

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**SOLUÇÕES DE COPOLÍMERO BLOCO EM UM  
SOLVENTE SELETIVO**

**Tese de Doutorado**

**DENISE FREITAS SIQUEIRA †**

**Orientadora: Profa. Dra. SUZANA PEREIRA NUNES †**

**Campinas**

A Comissão Julgadora foi composta pelos seguintes Professores

Doutores:

Presidente: Suzana Pereira Nunes

Membros: Alfredo Tiburcio Nunes Pires (UFSC)

Yoshio Kawano (USP/SP)

Marco Aurélio de Paoli

Aécio Pereira Chagas

Suplentes: Maria Isabel Felisberti

Maria do Carmo Gonçalves

"ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À REDAÇÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR  
DENISE FREITAS SIQUEIRA E APROVADO PELA COMISSÃO JULGADORA NO  
DIA 03 DE NOVEMBRO DE 1992"

*Suzana P. Nunes*

## DADOS PESSOAIS

Nome: *DENISE FREITAS SIQUEIRA*

Filiação: *Elemir de Lima Siqueira*  
*Carmen Terezinha de Freitas Siqueira*

Data de Nascimento: *04. 01. 1964*

Local de nascimento: *São Paulo, SP*

### 1. GRADUAÇÃO E PÓS-GRADUAÇÃO

#### 1.1. Curso Superior

Bacharelado em Química com atribuições tecnológicas  
Instituto de Química da Universidade de São Paulo,  
de março de 1982 a julho de 1987

#### 1.2. Mestrado: Química, área de Físico-Química

Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas  
de março de 1988 a janeiro de 1990  
Tese: "Adesão e morfologia de pares poliméricos"  
Orientadora: Profa. Dra. Suzana Pereira Nunes

#### 1.3. Doutorado: Química, área de Físico-Química

Institut für physikalische Chemie,  
Universidade Johannes-Gutenberg (Mainz, Alemanha), sob a orientação do  
Prof. Dr. B.A. Wolf, no período de abril de 1990 a agosto de 1991,  
dentro do programa DAAD/Stifterverband Brasil/Alemanha.  
Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas,  
período de setembro de 1991 a novembro de 1992  
Tese: "Soluções de copolímero bloco em um solvente seletivo"  
Orientadora: Profa. Dra. Suzana Pereira Nunes.

## 2. FORMAÇÃO CIENTÍFICA E PROFISSIONAL

### 2.1. Estágios durante a graduação

2.1.1. Síntese e caracterização de cetenos, sob a orientação do Prof. Dr. Hans Viertler, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, no período de janeiro a agosto de 1984.

2.1.2. Controle do processo de fermentação utilizado para a produção de vacina tríplice (tifo, tétano e difteria), sob a orientação do Prof. Dr. Haroldo Hies, Laboratório de Fermentação do Instituto Butantan, São Paulo, nos meses de janeiro e fevereiro de 1985.

2.1.3. Aplicação e caracterização de poliéster e Nylon 6,6, sob a orientação do Dr. Jean Pierre Merle e da Dra. Maria Weinberg, Departamento de Pesquisa da Rhodia S.A. (Divisão Têxtil), no período de março de 1986 a julho de 1987.

### 2.2. Atividades profissionais durante a pós-graduação

2.2.1. Auxiliar didático para laboratório de Físico-Química Experimental no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, no período de março de 1992 a junho de 1992.

2.2.2. Censo tecnológico da Secretaria da Ciência e Tecnologia da Estado de São Paulo, no período de maio de 1992 a agosto de 1992.

## 3. ATIVIDADES CIENTÍFICAS

### 3.1. Participação em congressos

3.1.1. Participação em congressos no Brasil com texto completo publicado em Anais

I) SIQUEIRA, Denise Freitas e NUNES, Suzana Pereira. Interdiffusion in Polymer Pairs. Apresentado no VI SEMPOL (Brasil-França), Rio de Janeiro, setembro de 1988. Publicado nos *Anais* p.413-418.

II) SIQUEIRA, Denise Freitas e NUNES, Suzana Pereira. Interdifusão em Sistemas Poliméricos PVDF/PMMA e PVDF/PS. Apresentado no Simpósio Brasileiro de Microscopia Eletrônica e Técnicas Associadas na Pesquisa de Materiais, São Paulo, outubro de 1988. Publicado nos *Anais* p.133-136.

III) SIQUEIRA, Denise Freitas e NUNES, Suzana Pereira. Miscibilidade e Adesão em Blendas Poliméricas. Apresentado no 8<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Ciência dos Materiais (CBECIMAT), Campinas, dezembro de 1988. Publicado nos *Anais* p.335-337.

IV) SIQUEIRA, Denise Freitas e NUNES, Suzana Pereira. Miscibilidade e compatibilização em Blendas Poliméricas. Apresentado no 12<sup>o</sup> Colóquio da Sociedade Brasileira de Microscopia Eletrônica, Caxambú, setembro de 1989. Publicado nos *Anais* p.488-490.

3.1.2. Participação de congressos no Brasil com resumos publicados nos anais.

I) SIQUEIRA, Denise Freitas e NUNES, Suzana Pereira. Análise morfológica comparativa entre o efeito de compatibilização de copolímeros bloco e estatístico. Apresentado na 15a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambú, maio de 1992. Publicado nos *Anais* QF073.

II) SIQUEIRA, Denise Freitas, WOLF, Bernhard A. e NUNES, Suzana Pereira. Reologia e termodinâmica de soluções de copolímero bloco. Apresentado na 15a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambú, maio de 1992. Publicado nos *Anais* QF 074.

III) SIQUEIRA, Denise Freitas, WOLF, Bernhard A. and NUNES, Suzana, Pereira. Behaviour of block copolymer in a selective solvent. V International Macromolecular Colloquium. Gramado, setembro de 1992. Livro de resumos p.70.

### 3.1.3. Trabalhos apresentados no exterior

I) SIQUEIRA, Denise Freitas, GALEMBECK, Fernando e NUNES, Suzana Pereira. Polymer-polymer Miscibility by Adhesion Tests. Apresentado no 32nd. International Symposium on Macromolecules, Kyoto (Japão), agosto de 1988. Publicado em IUPAC Macro 88 Preprints p.378.

II) SIQUEIRA, Denise Freitas e NUNES, Suzana Pereira. Polymer-polymer Interface and Compatibilization. Apresentado no 32nd. Microsymposium on Macromolecules (Polymer Blends), Praga, Tchecoslováquia, julho de 1989. Publicado no Proceedings p.75.

III) SIQUEIRA, Denise Freitas, GALEMBECK, Fernando e NUNES, Suzana Pereira. Compatibilization and Morphology of PVDF/PS Interfaces. Apresentado no 33rd. IUPAC International Symposium on Macromolecules, Montreal (Canada), julho de 1990. Publicado em Proceedings p.

### 3.1.4. Participação em congressos no Brasil sem apresentação de trabalho

VI Simpósio de Ciência e Tecnologia Brasil-Japão, Campinas, agosto de 1988. Promoção da Academia de Ciências de São Paulo.

### 3.1.5. Participação em congressos no exterior sem apresentação de trabalho

Makromolekulares Kolloquium Freiburg, Freiburg (Alemanha), março de 1990. Promoção do Institut f. Makromolekulare Chemie Hermann Staudinger Haus, Freiburg.

### 3.2. Publicações

I) SIQUEIRA, D.F., GALEMBECK, F. and NUNES, S.P. "Adhesion and Morphology of PVDF/PMMA and compatibilized PVDF/PS interfaces". *Polymer*, 32(6), 990-998 (1991).

II) SIQUEIRA, D.F. and NUNES, S.P. "Compatibilization of PVDF/PS blends with styrene and methyl methacrylate random and block copolymers". *Polymer Networks & Blends*, no prelo.

III) SIQUEIRA, D.F., BRUNS, R.E. and NUNES, S.P. "Optimization of polymer blends using statistical mixture analysis". *Polymer Networks & Blends*, no prelo.

*O tempo não é como o vemos*

*e sim medido por lições que devemos aprender*

*aos meus pais*



## AGRADECIMENTOS

À Suzana e ao Prof. Wolf pela amizade e orientação;

aos colegas de grupo do Instituto de Química da UNICAMP;

aos colegas de grupo do laboratório do Prof. B.A. Wolf, na  
Universidade Johannes-Gutenberg, Mainz;

a todos os professores e funcionários que direta ou indiretamente  
contribuíram para a realização deste trabalho;

ao Dr. Stamm do MPI-P (Mainz), pela realização das medidas de SAXS;

ao Dr. M. Schmidt pela informação sobre o raio de giração do  
copolímero P(S-b-BMA);

ao Prof. T. Inoue, pelo fornecimento da referência 4;

ao Sr. Renato Arruda da Dow Corning (Sumaré), pela permissão para o  
uso do equipamento Coulter;

ao laboratório Carl Zeiss (Oberkochen), pelas análises microscópicas  
do tipo "cryo";

ao DAAD/Stifterverband e ao CNPq pelo suporte financeiro;

aos meus amigos;

aos meus pais pela amizade e amor.

## CONTRIBUIÇÕES EM CONGRESSOS

- 1) SIQUEIRA, D. F., NUNES, S.P. E WOLF, B.A.. "Reologia e termodinâmica de soluções de copolímero bloco". Apresentado na 15.<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Caxambú, maio de 1992. Livro de resumos FQ 73.
- 2) SIQUEIRA, D.F., NUNES, S.P. e WOLF, B.A.. "Behaviour of block copolymer solutions in a selective solvent". V International Macromolecular Colloquium. Gramado, setembro de 1992. Livro de resumos, p. 70.
- 3) SIQUEIRA, D.F., NUNES, S.P. E WOLF, B.A.. "Concentrações críticas de soluções de copolímero bloco em um solvente seletivo". Congresso Brasileiro de Ciência dos Materiais (CBECIMAT), a ser realizado em Águas de Lindóia, em dezembro de 1992.

## PUBLICAÇÕES

Estão em fase final de redação 2 trabalhos que serão submetidos à revista *Macromolecules*:

- 1) SIQUEIRA, D.F., NUNES, S.P. and WOLF, B.A.. "Block copolymer solutions in a selective solvent. 1. Rheological behaviour and phase diagrams" e
- 2) SIQUEIRA, D.F., NUNES, S.P. and WOLF, B.A.. "Block copolymer solutions in a selective solvent. 2. Micelle characterization".

## ÍNDICE

RESUMO

ABSTRACT

1) INTRODUÇÃO	1
1.1) Copolímeros bloco em solução	1
1.1.1) Soluções de copolímero bloco em um solvente não-seletivo	1
1.1.2) Soluções de copolímero bloco em um solvente seletivo: bom para um bloco e não-solvente para o outro bloco	3
1.1.3) Soluções de copolímero bloco em um solvente seletivo: $\theta$ para um bloco e não-solvente para o outro bloco	9
1.2) Reologia	10
2) OBJETIVOS	15
3) PARTE EXPERIMENTAL	16
3.1) Materiais	16
3.1.1) Fracionamento do copolímero poliestireno-bloco-poli-(metacrilato de butila), P(S-b-BMA)	17
3.1.2) Caracterização do copolímero poliestireno-bloco-poli-(metacrilato de butila), P(S-b-BMA)	21
3.2) Métodos experimentais	25
3.2.1) Obtenção de diagramas de fases estáticos	25
3.2.1.1) Pontos de névoa	25
3.2.1.2) Curva de coexistência de fases	27
3.2.2) Reologia	28
3.2.2.1) Viscosimetria capilar	28

3.2.2.2) <i>Viscosimetria rotacional</i>	29
3.2.2.3) <i>Medidas reo-ópticas</i>	30
3.2.3) <i>Espalhamento de luz dinâmico</i>	31
3.2.4) <i>Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS)</i>	34
3.2.5) <i>Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)</i>	35
4) <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	37
4.1) <i>O sistema 2-POH/P(S-b-BMA)</i>	37
4.2) <i>Diagramas de fases estáticos</i>	40
4.3) <i>Curva de coexistência</i>	42
4.4) <i>Regime semi-diluído</i>	47
4.4.1) <i>Comportamento reológico</i>	47
4.4.1.1) <i>Variação da viscosidade em função da velocidade de cisalhamento e concentração</i>	49
4.4.1.2) <i>Efeito da qualidade do solvente sobre a viscosidade intrínseca</i>	56
4.4.1.3) <i>Variação da viscosidade em função da temperatura</i>	58
4.4.1.4) <i>Propriedades reo-ópticas</i>	63
4.4.2) <i>Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS)</i>	65
4.5) <i>Regime diluído</i>	68
4.5.1) <i>Caracterização das micelas</i>	69
4.5.1.1) <i>Espalhamento de luz dinâmico</i>	69
4.5.1.2) <i>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</i>	71
5) <b>CONCLUSÕES</b>	75
<b>REFERÊNCIAS</b>	77

## RESUMO

Na maioria dos estudos sobre soluções de copolímero bloco, o solvente dissolve igualmente os dois blocos ou no caso de um solvente seletivo, este é um bom solvente para um bloco e um mau solvente para o outro bloco. Porém, pouco se sabe a respeito de soluções onde o solvente é um solvente  $\theta$  para um bloco e mau solvente para o outro bloco, ou seja, em condições termodinâmicas mais desfavoráveis ainda. Neste trabalho foram investigadas soluções diluídas e semi-diluídas do copolímero poliestireno-bloco-poli(metacrilato de n-butila), P(S-b-BMA), em isopropanol, 2-POH. Este é um solvente  $\theta$  para os blocos de BMA e um mau solvente para os blocos de estireno, o que provoca a formação de micelas na solução.

O diagrama de fases estático para o sistema 2-POH/P(S-b-BMA) foi determinado por medidas turbidimétricas e é semelhante ao diagrama de fases do homopolímero PBMA (com massa molar próxima à do bloco de BMA) em 2-POH, indicando que os blocos de estireno permanecem contraídos no núcleo das micelas, sem interagir com o solvente.

O comportamento reológico de soluções de P(S-b-BMA) em 2-POH foi investigado utilizando-se um reômetro rotacional. Dois efeitos foram observados:

i) uma mudança de comportamento reológico de newtoniano para não-newtoniano, a partir de uma concentração crítica,  $c^*$ . Esta concentração foi caracterizada por medidas de viscosimetria capilar como sendo correspondente ao início do entrelaçamento micelar. Os valores de  $c^*$  foram determinados como sendo  $(5,0 \pm 0,8) \%$  e  $(2,9 \pm 0,3) \%$  em massa de copolímero,

respectivamente a 25 e 40° C;

ii) para concentrações maiores que a concentração de entrelaçamento micelar observa-se um aumento de viscosidade com o aumento da temperatura. Este comportamento anômalo é explicado através de um modelo, que o relaciona às interações solvente/coroa da micela. Este modelo pode ser aplicado a qualquer sistema em que o constituinte anfifílico seja não-iônico e de alta massa molar.

