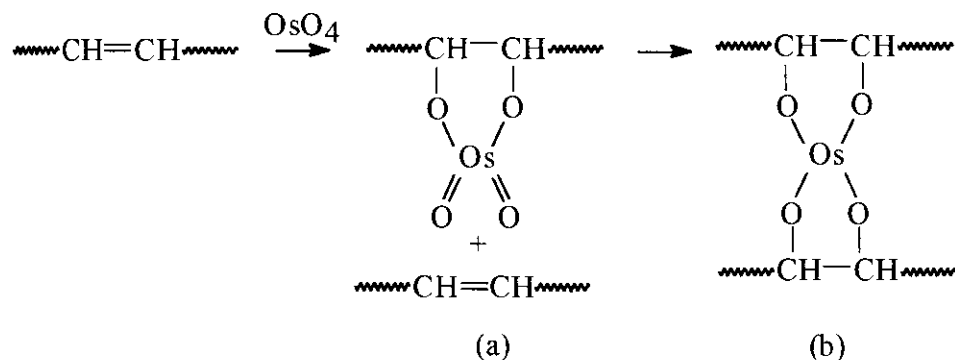


Figura 12. Reação do tetróxido de ósmio com duplas ligações, formando ésteres cíclicos de ósmio VI (a) e diésteres de ósmio IV (b).

Interfaces entre o copolímero SI e hPS

A Figura 13 mostra a interface inicial do copolímero SI com hPS 4 kg/mol que não foi submetida ao tratamento térmico, ou seja, a interface inicial produzida pela fratura. Nesta micrografia pode-se distinguir uma região mais clara localizada na parte superior da foto que corresponde à fase de poliestireno puro. Mais a baixo pode-se observar os microdomínios cilíndricos do copolímero em projeções transversais.

Nas Figuras 14a e 14b são mostradas as interface SI-hPS 4 kg/mol e SI-hPS 9 kg/mol após 10 horas de aquecimento a 120°C , respectivamente. Em ambos os casos, praticamente nenhuma alteração é verificada na morfologia interfacial após o tratamento térmico. A difusão em sistemas poliméricos é um processo muito lento que requer, na maioria das vezes, grande período de tempo para que pequenas variações possam ser observadas.

Nas Figuras 15a, 15b e 15c são apresentadas as interfaces SI-hPS 4 kg/mol, SI-hPS 9 kg/mol e SI-hPS 23 kg/mol, respectivamente, submetidas a aquecimento durante 100 horas. Para estas interfaces observa-se a ruptura dos

cilindros de poliisopreno próximos à interface e a formação de micelas esféricas distribuídas ao acaso. Estas micelas apresentam um gradiente de concentração e de desordem ao longo da interface. As micelas se distribuem em uma região de aproximadamente 5, 3 e 1 μm de espessura quando os hPS utilizados possuem massas molares médias de 4, 9 e 23 kg/mol, respectivamente.

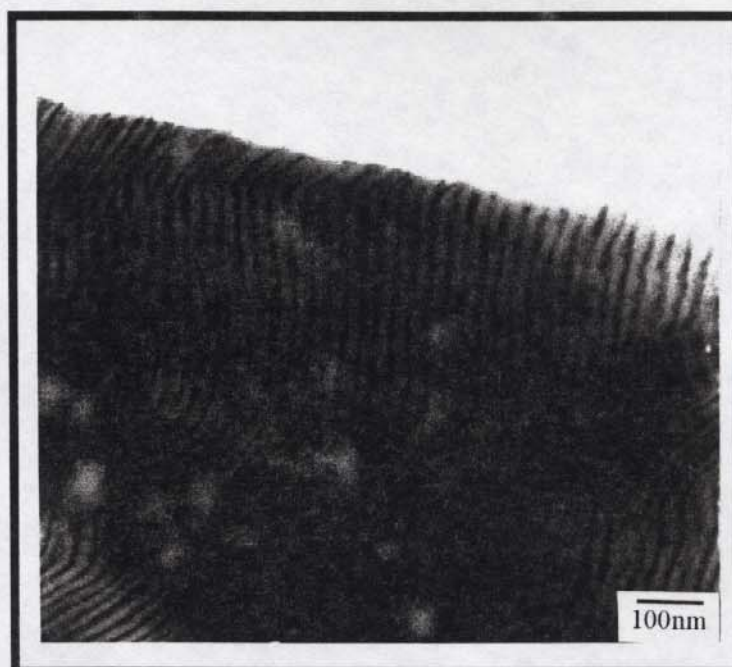


Figura 13. Micrografia da interface SI-hPS 4 kg/mol sem tratamento térmico.

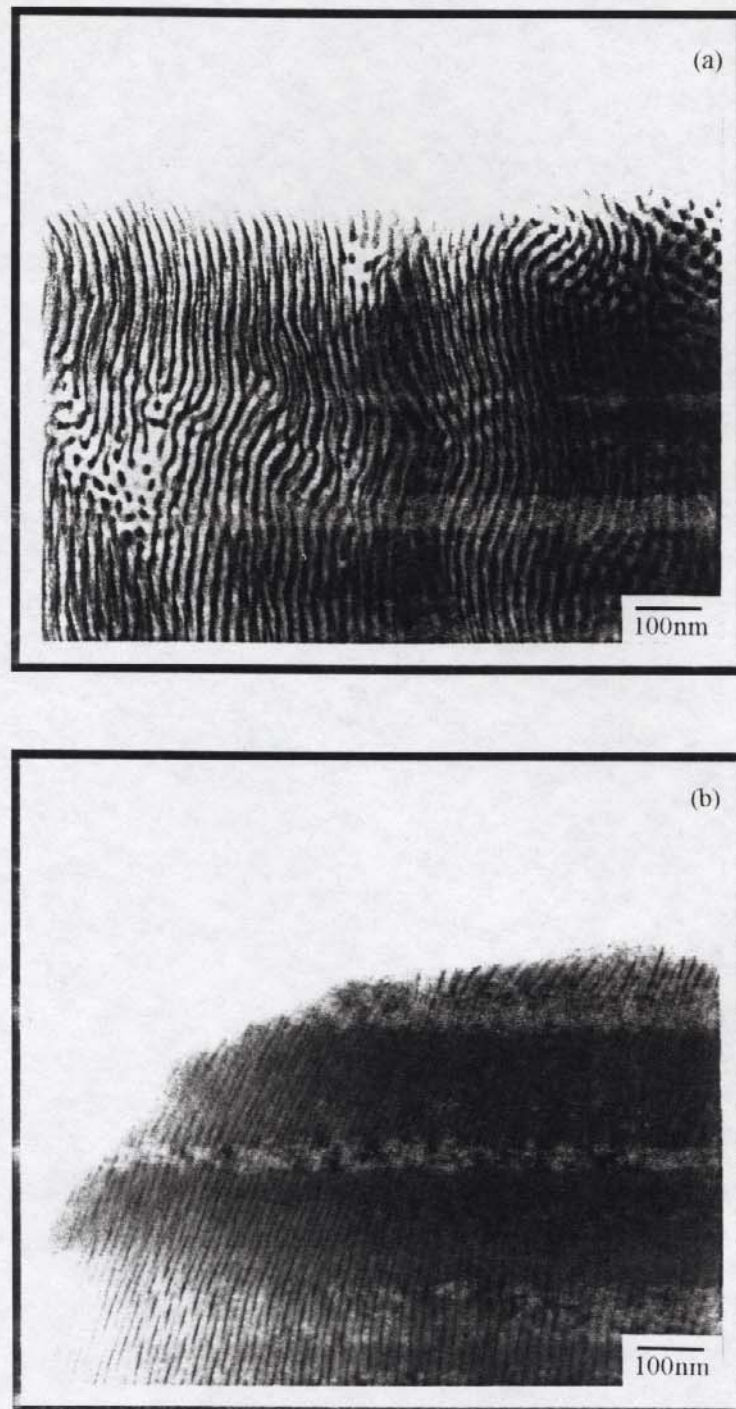


Figura 14. Micrografias da interface copolimero SI-hPS após 10 horas de aquecimento a 120°C: (a) hPS 4 kg/mol e (b) hPS 9 kg/mol.

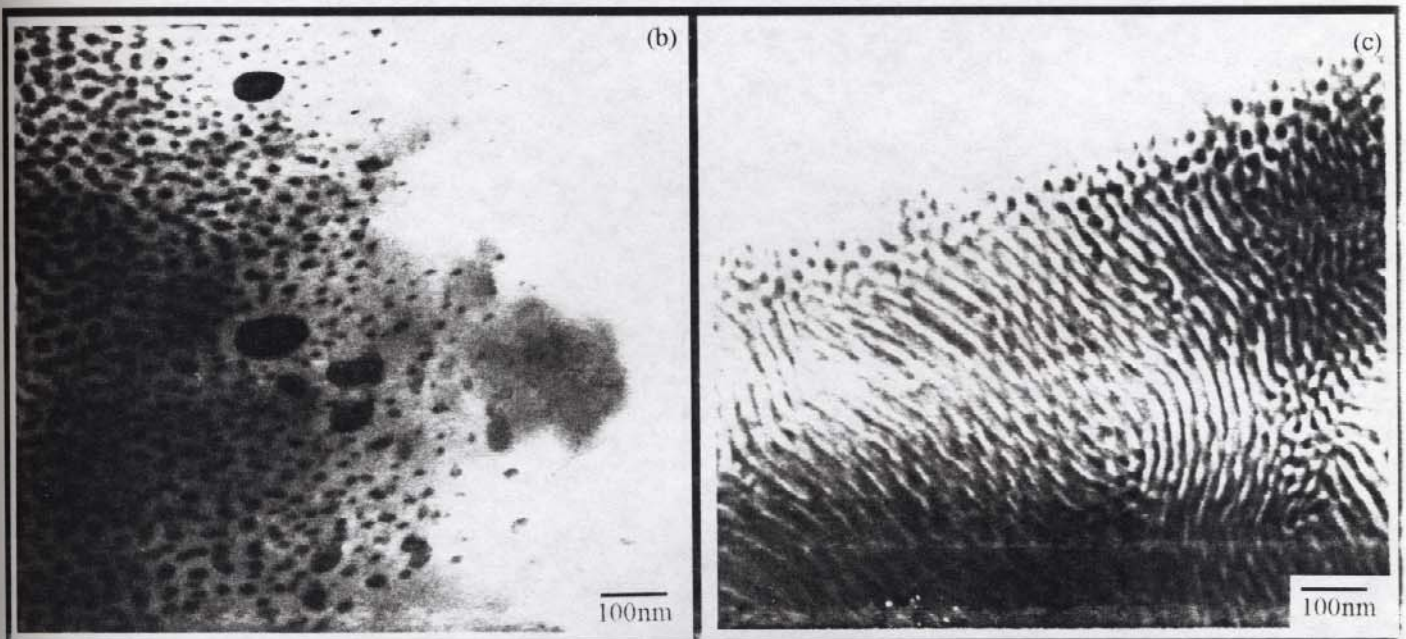
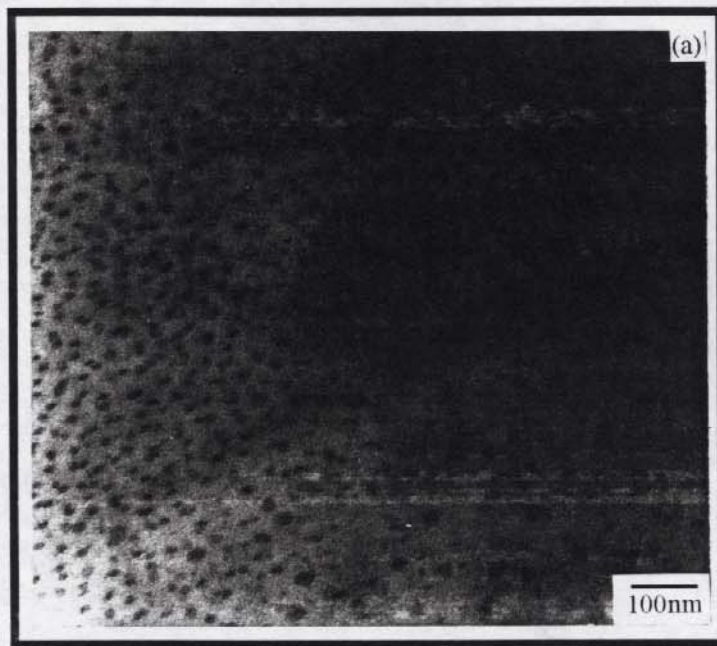


Figura 15: Micrografias da interface copolimero SI-hPS após 100 horas de aquecimento a 120°C: (a) hPS 4 kg/mol; (b) hPS 9 kg/mol e (c) hPS 23 kg/mol.

A comparação entre os resultados evidencia o efeito da massa molar de hPS na difusão mútua. Além disso, pode-se observar que as micelas esféricas formadas são mais uniformes em tamanho e aparentemente menores quando o homopolímero apresenta menor massa molar.

A presença de micelas esféricas próximas à interface e cilindros no interior do copolímero pode ser distinguida através de experimentos de inclinação da amostra. As projeções obtidas a 0 e 30° são mostradas na Figura 16 e 17. Nota-se que os cilindros apresentam diferentes tipos de projeção quando a seção é inclinada no interior do microscópio, enquanto as projeções das micelas esféricas se mantêm inalteradas. Tem sido demonstrado, na literatura, que experimentos de inclinação de esferas altamente ordenadas são úteis para se determinar o tipo de arranjo formado pelo empacotamento das mesmas. Quatro tipos de arranjos podem ser encontrados em microdomínios esféricos: arranjo cúbico simples (SC), cúbico de corpo centrado (BCC), cúbico de face centrada (FCC) e ortorrômbico. Estes arranjos mostram diferentes projeções e distâncias interesferas sob determinados ângulos de inclinação [29].

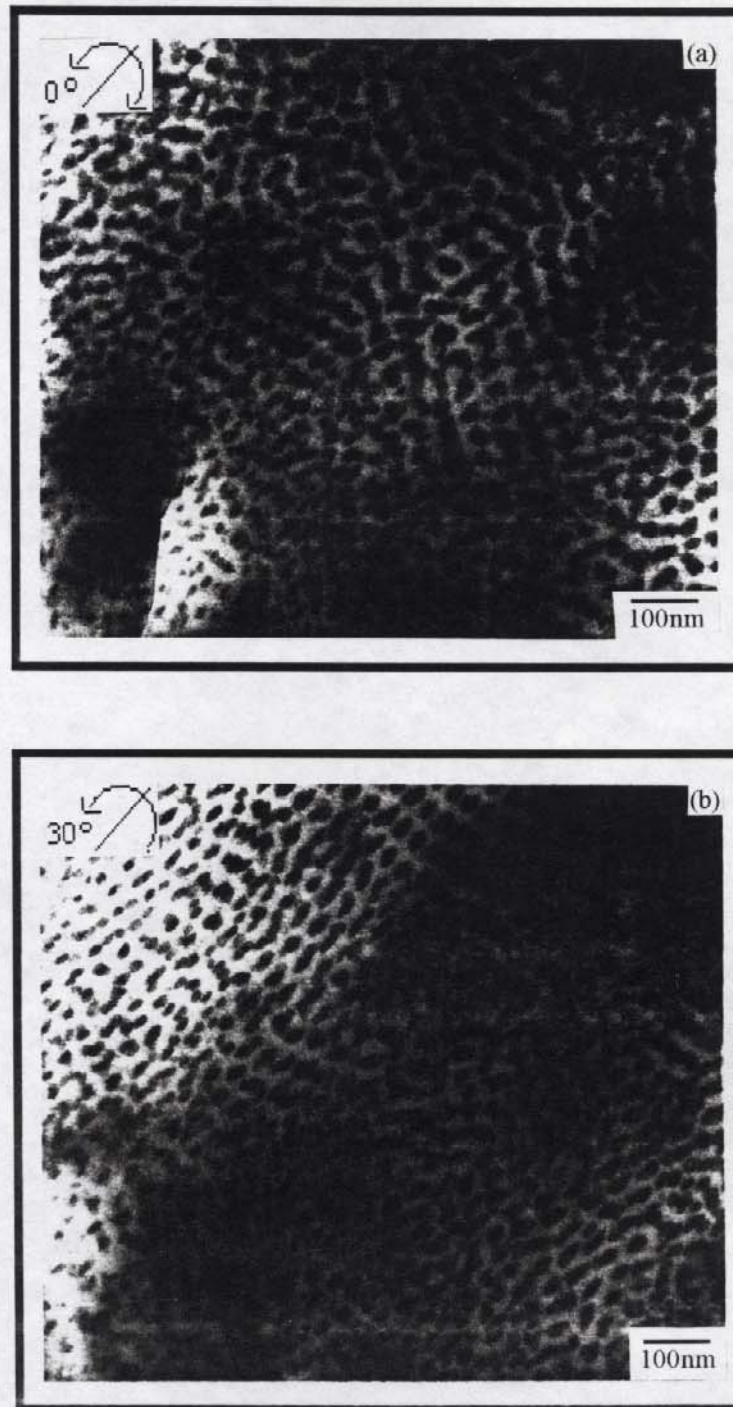


Figura 16. Micrografias de uma mesma região da interface que apresenta microdomínios esféricos e que foi submetida a 100 horas de aquecimento: (a) 0° de inclinação; (b) -30° de inclinação.