As micelas de P(S-b-BMA) foram caracterizadas por medidas de espalhamento de raio-X a baixo ângulo, espalhamento de luz dinâmico e microscopia eletrônica de transmissão. A concentração micelar crítica, c.m.c., está abaixo de 0,004 % em massa de copolímero. O raio hidrodinâmico das micelas e o raio dos núcleos das micelas medem respectivamente,  $(80 \pm 5)$  nm e  $(25 \pm 5)$  nm. A formação de micelas se dá através de um processo de agregação fechado e cada micela é composta por aproximadamente 100 moléculas de copolímero bloco.

## ABSTRACT

In most of the studies about block copolymer solutions, the solvent dissolves one block as well as the other block or in the case of a selective solvent, it is good for one block and a nonsolvent for the other block. Nevertheless, little is known about solutions where the solvent is  $\theta$  for one block and a nonsolvent for the other block, i.e., in less favourable thermodynamic conditions. In this work, dilute and semi-dilute solutions of polystyrene-*block*-poly(*n*-butyl methacrylate), P(S-*b*-BMA), in isopropanol, 2-POH, are investigated. 2-POH is a  $\theta$  solvent for the BMA blocks and a nonsolvent for the styrene blocks, causing the micelle formation in solution.

The static phase diagram for the 2-POH/P(S-*b*-BMA) system was determined by turbidimetric measurements and it is similar to that obtained for the homopolymer PBMA (with approximately the same molecular weight as that of the BMA block) in 2-POH, indicating that the styrene blocks remain contracted in the core of the micelles, without interacting with the solvent.

The rheological behaviour of P(S-*b*-BMA) solutions in 2-POH was investigated with a rotational rheometer. Two effects were observed:

- i) a change of rheological behaviour from newtonian to non-newtonian at a critical concentration,  $c^*$ . This concentration was characterized by capillary viscometry as being related to the beginning of the micellar entanglement. The values of  $c^*$  were determined as  $(5.0 \pm 0.8)$  and  $(2.9 \pm 0.3)$  wt % copolymer, respectively at 25 and 40° C;
- ii) for concentrations higher than the micellar entanglement concentration an increase of viscosity with increasing temperature is observed. This

anomalous behaviour is explained by a model, which relates it to the interactions between solvent and the micelle coronas. This model can be applied to any system where the amphiphilic component is non-ionic and has high molecular weight.

The P(S-b-BMA) micelles were characterized by measurements of small angle X-ray scattering, dynamic light scattering and transmission electron microscopy. The critical micellar concentration is below 0.004 wt% copolymer. The hydrodynamic radius of the micelles and the radius of the styrene cores are respectively,  $(80 \pm 5)$  nm and  $(25 \pm 5)$  nm. The micelles formation occurs through a close aggregation process and each micelle contains approximately 100 molecules of block copolymer.



## 1) INTRODUÇÃO

### 1.1) Soluções de copolímero bloco

Copolímeros bloco são materiais com propriedades bem características e interessantes que os diferem de homopolímeros. Eles são utilizados em tecnologia de membranas, adesivos, plásticos de alta resistência, como aditivos para óleos lubrificantes, estabilizantes coloidais, gelificantes para cosméticos (1) e compatibilizantes (2).

Soluções de copolímeros bloco podem ser preparadas em tres tipos diferentes de solvente:

- i) solvente não-seletivo, o qual dissolve os dois blocos igualmente;
- ii) solvente seletivo, bom solvente para um bloco e mau solvente para o outro bloco e
- iii) solvente seletivo,  $\theta$  para um bloco e mau solvente para o outro bloco.

#### 1.1.1) Soluções de copolímero bloco em um solvente não-seletivo

Uma solução diluída de copolímero dibloco em um solvente não-seletivo é homogênea e semelhante à solução de um homopolímero. Porém, acima de uma concentração crítica, à medida que se aumenta a concentração, a solução começa a apresentar mesofases (domínios esféricos, cilíndricos, lamelares), como mostra a Figura 1 (3). Para soluções de mesma concentração pode se observar diferentes formas de domínios, se as composições dos copolímeros blocos forem diferentes. À medida que a relação entre o volume do bloco A,

$\phi_A$ , e o volume do bloco B,  $\phi_B$ , aumenta, a forma dos domínios varia de esferas para cilindros e finalmente para lamelas, quando  $\phi_A = \phi_B$ . Para explicar os diferentes domínios estruturais obtidos pela variação de concentração e composição, Meier (4) propôs uma teoria para sistemas de copolímero/solvente que estabelece critérios termodinâmicos para microseparação de fase e para a morfologia resultante e estima concentrações críticas para formação de domínios em função do parâmetro de interação de Flory-Huggins para os blocos A e B,  $\chi_{AB}$ .

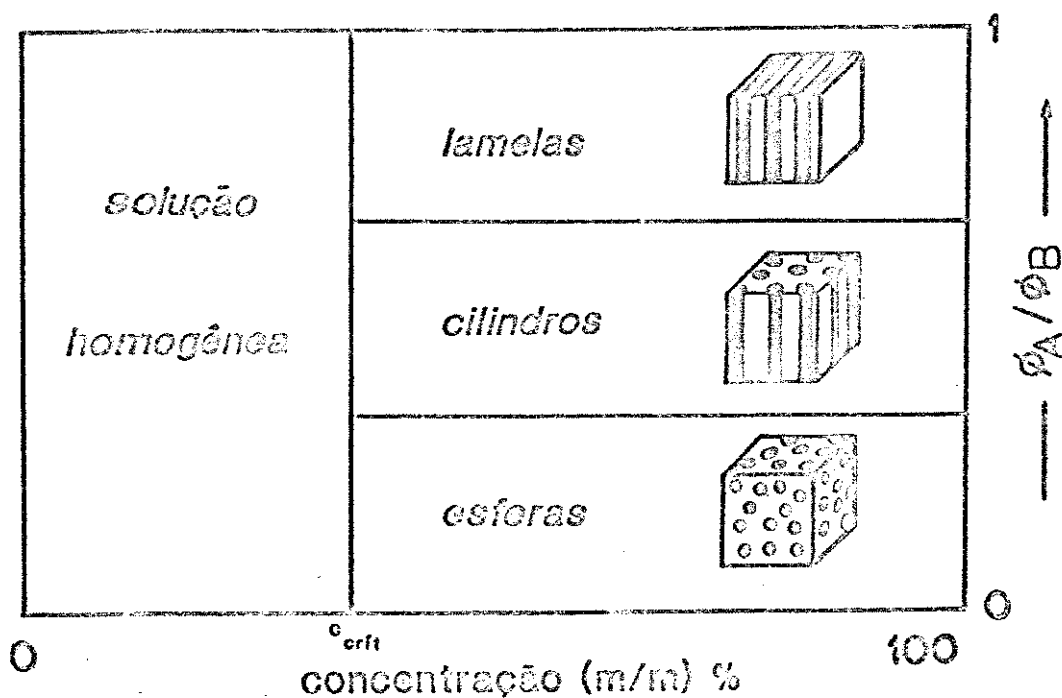


Figura 1) Diagrama esquemático das estruturas obtidas em soluções de copolímero bloco em solvente não-seletivo para diferentes concentrações e composições.

### *1.1.2) Soluções de copolímero bloco em um solvente seletivo: bom para um bloco e não-solvente para o outro bloco*

No caso de um solvente seletivo, mesmo em solução diluída, as moléculas de copolímero bloco se agregam formando domínios de blocos insolúveis. A forma, tamanho e polidispersidade dos agregados dependem muito da composição e tamanho das cadeias do copolímero. Industrialmente, fenômenos de agregação e ordenação são fundamentais em muitas aplicações, por exemplo como no caso de elastômeros termoplásticos, compatibilizantes, adesivos e aditivos para óleos lubrificantes (1-3, 5).

Uma das principais aplicações de copolímeros blocos é como agente compatibilizante de blendas poliméricas. Um compatibilizante pode agir se dissolvendo em uma das fases da blenda para diminuir a tensão interfacial e melhorar a dispersão e adesão entre fases. É o caso de compatibilizantes homopoliméricos ou copolímeros estatísticos (2, 5, 6). No caso de copolímeros bloco, a possibilidade de interação diferencial de cada bloco com as duas fases da blenda faz com que sua ação seja somente na interface, melhorando a adesão entre as fases e conseqüentemente, as propriedades mecânicas do material com uma pequena quantidade de agente compatibilizante (2, 7).

Elastômeros termoplásticos são materiais que apresentam domínios rígidos em uma matriz flexível. Possuem propriedades de elastômeros na temperatura de uso mas podem ser facilmente reprocessados acima da temperatura de amolecimento dos domínios dispersos, que funcionam como pontos de reticulação física. Os primeiros trabalhos que surgiram na

literatura a respeito de soluções de copolímero bloco (8, 9) investigaram a relação morfologia/propriedades mecânicas de filmes de poliestireno-*bloco*-poli-isopreno obtidos a partir das respectivas soluções. Este copolímero apresenta domínios rígidos de poliestireno e domínios flexíveis de poli-isopreno. Um dos elastômeros termoplásticos mais conhecidos é o copolímero tribloco SBS, com a sequência estireno - butadieno - estireno. O copolímero dibloco poli(estireno-*bloco*-metacrilato de n-butila), P(S-b-BMA), estudado neste trabalho, também poderia ser considerado como elastômero termoplástico, cuja fase rígida corresponde aos domínios dos blocos de estireno, enquanto os domínios dos blocos de BMA ( $T_g \sim 35^\circ \text{C}$ ) constituem a fase flexível.

Já em solução, uma das principais aplicações de copolímeros bloco é como aditivo para óleo (10, 11). O grande problema de óleos lubrificantes é a diminuição de sua viscosidade com o aumento da temperatura, diminuindo o poder de lubrificação. O uso do copolímero bloco poliestireno-*bloco*-poli(etileno-propileno), P(S-b-EP), como aditivo para óleos lubrificantes mantém a viscosidade do óleo inalterada em uma larga faixa de temperatura, uma vez que com o aumento da temperatura, os blocos se expandem (11).

O copolímero poliestireno-*bloco*-poli(óxido de etileno), P(S-b-EO), é bastante utilizado como estabilizante coloidal em produção de cosméticos, principalmente por não ser tóxico (12).

As aplicações acima ilustram o interesse prático por soluções de copolímero bloco em um solvente seletivo, além da relevância deste sistema com relação às suas propriedades físico-químicas fundamentais.

A seguir comenta-se a relação entre morfologia e concentração, composição e temperatura.

Para soluções muito diluídas, observam-se micelas "unimoleculares", as quais são formadas por moléculas isoladas, onde o bloco solúvel se orienta ao redor do bloco insolúvel, para minimizar o contato deste com o solvente. Com o aumento de concentração, as moléculas isoladas se agregam, formando micelas, sendo o núcleo formado pelos blocos insolúveis e as coroas pelos blocos solúveis. Nos regimes semi-diluído e concentrado, com o aumento da concentração, as micelas se ordenam, resultando em estruturas esféricas, cilíndricas ou lamelares. Gallot e colaboradores (13, 14) propuseram um diagrama de fases isotérmico para o sistema copolímero bloco A/B em um solvente seletivo, como mostra a Figura 2.

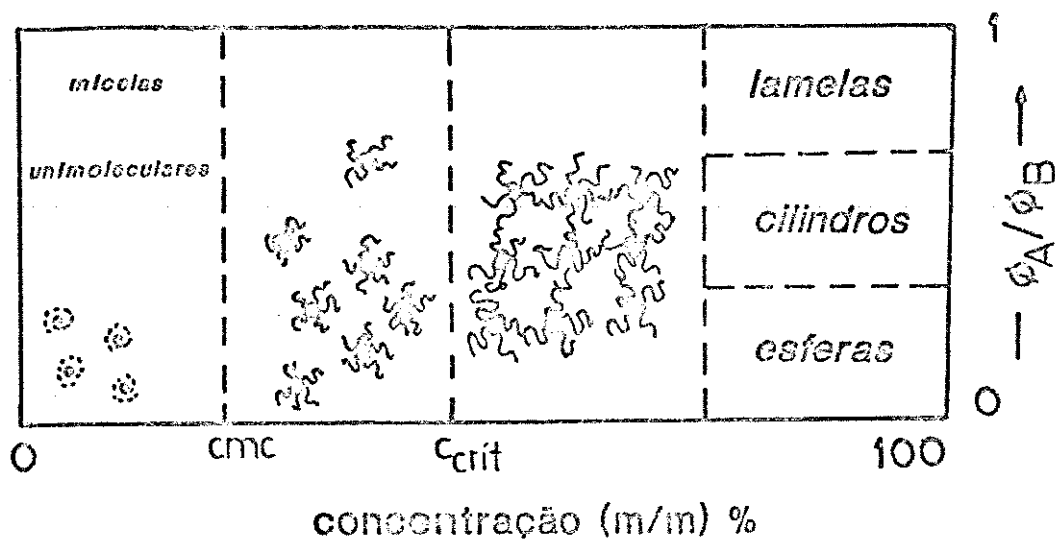


Figura 2) Diagrama de fases isotérmico para um sistema de copolímero A/B em um solvente seletivo.

Os primeiros estudos sobre soluções de copolímero bloco e suas propriedades foram iniciados há aproximadamente 25 anos atrás (8, 9, 13, 14). O trabalho pioneiro de Kawai e colaboradores (8, 9) mostra através de microscopia eletrônica de transmissão que as propriedades mecânicas e a morfologia de filmes de copolímero bloco obtidos a partir de soluções dependem do tipo de solvente, da concentração inicial e temperatura. Os trabalhos de Gallot e colaboradores (13, 14) foram os primeiros a usar a técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo juntamente com microscopia eletrônica de transmissão, para verificar a variação das estruturas observadas em filmes de copolímeros bloco com diferentes composições relativas dos blocos, obtidos a partir de soluções em solvente seletivo. Esta variação está representada na Figura 3. Domínios esféricos são observados para valores de  $\phi_A/\phi_B$  até próximos de 0,40. Para a região de  $0,40 < \phi_A/\phi_B < 0,70$ , domínios cilíndricos são observados, enquanto que para valores de  $\phi_A/\phi_B > 0,70$  obtém-se estruturas lamelares. Estes limites são os mais frequentes, mas eles dependem da qualidade do solvente (13, 14).

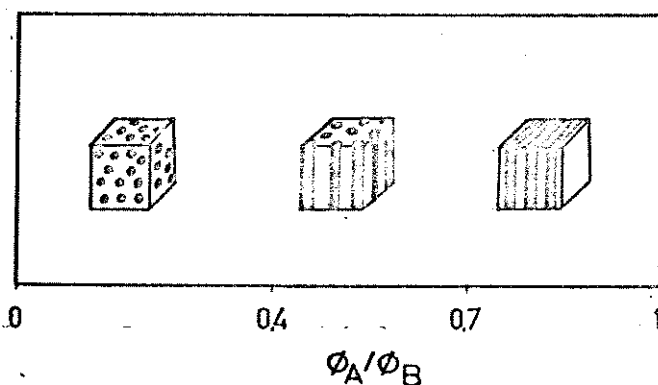


Figura 3) Variação da morfologia dos domínios com a composição do copolímero bloco, onde os domínios escuros representam os blocos A e os claros, os blocos B.

Hashimoto e colaboradores (15-17) verificaram que a distância  $D$  entre domínios varia com a temperatura,  $T$ , e com a concentração do copolímero em volume,  $\phi_{cop}$ , de acordo com:

$$D \sim (1/T)^{1/3} \quad [1]$$

$$D \sim (\phi_{cop})^{1/3} \quad [2]$$

Por outro lado, a natureza do solvente não exerce influência sobre os diâmetros dos domínios, no caso de esferas e cilindros, nem sobre as distâncias entre eles (7, 9, 13, 14).

Kotaka e colaboradores (18) verificaram que soluções concentradas de poliestireno-*bloco*-poli-isopreno em tetradecano (solvente seletivo para poli-isopreno) passam de um estado ordenado para um estado desordenado, quando a temperatura de transição vítrea do poliestireno é atingida, diminuindo a distância entre domínios. Nesta temperatura, os blocos de estireno e isopreno se misturam, as micelas fundem e se obtém uma solução homogênea.

Meier (4) propôs um tratamento teórico, para o caso de massas molares dos dois blocos iguais e que permite calcular a energia livre associada a diferentes morfologias do copolímero AB em função da concentração, conforme o diagrama da Figura 4. Verifica-se que a morfologia lamelar tem a menor energia livre na ausência de solvente, mas em concentrações menores que 20 % em massa de copolímero a morfologia esférica é a de menor energia livre.

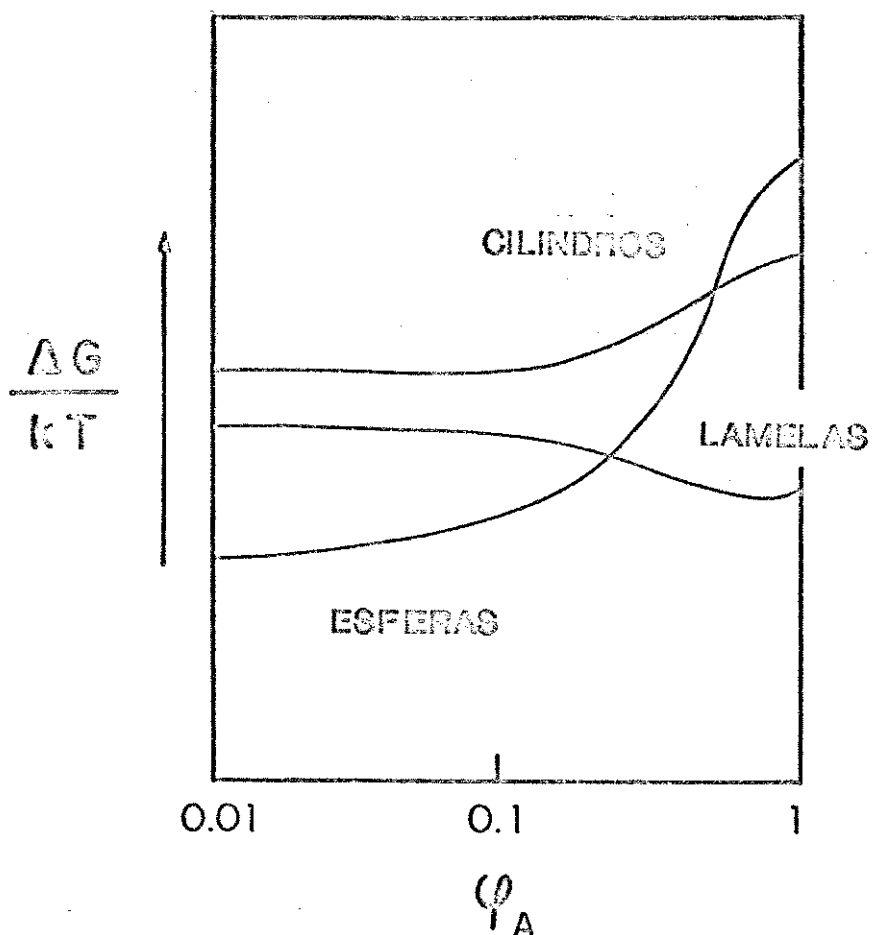


Figura 4) Estimativa de energia livre para diferentes tipos de morfologia de copolímero bloco em um solvente seletivo em função da concentração.

Leibler e Joanny (5) discutiram a formação de micelas esféricas em um solvente seletivo. A contribuição dominante para a energia livre de formação de micelas foi determinada como sendo da tensão superficial entre o solvente e o bloco insolúvel. A formação de micelas em soluções diluídas de copolímero bloco em um solvente seletivo, quando comparadas às micelas de surfactantes iônicos, apresentam algumas diferenças. A força motriz para que



ocorra a micelização em detergentes iônicos é a entropia, ou seja, quando ocorre a agregação há um ganho de entropia devido à desordenação da água que antes solvatava as cadeias livres e devido a um maior número de arranjos conformacionais da cadeia hidrofóbica dentro do núcleo da micela (19). Entretanto, no caso de micelas de copolímero bloco em um solvente seletivo, Price (20) verificou que a entalpia contribui praticamente sozinha para o processo de agregação. Propôs-se que talvez um nome mais apropriado para agregados de copolímero bloco deste tipo seja "macromoléculas de van der Waals", para enfatizar a diferença entre estas micelas e as micelas de detergentes. Uma outra diferença é que detergentes iônicos apresentam alto grau de dissociação, o que contribui para que a concentração micelar crítica de detergentes seja maior do que a de copolímeros bloco.

Um tratamento matemático foi proposto por Noolandi e Hong (21), para calcular o raio do núcleo e da coroa e o número de moléculas por micela de um copolímero bloco, com uma dada massa molar e composição.

### *1.1.3) Soluções de copolímero bloco em um solvente seletivo: $\theta$ para um bloco e não-solvente para o outro bloco*

Um solvente  $\theta$  é aquele cuja qualidade depende da temperatura, podendo dissolver o polímero ou favorecer a separação de fases. A temperatura  $\theta$  é aquela em que as interações polímero-polímero são iguais às polímero-solvente e as moléculas assumem dimensões não-perturbadas. Para polímeros de massa molar infinitamente grande a temperatura  $\theta$  coincide com a temperatura crítica.

No caso de soluções de copolímeros bloco em solvente  $\theta$  para os dois blocos, a temperatura  $\theta$  pode ser considerada como uma média ponderada entre as temperaturas  $\theta$  dos homopolímeros correspondentes neste solvente (22). Neste trabalho, estudam-se soluções do copolímero bloco P(S-b-BMA) em um solvente seletivo, 2-POH, que é um mau solvente para um bloco (S) e um solvente  $\theta$  para o outro bloco (BMA). O termo temperatura  $\theta$  aqui se refere ao bloco de BMA, sendo considerada a mesma do homopolímero correspondente a este bloco neste mesmo solvente. Na literatura o comportamento deste tipo de solução é praticamente inexplorado, podendo-se citar apenas o trabalho de Kotaka e colaboradores (23).

## 1.2) Reologia

Boa parte deste trabalho se concentra na investigação do comportamento reológico de soluções de copolímeros bloco, por isso neste ítem serão apresentados conceitos e definições normalmente utilizados em reologia.

Reologia é a ciência que estuda a deformação e fluxo da matéria (do grego "rheos" = fluxo e "logos" = ciência). O conhecimento da reologia é de grande aplicabilidade nos estudos das propriedades e comportamento de materiais como asfalto, lubrificantes, tintas, plásticos e borrachas, processos industriais e biotecnológicos (24).

Em 1678, R. Hooke propôs que a deformação sofrida por um material sólido elástico é proporcional à tensão aplicada a ele. Alguns anos mais tarde, em 1687, I. Newton propôs que para líquidos viscosos a tensão é

sempre proporcional à velocidade de deformação, mas a viscosidade independe da mesma. Em sistemas reais, qualquer material pode ter comportamento elástico ou viscoso, dependendo da velocidade e do tempo de duração do esforço aplicado (10).

Todos os fluidos reais apresentam a particularidade de oferecer resistência à sua mudança de forma, o que pode ser caracterizado por sua viscosidade,  $\eta$ . Supondo um escoamento entre duas placas planas paralelas, ocasionado pelo deslocamento de uma delas relativamente a outra, a viscosidade pode ser definida como um fator de proporcionalidade entre a tensão aplicada,  $\sigma$ , e a velocidade de cisalhamento,  $\dot{\gamma}$  (10, 25, 26):

$$\eta = \sigma / \dot{\gamma} \quad [3]$$

onde  $\sigma$  é a força tangencial  $F$  dividida pela unidade de área  $A$  e  $\dot{\gamma}$  é o gradiente de velocidade, ou a velocidade de cisalhamento,  $U/d$ , como mostra a Figura 5.

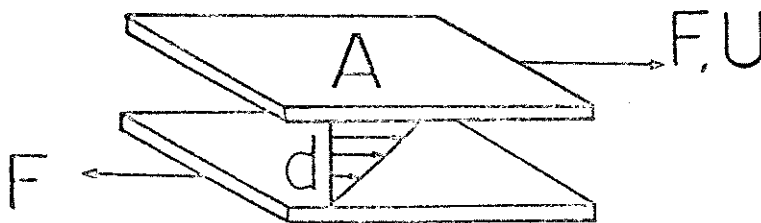


Figura 5) Representação de um líquido escoando com velocidade  $U$  entre duas placas paralelas, de área  $A$ , com distância entre si igual a  $d$ .

A viscosidade pode também ser vista como o atrito interno de um fluido. Por causa da viscosidade deve-se exercer uma força para fazer uma camada de fluxo deslizar sobre outra. Para um gás, a viscosidade depende da temperatura devido ao efeito de agitação molecular, sendo que um aumento de viscosidade é esperado com o aumento de temperatura, devido a um aumento de atrito interno. Mas para líquidos, devido às forças de coesão não serem desprezíveis em comparação com as forças da transferência de impulso entre camadas vizinhas, o comportamento da variação da viscosidade com a temperatura é invertido (25).

A relação força/área geralmente é vista somente como uma grandeza escalar, porém quando se trata de viscosidade e outros conceitos reológicos, usa-se uma notação mais completa: tensores. Tensores são utilizados para descrever a atuação de todas as componentes de um vetor ao mesmo tempo sobre um elemento de volume (27) e geralmente são muito utilizados em estudos teóricos para prever o comportamento reológico de materiais (10).

Considerando as componentes nas direções x, y e z de uma força que atua sobre uma pequena área  $\Delta A$  como sendo  $F_x$ ,  $F_y$  e  $F_z$ , as componentes da tensão podem ser dadas por  $\sigma_{nx}$ ,  $\sigma_{ny}$  e  $\sigma_{nz}$ , onde o primeiro índice se refere à orientação da superfície sobre a qual a tensão é aplicada e o segundo à direção desta tensão. As componentes da tensão perpendiculares à superfície são chamadas de tensões normais e aquelas tangenciais à área considerada, tensões de cisalhamento ("shear stress"). As componentes tensões normais,  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$  e  $\sigma_{zz}$ , e as tensões de cisalhamento,  $\sigma_{xy}$ ,  $\sigma_{xz}$  etc, estão representadas na Figura 6 (10, 26, 28, 29).

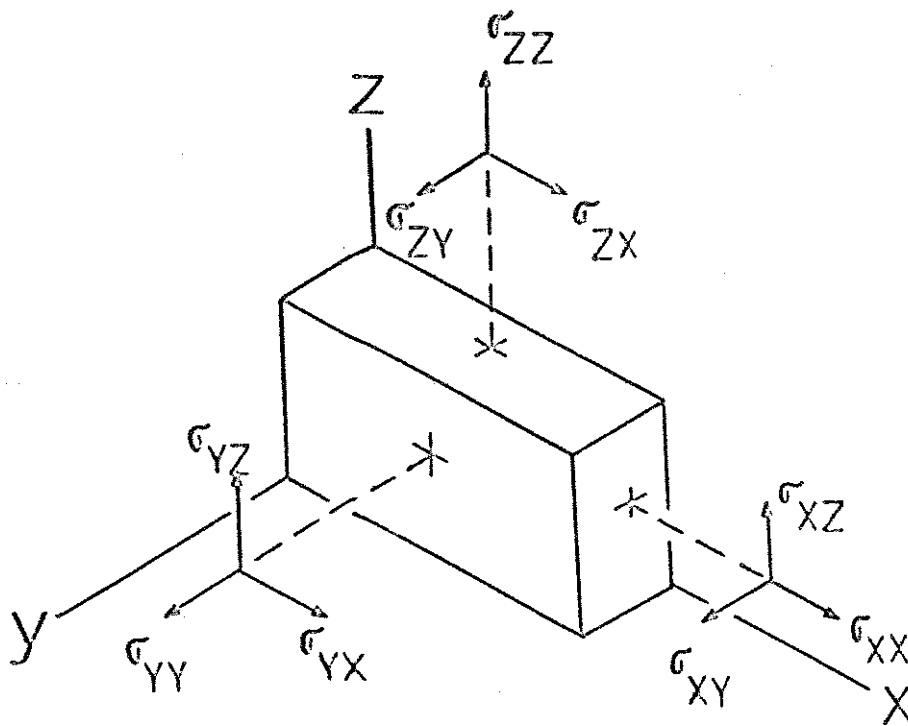


Figura 6) Representação das tensões que atuam sobre um elemento de volume.

Os fluidos podem ser classificados como newtonianos ou não-newtonianos. Um fluido newtoniano sob pressão e temperatura constantes tem as seguintes características:

- i) a viscosidade não varia com a velocidade de cisalhamento;
- ii) a única tensão gerada sob fluxo é a de cisalhamento,  $\sigma_{yx}$ , e a diferença das tensões normais é zero,  $\sigma_{xx} - \sigma_{yy} = 0$  e  $\sigma_{yy} - \sigma_{zz} = 0$ ;
- iii) a viscosidade independe do tempo de duração do cisalhamento e a tensão cai a zero imediatamente após a interrupção do cisalhamento. Se o fluido for novamente cisalhado, a viscosidade será igual à anteriormente medida;
- iv) a viscosidade de um fluido newtoniano medida por diferentes reômetros deve ser a mesma.

Há vários fluidos que apresentam comportamento newtoniano, mas o mais comum de todos é a água com viscosidade de 1 mPa.s, a 20° C.

Qualquer fluido que não apresenta alguma das 4 características acima citadas é classificado como não-newtoniano. O fluido não-newtoniano mais próximo a nós é o sangue (30). O sangue é uma suspensão de partículas sólidas num líquido, com formas características. Por exemplo, as células vermelhas tem forma de disco, que em baixas velocidades não é alterada, mas sob grandes velocidades tendem a se orientar, e então, as tensões normais passam a diferir entre si.