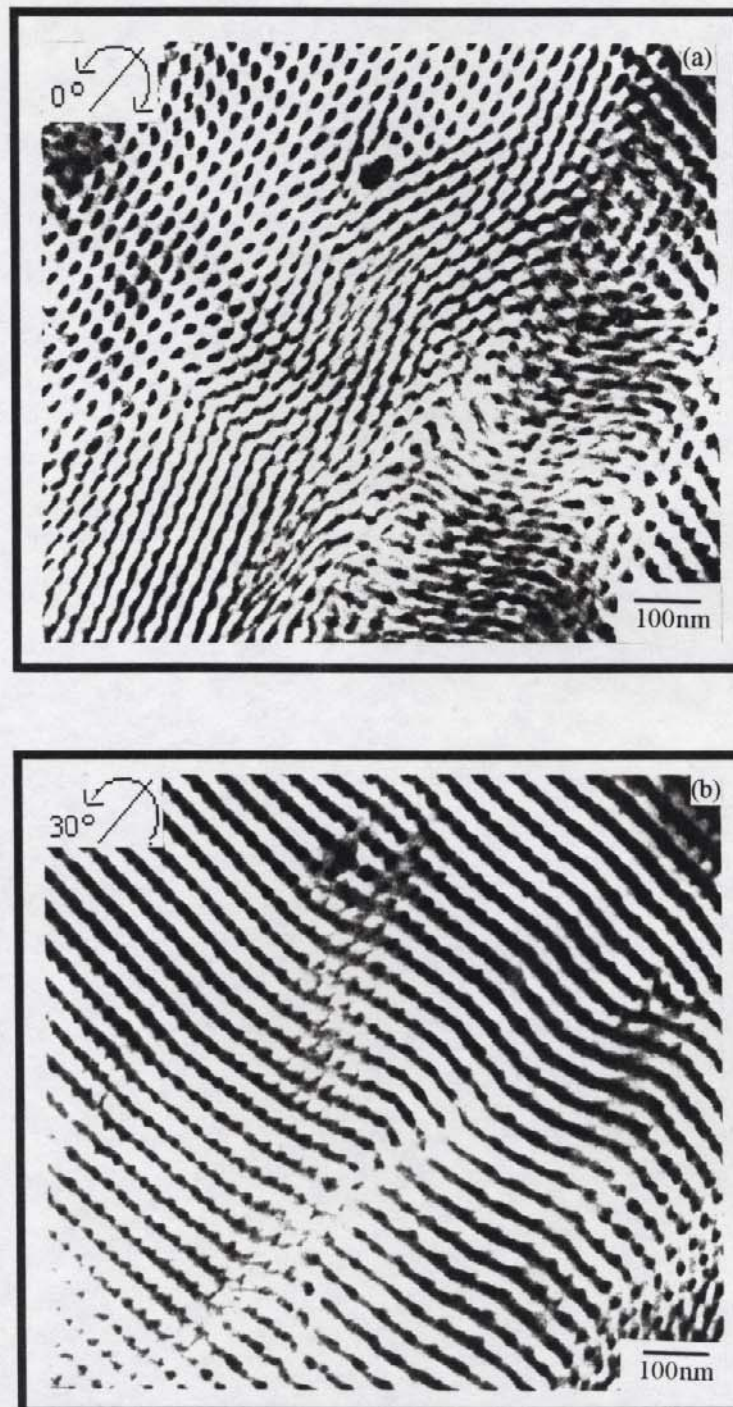


Figura 17. Micrografias de uma mesma região que apresenta microdomínios cilíndricos: (a) 0° de inclinação; (b) -30° de inclinação.

Interfaces entre o copolímero SB e hPS

Alguns resultados apresentados nesta parte foram obtidos em um trabalho anterior [30].

Na Figura 18a é mostrada uma micrografia eletrônica da interface SB-hPS sem tratamento térmico e nas figuras 18b e 18c as interfaces SB-hPS 4 kg/mol e SB-hPS 9 kg/mol após 10 horas de aquecimento, respectivamente. Quando a interdifusão é realizada com hPS de massa molar média 4 kg/mol, ocorre ondulações nas lamelas próximas à interface e o aparecimento de alguns catenóides, mesmo após 10 horas de aquecimento. Por outro lado, a interface com hPS de maior massa molar se mantém inalterada.

As interfaces do mesmo copolímero bloco com hPS 4 kg/mol e hPS 9 kg/mol foram submetidas a 100 horas de aquecimento e as micrografias obtidas são mostradas respectivamente nas figuras 19a e 19b. Após 100 horas de tratamento térmico, ocorre um crescimento das ondulações nas lamelas próximas à interface, levando à ruptura das mesmas e à formação de micelas esféricas. O distúrbio causado pela interdifusão dos polímeros atinge 5 μm na microestrutura lamelar. Para o sistema SB-hPS 9 kg/mol, observa-se apenas o intumescimento dos respectivos microdomínios do copolímero por hPS, sem causar ondulações e rupturas das lamelas. Este intumescimento é observado pelo distanciamento das lamelas de poliisopreno em algumas regiões. Neste caso, o distúrbio morfológico causado pela interdifusão indica uma espessura de penetração de hPS na interface de apenas 0,2 μm .

Os mesmos experimentos foram realizados para a interface SB-hPS 23 kg/mol e os resultados obtidos não mostraram qualquer diferença na morfologia em relação a interface SB-hPS 9 kg/mol, por este motivo estas micrografias não serão apresentadas.

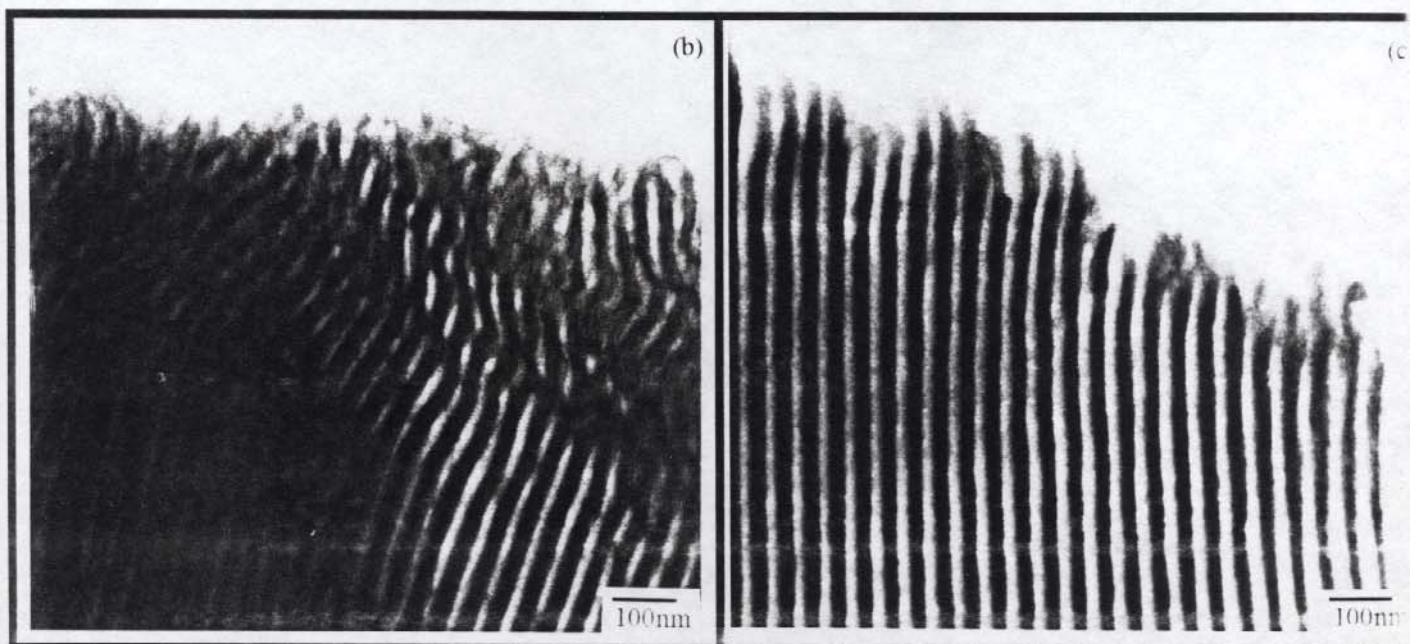
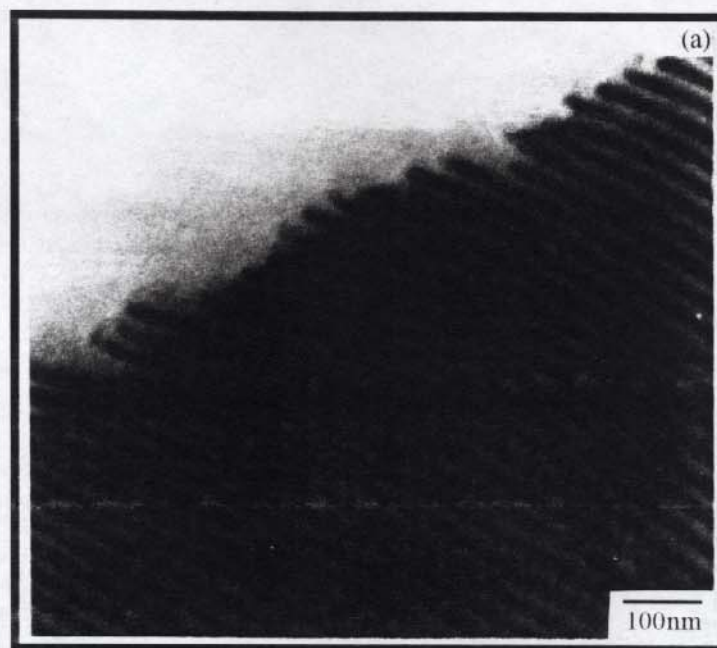


Figura 18: Micrografias da interface copolímero SB-hPS. (a) interface sem tratamento térmico; (b) e (c) após 10 h de tratamento térmico com hPS 4 kg/mol e 9 kg/mol, respectivamente.

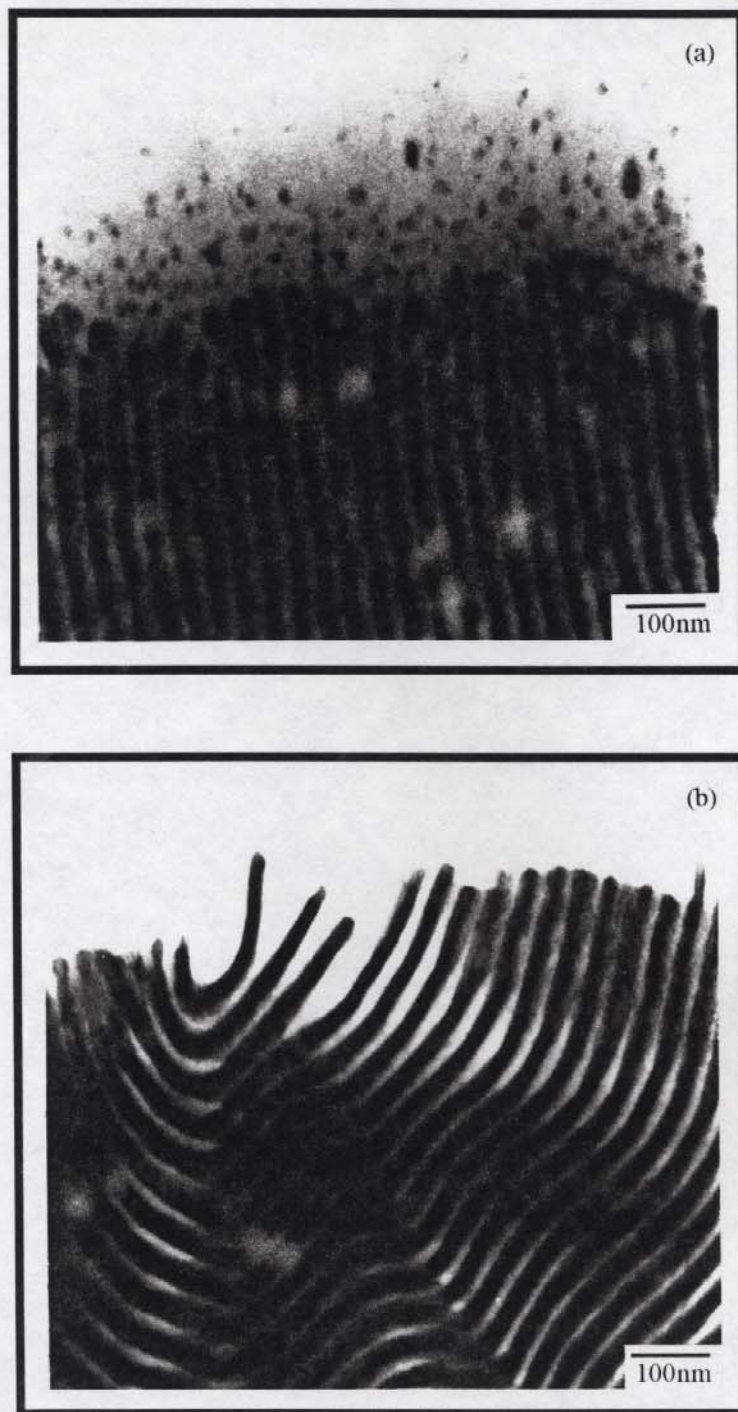


Figura 19: Micrografias da interface copolímero SB-hPS após 100 horas de aquecimento: (a) hPS 4 kg/mol; (b) hPS 9 kg/mol.

As micrografias obtidas para os diferentes sistemas permitem, portanto, a visualização direta do efeito da difusão de cadeias de homopoliestireno e de cadeias dos copolímeros através de alterações na morfologia da interface entre os dois materiais.

A interdifusão é inicialmente conduzida pela solubilização de hPS em microdomínios de poliestireno do copolímero. Estudos de interdifusão realizados por Green e colaboradores [31] para copolímeros bloco de poli[estireno-*b*-(metacrilato de metila)] e os respectivos homopolímeros demonstraram, por espalhamento de raios-X de baixo ângulo, que a mistura de copolímeros e homopolímeros, que ocorre via interdifusão, é restrita aos respectivos domínios. Ou seja, hPS e hPMMA são solubilizados somente nos microdomínios de PS e PMMA, respectivamente. Neste estudo também foi mostrado que o coeficiente de difusão das cadeias de homopolímero através do copolímero é menor que aquele onde as cadeias difundem através dos homopolímeros correspondentes. Esta redução foi atribuída a três fatores: i) o efeito de partição, pois somente uma fração do volume estaria disponível para as cadeias difundirem, ii) a tortuosidade e iii) a orientação dos microdomínios.

Estudos de morfologia de blendas formadas por copolímeros bloco e homopolímeros indicam que a solubilização entre os mesmos pode ser localizada ou uniforme. Na solubilização localizada, as cadeias de homopolímero se concentram principalmente em regiões centrais dos microdomínios. Entretanto, na solubilização uniforme, as cadeias do homopolímero estão intimamente misturadas com as cadeias do copolímero [32, 33, 34].

Por exemplo, o intumescimento uniforme dos microdomínios de PS por hPS fazem com que as cadeias de poliestireno sofram expansões nas direções

paralela e perpendicular à interface. Este intumescimento causa aumento da distância média entre as junções químicas (a_{j0}), característica do tipo de estrutura de microdomínios do copolímero puro, para um novo valor (a_j), como indicado esquematicamente na Figura 20 para morfologia lamelar. Tal efeito deve ser acompanhado pela contração dos blocos de PI na direção normal à interface e, conseqüentemente, pela diminuição da espessura dos microdomínios lamelares formados por estes blocos, para que sua densidade se mantenha constante. O aumento na espessura da lamela de PS é, portanto, contrabalanceado pelo decréscimo na espessura da lamela de PI.

Os fatores termodinâmicos que afetam a extensão da solubilização de um homopolímero em microdomínios de blocos de um mesmo polímero são: i) a energia livre interfacial entre os diferentes componentes, ii) a entropia combinatória entre as cadeias do copolímero e as cadeias de homopolímero, e iii) a entropia conformacional das cadeias do copolímero bloco e do homopolímero. A solubilização é então determinada por um balanço desses três fatores [32].

Na solubilização uniforme ocorre um ganho de entropia combinatória do sistema. Por outro lado, o aumento da distância média entre as junções químicas, isto é, da área interfacial por cadeia de copolímero, leva a um aumento da energia interfacial. Além disso, o estiramento dos blocos de PS e a contração dos blocos de PI do copolímero causam perdas de entropia conformacional [32].

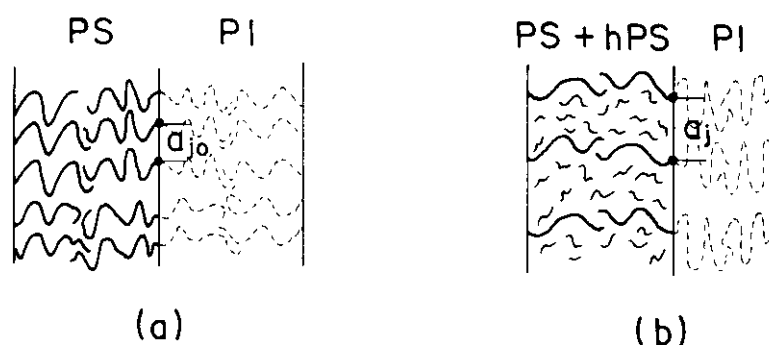


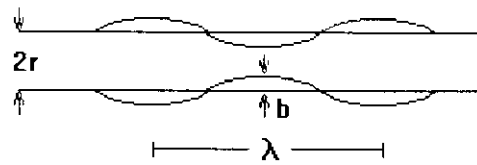
Figura 20. Representação esquemática mostrando as conformação das cadeias do copolímero bloco SI; (a) os microdomínios do copolímero puro e (b) os microdomínios após solubilização de homopolímero. a_{j_0} e a_j representam as distâncias médias entre as junções químicas antes e após a solubilização.

Quando a quantidade de homopolímero solubilizada nos microdomínios do copolímero aumenta, as penalidades de energia livre causadas pela perda de entropia conformacional aumentam. Entretanto, esta penalidade energética pode ser reduzida pelo aumento de curvatura na interface, ou seja, através da diminuição da área interfacial. Winey [24] fez um estudo extenso sobre blendas formadas por copolímeros bloco e homopolímeros. Neste estudo foi mostrado que ocorre um aumento na curvatura da interface com o aumento da concentração de homopolímero. Por exemplo, em um copolímero com morfologia cilíndrica o intumescimento gradual da matriz por homopolímero leva a um pequeno aumento na curvatura interfacial, devido a redução do raio do cilindro. Entretanto, quando ocorre transições de morfologia de microdomínios cilíndricos para OBDD e para esferas é observado uma grande mudança da curvatura. A transição de morfologia cilíndrica para esférica foi observada em blendas de copolímeros bloco de poli(estireno-*b*-isopreno) e homopoliestireno, quando a porcentagem volumétrica total de PS na blenda foi igual a 0,8.

É sugerido na literatura que o mecanismo de transição morfológica deve envolver ondulações ao longo da interface. Cohen e outros [35] estudaram as morfologias obtidas para copolímeros dibloco de poliisopreno e poli(metacrilato de butila) em diferentes solventes; no caso de bom solvente para ambos os blocos, o mecanismo de formação de morfologia esférica passa por um estágio de ondulação de cilindros. Sakurai e outros [26] estudaram também a transição de morfologia de microdomínios cilíndricos para lamelares induzida termicamente, utilizando-se para isto o copolímero tribloco poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno). Foi proposto que a transição ocorre via coalescência de cilindros, e que esta coalescência passa por um estado intermediário de cilindros ondulados. Neste estudo foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de transmissão.

Os resultados obtidos no presente trabalho indicam que a curvatura da interface se torna instável à medida que aumenta o grau de intumescimento do copolímero. O crescimento destas ondulações leva à ruptura das lamelas, ou dos cilindros originais, para a formação de micelas esféricas. Evidências destas ondulações aparecem na Figura 19a para os microdomínios lamelares.

O comportamento observado sugere o mecanismo clássico de instabilidade de colunas líquidas, originalmente estudado por Rayleigh [36]. Rayleigh fez um tratamento teórico da instabilidade de uma coluna cilíndrica de raio r de um líquido incompressível no vácuo. Em seu trabalho, a instabilidade é atribuída a distribuições de distúrbios de capilaridade de amplitude b e comprimento de onda λ , os quais são simétricos em relação aos eixos das colunas e resultam no rompimento do cilindro, conforme é mostrado esquematicamente a seguir.



A mudança de área superficial por unidade de comprimento de ondulóiide é dada pela equação:

$$\Delta A = (\pi b^2 / 2r)(k^2 r^2 - 1)$$

onde b é a amplitude de oscilação da superfície, $k = 2\pi/\lambda$ e λ é o comprimento de onda da oscilação

Se kr for menor que 1, ou seja, para valores de $\lambda > 2\pi r$ o distúrbio causa um decréscimo da área interfacial e, assim, a amplitude tende a crescer exponencialmente. Por outro lado, quando $\lambda < 2\pi r$ ocorre o efeito oposto.

Através desse tratamento foi determinado um comprimento de onda de máxima instabilidade: $\lambda_m = 4,508 \times 2r$. Quando a amplitude do distúrbio for igual a r , a coluna de líquido se desintegrará em uma série de gotas (Figura 21) de raio igual a R , cujos centros de massa serão separados por λ_m . Isto ocorrerá após um tempo t_b dada pela equação:

$$t_b = (1/q) \times \log(r/b_0)$$

onde q é o fator de crescimento da ondulação.

Por conservação de volume, o raio das gotas será igual a:

$$R = (3r^2 \lambda_m / 4)^{1/3}$$

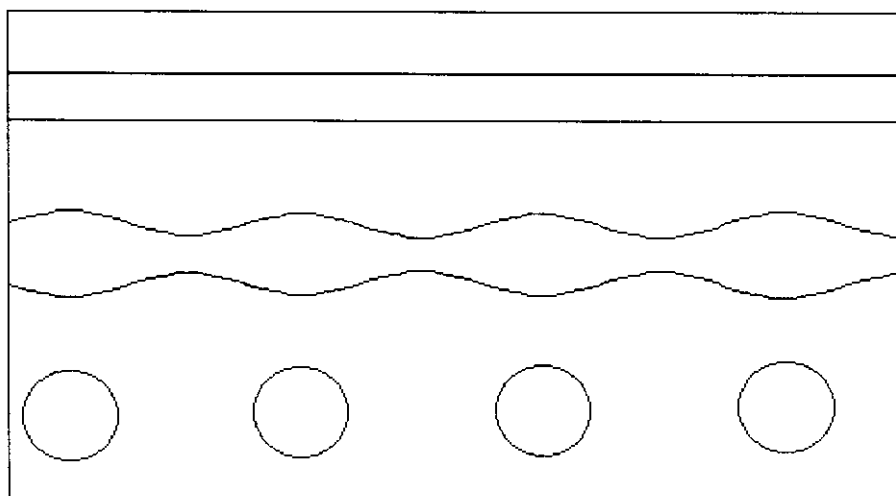


Figura 21. Ruptura de um jato de líquido estacionário [37].

Posteriormente, a teoria de Rayleigh foi estendida por Tomotika [38]. Tomotika estudou a instabilidade de colunas de um líquido circundado por um outro líquido imiscível, sob ação da tensão interfacial e de forças viscosas.

Segundo a teoria de Rayleigh, o raio das esferas formadas deve ser 1,9 vezes maior que o raio do cilindro. Entretanto, na teoria de Tomotika o raio depende das viscosidades dos dois líquidos, sendo que para valores de p (razão das viscosidades dos dois líquidos) próximos a 1, o raio das esferas deve ser igual a duas vezes o raio do cilindro.

Os diâmetros medidos das micelas esféricas formadas pela interdifusão de hPS em microdomínios do copolímero de morfologia cilíndrica foram determinados a partir das imagens microscópicas e são apresentados na Tabela II. Os diâmetros médios das micelas esféricas de PI são, portanto, iguais a 1,4 e 2,1 vezes o diâmetro dos microdomínios cilíndricos de PI, quando a interdifusão é feita com hPS de massa molar média de 4 kg/mol e 9 kg/mol, respectivamente.

Tabela II: Diâmetros médios das micelas esféricas formadas pela interdifusão de hPS em microdomínios do copolímero SI.

Estrutura morfológica	Diâmetro (\AA) $\pm 20 \text{\AA}$
cilindros	120
micelas esféricas (SI-hPS 4 kg/mol) ¹	165
micelas esféricas (SI-hPS 9 kg/mol) ²	250

¹ formadas a partir da interdifusão de hPS 4 kg/mol em microdomínios do copolímero SI.

² formadas a partir da interdifusão de hPS 9 kg/mol em microdomínios do copolímero SI.

Um esquema de uma estrutura de micela esférica é mostrado na Figura 22. O interior da micela de raio R_c , consiste de agregados de blocos do dieno (PB ou PI), os quais são circundados por uma coroa de espessura L , contendo blocos de PS e cadeias de hPS. Esta estrutura tem sido proposta em vários trabalhos com blendas de copolímeros bloco e homopolímeros [39].

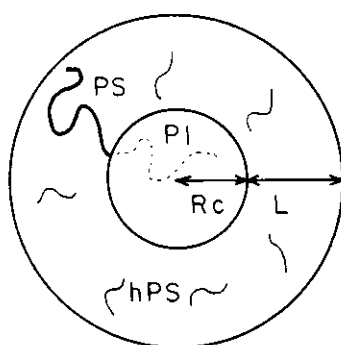


Figura 22. Esquema mostrando a estrutura de micelas esféricas formadas após difusão de hPS em microdomínios de SB e SI.

Os resultados obtidos neste trabalho mostram também que as micelas esféricas formadas a partir do intumescimento dos microdomínios cilíndricos apresentam um gradiente de ordem e concentração ao longo da interface. Este fato está diretamente relacionado a concentração de homopolímero na região interfacial e é ilustrado na Figura 23 [39]. Quando a concentração de homopolímero é baixa, as regiões das coroas das micelas do copolímero se sobrepõem. Estas repulsões coroa-coroa fazem com que as micelas se arranjem em uma rede ordenada. Quando a concentração de homopolímero é aumentada, as micelas se dispersam desordenadamente na matriz do homopolímero. Porém, quando a concentração de copolímero é suficientemente baixa, isto é, inferior à concentração crítica de micela, ocorre a formação de uma fase homogênea, na qual o copolímero está molecularmente disperso no homopolímero.

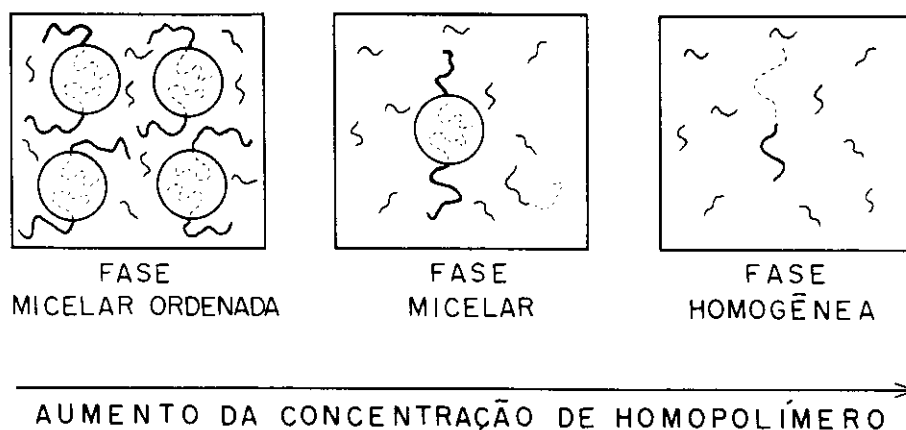


Figura 23. Representação esquemática do efeito da concentração de homopolímero numa estrutura formada por copolímero bloco e homopolímero.

Outra observação importante é que a distribuição de hPS nos microdomínios do copolímero se torna menor e menos uniforme com o aumento da massa molar do homopolímero. Isto pode ser explicado pelo decréscimo da entropia de mistura que é proporcional ao inverso do grau de polimerização [40].

A não uniformidade de hPS solubilizado em PS leva a morfologias mais desorganizadas e de raio médio (R_c) maior. Os resultados obtidos sugerem que ocorre um aumento na fração de homopolímero na região de coroa com a diminuição de massa molar de hPS, levando a um maior estiramento dos blocos de PS e a uma maior espessura da coroa L . Consequentemente, o raio médio das micelas de PI são menores (Tabela II), como está indicado esquematicamente na Figura 24. Este efeito nas dimensões das micelas foi observado anteriormente em trabalhos com blendas de poli(estireno-*b*-butadieno) e homopoliestireno [39].



Figura 24. Esquema mostrando o efeito do decréscimo da massa molar do homopolímero (M_{hPS}) na estrutura micelar.

No caso de blendas, as misturas de homopolímeros com copolímeros ocorre em solução, onde o sistema é inicialmente homogêneo. Quando o solvente é evaporado, o sistema sofre separação de microfases e forma uma estrutura incorporando copolímero e homopolímero. As diferentes morfologias formadas por essas blendas, quando utilizados homopolímeros de massa molar relativamente pequena, seguem aproximadamente o comportamento de copolímeros dibloco puros (Figura 3). Neste caso a morfologia é formada a partir de um estado desordenado abaixo da MTS. Diferentemente do caso de blendas, as transições morfológicas causadas pela interdifusão foram observadas dentro do regime de forte segregação de fases, ocorrendo apenas a formação de micelas esféricas.