O estudo reológico de soluções de copolímero bloco em um solvente seletivo pode trazer diferentes informações, dependendo da faixa de concentração de trabalho. No regime diluído, a determinação da viscosidade intrínseca informa sobre o volume hidrodinâmico das micelas em solução e sobre a conformação das cadeias isoladas resultante de interações repulsivas ou atrativas entre os blocos (22, 31). No regime semi-diluído, a variação da viscosidade com a concentração informa sobre a existência de concentrações críticas, a partir das quais ocorrem mudanças estruturais na solução, como por exemplo, a formação de uma rede devido ao entrelaçamento de micelas (3, 32). Para soluções concentradas e estado fundido, medidas reológicas fornecem os módulos de armazenamento e de perda de energia (10, 29).

Neste trabalho, é estudado o comportamento reológico de soluções de copolímero bloco em um solvente seletivo no regime diluído e semi-diluído.

## 2) OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo investigar o comportamento de soluções de copolímero bloco em um solvente seletivo, solvente  $\theta$  para um bloco e não-solvente para o outro bloco. Para isto foi escolhido o sistema 2-POH/P(S-b-BMA), concentrando-se o estudo nos seguintes tópicos:

- i) comportamento reológico;
- ii) diagrama de fases;
- iii) caracterização de micelas.

### 3) PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1) Materiais

O copolímero linear poli(estireno)-bloco-poli(metacrilato de n-butila), P(S-b-BMA), foi fornecido pela Polymer Standard Service, Mainz. Este copolímero foi obtido por polimerização aniônica, mas apesar disso não apresenta distribuição de massa molar suficientemente estreita para os experimentos realizados, como mostra o cromatograma obtido através de medidas de cromatografia de permeação em gel (GPC) (Figura 7).

A técnica de GPC se baseia no fato de que somente as cadeias menores difundem por dentro dos poros dos géis, percorrendo um caminho mais tortuoso na coluna cromatográfica. Sendo assim, o tempo de retenção ou volume de eluição,  $V_e$ , de cadeias longas é menor do que o de cadeias curtas. Para uma série homóloga de polímeros considera-se que as cadeias assumem conformação de novelo estatístico e que os  $V_e$  são proporcionais à massa molar, uma vez que os volumes hidrodinâmicos das moléculas individuais variam linearmente com a massa molar (33). No caso de copolímeros bloco quando se supõe que não existem interações preferenciais repulsivas ou atrativas, a mesma suposição é válida e a massa molar  $M_{cop}$  pode ser expressa por (34):

$$\log M_{cop} = w_a \log M_a + w_b \log M_b \quad [4]$$

onde  $w_a$  e  $w_b$  são as frações de massa dos constituintes A e B e  $M_a$  e  $M_b$  são as massa molares dos homopolímeros correspondentes, com picos de volume de



eluição de mesmo valor do pico do copolímero bloco. Entretanto, isto nem sempre é válido, uma vez que há trabalhos na literatura (22, 31), em que se verifica a existência de segregação dos blocos do copolímero, mesmo em um bom solvente. Isto é decorrente da repulsão entre os dois blocos (22, 23, 31). Neste trabalho, este fator foi desprezado e uma curva de calibração foi previamente feita com soluções de amostras padrões de poliestireno linear de diferentes massas molares em tetraidrofurano (THF) a 25° C. As amostras de copolímero bloco foram preparadas também em THF, que é um bom solvente para ambos os blocos e analisadas a 25° C. Como um ombro no cromatograma de um copolímero pode indicar não só a presença de espécies com massa molar diferente do pico mas também uma diferença na composição química relativa dos blocos, os resultados de GPC para as frações de P(S-b-BMA) são preferencialmente discutidos em termos de  $V_e$ .

### 3.1.1) *Fracionamento do copolímero poliestireno-bloco-poli(metacrilato de butila), P(S-b-BMA)*

O fracionamento do material de partida foi feito em duas etapas, segundo o procedimento proposto por Sanders (35), como mostra a Figura 8. Na primeira etapa, preparou-se uma solução concentrada da amostra original de copolímero em tetraidrofurano (THF), e esta solução foi gotejada lentamente em metanol até a relação volumétrica final de 1:7 (THF/P(S-b-BMA) : metanol). Nesta relação (1:7), as cadeias com baixo volume de eluição ( $V_e$ ) no cromatograma permanecem em solução, enquanto as cadeias de copolímero bloco e as cadeias do material de volume de eluição elevado "precipitam". O

"precipitado" foi lavado várias vezes com solução THF/metanol (1:7). Esta operação foi realizada várias vezes até se observar que praticamente toda a fração de baixo  $V_e$  foi eliminada. As frações obtidas foram controladas por análises de GPC (Figura 7). A amostra "livre" de polímero com baixo  $V_e$  obtida da primeira etapa foi dissolvida em n-heptano a  $65^\circ$  C. Após dissolução, a solução foi resfriada a  $54,5^\circ$  C e mantida nesta temperatura por 8 horas. Passado este período, a solução foi resfriada à temperatura ambiente com formação de uma fase sol e uma fase gel. A fase gel continha a fração de copolímero (Figura 7) com  $\bar{M}_w = 280$  kg/mol e  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,17$ , separada e "precipitada" em metanol. Este copolímero apresenta relação aproximada entre os blocos de 1:1. As frações eliminadas são provavelmente cadeias de copolímero bloco com relações entre os blocos de S e BMA diferentes de 1:1.

Os experimentos para a determinação dos diagramas de separação de fase estáticos e das curvas de coexistência de fases foram realizados com materiais das diferentes etapas de fracionamento. A fim de facilitar a diferenciação entre elas, e na discussão dos resultados, serão usados os seguintes 3 códigos:

P(S-b-BMA) ( $\bar{M}_w = 280$  kg/mol) + material de baixo  $V_e$   
+ material de  $V_e$  elevado

código: F1

P(S-b-BMA) ( $\bar{M}_w = 280$  kg/mol) + material de  $V_e$  elevado

código: F2

P(S-b-BMA) ( $\bar{M}_w = 280 \text{ kg/mol}$ )

código: F3

Em todos os outros experimentos onde apenas a fração final F3 foi utilizada, o código não será mencionado.

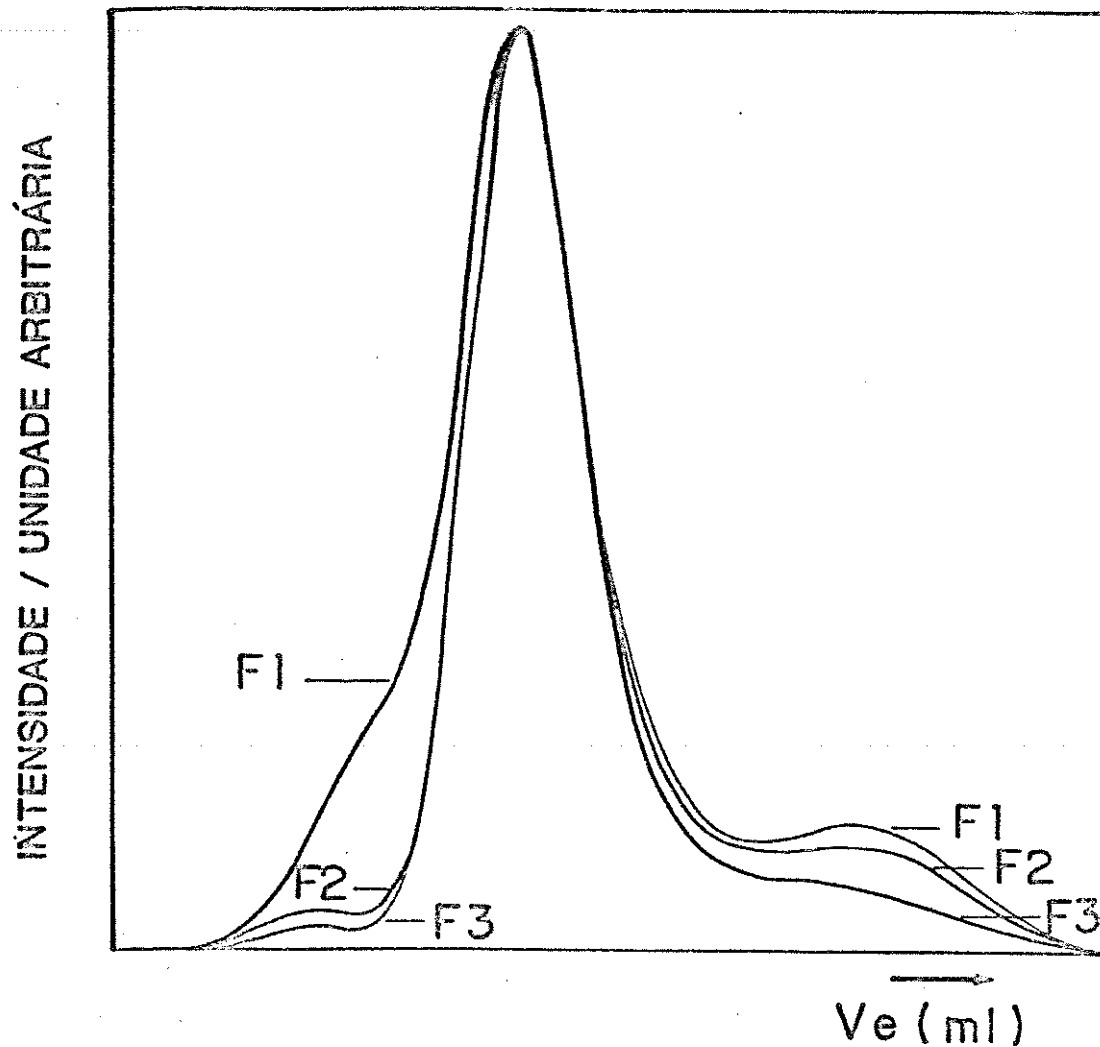


Figura 7) Análise de GPC para P(S-b-BMA) antes do fracionamento (F1); após a primeira etapa de fracionamento (F2); após a segunda etapa do fracionamento (F3). Detector espectrofotômetro de UV ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ).

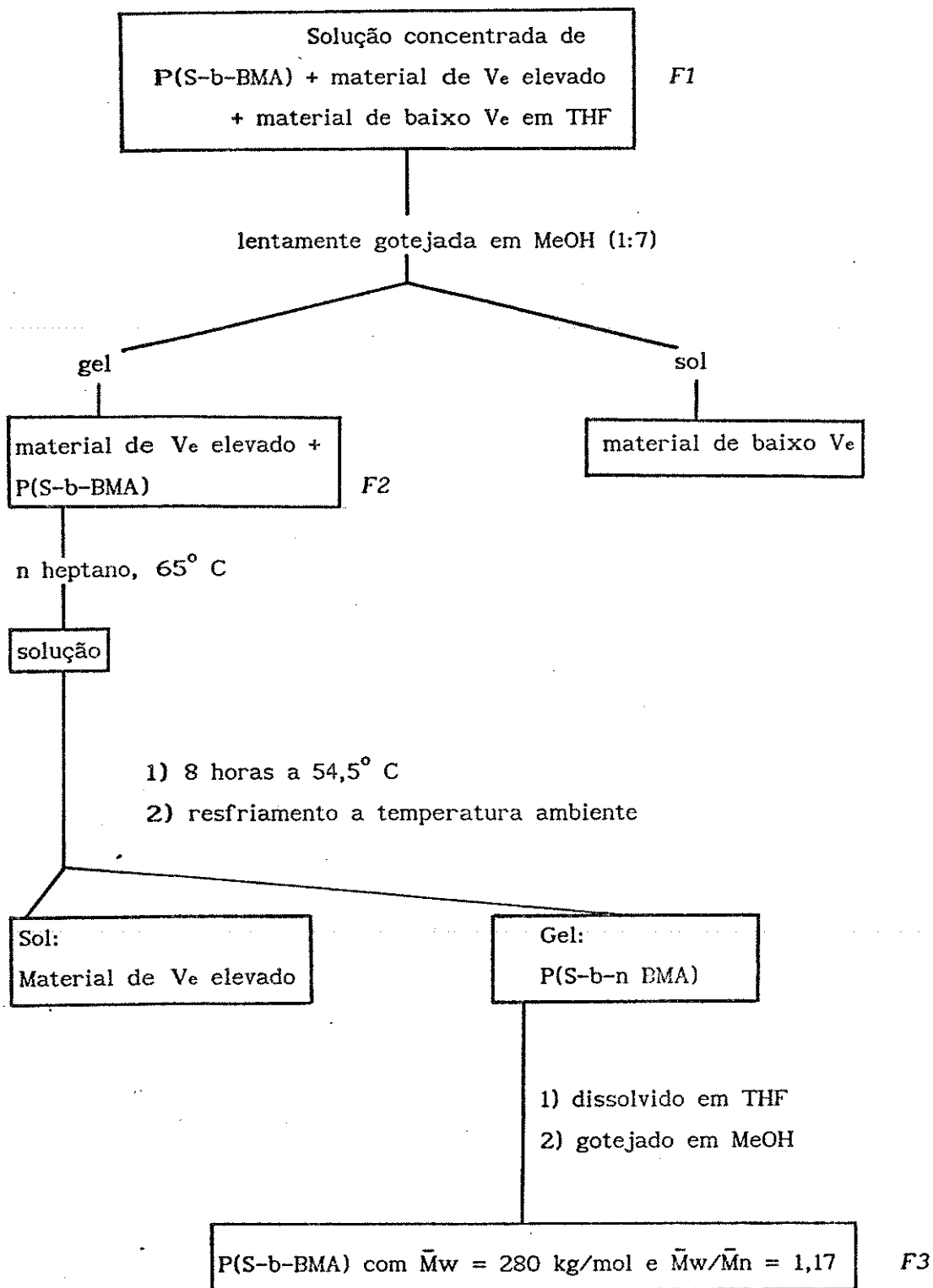


Figura 8) Representação esquemática do fracionamento.

### 3.1.1) Caracterização do copolímero poliestireno-bloco-poli(metacrilato de butila), P(S-b-BMA), fracionado.

O copolímero obtido após a 2<sup>a</sup> etapa do fracionamento, P(S-b-BMA) F3, foi caracterizado por medidas de densidade, espectroscopia de infra-vermelho e calorimetria diferencial de varredura.

#### Medida de densidade

A determinação da densidade de P(S-b-BMA) foi feita numa coluna com gradiente de densidade formado por soluções aquosas de NaNO<sub>3</sub> termostaticada a (23,00 ± 0,01)<sup>o</sup> C. Esferas rígidas coloridas com densidades padrões foram utilizadas para se obter uma curva de calibração, de densidade em função da altura. A partir da posição dos filmes de P(S-b-BMA) na coluna foi determinada nesta temperatura a densidade de 1,057 g.cm<sup>-3</sup>.