5. CONCLUSÕES

As micrografias obtidas das interfaces copolímero bloco/ homopolímero permitem observar diretamente o efeito da interdifusão das cadeias poliméricas através de alterações da morfologia original do copolímero bloco.

A interdifusão causa o intumescimento dos microdomínios de poliestireno do copolímero por homopoliestireno na região interfacial. Este intumescimento é mais intenso e mais uniforme quando se utiliza homopoliestireno de menor massa molar. O intumescimento torna a curvatura da interface instável, propiciando a ruptura das lamelas, ou dos cilindros, para formação de micelas esféricas. Essas micelas são menores e mais uniformes em tamanho quando o homopolímero apresenta menor massa molar.

O comportamento observado sugere o mecanismo clássico de instabilidade de colunas líquidas, originalmente estudado por Rayleigh [36] e posteriormente estendido por Tomotika [38].

6. BIBLIOGRAFIA

1. Kausch, H. H.; Tirrel, M.; "Polymer interdiffusion". *Annual Review of Materials Science* 19, p. 341-377 (1989).
2. Shi-Qing, W.; Shi, Q.; "Interdiffusion in binary polymer mixtures". *Macromolecules* 26, p. 1091-1096 (1993).
3. Jabbari, E.; Peppas, N. A.; "Mapping the concentration profile at the poly(vinyl chloride)/ poly(ethyl methacrylate)".; *Polymer Bulletin* 27, p. 305-309 (1991).
4. Voyutski, S. S.; "Interfacial contact and bonding in autoadhesion. Comments". *Journal of adhesion* 3, p. 69-76 (1971).
5. de Gennes, P. G.; "Compatible polymer systems. Special properties for mutual diffusion and for adhesion". *C. R. Acad. Sci. Paris, Serie II* 292, p. 1505-1507 (1981).
6. Jabbari, E.; Peppas, N. A.; "Polymer-polymer interdiffusion and adhesion". *J. M. S.-Rev. Macromol. Chem. Phys. C* 34, p. 205-241 (1994).
7. Jabbari, E.; Peppas, N. A.; "Molecular weight and polydispersity effects on the interdiffusion at the interface between polystyrene and poly(vinyl methyl ether)". *Journal of Material Science* 29, p. 3969-3978 (1994).
8. Meier, G.; Fytas, G.; Momper, B.; Fleischer, G.; "Interdiffusion in a homogeneous polymer blend far above its glass transition temperature". *Macromolecules* 26, p. 5310-5315 (1993).
9. Green, P. F.; Palmstrom, C. J.; Mayer, J. W.; Kramer, E. J.; "Marker displacement measurements of polymer-polymer interdiffusion". *Macromolecules* 18, p. 501-507 (1985).
10. Stamm, M.; Huttenbach, S.; Reiter, G.; Springer, T.; "Initial stages of polymer interdiffusion studied by neutron reflectometry". *Europhysics Letters* 14, p. 451-456 (1991).

11. Jabbari, E.; Peppas, N. A.; "A model for interdiffusion at the interfaces of polymers with dissimilar physical properties". *Polymer* 36, p. 575-586 (1995).
12. Price, F. P.; Gilmore, P. T.; Thomas, E. L.; Laurence, R. L.; "Polymer/polymer diffusion. I. Experimental technique". *J. Polym. Sci., Polym. Symp. Ed* 63, p. 33-44 (1978).
13. Raghava, R. S.; Smith, R. W.; "Adhesion through molecular entanglements in polymer interfaces". *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed* 27, p. 2525-2551 (1989).
14. Koizumi, S.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T.; "Mutual diffusion of block polymer and homopolymer. Visualization using microdomain as a probe". *Macromolecules* 23, p. 2955-2962 (1990).
15. Klotz, S.; Segger, J. V.; Kunz, M.; Cantow, H. J.; "Imaging polymer interfaces by element specific electron microscopy and electron energy-loss spectroscopy". *Polymer Communication* 31, p. 332-335 (1990).
16. Jabbari, E.; Peppas, N. A.; *Proc. Adhes. Soc.* 15, p. 113 (1992).
17. Klein, J.; Macromolecular dynamics. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Wiley-Interscience Publisher, Vol 9, p. 205-214 (1985).
18. Doi, M.; Edwards, S. F.; The Theory of Polymer Dynamics, Oxford, Clarendon Press, p. 188-205 (1992)
19. Jordan, E. A.; Ball, R. C.; Donald, A. M.; Fetters, L. J.; Jones, R. A. L.; Klein, J.; "Mutual diffusion in blends of long and short entangled polymer chains". *Macromolecules* 21, p. 235-239 (1988).
20. Goodhew, P. J.; Humphreys.; Electron Microscopy and Analysis, second edition, Taylor & Francis (1988).
21. Branciforti, M. C.; Morfologia de Blendas de Tribloco do Tipo ABC e Homopolímeros, Dissertação de Mestrado, UNICAMP, 1994.

22. Sawyer, L. C.; Grubb, D. T.; Polymer Microscopy, New York, Chapman and Hall, p. 16-109 (1987).
23. Morton, M.; Fetters, L. J.; "Anionic polymerization of vinyl monomers". *Rubber Chem. Techn.* 48, p. 209-359 (1985).
24. Winey, K. I.; Morphologies and Morphological Transitions of Binary Blends of Diblock Copolymer and Homopolymer, Ph. D. Dissertation, University of Massachusetts, Amherst (1991).
25. Griffith, W. P.; The Chemistry of the Rarer Platinum Metals, John Wiley and Sons Ltda, p. 66-77 (1967).
26. Sakurai, S.; Momii, T.; Taie, K.; Shibayama, M.; Nomura, S.; Hashimoto, T.; "Morphology transition from cylindrical to lamellar microdomains of block copolymers". *Macromolecules* 26, p. 485-491 (1993).
27. Sakurai, S.; Kawada, H.; Taie, K.; Hashimoto, T.; Fetters, F. J.; "Thermoreversible morphology transition between spherical and cylindrical microdomains of block copolymers". *Macromolecules* 26, p. 5796-5802 (1993).
28. Riess, G.; Hurtrez, G and Bahadur, P.; Block copolymers. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Wiley-Interscience Publisher, Vol 2, p. 400-425 (1985).
29. Thomas, E. L.; Kinning, D. J.; Alward, D. B.; Henkee, C. S.; "Ordered packing arrangements of spherical micelles of diblock copolymers in two and three dimensions". *Macromolecules* 20, p. 2934-2939 (1987).
30. Gonçalves, M. C.; Relatório Científico de Pós-Doutoramento Submetido à FAPESP, 1991.
31. Green, P. F.; Russel, T. P.; Jérôme, R.; Granville, M.; "Temperature dependence of tracer diffusion of homopolymers into nonequilibrium diblock copolymer structures". *Macromolecules* 22, p. 908-913 (1989).
32. Kimishima, K.; Hashimoto, T.; Han, C. D.; "Spatial distribution of added homopolymer within the microdomains of a mixture consisting of an ABA-

- type triblock copolymer and a homopolymer". *Macromolecules* 28, p. 3842-3853 (1995).
33. Hashimoto, T; Tanaka, H.; Hasegawa, H.; "Ordered structure in mixtures of a block copolymer and homopolymer. 1. Solubilization of low molecular weight homopolymers". *Macromolecules* 24, p. 240-251 (1991).
34. Tanaka, H.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T; "Ordered structure in mixtures of a block copolymer and homopolymer. 2. Effects of molecular weights of homopolymers". *Macromolecules* 23, p. 4378-4386 (1990).
35. Cohen, R. E.; Bates, F. S.; "Nonequilibrium morphologies of a diblock copolymer of polyisoprene and poly(n-butyl methacrylate)". *Journal of polymer Science, Polymer Physics Edition* 18, p. 2143-2148 (1980).
36. Rayleigh, L.; "On the instability of jets". *Proceedings London Mathematical Society* 10, p. 4-13 (1878).
37. Rumscheidt, F. D.; Mason, S. G.; "Break-up of stationary liquid threads". *Journal of Colloid Science* 17; p. 260-269 (1962).
38. Tomotika, S.; "On the instability of a cylindrical thread of a viscous liquid surrounded by another viscous fluid". *Proceedings of Royal Society London, Ser A* 150, p. 322-337 (1936).
39. Kinning, D. J.; Thomas, E. L.; Fetters, L. J.; "Morphological studies of micelle formation in block copolymer/ homopolymer blends". *Journal of Chemical Physics* 10, p. 5806-5825 (1989).
40. Green, P. F.; Russel, T. P.; Jérôme, R.; Granville, M.; "Diffusion of homopolymers into nonequilibrium diblock copolymer structures. 1. Molecular weight dependence". *Macromolecules* 21, p. 3266-3273 (1988).

CAPÍTULO 2

1. INTRODUÇÃO

1.1. Superfícies

O estudo de superfícies de polímeros tem atraído bastante atenção nos últimos anos devido a sua grande importância prática [1]. É através das superfícies que os materiais interagem com o mundo exterior. Algumas aplicações de fenômenos superficiais incluem processos de adesão, modificações e tratamentos de superfície.

A propriedade mais importante de superfícies é a tensão superficial. A tensão superficial é uma manifestação direta das forças intermoleculares e pode ser definida como o trabalho necessário para aumentar uma unidade da área superficial de um líquido ou sólido.

Em sistemas de multicomponentes, onde cada componente apresenta uma tensão superficial característica, é esperado que a composição da superfície seja diferente à do interior, pois o sistema se arranja de modo a obter a menor energia livre superficial. No caso de polímeros este efeito é ainda mais importante devido a pequena entropia combinatória de mistura [1]. Isto significa que pequenas diferenças na tensão superficial entre os componentes pode causar uma concentração preferencial de um deles na superfície da mistura.

Estudos realizados em copolímeros bloco mostram que geralmente a superfície e o interior do copolímero apresentam composições diferentes. Medidas de ângulo de contato de copolímeros bloco sugerem que o

componente de menor tensão superficial segrega preferencialmente na superfície livre do copolímero [3]. Um grande número de estudos utilizando Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS) [4-7] e Microscopia Eletrônica de Transmissão [8-12] também demonstram o enriquecimento do componente de menor tensão superficial na superfície.

Não é possível, entretanto, generalizar o comportamento de recobrimento da superfície apenas baseado no conhecimento das energias de superfície de ambos os componentes. Enquanto alguns estudos mostram que o componente de menor tensão superficial cobre totalmente a superfície, outros estudos indicam que ambos os componentes estão distribuídos na superfície.

Medidas de XPS e ângulo de contato de copolímeros bloco de poli(dimetil siloxano) (PDMS) e poliestireno indicam que a superfície é completamente coberta por PDMS, que é o componente de menor tensão superficial [3]. Neste caso, a diferença entre as tensões superficiais dos constituintes é de aproximadamente 20 N/m. Estudos de TEM para copolímeros de poli(estireno-*b*-butadieno), para várias morfologias, mostram que a superfície é completamente coberta por uma camada do componente de menor tensão superficial [11]. Por outro lado, estudos de XPS de copolímeros dibloco de poli(estireno-*b*-óxido de etileno) indicam que ambos os componentes estão presentes na sua superfície livre [7]. Este último comportamento também foi observado em outros copolímeros [4].

Além da tensão superficial, outros fatores podem influenciar o grau de segregação de diferentes componentes em superfícies de copolímeros bloco. A natureza do solvente utilizado é um fator importante a ser considerado. Senshu e colaboradores [8] estudaram a superfície do copolímero bloco poli(HEMA-*b*-estireno-*b*-HEMA), onde HEMA é a abreviatura de 2-hidroxietil metacrilato,

em vários solventes. O copolímero apresentou uma camada superficial de poliestireno, que é o componente de menor tensão superficial, quando preparado a partir da sua dissolução em um bom solvente. Porém, quando foi utilizado um solvente que apresentava uma afinidade preferencial por HEMA, foi observada uma mistura dos dois componentes na superfície.

A velocidade de evaporação do solvente também pode alterar as propriedades superficiais originadas pela formação de estruturas fora do equilíbrio.

Outras variáveis importantes são a espessura do filme e o tipo de substrato utilizado para a formação das amostras. Russel e colaboradores estudaram filmes finos de copolímeros de poli[estireno-*b*-(metacrilato de metila)] preparados sobre superfície de sílica [13,14]. A morfologia observada é formada por microdomínios lamelares muito bem orientados paralelamente a superfície do copolímero, devido a adsorção de poli(metacrilato de metila) na sílica e segregação de poliestireno na superfície do filme. A orientação de microdomínios em ambas as superfícies do polímero é responsável pela morfologia do interior desses filmes.

Finalmente, o fato de um dos componentes ser cristalizável pode ser também importante na morfologia superficial. Em copolímeros bloco amorfo-cristalinos, onde o componente de menor tensão superficial é amorfo, a cinética de cristalização pode impedir a segregação do componente amorfo na superfície [15].

A maior parte dos estudos publicados para copolímeros bloco concentram-se em copolímeros contendo dois blocos. Os poucos trabalhos relacionados a copolímeros triblocos utilizam copolímeros formados por blocos de dois monômeros diferentes, ou seja, copolímeros do tipo ABA. Seria muito

interessante, portanto, estudar a morfologia superficial de copolímeros tribloco do tipo ABC, ou seja, de um copolímero formado por sequências de três monômeros diferentes.

1.2. Técnicas de caracterização de superfícies

O crescente interesse no estudo de superfícies de materiais tem levado a um aumento simultâneo no desenvolvimento de novos métodos de análise de superfícies. Atualmente, as técnicas de análise comumente utilizadas incluem medidas de tensão superficial e ângulo de contato, técnicas espectroscópicas e microscópicas. Algumas destas técnicas serão detalhadas a seguir.

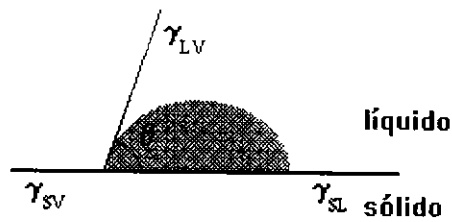
1.2.1. Ângulo de contato

Através de medidas de ângulo de contato pode-se estimar a tensão superficial de um sólido e determinar o grau de molhabilidade deste sólido por um determinado líquido. O método consiste na medida do ângulo de contato θ que se forma quando uma gota de líquido é colocada sobre a superfície de um sólido. O ângulo de contato é sensível à composição superficial dentro de uma profundidade de somente 20 a 30 Å.

A relação entre o ângulo de contato e as várias tensões superficiais é dada pela equação de Young [2,16].

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta$$

onde γ_{sv} , γ_{sl} e γ_{lv} é a tensão superficial sólido-vapor, sólido-líquido e líquido-vapor, respectivamente.



A molhabilidade do sólido é dada em função do ângulo de contato formado. É definido que para $\theta > 90^\circ$ o líquido não molha a superfície, enquanto que para $\theta < 90^\circ$ o líquido molha a superfície do sólido. Quando um líquido se espalha livremente sobre a superfície dizemos que ele molha completamente o sólido. A molhabilidade completa ocorre quando a atração entre as moléculas do líquido e do sólido é maior que aquela entre as próprias moléculas do líquido.

1.2.2. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS).

XPS é uma técnica espectroscópica com grande potencial para investigar estruturas e ligações. A técnica é essencialmente não-destrutiva e apresenta grande sensibilidade à análise de superfícies.

Na técnica de XPS a amostra, dentro de um sistema de alto vácuo, é irradiada por raios-X, usualmente $MgK\alpha$ e $AlK\alpha$ com energias de 1253,7 e 1486,6 eV. Ocorre, então, a fotoemissão dos elétrons mais internos dos átomos conforme é mostrado na Figura 25a. Os processos de relaxação ocorrem com liberação de raios-X (Figura 25b) ou emissão de elétrons Auger (Figura 25c) [17].

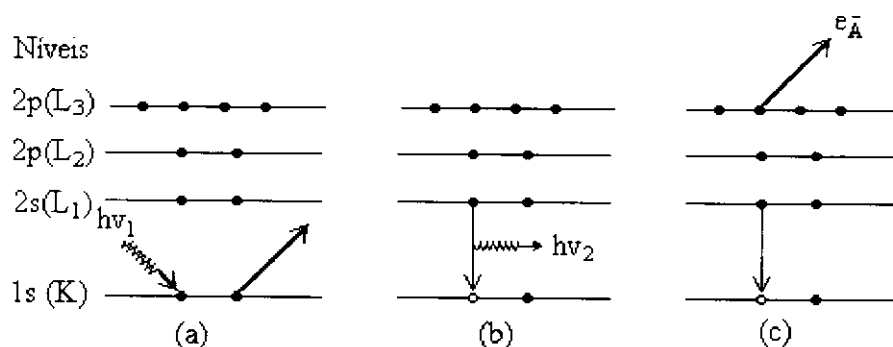


Figura 25. Representação esquemática dos processos de fotoionização e relaxação que podem ocorrer em XPS. (a) fotoionização de um elétron interno, (b) e (c) relaxação acompanhada por liberação de raios-X e elétrons Auger, respectivamente.

Os elétrons emitidos são coletados por um analisador e detectados em função de suas energias cinéticas E_K . As energias de ligação destes elétrons são obtidas pela relação de Einstein [17, 18]:

$$E_B = h\nu - E_K - \phi$$

onde $h\nu$ é a energia do foton, ϕ é a função de trabalho do espectrômetro e E_B é a energia de ligação, que corresponde a energia necessária para retirar um elétron de um determinado nível atômico.

As energias de ligação dos níveis mais internos dos átomos são características de um dado elemento e, assim, permitem a sua identificação. Além disso, diferenças no ambiente eletrônico de um determinado átomo em uma molécula são responsáveis por uma pequena variação de energia. Por exemplo, um átomo de carbono ligado somente a átomos de hidrogênio e carbono apresenta energia de ligação igual a 285,0 eV, enquanto que um átomo

de carbono ligado a um de oxigênio apresenta energia de ligação igual a 287,8 eV [19].

As informações fornecidas por XPS são específicas da superfície, isto porquê, a profundidade de escape dos elétrons fotoemitidos é muito baixa, da ordem de 0,3 a 3,0 nm. Sendo assim, somente os elétrons emitidos das camadas mais externas da superfície do material serão detectados.

Além disso, esta técnica também permite investigar a composição da amostra em diferentes profundidades, através da variação do ângulo de contato de incidência de raios-X.

1.2.3. Microscopia de Força Atômica (AFM).

A microscopia de força atômica é utilizada para medir propriedades superficiais. Através desta técnica, é possível medir dimensões da ordem de espaçamentos interatômicos a décimos de milímetros. Inicialmente estes aparelhos eram utilizados somente para se determinar a topografia de superfícies, entretanto, muitas outras propriedades podem ser medidas atualmente. Alguns exemplos incluem medidas elétricas, magnéticas e de viscosidades de superfícies.

O princípio básico desta técnica é derivado da microscopia de tunelamento de elétrons (STM), com a grande vantagem de se poder caracterizar materiais isolantes.

A microscopia de força atômica consiste na varredura de uma sonda sobre a superfície da amostra. A sonda de forma pontiaguda é montada em uma microviga e este conjunto é então aproximado da amostra (Figura 26). A amostra é suportada em um varredor piezoelétrico que controla seu movimento

sob a sonda. Durante a varredura de uma determinada área da amostra a sonda sofre também deslocamentos na posição vertical, acompanhando o relevo superficial. Estes deslocamentos são causados por interações entre a sonda e a amostra. Tais interações são forças atômicas atrativas (van de Waals) ou repulsivas, da ordem de 10^{-6} a 10^{-12} N [20].

O movimento da ponta na direção normal à superfície é detectado através da reflexão de um feixe de laser que é focalizado sobre a parte superior da microviga. A imagem é formada pelo mapeamento do movimento da sonda em três dimensões, resultando em uma imagem tridimensional da topografia da superfície [21].

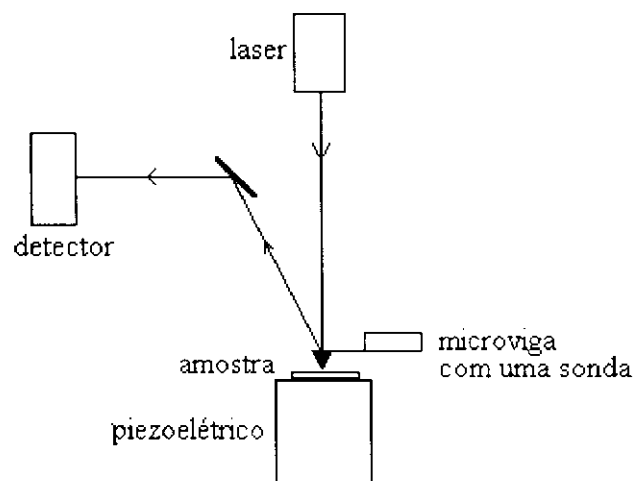


Figura 26. Representação esquemática do sistema de varredura de um AFM

2. OBJETIVO

Esta parte do trabalho teve por objetivo caracterizar a superfície do copolímero tribloco poli[estireno-*b*-isopreno-*b*-(2-vinil piridina)] através de diferentes técnicas experimentais.

As técnicas utilizadas foram ângulo de contato, espectroscopia fotoeletrônica de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão e microscopia de força atômica.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

O copolímero tribloco poli[estireno-*b*-isopreno-*b*-(2-vinil piridina)] (SI2VP) utilizado neste trabalho foi também sintetizado e caracterizado pelo Dr. L. J. Fetters da Exxon Research and Development.

A polimerização foi conduzida em alto vácuo (10^{-6} torr) utilizando-se *sec*-butil-lítio purificado como iniciador em uma mistura de benzeno/ciclohexano como solventes à temperatura de 30 °C [22].

Inicialmente foi polimerizado o monômero de estireno e removida uma alíquota para caracterização. Em seguida foi adicionado monômero de *cis*-1,4-isopreno na mistura reacional usando tetrahidrofurano (THF) como solvente. O copolímero dibloco obtido foi fracionado para remover monômeros residuais e copolímeros de alta massa molar. Posteriormente foi adicionado monômeros de 2-vinil piridina à solução. Durante esta etapa o frasco reacional foi mergulhado em banho de gelo seco contendo 2-propanol para reduzir a ocorrência de reações de ramificação.

As distribuições de massas molares do bloco de poliestireno e do copolímero tribloco foram obtidas em um cromatógrafo de permeação em gel da Waters 150C, utilizando-se padrões de poliestireno para calibração e detetor de índice de refração. A fração molar de cada bloco foi determinada por ressonância magnética nuclear de próton (^1H NMR) a 400 MHz. Os valores obtidos estão indicados na Tabela II.

Tabela II: Características do copolímero SI2VP utilizado.

	Mn×10 ⁴ (g/ mo)			Mw / Mn
	PS	PI	P2VP	
copolímero	1,49	1,30	1,51	1,15

Mw é massa molecular média em massa, Mn é a massa molar média em número e Mw / Mn é a polidispersidade.

A fração volumétrica de cada bloco é de aproximadamente 33%. Estas frações foram calculadas pela equação:

$$\phi_A = \frac{\omega_A \rho_A}{\omega_A \rho_A + \omega_B \rho_B + \omega_C \rho_C} \times 100$$

onde: ϕ_A é a fração volumétrica do polímero A no copolímero; ω_A , ω_B e ω_C são as frações de massas dos blocos A, B e C no copolímero e ρ_A , ρ_B e ρ_C são as densidades dos polímeros A, B e C, respectivamente [23].

3.2. Preparação de Amostras

Foram preparadas soluções de aproximadamente 10% em massa dos copolímeros em THF, que é um bom solvente para os três blocos. As soluções foram colocadas em pequenos recipientes de vidro e evaporadas lentamente por um período de 7 dias, à temperatura ambiente. Foram obtidos filmes de 1 a 2 mm de espessura que foram, então, aquecidos em estufa à vácuo a 120 °C por mais uma semana. Os filmes foram retirados da estufa e imediatamente resfriados em nitrogênio líquido.

3.3. Ozonólise

Um dos filmes do copolímero foi exposto a fluxo de ozônio dentro de uma câmara de vidro. O ozônio foi gerado pela passagem de oxigênio gasoso em um tubo de descarga elétrica, fornecendo uma concentração de ozônio de 20 a 30 %. Foi utilizado um fluxo de ozônio de aproximadamente 100 mL/h, por um período de 16 horas.

3.4. Caracterização da superfície

3.4.1. Ultramicrotomia e Microscopia Eletrônica de Transmissão

Foram feitas observações da morfologia do interior e da superfície livre do copolímero tribloco através de microscopia eletrônica de transmissão.

Análise do interior do copolímero

O filme de copolímero foi submetido à ultramicrotomia a -120°C . As seções finas obtidas foram coradas com vapores de OsO_4 durante 4 horas, e também com vapores de iodeto de metila (CH_3I), este último por um período de 12 horas. Após estas etapas, as amostras foram observadas em microscópio eletrônico.

Análise da superfície

O filme do copolímero foi inicialmente corado com tetróxido de ósmio até seu escurecimento. Este filme corado foi embebido em resina epóxi, e o conjunto mantido à temperatura de 50°C por um período de 24 horas, para a

cura da resina. Como a resina epóxi não é corada por OsO_4 , a superfície da amostra pôde ser visualmente identificada neste suporte.

O copolímero suportado na resina foi submetido à ultramicrotomia. A seção transversal do filme foi orientada perpendicularmente à faca durante o corte. As seções finas obtidas foram novamente coradas e observadas no microscópio.

Um outro experimento similar foi realizado com o objetivo de se verificar um possível efeito da resina epóxi na morfologia do copolímero. Após o coramento do filme, a superfície livre do copolímero foi recoberta com uma camada fina de ouro em um metalizador Baltec MED 024. Em seguida, o filme foi suportado em resina epóxi, como descrito anteriormente. As seções finas obtidas no ultramicrotomo foram também observadas no microscópio.

3.4.2. Ângulo de contato

Foram realizadas medidas de ângulos de contato (θ) para o filme de copolímero e para os três homopolímeros: poliestireno (hPS), poliisopreno (hPI) e poli(2-vinilpiridina) (hP2VP).

Os filmes dos homopolímeros foram preparados separadamente sobre lâminas de vidro, a partir de soluções a 5 % em peso dos polímeros em THF. As soluções foram espalhadas sobre as lâminas de maneira a formar filmes uniformes e pouco rugosos. Estas soluções foram evaporadas ao ar e posteriormente o filme obtido foi mantido à temperatura de 120°C por dois dias.

O filme de copolímero, preparado conforme descrito na seção 3.2, foi montado sobre uma lâmina de vidro e o conjunto posicionado dentro de uma cela de vidro, para a medida de seu ângulo de contato.

As medidas de ângulo de contato foram realizadas à temperatura ambiente conforme o esquema mostrado na Figura 27. Uma gota de água destilada, de volume igual a 50 μL , foi depositada sobre a superfície da amostra com uma microbureta. A lente utilizada na montagem possibilitou a ampliação da imagem da gota sobre o anteparo. Através da imagem projetada pôde-se traçar a tangente entre as três fases formadas e, assim, determinar o ângulo de contato. Este mesmo procedimento foi também utilizado com os filmes dos homopolímeros. Todos os experimentos foram repetidos pelo menos cinco vezes, utilizando-se diferentes áreas da superfície.

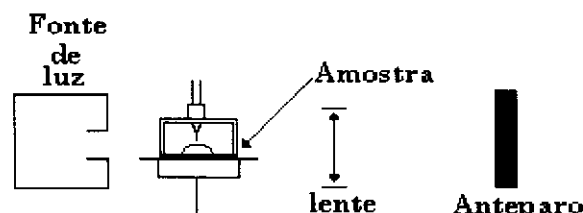


Figura 27. Representação esquemática da medida de ângulo de contato.

3.4.3. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X

Foram realizadas análises de XPS da superfície de filmes do copolímero tribloco e também dos respectivos homopolímeros.

Soluções diluídas dos homopolímeros em THF foram gotejadas sobre lâminas de vidro, de dimensões iguais a 1cm x 1cm, e o solvente foi evaporado

ao ar. Foi feita também a secagem dos filmes em estufa à vácuo para garantir a remoção completa de solvente residual.

O filme de copolímero foi suportado em uma lâmina de vidro de modo que a superfície livre do filme ficasse em contato com o ar.

Os espectros das superfícies dos filmes foram obtidos em um Espectrômetro ESCA 36 da McPherson Company. Foi utilizada uma radiação $AlK\alpha$ com energia de 1486,6 eV. A pressão na câmara de análise foi da ordem de 10^{-7} torr. A energia de ligação do sinal de C1s a 284,6 eV, atribuída a ligação C-H, foi usada para calibração interna da escala de energia de ligação.

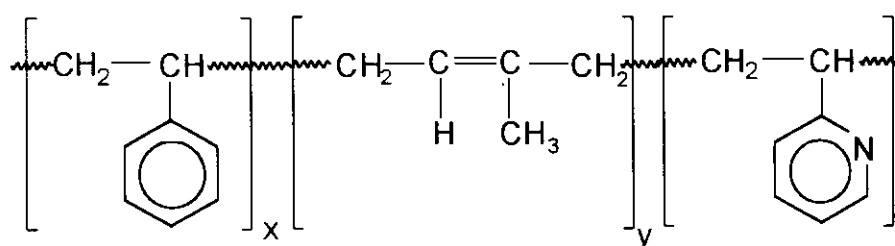
3.4.4. Microscopia de Força Atômica

Foram feitas varreduras da superfície livre do copolímero puro e de um filme do copolímero submetido à ozonólise. Os filmes, com dimensões de aproximadamente 3mm x 3mm, foram suportados em porta-amostras apropriados, de modo a deixar a superfície livre em contato com o ar.

O microscópio de força atômica utilizado neste trabalho foi o TopoMetrix modelo TMX 2000. Foram utilizadas pontas padrões Topometrix e Park, e todas as varreduras foram realizadas à temperatura ambiente. As pontas de silício utilizadas possuem geometria piramidal, com raio igual a 50 Å e altura igual a 4,2 µm.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O copolímero tribloco poli[estireno-*b*-isopreno-*b*-(2-vinil piridina)] estudado apresenta a seguinte estrutura molecular:



onde x, y e z são números inteiros que representam o número de unidades de repetição nos diferentes blocos. O bloco de poliisopreno está localizado no meio da cadeia e os blocos de poliestireno e poli(2-vinil piridina) são os blocos terminais.

4.1. Ângulo de contato

A tabela III compara os ângulos de contato (θ) obtidos experimentalmente para o copolímero tribloco e os respectivos homopolímeros.

Tabela III. Medidas de ângulos de contato dos polímeros.