#### Espectroscopia no infra-vermelho

Espectros no infra-vermelho de filmes do copolímero P(S-b-BMA) e dos homopolímeros PS e PBMA foram obtidos no espectrofotômetro Perkin Elmer modelo FT-IR 1600. Os filmes foram preparados a partir de solução em CHCl<sub>3</sub>, com concentração de 20 mg/ml, por evaporação do solvente, sobre janelas de NaCl. Os espectros apresentam as seguintes bandas características, com as respectivas atribuições (36):

I) Espectro do poliestireno ⇒ 3025,9 cm<sup>-1</sup>: estiramento de ligações C-H em anel aromático; na região de 2000 a aproximadamente 1650 cm<sup>-1</sup>: harmônicas ou frequências de combinação; 1601,6, 1493,1 e 1452,1 cm<sup>-1</sup>: vibrações de

esqueleto envolvendo deformação axial das ligações C=C do anel aromático; 1069,3 e 1028,3  $\text{cm}^{-1}$ : deformação angular no plano das ligações C-H do anel aromático; 757,3  $\text{cm}^{-1}$ : deformação angular fora do plano das ligações C-H do anel aromático e 698,7  $\text{cm}^{-1}$ : deformação angular fora do plano das ligações C-C do anel aromático;

II) Espectro do poli(metacrilato de butila)  $\Rightarrow$  2959,5  $\text{cm}^{-1}$ : deformação axial de ligações C-H de metilas; 1731,5  $\text{cm}^{-1}$ : deformação axial de ligações C=O; 1467,0  $\text{cm}^{-1}$ : deformação angular simétrica de ligações C-H de grupos metilenos; 1384,8  $\text{cm}^{-1}$ : deformação angular simétrica de ligações C-H de grupos metila; 1154,6  $\text{cm}^{-1}$ : deformação axial de ligações C-O em grupos C-C(=O)-O; 1066,0  $\text{cm}^{-1}$ : deformação axial de C-O em grupos O-C-C.

O espectro do copolímero é praticamente uma sobreposição dos espectros dos homopolímeros (Figuras 9a, 9b e 9c).

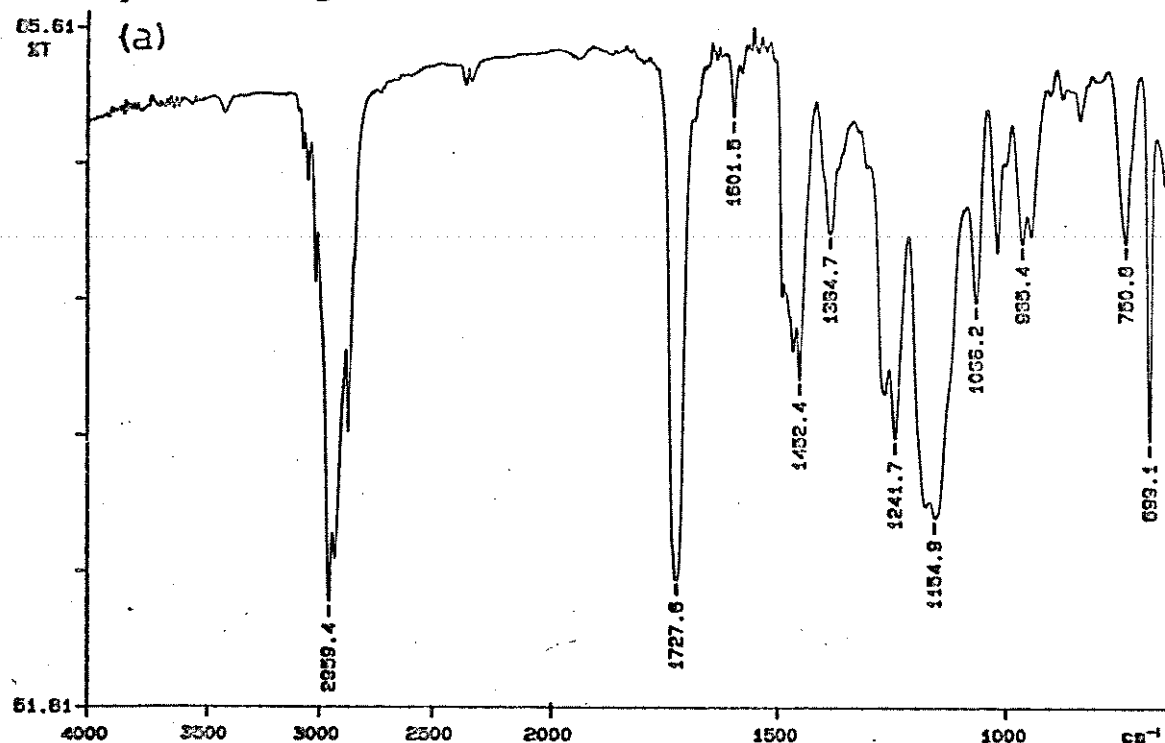


Figura 9a) Espectro de infra-vermelho do copolímero P(S-b-BMA).

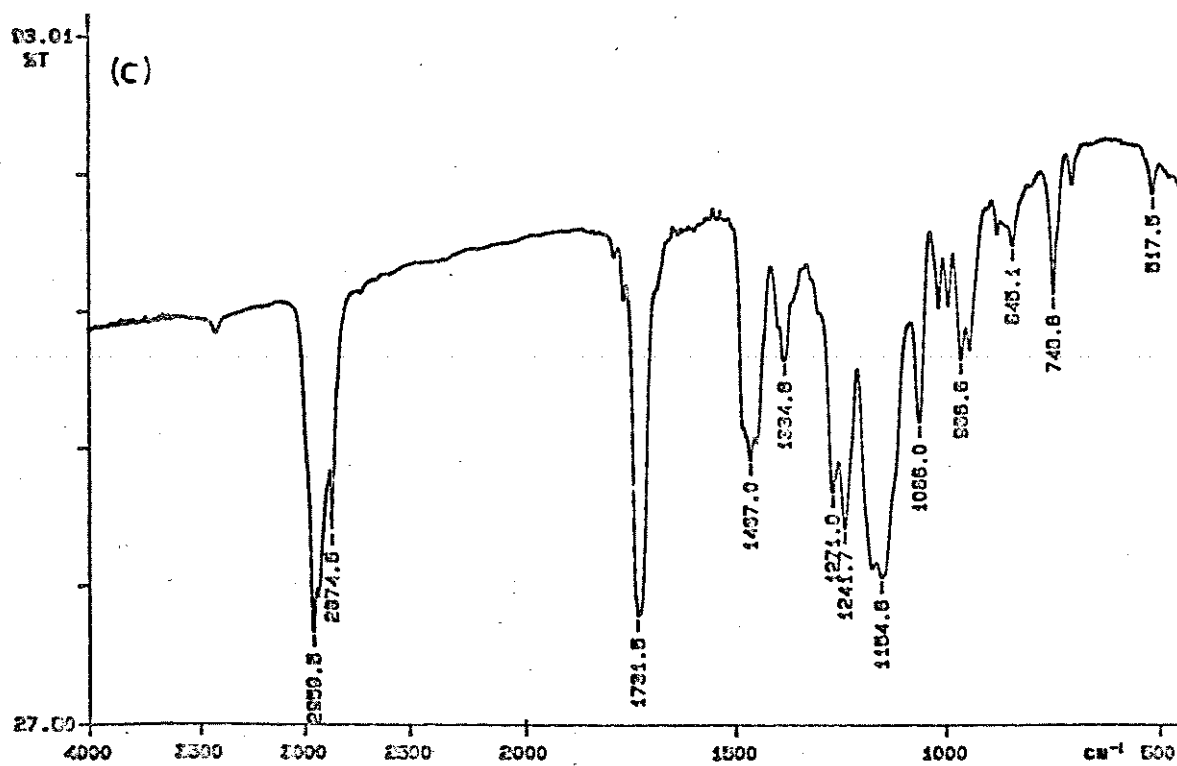
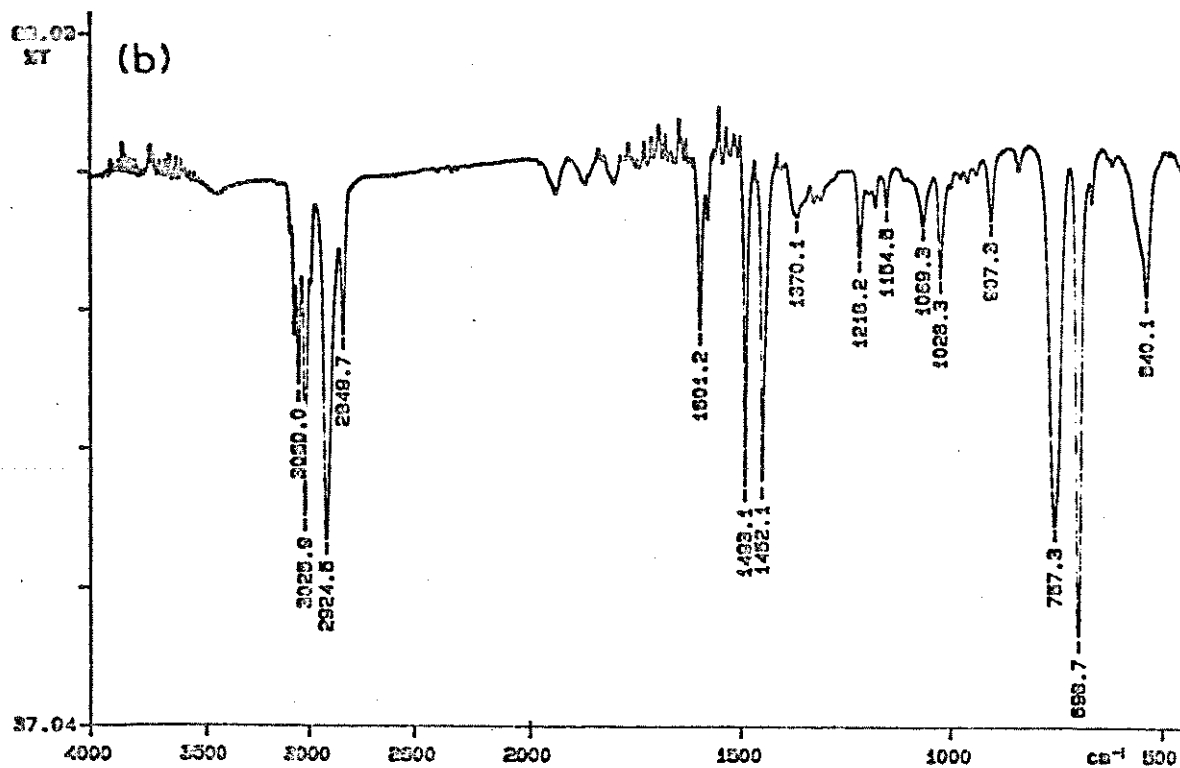


Figura 9) Espectros de infra-vermelho dos homopolímeros (b) PS e (c) PBMA.

### Calorimetria diferencial de varredura

Foram obtidos termogramas em calorímetro diferencial de varredura Mettler TA 4000. Varreu-se a faixa de  $-150$  a  $+250^{\circ}\text{C}$ , nas velocidades de 10, 20 e  $30\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . Duas temperaturas de transição vítrea foram observadas no termograma (Figura 10). A primeira em  $35^{\circ}\text{C}$  e a segunda em  $107^{\circ}\text{C}$ , correspondendo aos blocos de BMA e de estireno, respectivamente (37). A existência de duas temperaturas de transição vítrea coincidentes com as dos respectivos homopolímeros é uma evidência de que a estrutura deste copolímero é do tipo bloco.

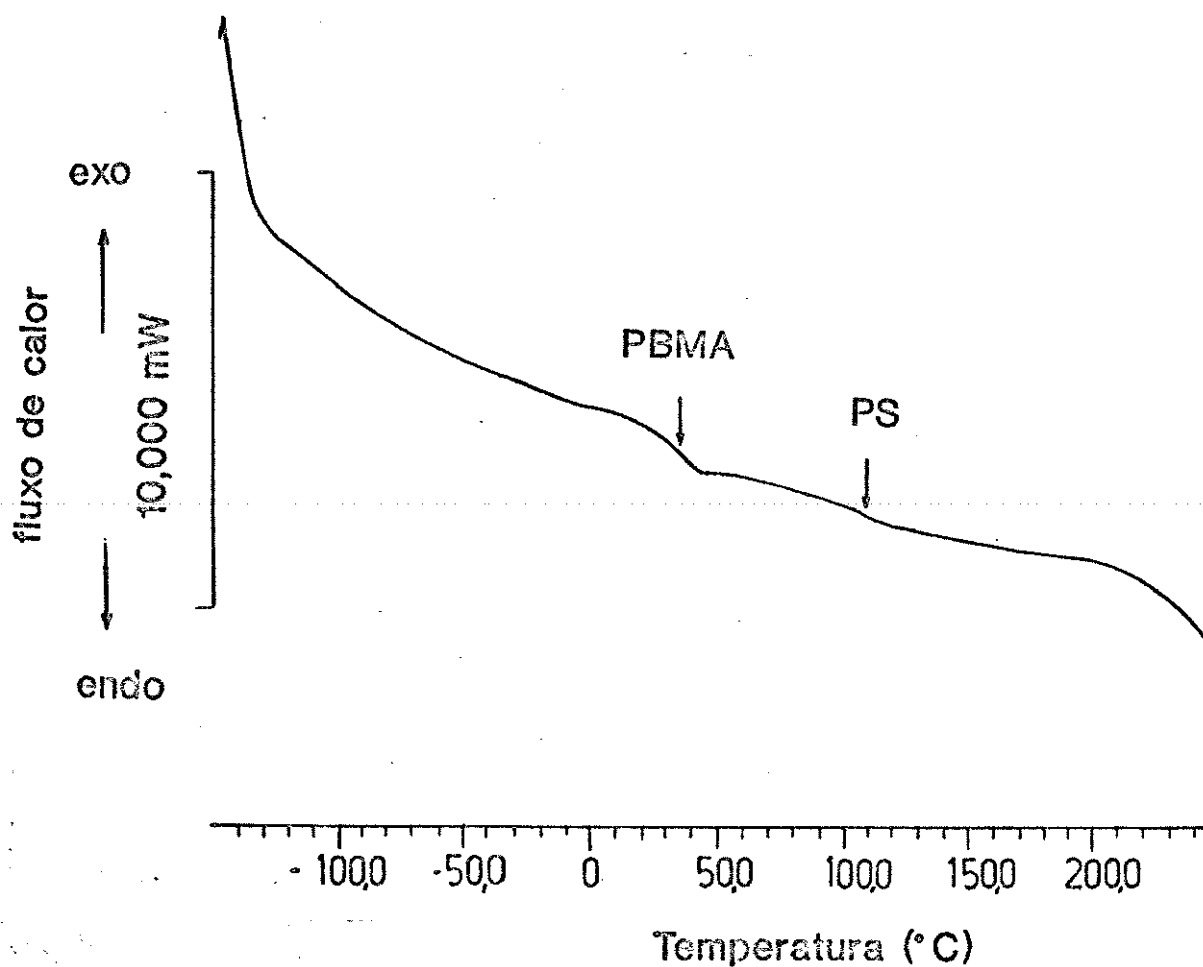


Figura 10) Termograma de P(S-b-BMA) obtido na velocidade de  $20\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ .



## 3.2 - Métodos experimentais

### 3.2.1) Obtenção de diagramas de fases estáticos

#### 3.2.1.1) Pontos de névoa

A fim de se obter diagramas de fase estáticos das frações F1, F2 e F3 do copolímero P(S-b-BMA) em isopropanol, (2-POH), pontos de névoa ("cloud-point") foram determinados através de medidas turbidimétricas, usando um laser como fonte de radiação e um fotodiodo como detector. As amostras foram termostatizadas em um banho de etileno glicol. As medidas foram realizadas automaticamente com o controle de um microcomputador. As soluções foram preparadas na faixa de concentração de 0,4 a 15,0 % em massa de copolímero e introduzidas em células fechadas (Figura 11) com o auxílio de uma seringa. A forma da célula garantiu uma rápida transferência de calor e caminho óptico estreito. As temperaturas de turvação foram determinadas com resfriamento lento (0,1° C/min), com reprodutibilidade de  $\pm 0,3^\circ$  C.

A curva de turvação (ou "cloud-point") representa a dependência da temperatura de separação de fase com a concentração (38).

A curva de turvação foi obtida a partir de medidas turbidimétricas. A turbidez ( $\tau$ ) é definida por:

$$\tau = \frac{\ln (I_0 / I)}{d} \quad [5]$$

onde I é a intensidade do feixe de luz depois que este atravessou uma certa

distância  $d$  através da solução.  $I_0$  é a intensidade do mesmo feixe de luz, que atravessou a mesma distância através da mesma solução, numa temperatura onde se tem somente uma fase. No caso de uma solução que sofre separação de fases com abaixamento de temperatura, a partir da região homogênea, aparece uma descontinuidade na curva  $[\ln (I_0 / I)]^{-1}$  em função de  $T$ , que é uma consequência da diminuição da transmitância quando uma segunda fase é formada. Assim, a temperatura na qual esta descontinuidade aparece é a temperatura de turvação ou "cloud-point" ( $T_{cp}$ ) (39).

A Figura 12 mostra uma curva típica de  $[\ln (I_0 / I)]^{-1}$  em função da temperatura. Este tipo de curva foi determinada para soluções de P(S-b-BMA) F1, F2 e F3 em 2-POH para diferentes concentrações, com triplicatas.

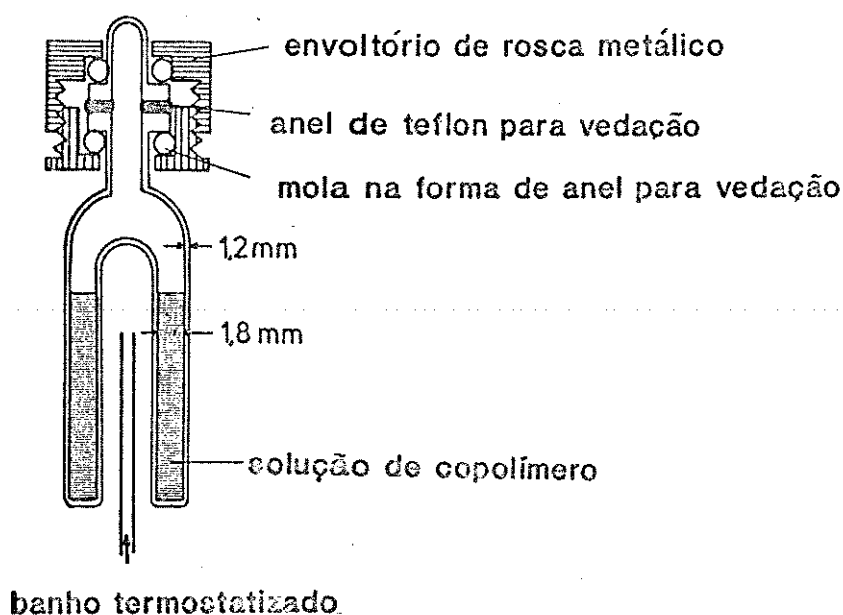


Figura 11) Representação da célula de vidro usada para as medidas turbidimétricas.

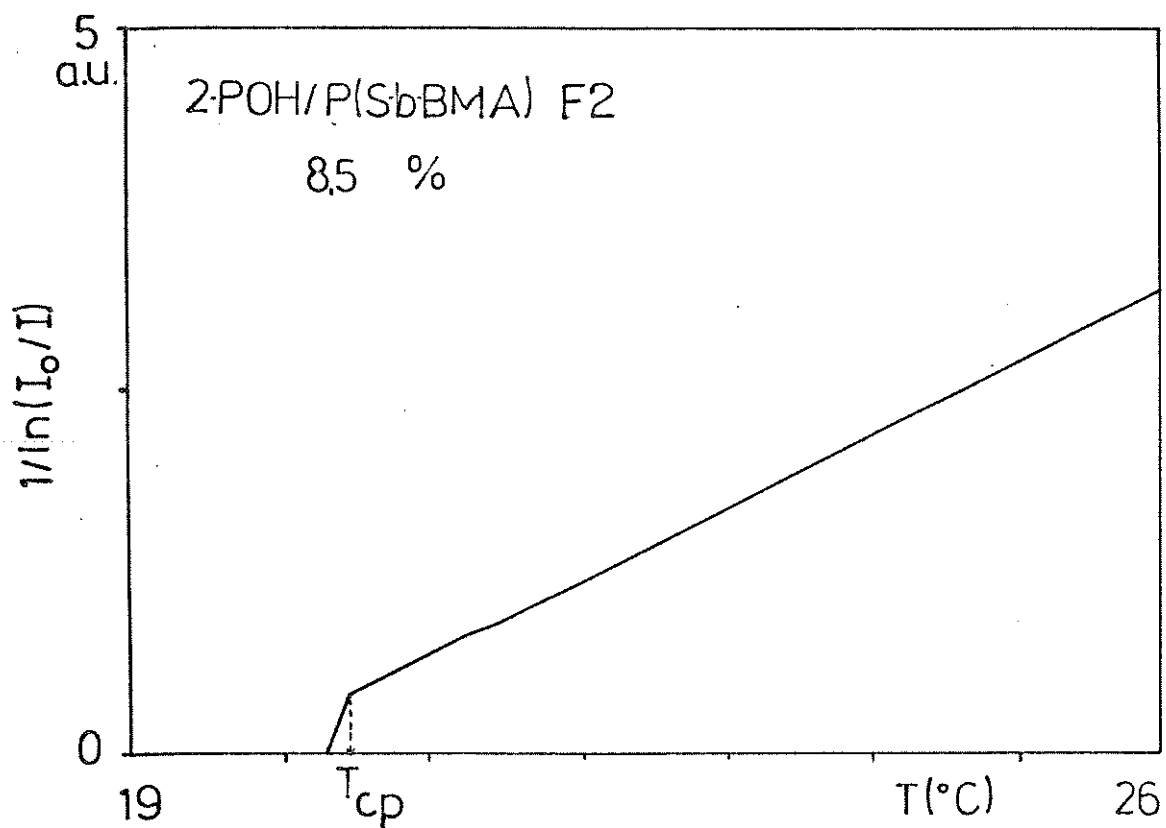


Figura 12) Curva de  $1/\ln(I_0/I)$  em função da temperatura para uma solução 8,5 % em massa de copolímero de P(S-b-BMA) F2 em 2-POH.

### 3.2.1.2) Curva de coexistência de fases

Para determinar a composição das fases coexistentes, a solução de P(S-b-BMA) F2 4,1 % e a solução de P(S-b-BMA) F3 1,0 % em massa de copolímero em 2-POH foram resfriadas a partir de 30° C lentamente (0,1° C/min) em um banho termostatzado até 20,0, 19,0 e 18,2° C. Nestas temperaturas, o tempo necessário para atingir o equilíbrio (indicado pela posição constante do menisco) foi 7 dias. Após este período, a fase sol foi quantitativamente retirada com o auxílio de uma seringa, enquanto o gel foi

pesado e diluído em THF antes de ser retirado da célula. O solvente foi eliminado por roto-evaporação e o polímero remanescente foi seco sob vácuo, a 50° C durante 3 dias. As amostras de sol e gel foram pesadas e analisadas por GPC, após dissolução em THF.

### 3.2.2) Reologia

#### 3.2.2.1) Viscosimetria capilar

Com o objetivo de determinar a viscosidade intrínseca de P(S-b-BMA) em 2-POH, tempos de escoamento (mínimo de 330 s) foram medidos para as soluções em um viscosímetro tipo Ubbelohde, imerso em um banho termostaticado. As medidas foram repetidas, obtendo-se reprodutibilidade de  $\pm 0,1$  s. Viscosidade de isopropanol puro e das soluções preparadas na faixa de 8,5 a 15 mg/ml (1,0 a 1,88 % em massa de copolímero) foram obtidas a 40 e 25° C. A partir dos resultados de viscosidade do solvente ( $\eta_{\text{solvente}}$ ) e das soluções ( $\eta_{\text{solução}}$ ), valores da viscosidade específica ( $\eta_{\text{esp}}$ ) foram calculados:

$$\frac{\eta_{\text{solução}} - \eta_{\text{solvente}}}{\eta_{\text{solvente}}} = \eta_{\text{esp}} \quad [6]$$

Os valores de viscosidade intrínseca,  $[\eta]$ , foram obtidos a 40 e 25° C a partir de um gráfico de viscosidade específica/concentração ( $\eta_{\text{esp}}/c$ ) em função da concentração, com extrapolação para diluição infinita.

### 3.2.2.2) Viscosimetria rotacional

O comportamento reológico do sistema 2-POH/P(S-b-BMA) foi investigado em um reômetro rotacional HAAKE RV2 NV50/500, usando um sistema de medida de cilindros concêntricos do tipo "Searle", em forma de sino, variando a velocidade de cisalhamento de  $5 \text{ s}^{-1}$  a  $5400 \text{ s}^{-1}$ . O reômetro foi previamente calibrado com óleos padrões com comportamento newtoniano e de viscosidade conhecida, sob temperatura controlada. As viscosidades de soluções de P(S-b-BMA) em 2-POH, na faixa de concentração de 2,1 a 8,5 % em massa de copolímero foram medidas de duas formas diferentes. Na primeira, a temperatura foi mantida constante e a velocidade de cisalhamento foi variada, sendo que este procedimento foi repetido para diferentes temperaturas (40, 35, 30, 25, 23, 22, 21, 20, 19, 18 e  $17^\circ \text{ C}$ ). Na segunda, a velocidade de cisalhamento foi mantida constante e o sistema foi continuamente resfriado ( $0,1^\circ \text{ C/min}$ ) de  $40$  para  $17^\circ \text{ C}$ .

A velocidade de cisalhamento,  $\dot{\gamma}$ , para sistemas de medida com cilindros concêntricos é determinada a partir dos raios dos cilindros interno,  $r_1$ , e externo,  $r_e$ , e da velocidade angular do cilindro interno,  $\Omega_1$ , segundo a relação abaixo (10):

$$\dot{\gamma} = \frac{r_e \Omega_1}{r_e - r_1} \quad [7]$$

Neste trabalho, os cilindros interno e externo do sistema de medida apresentam raios respectivamente iguais a 20,1 e 20,5 mm.

### 3.2.2.3) Medidas reo-ópticas

Com o objetivo ainda de investigar a influência do cisalhamento na temperatura de separação de fase, foi utilizado um aparelho reo-óptico, recentemente desenvolvido no laboratório do Prof. Wolf (40), em Mainz, e descrito na Figura 13. A parte principal do equipamento é um reômetro rotacional HAAKE (Karlsruhe) RV2, com sensor NV, cabeça de medidas MK 50/500 e célula de medida termostaticada tipo Searle com cilindros coaxiais, para velocidade de cisalhamento máxima de  $3000 \text{ s}^{-1}$ . O reômetro é ligado a um computador Hewlett Packard que programa a rampa de aquecimento ou resfriamento e a velocidade de cisalhamento desejada. A célula de medida tem janelas de vidro óptico que permitem que a radiação proveniente de um laser He-Ne atravesse a amostra e seja detectada por um fotodiodo, cujo sinal juntamente com o torque do reômetro são registrados no computador. Turbidez e viscosidade de uma solução de P(S-b-BMA) em 2-POH 5,9 % em massa de copolímero foram medidas simultaneamente, sob resfriamento lento ( $0,1^\circ \text{ C/min}$ ) em 3 diferentes velocidades de cisalhamento 490, 980 e  $1960 \text{ s}^{-1}$ . A temperatura inicial foi de  $26^\circ \text{ C}$  e a final de  $20^\circ \text{ C}$ .

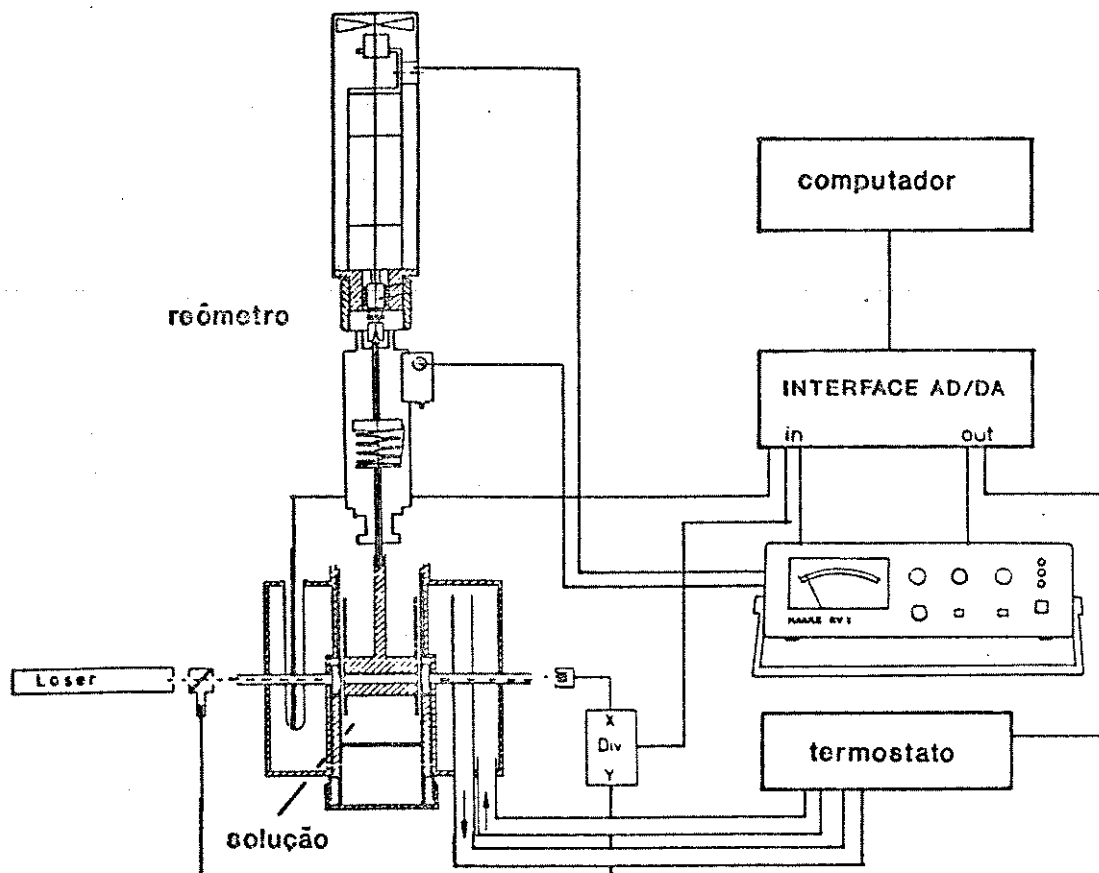


Figura 13) Representação do equipamento utilizado para realizar medidas reo-ópticas.