Polímero	Angulo θ (°)
Poliestireno	92 ± 7
Poliisopreno	97 ± 7
Poli(2-vinil piridina)	42 ± 7
Copolímero bloco	96 ± 7

O poliestireno e o poliisopreno apresentam valores altos de ângulo de contato, o que demonstra a pouca molhabilidade destes filmes por água, isto é, a natureza hidrofóbica de suas superfícies. Por outro lado, o baixo ângulo de contato apresentado pela poli(2-vinil piridina) mostra a hidroflicidade deste polímero. As moléculas de água interagem com segmentos de P2VP através de pontes de hidrogênio.

Claramente, o ângulo de contato obtido para o copolímero é bem maior que o ângulo de contato do filme de poli(2-vinil piridina), e é próximo aos valores de ângulo de contato para poliestireno e poliisopreno. Isto sugere que a superfície do copolímero é, na sua maior parte, coberta por blocos de PS ou PI, ou por ambos. Porém, a distinção entre os dois blocos não é permitida por esta técnica.

Um experimento similar foi realizado por Watanabe e colaboradores [6] para filmes finos dos copolímeros tribloco de poli[estireno-*b*-(2-vinil piridina)-*b*-butadieno] adsorvido em mica. Os copolímeros apresentaram ângulos de contato próximos a 80° e os homopolímeros hPB, hPS e hP2VP apresentaram ângulos de contato iguais a 98°, 90° e 68°, respectivamente.

4.2. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X

Com a finalidade de ser estabelecida uma base para a interpretação dos dados de XPS do copolímero tribloco, foi necessário estudar os três homopolímeros separadamente e determinar as energias de ligação envolvidas. Os espectros obtidos para hPS, hPI, hP2VP e o copolímero são mostrados na Figura 28 e as energias de ligação experimentais são listadas na Tabela IV.

O espectro de hPS tem um forte pico centrado a 284,6 eV que está associado com a fotoionização dos elétrons da camada 1s do carbono e um pico satélite de mais alta energia a 291,6 eV, situado ao lado do pico principal e com uma separação de 7 eV. O pico satélite se origina de uma transição “shake up” de um elétron da camada π para um orbital antiligante π^* ($\pi \leftarrow \pi^*$). Transições de “shake up” ocorrem quando a fotoionização de um elétron de uma camada mais interna é acompanhada por uma excitação simultânea dos elétrons da camada de valência de um orbital ocupado para um não ocupado [18, 19]. Estudos extensos de vários sistemas poliméricos têm demonstrado que este tipo de sinal, com intensidade considerável, é observado somente em sistemas insaturados. Os valores obtidos para poliestireno são concordantes com os valores encontrados na literatura [7, 24, 25].

Tabela IV. Resultados obtidos por XPS para as energias de ligação dos polímeros puros e corados com tetróxido de ósmio.

Polímeros	Energias de ligação ($\pm 0,3$ eV)		
	N1s	Os4f ^{7/2}	C1s
poliisopreno			*284,6
poliestireno			291,6 284,6
poli(2-vinil piridina)	398,5		284,6
copolímero bloco			284,6
poliisopreno + OsO ₄		55,5 52,7	284,6
poliestireno + OsO ₄			291,0 284,6
copolímero bloco + OsO ₄		55,5 52,3	284,6

* referência de Energia de Ligação

Os espectros do hPI e hP2VP apresentam picos a 284,6 eV relacionados à fotoionização do C1s. Ao redor de 290 eV parecem existir ligeiras ondulações da linha base, as quais estariam relacionadas à transição ($\pi \leftarrow \pi^*$). Tal transição pode ocorrer para qualquer sistema insaturado, entretanto, em sistemas com ligações duplas conjugadas, os orbitais têm energias mais próximas, o que favorece a ocorrência de excitação [26]. A cadeia de poliestireno apresenta maior probabilidade à ocorrência desta transição por apresentar duplas ligações conjugadas em anéis aromáticos.

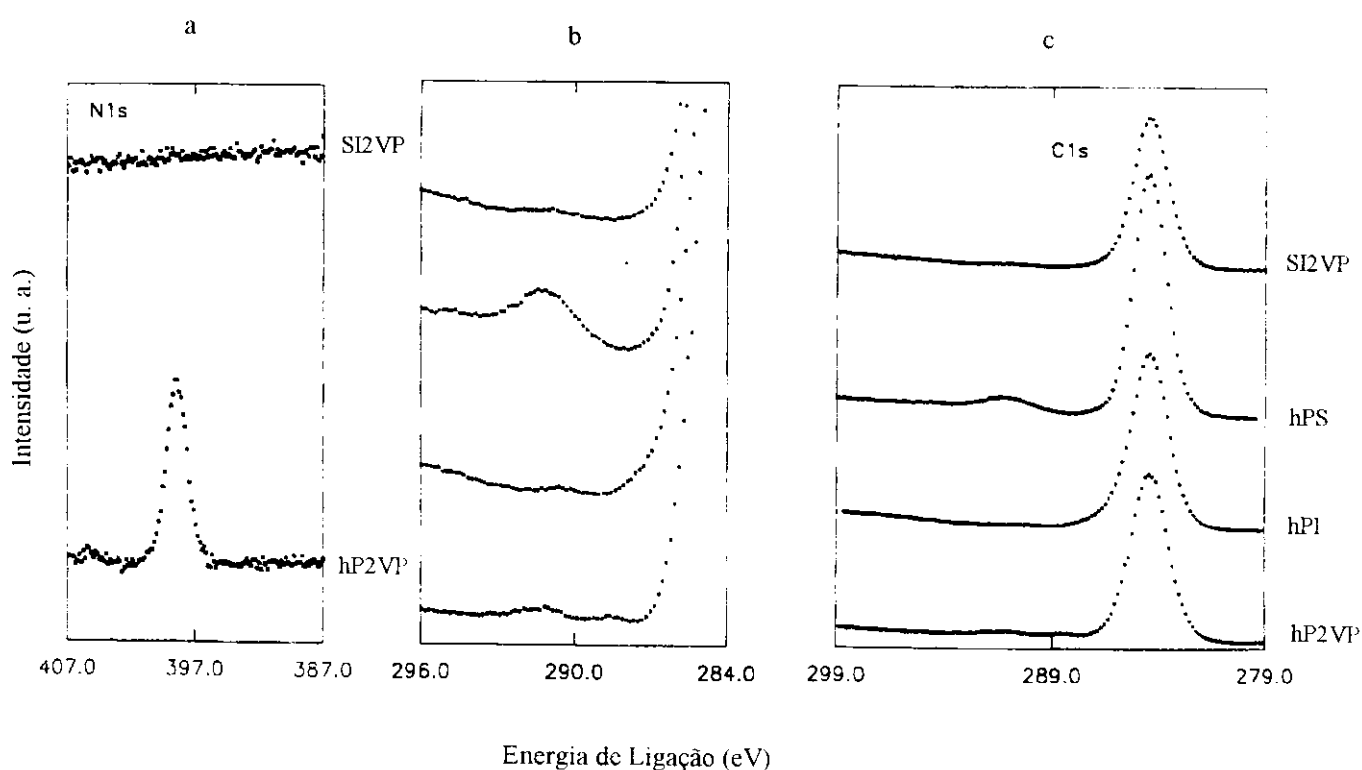


Figura 28. Espectros de XPS obtidos para o copolímero tribloco e os respectivos homopolímeros. Faixas de energia de ligação: a) 387,0 a 407,0 eV; b) 284 a 296 eV e c) 279,0 a 299,0 eV.

Além dos picos relacionados ao carbono, o hP2VP apresenta também um pico a 398,5 eV correspondente à fotoionização de um elétron da camada 1s do nitrogênio (N1s) [27]. Comparando-se os homopolímeros, pode-se ver claramente que a poli(2-vinilpiridina) se distingue dos outros dois homopolímeros pela presença deste pico. O poliestireno e o poliisopreno apresentam espectros bem parecidos, exceto pelo pico da transição ($\pi \leftarrow \pi^*$).

No espectro do copolímero, que apresenta somente um pico de ionização do carbono a 286,4 eV, não foi detectado nenhum pico correspondente à fotoionização N1s, na região de 400 eV. Pode-se afirmar, portanto, que não há P2VP na região superficial do copolímero. Além disso, a ausência de um pico satélite de “shake up” no copolímero pode significar que também não existe poliestireno na superfície, pois esta excitação é bastante pronunciada para o poliestireno. Deve-se ressaltar que a profundidade de detecção dos elétrons fotoionizados é da ordem de 30 Å e o limite atômico de detecção é de 1%.

Os espectros dos polímeros também mostraram sinais referentes a emissão de elétrons Auger. Os picos detectados são referentes ao decaimento de um elétron da camada de valência para um estado de buraco criado pela fotoionização de elétrons da camada K do carbono. Simultaneamente ao decaimento ocorre a emissão de um elétron da camada de valência. Comparando-se os picos do copolímero e dos homopolímeros (Figura 29) pode-se dizer que os espectros são muito parecidos e que nenhuma informação adicional pode ser obtida.

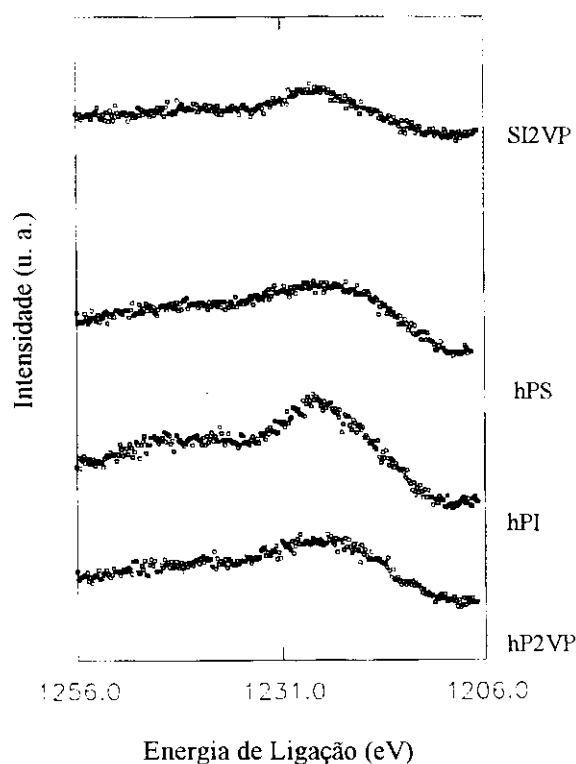


Figura 29. Espectro de XPS dos elétrons Auger emitidos pelas superfícies dos polímeros.

Com a finalidade de se confirmar a composição da superfície foi utilizado um reagente, o qual reage com um grupo funcional específico do copolímero e se mantém incorporado na estrutura. Neste caso foi utilizado tetróxido de ósmio (OsO_4), que reage apenas com as ligações duplas do poliisopreno [17].

Os filmes de homopoliestireno, homopolisopreno e copolímero foram então expostos a vapores de ósmio. Os espectros de XPS obtidos para tais polímeros são mostrados na Figura 30, e os valores encontrados para as energias de ligação são também listados na Tabela IV.

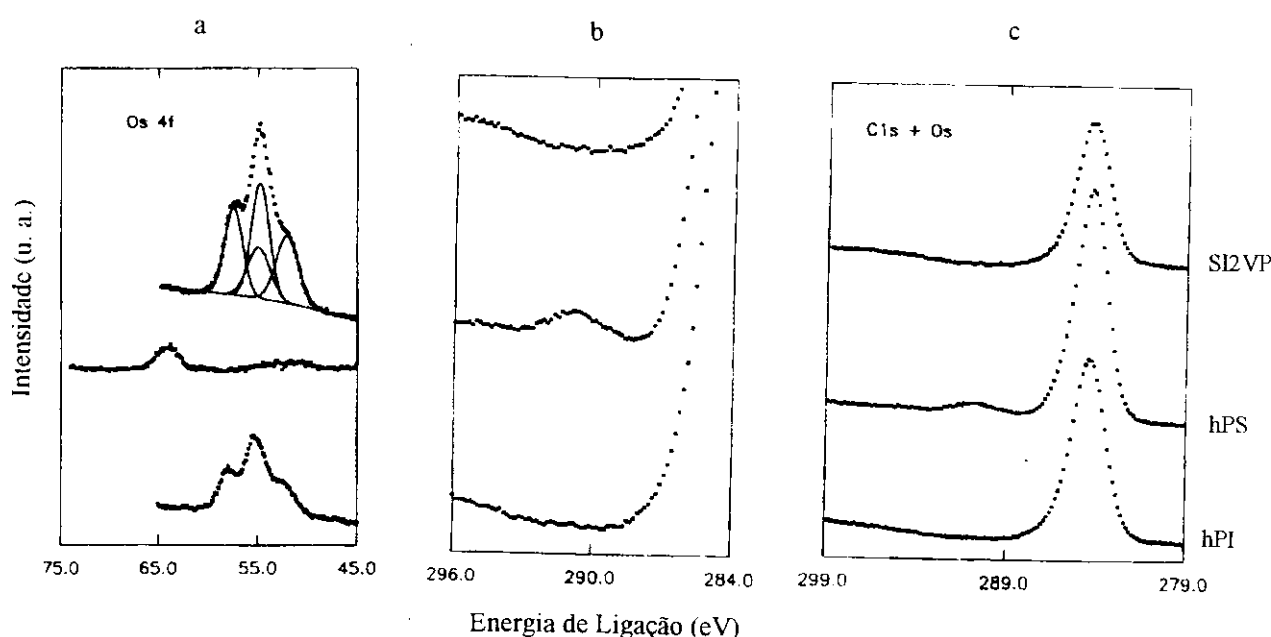


Figura 30. Espectros de XPS para os polímeros corados com tetróxido de ósmio. Faixas de energia de ligação: a) 45,0 a 75,0 eV; b) 284 a 296 eV e c) 279,0 a 299,0 eV.

O poliisopreno e o copolímero apresentaram dois picos dubletos na região próxima a 50 eV, correspondendo às linhas 4f do ósmio. A fotoionização de elétrons de qualquer camada l ($l > 0$) gera dubletos devido à interação spin-órbita. O momento angular total de um elétron é a soma vetorial do momento de spin e do orbital e é descrito por números quânticos iguais a $(l + 1/2)$, quando os dois momentos angulares estão na mesma direção, ou $(l - 1/2)$ quando eles são opostos [28]. Para a camada f, o dubleto compreende as linhas $4f^{5/2}$ e $4f^{7/2}$.

O aparecimento de dois dubletos revela a existência de dois estados de oxidação do ósmio, na forma de ésteres cíclicos de ósmio VI e diésteres de ósmio IV, conforme é mostrado na Figura 12 do capítulo anterior. A resolução

dos dois dubletos associados a Os4f foi obtida fixando-se a separação spin-órbita a 2,72 eV e a razão das intensidades atômicas para os componentes de cada dubleto de 8:6 [29].

O espectro de poliestireno não apresenta nenhum pico correspondente ao ósmio. Pode-se então, dizer que não ocorre adsorção física de vapores OsO₄ na superfície dos polímeros estudados. O pequeno pico observado para o poliestireno na região próxima a 65 eV é devido à presença de sódio na superfície do vidro utilizado como suporte da amostra. Sendo assim, a presença de ósmio encontrada no espectro de XPS do copolímero, indica a existência de poliisopreno na superfície.

Além disso, verificando-se os espectros na região em que aparece o pico satélite do carbono, pode ser observado o desaparecimento de uma pequena ondulação, encontrada anteriormente no poliisopreno, devido à ausência de duplas ligações. Os resultados obtidos por XPS permitem concluir que o poliisopreno está segregado preferencialmente na superfície do copolímero.

4.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão

Foram realizados experimentos de microscopia eletrônica de transmissão com a finalidade de se visualizar a estrutura da superfície.