### 3.2.3) Espalhamento de luz dinâmico

Medidas de espalhamento de luz dinâmico foram feitas num aparelho Coulter Electronics modelo N4MD equipado com uma fonte de laser He-Ne ( $\lambda_0 = 633 \text{ nm}$ ), a  $25^\circ \text{ C}$ , com soluções de P(S-b-BMA) em 2-POH na faixa de

concentração de 0,004 a 0,4% em massa de copolímero. As intensidades de luz espalhada foram detectadas no ângulo de  $90^\circ$ , durante 200 segundos.

O princípio da técnica de espalhamento de luz dinâmico se baseia em flutuações de intensidade de luz espalhada ao longo do tempo. A luz incide sobre moléculas, induzindo momentos dipolares, com re-emissão de radiação. A grandeza e a direção do momento dipolar induzido dependem da orientação da molécula com respeito ao campo elétrico incidente da luz. Como as moléculas se reorientam continuamente devido às colisões com as moléculas vizinhas (movimento Browniano), a intensidade e direção do momento dipolar induzido flutuam, fazendo com que a intensidade de luz espalhada também flutue. As flutuações de intensidade de luz espalhada ao longo do tempo podem ser representadas através de uma função de correlação,  $G(\tau)$ :

$$G(\tau) = \langle I(t) I(t + \tau) \rangle \quad [8]$$

onde  $I(t)$  e  $I(t + \tau)$  são respectivamente, a intensidade de luz espalhada nos instantes  $t$  e  $(t + \tau)$ . No tempo  $t = 0$ , a intensidade de espalhamento é  $I(0)$  e a função de correlação é máxima. Com o passar do tempo, a molécula vai sofrer colisões com as moléculas vizinhas, e na média de todas as colisões sobre o tempo, a intensidade vai variar.  $I(t + \tau)$  vai sendo cada vez menos correlacionado com o seu valor inicial  $I(0)$ . Depois de um número grande de colisões, a intensidade nesse tempo  $(t + \tau)$  não terá mais correlação com a intensidade inicial e  $G(\tau)$  será zero (41, 42).

Normalmente se admite que  $G(\tau)$  decai exponencialmente num intervalo de tempo  $\tau$ . Para partículas esféricas monodispersas,  $G(\tau)$  assume a seguinte



forma:

$$G(\tau) = A + B \exp(-2Dq^2\tau) \quad [9]$$

onde A e B são constantes, D é o coeficiente de difusão e q é o vetor de onda. A Figura 14 mostra uma função de correlação típica obtida para as soluções de 2-POH/P(S-b-BMA), a qual é descrita pela equação [9].

Colisões aleatórias de partículas em solução com moléculas do solvente (movimento Browniano) resultam em movimento aleatório que promove a difusão de partículas no meio. Para uma solução com uma dada viscosidade,  $\eta$ , em temperatura constante, T, o coeficiente de difusão, D, é inversamente proporcional ao raio hidrodinâmico,  $R_h$ , das partículas, como mostra a equação de Stoke-Einstein (43):

$$D = \frac{k_B T}{6 \pi \eta R_h} \quad [10]$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzman. Combinando os valores de coeficiente de difusão, D, obtidos para as soluções de 2-POH/P(S-b-BMA) com a equação [10], obtiveram-se os valores do raio hidrodinâmico das micelas de P(S-b-BMA) em 2-POH. A análise matemática das funções de correlação foi feita através de um programa em FORTRAN, denominado CONTIN e desenvolvido por Provencher (44,45).

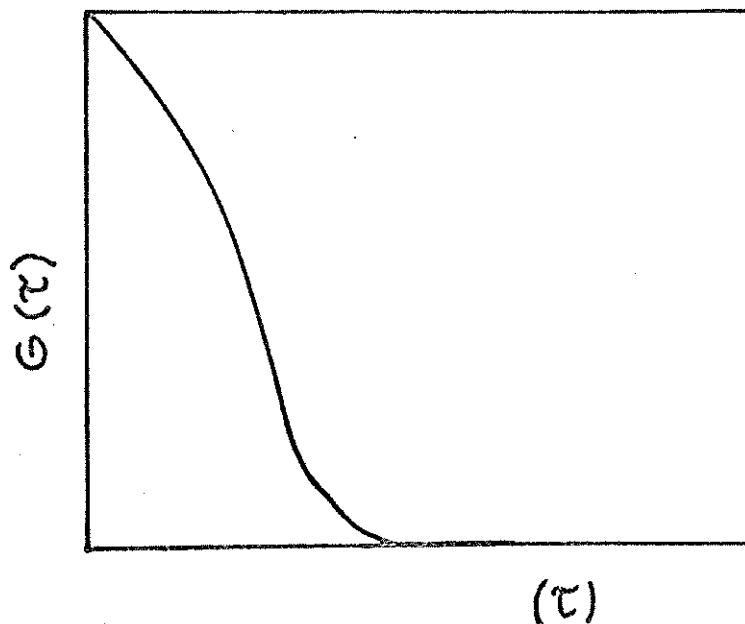


Figura 14) Função de correlação típica obtida para as soluções de 2-POH/P(S-b-BMA).

#### 3.2.4) Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS)

Medidas de SAXS foram realizadas numa câmara Kratky com fenda de  $40 \mu$  e distância entre a fonte e a amostra de 50 cm. A fonte utilizada foi de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) com tensão de 60 kV e corrente de 30 mA. Os dados de espalhamento foram devidamente corrigidos para eliminar a absorção da amostra e espalhamento do solvente puro. O espalhamento de soluções de P(S-b-BMA) em 2-POH com 4,0, 8,5 e 15 % em massa de copolímero foi medido a  $30^\circ \text{ C}$ , variando-se o ângulo de espalhamento de  $0,022$  a  $2,2^\circ$ .

O espalhamento de raios-X ocorre como resultado da interação da radiação com os elétrons do material. Para amostras de dimensões maiores que o comprimento de onda da radiação, os raios-X espalhados a partir de diferentes pontos da amostra interferem entre si, produzindo um perfil que varia com o ângulo de espalhamento. Em SAXS, as flutuações de densidade eletrônica são as principais contribuições para o espalhamento. A variação da intensidade espalhada a baixos ângulos por todos os pontos de uma amostra sofre interferência. A correlação média entre as intensidades de espalhamento para diferentes posições das partículas informa sobre a estrutura da amostra. SAXS é uma técnica utilizada quando se quer investigar estruturas da ordem de 1 nm até 200 nm (46, 47).

Normalmente se obtém curvas de intensidade de radiação espalhada,  $I$ , em função do vetor de onda  $q$ , que é inversamente proporcional à distância,  $d$ , entre os centros que espalham radiação ( $q = 2 \pi / d = 4 \pi \sin \theta / \lambda$ ).

Somente em alguns poucos casos SAXS leva a conclusões finais. Na maioria das aplicações a interpretação dos diagramas de SAXS depende de um modelo para a estrutura que está sendo analisada, o qual geralmente é baseado em informações prévias sobre a morfologia, obtidas a partir de outras técnicas como a microscopia eletrônica.

### 3.2.5) *Microscopia eletrônica de transmissão (MET)*

Micelas de P(S-b-BMA) em 2-POH foram observadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) com o microscópio Zeiss EM 902. As amostras foram preparadas e observadas de dois modos diferentes:

Método I - A solução de P(S-b-BMA) 1% em 2-POH foi gotejada sobre uma tela de cobre recoberta com um filme fino de Triafol com furos, preparado segundo método descrito na literatura (48). Desta forma, um filme fino de solução cobriu os furos permitindo que esta fosse observada sem a interferência de qualquer suporte ou substrato. A amostra foi imediatamente congelada em propano líquido e transferida para o sistema "cryo" de um microscópio Zeiss EM 902, o qual é mantido refrigerado com nitrogênio líquido durante o tempo de observação.

Método II - A solução de P(S-b-BMA) 0,0086% em 2-POH foi gotejada sobre tela de cobre coberta com filme de parlódio e carbono e o solvente foi evaporado à temperatura ambiente. A seguir, as amostras foram coradas com  $\text{RuO}_4$  durante 30 minutos, seguindo método proposto por Trent (49). Para período de coramento de até duas horas, Trent e colaboradores (50) verificaram que  $\text{Ru}_4\text{O}$  cora mais intensamente o estireno que o metacrilato de butila, obtendo-se assim, um alto contraste, que diferencia os dois blocos de copolímero.

#### 4) RESULTADOS E DISCUSSÃO

##### 4.1) O sistema 2-POH/P(S-b-BMA)

Neste sistema isopropanol, 2-POH, é um solvente seletivo para o copolímero poli(estireno)-bloco-poli(metacrilato de n-butila), P(S-b-BMA), pois é um solvente  $\theta$  para os blocos de BMA e um mau solvente para os blocos de estireno. Sendo assim, as cadeias se agregam para evitar o contato do solvente com o bloco de estireno, formando micelas. Além disso, o parâmetro de interação de Flory-Huggins,  $\chi$ , entre o poliestireno e o poli(metacrilato de butila) é positivo (ca. 0,1) (51), o que causa uma microseparação de fases e conseqüente formação de estruturas ordenadas, mesmo na ausência de solvente. As interações favoráveis entre metacrilato de butila e isopropanol são decorrentes da formação de pontes de hidrogênio entre carbonilas do metacrilato de butila e os hidrogênios ácidos das hidroxilas do isopropanol (Figura 15) (52). Uma solução de PBMA em 2-POH separa fases com abaixamento de temperatura (UCST), tendo uma temperatura  $\theta$  de 24,1° C. A temperatura máxima de turvação para PBMA de  $\bar{M}_w = 520$  kg/mol é 22,3° C (52). Em uma solução de copolímero bloco P(S-b-BMA), da mesma forma que para o homopolímero PBMA a temperaturas mais altas que a temperatura  $\theta$ , os blocos de BMA e o solvente interagem, com grande expansão dos blocos de BMA, que formam as coroas das micelas. A temperaturas mais baixas que a temperatura  $\theta$ , 2-POH se torna um mau solvente para os blocos de BMA e os mesmos passam a assumir uma forma contraída nas coroas das micelas (Figura 16). Dentro da faixa de temperatura de 0 a 80° C (temperatura próxima à temperatura de

ebulição do 2-POH) as interações entre poliestireno e 2-POH são muito desfavorecidas, com PS não apresentando nenhum grau de intumescimento. Os blocos de estireno contraídos e protegidos do contato com o solvente pela coroa de BMA formam os núcleos das micelas, cujas dimensões não variam dentro da faixa de temperatura de trabalho.

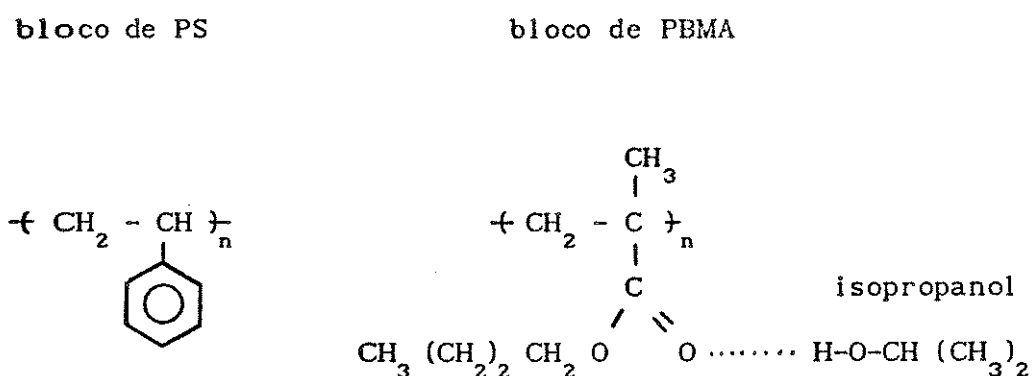


Figura 15) Representação das interações entre isopropanol e poli(estireno)-bloco-poli(metacrilato de butila).

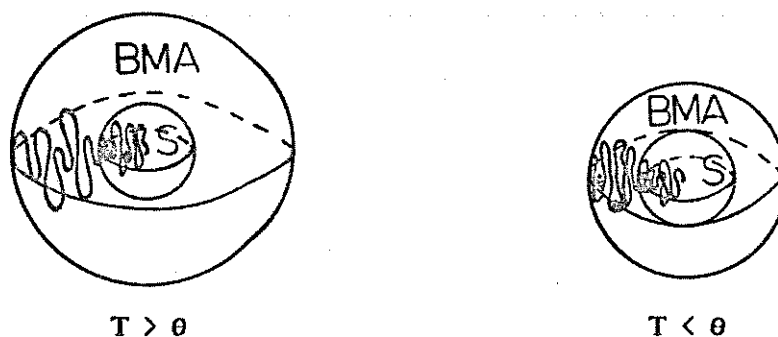


Figura 16) Representação esquemática de micelas esféricas formadas por poli(estireno)-bloco-poli(metacrilato de butila) em 2-POH.

A rigor, o sistema 2-POH/P(S-b-BMA) é uma dispersão, onde os blocos de estireno formam domínios dispersos numa matriz contendo blocos de BMA dissolvidos em 2-POH. Uma diferença importante, porém, em relação a outros sistemas classificados como dispersões é o fato da fase dispersa existir em um estado de equilíbrio. É comum na literatura (53-67) a utilização do termo menos específico "solução" para sistemas do tipo solvente seletivo/copolímero bloco. Este termo também será adotado neste trabalho. Um aspecto físico bastante frequente em soluções diluídas e semi-diluídas de sistemas micelares de alta massa molar é a opalescência, decorrente do espalhamento de luz pela fase dispersa. A partir de 0,05 % em massa de copolímero, soluções de P(S-b-BMA) em 2-POH já se apresentam fracamente opalescentes, devido aos núcleos de estireno que espalham luz. A opalescência vai se tornando cada vez mais intensa, à medida que a concentração aumenta.