Uma seção de corte do interior do copolímero tribloco poli[estireno-*b*-isopreno-*b*-(2-vinil piridina)] é mostrada na Figura 31a. A morfologia do interior do copolímero é formada por microdomínios bem organizados de lamelas alternadas dos três blocos.

As diferentes tonalidades entre as lamelas deve-se ao coramento seletivo dos diferentes blocos. As regiões que aparecem escuras são formadas por blocos de poliisopreno que foram corados seletivamente com tetróxido de ósmio. O tetróxido de ósmio reage com as duplas ligações de PI como foi comentado anteriormente, aumentando a densidade local. As regiões cinza são formadas por blocos de poli(2-vinil piridina) corados com iodeto de metila. Este tipo de coramento é causado por adsorção física do iodeto em microdomínios de P2VP [23]. As regiões claras são formadas por blocos de poliestireno, que não são corados por nenhum dos corantes utilizados.

A estrutura lamelar apresenta uma distância de repetição característica de 417 Å, sendo as espessuras referentes a cada bloco iguais a 139 Å; estes valores foram anteriormente calculados por SAXS [22].

Uma micrografia da superfície deste copolímero é mostrada na Figura 31b. A resina epóxi é facilmente identificável e corresponde à região clara sem estrutura, localizada na parte superior da foto (indicada por R). A morfologia observada na superfície do copolímero não é muito uniforme, apresentando micelas esféricas entre os microdomínios lamelares. As lamelas estão mais ou menos alinhadas paralelamente à superfície livre do filme. Por outro lado, a concentração das micelas esféricas é maior em regiões próximas à superfície. Na superfície livre, ou seja, na interface entre o copolímero e a resina é observada uma camada fina de poliisopreno cobrindo toda superfície do copolímero (indicado na foto por PI).

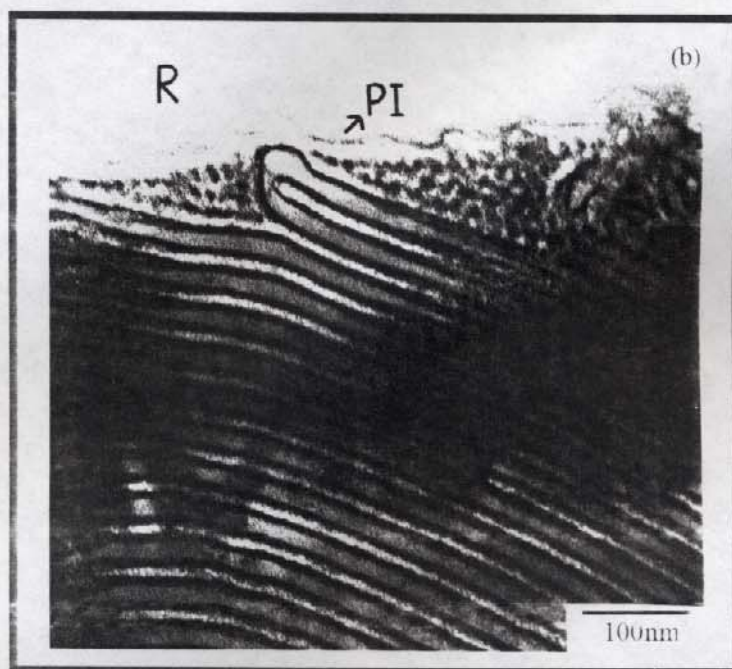
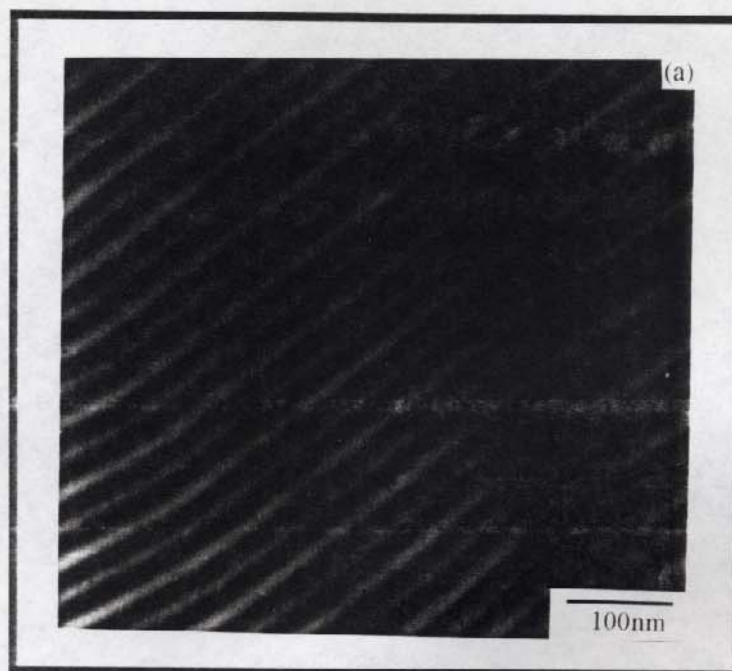


Figura 31. Microscopias eletrônicas do copolímero tribloco. (a) imagem do interior do copolímero e (b) imagem da superfície livre.

É importante confirmar que não ocorre difusão da resina epóxi para o interior do copolímero durante a sua cura. Isto foi observado em análises de superfície de alguns copolímeros bloco [9-12] e foi confirmado no presente trabalho através de um experimento, no qual o filme de copolímero foi coberto por uma fina camada de ouro antes da imersão em resina. Uma micrografia deste filme é mostrada na Figura 32. A fina camada escura situada entre o copolímero e a resina representa o filme de ouro depositado. Este filme de ouro uniforme confirma que não ocorre penetração da resina dentro da estrutura de interesse.

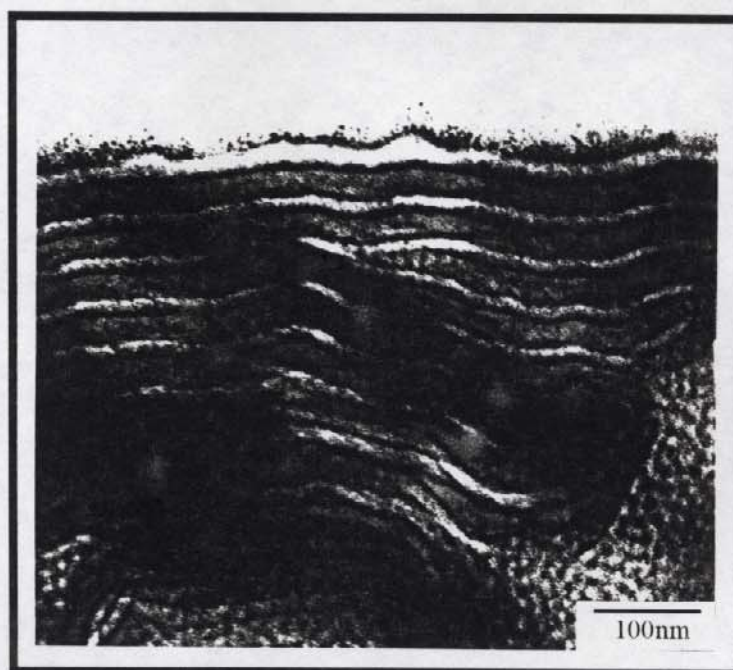


Figura 32. Microscopia eletrônica da superfície do copolímero coberta com ouro.

As diferenças de morfologia observadas entre o interior e a superfície do copolímero tribloco podem ser atribuídas a dois fatores: i) a migração de espécies de baixa massa molar para a superfície do copolímero e ii) diferenças nas tensões superficiais dos componentes. Estes aspectos serão discutidos detalhadamente a seguir.

Foi constatado, por análise de GPC, que o copolímero contém uma fração de cadeias de maior e outra de menor massa molar (Figura 33). A presença de cadeias de diferentes tamanhos justifica a não-uniformidade da morfologia superficial.

A migração para a superfície de pequenas quantidades (0,1 a 5%) de aditivos de polímeros de baixa energia já foi documentado na literatura por vários autores [10, 30, 31]. Schwark e colaboradores [10] demonstraram que a presença de cadeias de menor massa molar em quantidades iguais a 1% em volume, em copolímeros diblocos de poli(estireno-*b*-butadieno), altera a morfologia da superfície deste copolímero.

Estudos de blendas também têm mostrado que a composição da superfície é fortemente dependente da massa molar. Hong e colaboradores [32] mostraram que em blendas formadas por poliestireno e poliestireno deuterado, o último apresenta maior tendência a segregação na superfície devido à sua menor tensão superficial. Entretanto, quando a massa molar de poliestireno é reduzida em relação ao outro componente ocorre a migração de cadeias de poliestireno para a superfície da blenda.

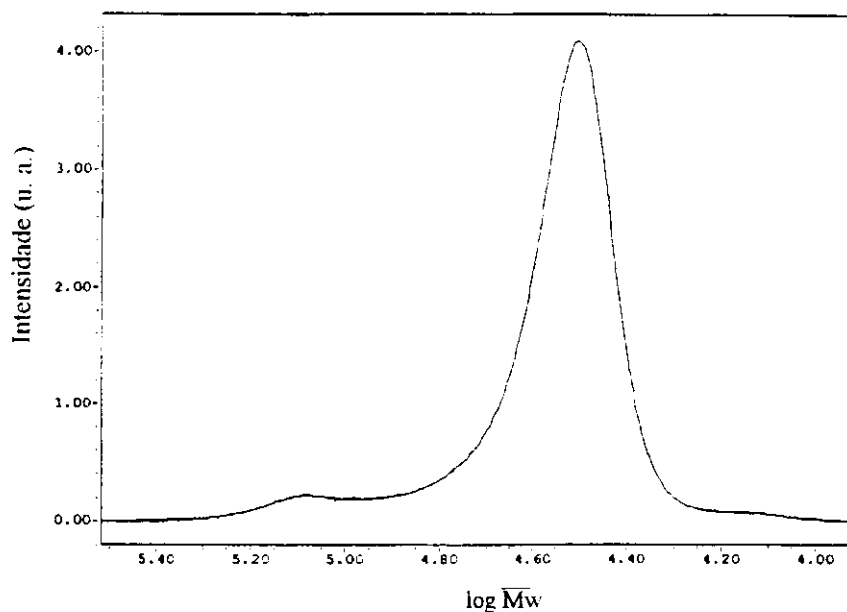


Figura 33. Cromatograma de GPC do copolímero tribloco poli[estireno-*b*-isopreno-*b*-(2-vinil piridina)].

Este comportamento de migração de cadeias de menor massa molar para a superfície é uma consequência direta da dependência da massa molar com a energia livre. Ou seja, a tensão superficial diminui quando o comprimento de cadeia é diminuído. Le Grand e Gaines [33] mostraram que o efeito da massa molar na tensão superficial de um homopolímero segue a expressão empírica:

$$\gamma = \gamma_{\infty} - K_e / M_n^{2/3}$$

onde M_n é a massa molar média em número, K_e é uma constante empírica e γ_{∞} é a tensão superficial do homopolímero de massa molar infinita.

Por outro lado, em uma solução onde não ocorre solvatação preferencial de nenhum bloco pelo solvente, o sistema copolímero-solvente forma

inicialmente uma fase homogênea. Como os blocos são imiscíveis, à medida que o solvente é evaporado também é dado início ao processo de separação de fases. As cadeias do copolímero sofrem um rearranjo de maneira a assumir uma estrutura que minimize a energia livre do sistema. Desde que um solvente não-preferencial seja usado, pode-se assumir que a tensão superficial de cada componente deva assumir um papel importante na distribuição dos componentes na superfície. A energia livre de Gibbs da superfície é dada pela equação [1]:

$$dG = - SdT + VdP + \gamma dA + \sum \mu_i dN_i$$

onde T é a temperatura, P é a pressão, S é a entropia, γ é a tensão superficial, A é a área superficial e N_i e μ_i são o número de moles e o potencial químico dos componentes i, respectivamente.

As tensões superficiais do hPS, hPI e hP2VP são 36 dinas/ cm, 32 dinas/ cm e 40 dinas/ cm, respectivamente [6]. Devido às diferenças nas tensões superficiais dos blocos no copolímero tribloco estudado, ocorre a segregação preferencial do bloco de menor tensão superficial na superfície do copolímero, de maneira a minimizar a energia livre superficial. Neste trabalho a segregação de poliisopreno na superfície foi inicialmente constatada por XPS e posteriormente confirmada por TEM.

Hashimoto e Hasegawa [11] estudaram as morfologias de superfícies de copolímeros de poli(estireno-*b*-isopreno) e poli(estireno-*b*-butadieno). É sugerida a formação de uma camada externa de poliisopreno e polibutadieno, respectivamente, que são os componentes de menor tensão superficial, na superfície livre dos copolímeros.

Schwark e outros [10] investigaram as superfícies de uma série de copolímeros dibloco de poli(estireno-*b*-butadieno) com diferentes morfologias e observaram que todos eles apresentavam uma camada de polibutadieno na superfície.

Tem sido demonstrado que em copolímeros tribloco do tipo ABA, onde o componente de menor tensão superficial é o bloco do meio, a segregação superficial deste bloco é menos frequente, quando comparada a copolímeros dibloco e copolímeros tribloco contendo blocos terminais de menor tensão superficial. Como o bloco do meio de um copolímero está ligado em suas extremidades a outros blocos, estas junções deve impor maiores restrições conformacionais a este bloco.

Chen e outros [34, 35] estudaram a superfície de copolímeros tribloco poli(estireno-*b*-dimetilsiloxano-*b*-estireno) e seus respectivos diblocos. Os resultados obtidos indicam que blocos de PDMS em copolímeros diblocos são mais prováveis de segregar na região superficial, que blocos de PDMS de copolímeros tribloco. Também foi observado que a redução da massa molar do bloco de PDMS impede a sua segregação na superfície do copolímero tribloco.

Segundo resultados obtidos para o copolímero tribloco estudado neste trabalho, o modelo proposto para o arranjo lamelar dos blocos no interior e na superfície do copolímero é apresentado na Figura 34. No interior do copolímero os segmentos do mesmo polímero se arranjam de maneira a formar camadas distintas dos três componentes. Estas camadas representam os microdomínios lamelares observados por TEM. Na região superficial os blocos de poliisopreno formam uma monocamada e os outros dois blocos se localizam em uma outra camada abaixo. As duas junções da cadeia do copolímero tribloco estão localizadas na mesma interface, e os blocos terminais de PS e P2VP ocupando

uma mesma região lamelar. Este modelo concorda com a imagem microscópica, Figura 31b, onde não é possível distinguir microdomínios de PS e P2VP no microdomínio lamelar localizado abaixo da camada externa de PI.

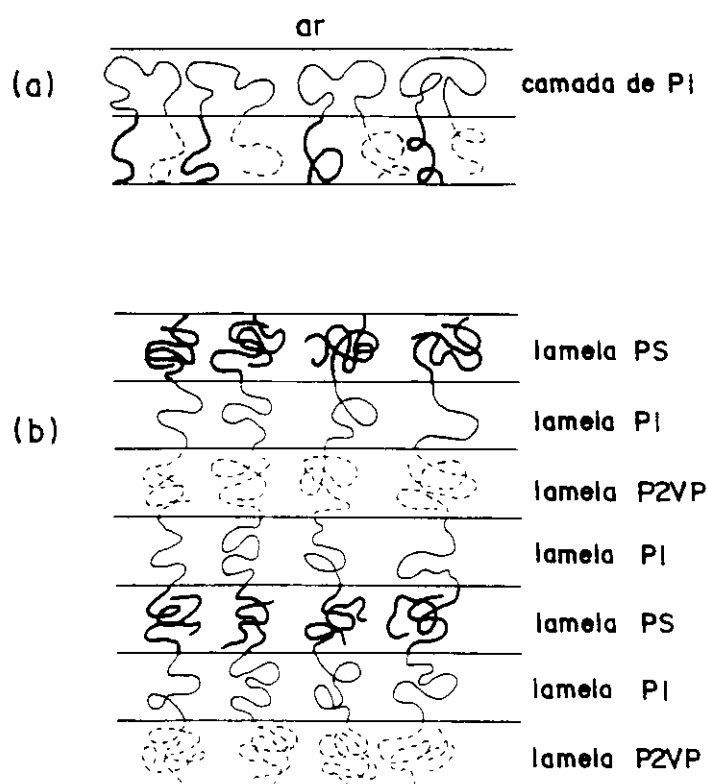


Figura 34. Arranjo dos blocos na morfologia : (a) superfície e (b) interior do copolímero.

4.4. Microscopia de Força Atômica

No presente trabalho foram feitas imagens de AFM a fim de verificar a existência de orientação preferencial das lamelas na superfície do copolímero tribloco. As varreduras de diversas áreas da superfície da amostra demonstram

que a topografia é pouco rugosa, conforme é apresentado na Figura 35. A ausência de padrões lamelares sugere que os microdomínios lamelares estão orientados na mesma direção da superfície.

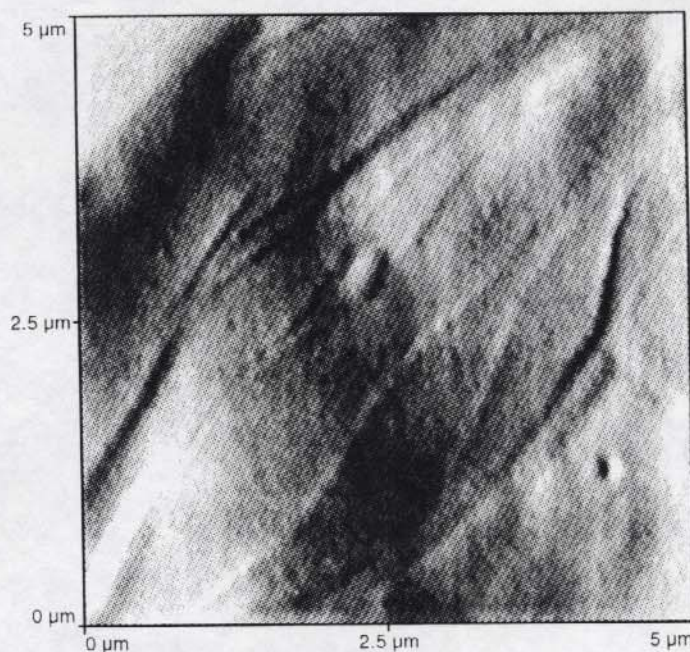


Figura 35. Imagem da AFM da superfície livre do copolímero tribloco.

A superfície do copolímero foi, então, submetida a um processo de ozonólise. A ozonólise permite a remoção seletiva de um dos componentes do copolímero bloco, deixando os outros componentes intactos [38]. As duplas ligações das cadeias do bloco de poliisopreno são rapidamente clivadas por ozônio e convertidas em componentes de baixa massa molar, conforme é mostrado na Figura 36. Tal procedimento foi realizado com o intuito de promover a degradação seletiva dos blocos de poliisopreno e, assim, facilitar a

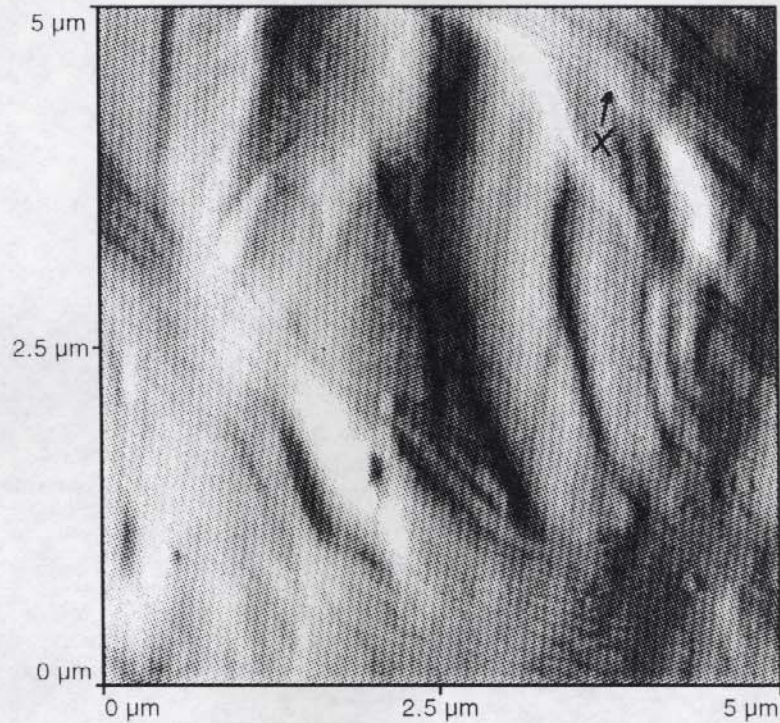


Figura 37. Imagem da superfície livre do copolímero após processo de ozonólise.

Na maioria dos estudos de superfície de sistemas lamelares de copolímeros bloco foram observadas lamelas paralelas à superfície da amostra. Entretanto, em filmes de copolímero bloco de (estireno-*b*-isopreno), Hasewaga e Hashimoto [12] observaram pequenas regiões onde as lamelas se organizam perpendicularmente à superfície. Estudos realizados recentemente por Schwark e colaboradores [36, 37] para copolímeros bloco de poli(estireno-*b*-butadieno), os quais apresentam morfologia lamelar, demonstram que as regiões superficiais contendo lamelas orientadas perpendicularmente à superfície apresentam uma rugosidade periódica característica do espaçamento lamelar do

interior do copolímero. Por outro lado, as lamelas que se encontram orientadas paralelamente à superfície não apresentam este tipo de rugosidade.

Observações de lamelas em filmes finos de copolímeros bloco SI foram realizadas por Henkee e colaboradores [41]. Foi observado que uma fração das lamelas próximas à superfície são posicionadas perpendicularmente à mesma. Entretanto, após o aquecimento, as lamelas sofrem reorganização e tornam-se paralelas a superfície. É sugerido, portanto, que esta orientação é característica de morfologia de equilíbrio. Por outro lado, em filmes espessos de copolímeros de SB, foi observado que a porcentagem de lamelas que sofrem reorganização é insignificante, mesmo após longos períodos de aquecimento [13].

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram utilizadas várias técnicas para a caracterização da região superficial do copolímero tribloco poli[estireno-*b*-isopreno-*b*-(2-vinil piridina)]. Os resultados obtidos mostram que a composição e a morfologia da superfície do copolímero são diferentes daquelas do seu interior. Na superfície ocorre a segregação preferencial dos blocos de poliisopreno, que é o polímero de menor tensão superficial. Além disso, a morfologia é formada principalmente por lamelas orientadas na direção da superfície e por pequenas micelas esféricas, enquanto que a morfologia do interior do copolímero apresenta uma estrutura unicamente lamelar.

6. BIBLIOGRAFIA

1. Koterstein, J. T.; Interfacial properties. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Wiley-Interscience Publisher, Vol 8, p. 237-279 (1985).
2. Briggs, D.; Rang, D. G.; Surface properties. In: *Comprehensive Polymer Science, Polymer Characterization*, Ed by Colin Booth & Colin Price, Pergamon, Oxford, Vol 2, p. 707-730 (1989).
3. Clark, D. T.; Peeling, J.; O'Malley, J. M.; "Application of ESCA to polymer chemistry. VIII. Surface structures of AB block copolymers of polydimethylsiloxane and polystyrene". *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 14, p. 543-551 (1976).
4. Schmitt, R. L.; Gardella, J. A. J.; Magill, J. H.; Salvati, L. J.; Chin, R. L.; "Studies of surface composition and morphology of bisphenol A polycarbonate and poly(dimethylsiloxane) by X-ray photoelectron spectroscopy and ion scattering spectroscopy". *Macromolecules* 18, p. 2675-2679 (1985).
5. Kajiyama, T.; Teraya, T.; Takahara, A.; "Effect of end group of side chains on surface properties of diblock copolymers". *Polymer Bulletin* 24, p. 333-340 (1990).
6. Watanabe, H.; Shimura, T.; Kotaka, T.; Tirrel, M.; "Synthesis, characterization, and surface structures of styrene-2-vinylpyridine-butadiene three-block polymers". *Macromolecules* 26, p. 6338-6345 (1993).
7. Thomas, H. R.; O'Malley, J. J.; "Surface studies on multicomponent polymer systems by X-ray photoelectron spectroscopy. Polystyrene/poly(ethylene oxide) diblock copolymers". *Macromolecules* 12, p. 323-329 (1979).
8. Senshu, K.; Yamashita, S.; Ito, M.; Hirao, A.; Nakahama, S.; "Surface characterization of 2-hydroxyethyl methacrylate/ styrene block copolymers by transmission electron microscopic observation and contact angle measurement". *Langmuir* 11, p. 2293-2300 (1995).

9. Ishizu, K.; Yamada, Y.; Fukutomi, T.; "Orientation on microdomains of diblock copolymers". *Polymer* 31, p. 2047-2052 (1990).
10. Schwark, D. W.; Thomas, E. L.; Fetters L. J.; "Near-surface morphologies of polystyrene-polybutadiene diblock copolymer films containing polybutadiene microdomains". submetido à publicação em *Macromolecules*.
11. Hasegawa, H.; Hashimoto, T.; "Morphology of block copolymers and mixtures of block copolymers at free surfaces". *Polymer* 33, p. 475-487 (1992).
12. Hasegawa, H.; Hashimoto, T.; "Morphology of block polymers near a free surfaces". *Macromolecules* 15, p. 589-590 (1985).
13. Coulon, G.; Russel, T. P.; Deline, V. R.; "Surface-induced orientation of symmetric, diblock copolymers: A secondary ion mass spectrometry study". *Macromolecules* 22, p. 2581-2589 (1989).
14. Russel, T. P.; Coulon, G.; Deline, V. R.; Miller, D. C.; "Characteristic of the surface-induced orientation for symmetric diblock PS/PMMA copolymers". *Macromolecules* 22, p. 4600-4606 (1989).
15. Chen, X.; Gardella, J. A. Jr.; Cohen, R. E.; "Surface study of diblock copolymers of poly(dimethylsiloxane) and nylon-6 by electron spectroscopy for chemical analysis". *Macromolecules* 27, p. 2206-2210 (1994).
16. Adanson. A. W.; Physical Chemistry of Surfaces, fifth edition, Wiley-Interscience Publisher, United States, p. 379-420 (1990)
17. Briggs, D.; Surface analysis. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Wiley-Interscience Publisher, Vol 16, p. 400-410 (1985).
18. Baker, A. D.; Brundle. C. R.; Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications, Academic Press Inc. LTD, London, Vol 2 p. 1-124 (1978).
19. Dilks, A.; Characterization of Polymers by ESCA. In: Developments in Polymer Characterization, Applied Science Publishers Ltda, London, Vol 2, p. 145-181 (1980).
20. Welland, M.; "New tunnels to the surface". *Physics World*, p. 32-36 (1994).

21. Babcock, K.; "Magnetic force microscopy shows the unseen". *Photonics Spectra* 28, p. 148 (1994).
22. Morton, M.; Fetters, L. J.; "Anionic polymerization of vinyl monomers". *Rubber Chem. Techn.* 48, p. 209-359 (1985).
23. Branciforti, M. C.; Morfologia de Blendas de Copolímero Tribloco do Tipo ABC e Homopolímeros, Dissertação de Mestrado, UNICAMP, 1994.
24. Green, P. F.; Christensen, T. M.; Russel, T. P.; Jérôme, R.; "Surface interaction in solvent-cast polystyrene/ poly(methylmethacrilate) diblock copolymers". *Macromolecules* 22, p. 2189-2194 (1989).
25. Bhatia, O. S.; Pan, D. H.; Koterstein, J. T.; "Preferential surface adsorption in miscible blends of polystyrene and poly(vinyl methyl ether)". *Macromolecules* 21, p. 2166-2175 (1988).
26. Allinger, N. L.; Cava, M. P.; Jongh, D. C.; Johnson, C. R.; Lebel N. A.; Stevens C. L.; Organic Chemistry, Guanabara Dois, p. 711-714 (1976).
27. Desland, Y.; Mitchell, D. F.; Paine, A. J.; "X-ray photoelectron spectroscopy and static time-of-flight secondary ion mass spectrometry study of dispersion polymerized polystyrene latexes". *Langmuir* 9, p. 1468-1472 (1993).
28. Atkins, P. W.; Physical Chemistry, fourth edition, Oxford University Press, Oxford, p. 372-379 (1990).
29. Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D.; Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, (1992).
30. Clark, D. T.; Munro, H. S.; Finocchiaro, P.; Libertini, E.; Recca, A.; "Surface aspects of metal complexed polymeric Schiff bases as studied by means of e.s.c.a.". *Polymer Communications* 25, p. 5-9 (1984).
31. Kendrick, T. C.; Kingston, B. M.; Lloyd, N. C.; Owen, N. J.; "The surface chemistry of polyurethane foam formation. 1. Equilibrium surface tensions of

- polysiloxane-polyether block copolymer solutions". *Journal of Colloid and Interface Science* 24, p. 135 (1967).
32. Hong, P. P.; Boerio, F. J.; Smith, S. D.; "Effect of annealing time, film thickness, and molecular weight on surface enrichment in blends of polystyrene and deuterated polystyrene". *Macromolecules* 27, p. 596-605 (1994).
33. Le Grand, D. G.; Gaines, G. Jr.; "The molecular weight dependence of polymer surface tension". *Journal of Colloid and Interface Science* 31, p. 162 (1969).
34. Chen, X.; Gardella, J. A. Jr.; Kumler, P. L.; "Fourier transform infrared and electron spectroscopy for chemical analysis studies of block copolymers of styrene and dimethylsiloxane". *Macromolecules* 25, p. 6621-6630 (1992).
35. Chen, X.; Gardella, J. A. Jr.; Kumler, P. L.; "Surface ordering of block copolymers". *Macromolecules* 25, p. 6631-6637 (1992).
36. Schwark, D. W.; Vezie, D. L.; Reffner, J. R.; Thomas, E. L.; Annis B. K.; "Characterization of the surface morphology of diblock copolymers via low-voltage, high-resolution scanning electron microscopy and force microscopy". *Journal of Materials Science Letters* 11, p. 352-355 (1992).
37. Annis B. K.; Schwark, D. W.; Reffner, J. R.; Thomas, E. L.; Wunderlich, B.; "Determination of the surface morphology of diblock copolymers of styrene and butadiene by atomic force microscopy". *Makromol. Chem.* 193, p. 2589-2604 (1992).
38. Smith, D. R.; Meier, D. J.; "New techniques for determining domain morphologies in block copolymers". *Polymer* 33, p. 3777-3782 (1992).
39. Montaudo, G.; Scamporrino, E.; Vitalini, P.; "Structural Characterization of butadiene/ styrene copolymers by fast atom bombardment mass spectrometry analysis of the partial ozonolysis products". *Macromolecules* 24, p. 376-382 (1991).

40. Henke, C. S.; Thomas, E. L.; Fetters, L. J.; "The effect of surface constraints on the ordering of block copolymer domains". *Journal of Materials Science* 23, p. 1685 (1988)