Na literatura (53-67), há vários trabalhos que descrevem comportamento termodinâmico e reológico e propriedades de soluções de copolímero bloco em um solvente seletivo, o qual é um bom solvente para um bloco e um mau solvente para o outro bloco. Porém, pouco se sabe sobre propriedades e comportamento termodinâmico e reológico de soluções de copolímero bloco em condições termodinâmicas mais desfavoráveis onde o solvente é  $\theta$  para um bloco e mau solvente para o outro bloco. O estudo do sistema 2-POH/P(S-b-BMA), cujos resultados serão a seguir apresentados, sob o ponto de vista de qualidade de interações termodinâmicas solvente/copolímero bloco, é um dos pioneiros na literatura.

#### 4.2) Diagramas de fases estáticos

Em sistemas homopolímero/solvente  $\theta$ , pode-se observar separação de fases do tipo LCST (separação de fases com o aumento da temperatura) ou UCST (separação de fases com o abaixamento da temperatura) ou mesmo ambos. A Figura 17 mostra curvas de turvação ("cloud-point") para soluções de P(S-b-BMA) F1, F2 e F3 em 2-POH. As soluções de P(S-b-BMA) F2 e F3 apresentam separação de fases do tipo UCST com temperatura máxima de turvação a 21,5 e 20,2° C, respectivamente. As temperaturas de turvação para soluções de P(S-b-BMA) F1 em 2-POH são reprodutíveis e mostram um comportamento anômalo com máximos e mínimos, o que mostra que soluções de amostras polidispersas (composição química e/ou massa molar) de copolímero bloco podem apresentar diagramas de fase complexos, com difícil interpretação. Sendo assim, somente as amostras fracionadas (F2 e F3) foram consideradas para os demais experimentos descritos nesta tese.

Na Figura 18, comparam-se as curvas de turvação obtidas para P(S-b-BMA) F3 com as obtidas para duas amostras de PBMA (52), com massas molares de 520.000 e 2.050.000 g/mol no mesmo solvente. Nota-se que as curvas têm formas semelhantes dentro da faixa de concentração considerada, havendo um deslocamento relativo devido à diferença de massa molar. Estima-se que a curva para PBMA de massa molar equivalente à massa molar do bloco de BMA (~ 170.000 g/mol) deveria se sobrepôr ao diagrama do copolímero. Esta é uma indicação de que os blocos de estireno estão essencialmente inativos na solução e que somente os blocos de BMA interagem com o solvente.



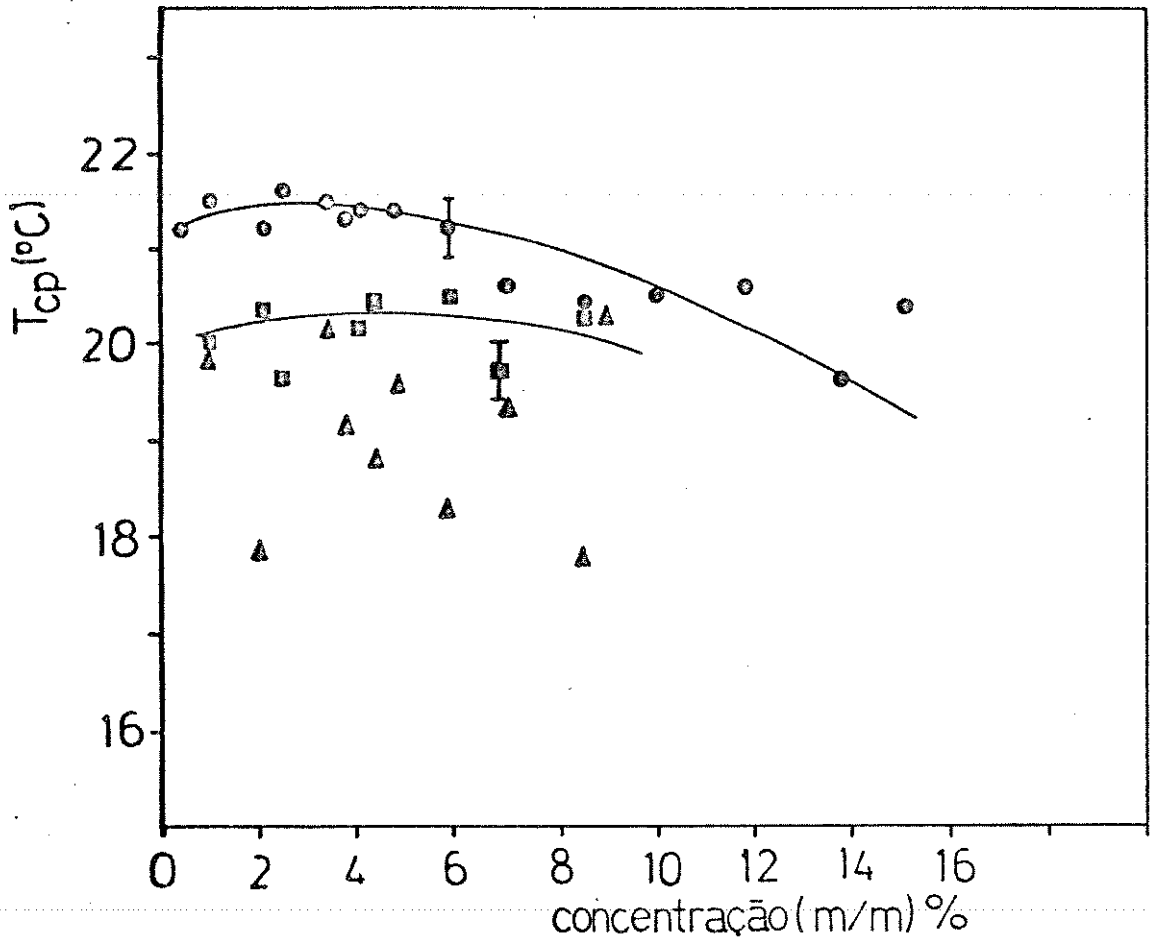


Figura 17) Curvas de turvação para soluções de P(S-b-BMA) F1 (Δ), F2 (○) e F3 (◻) em 2-POH.

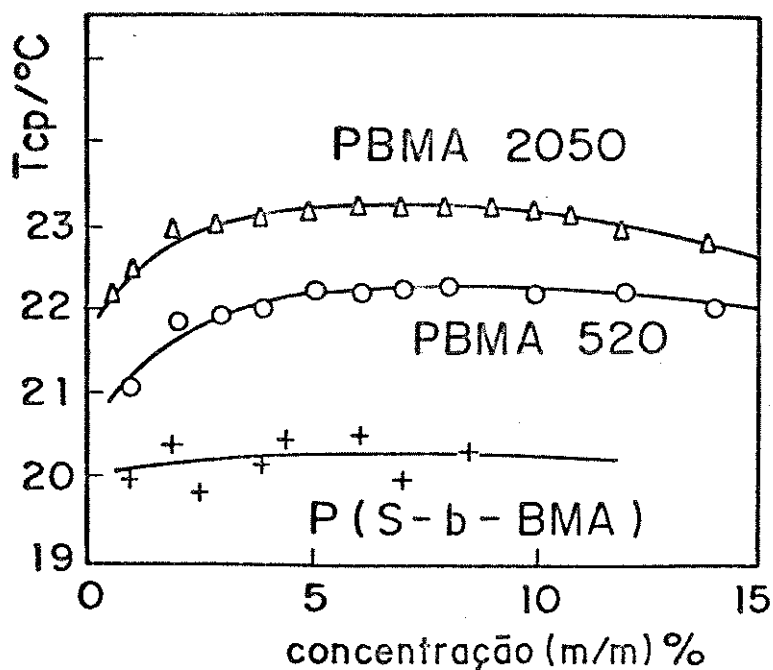


Figura 18) Curvas de turvação obtidas para soluções de P(S-b-BMA) F3 e de PBMA em 2-POH.

#### 4.3) Curva de coexistência

Uma solução de homopolímero que apresenta comportamento UCST se separa em 2 fases coexistentes (sol e gel) numa temperatura abaixo da temperatura de turvação. A fase sol é rica em solvente e pobre em polímero, enquanto a fase gel é rica em polímero e pobre em solvente. No equilíbrio, as cadeias mais curtas (de baixa massa molar) se concentram na fase sol e as cadeias mais longas (de alta massa molar) na fase gel. Partindo-se de uma concentração inicial igual a  $c_2^0$  e abaixando a temperatura até  $T_1$ , obtém-se

uma fase sol de concentração  $c_2'$  e uma fase gel de concentração  $c_2''$ . Se agora, para a mesma concentração inicial  $c_2^0$  a temperatura for abaixada até  $T_2$ , duas novas concentrações  $c_2'$  e  $c_2''$  serão obtidas. As concentrações  $c_2'$  obtidas para diferentes temperaturas formam um segmento da curva de coexistência e as concentrações  $c_2''$  formam o outro segmento (Figura 19a). A curva de coexistência difere da curva de turvação no fato de ser uma medida de equilíbrio. Ela corresponde à binodal formada por pontos da curva de energia livre de Gibbs de mistura em função da composição com tangente comum. Assim, o potencial químico de cada componente da fase gel é igual ao potencial químico do mesmo componente na fase sol. As curvas de coexistência e de turvação só são coincidentes para um sistema estritamente binário (Figura 19a). Em soluções de polímeros muito polidispersos para cada composição de partida, obtêm-se dois segmentos de uma curva de coexistência (Figura 19b). Na composição crítica estes dois segmentos se encontram, cortando a curva de turvação (33, 83).

A Figura 20 mostra as conodais obtidas para a solução de P(S-b-BMA) F2 em 2-POH. As fases coexistentes, obtidas para a amostra P(S-b-BMA) F2 pelo resfriamento de uma solução contendo 4,1 % em massa de copolímero até 20,00 e 19,00° C, tiveram o solvente evaporado e foram analisadas por cromatografia de permeação em gel (GPC), em tetraidrofurano (Figura 21). A solução 1% de P(S-b-BMA) F3 em 2-POH foi resfriada até 18,2° C, obtendo-se fases sol e gel com cromatogramas semelhantes aos obtidos para as fases sol e gel da amostra F2.

Usaram-se dois detectores nas análises de GPC, um refratômetro diferencial e um espectrofotômetro de UV ajustado em  $\lambda = 254$  nm, que é o comprimento de onda de absorção dos anéis aromáticos do poliestireno. Os cromatogramas obtidos com detector UV mostram que praticamente não houve fracionamento nas fases coexistentes com relação ao teor de estireno. O refratômetro detecta indiferentemente (se os índices de refração dos blocos forem próximos) blocos de estireno e metacrilato de butila, mostrando uma diferença acentuada nos cromatogramas obtidos para as fases sol e gel. A fase sol apresenta um ombro mais intenso a volumes de eluição mais altos. Mesmo fracionada, a amostra P(S-b-BMA) F3 com  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,17$ , uma pequena quantidade de moléculas de copolímero bloco contendo diferentes proporções de estireno e metacrilato de butila podem estar presentes, dando assimetria ao cromatograma. Na fase sol, assim como no caso de homopolímeros, há uma tendência de concentrar cadeias menores que aquelas presentes no gel. Em se tratando de fases sol e gel obtidas a partir de soluções P(S-b-BMA) em 2-POH, onde praticamente só o bloco de metacrilato de butila fica em contato com o solvente, deve-se levar em consideração o tamanho do bloco de BMA e não da cadeia total. Sendo assim, quanto maior o bloco de BMA, maior deve ser a probabilidade de encontrá-lo na fase gel. Por outro lado, quando o teor de estireno for elevado, ele deve também influir no fracionamento. Quanto maior o teor de estireno, maior deve ser a tendência do copolímero se localizar na fase gel. A Figura 22 mostra as prováveis frações de P(S-b-BMA) presentes nas fases sol e gel. Os picos dos cromatogramas correspondem ao copolímero (1 : 1) com massa molar de  $280.000 \text{ g.mol}^{-1}$ . A parte do cromatograma referente ao volume de eluição mais elevado na fase sol indica

a presença de moléculas de copolímero menores com a proporção S/BMA um pouco menor que 1. Na fase gel a mesma região de volume de eluição indica a presença de moléculas do mesmo tamanho (se for considerado que os blocos de S e BMA estão igualmente expandidos em THF), porém com proporção S/BMA muito maior que 1. Embora nesta condição, os blocos de BMA fossem menores que na fase sol, o tamanho relativo dos blocos de estireno seria suficiente para que não mais pudessem ser protegidos do contato com o solvente 2-POH por uma coroa de BMA. As cadeias tendem então a se localizar no gel. A região de  $V_e$  baixo nos cromatogramas indica a presença de cadeias longas, com proporção S/BMA menor que 1 na fase gel. Neste caso, os blocos de S são inativos em 2-POH e protegidos pelas coroas de BMA. Desta forma, blocos maiores de BMA, como no caso de homopolímeros tendem a se localizar no gel.

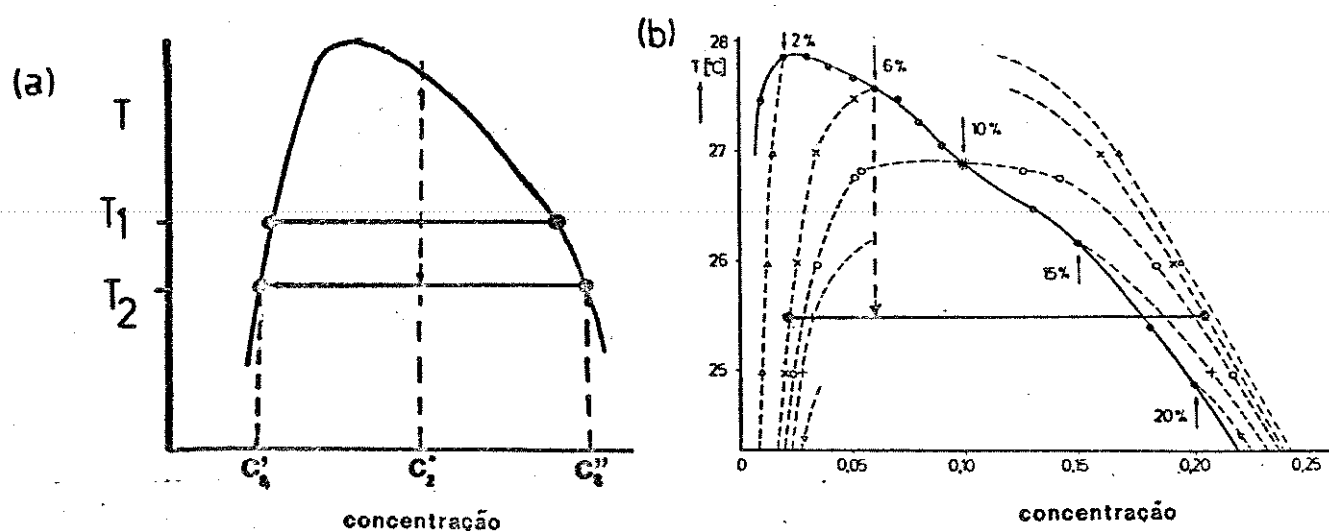


Figura 19) Curvas binodal e de coexistência (a) para um sistema estritamente binário e (b) para uma solução de polímero polidisperso.

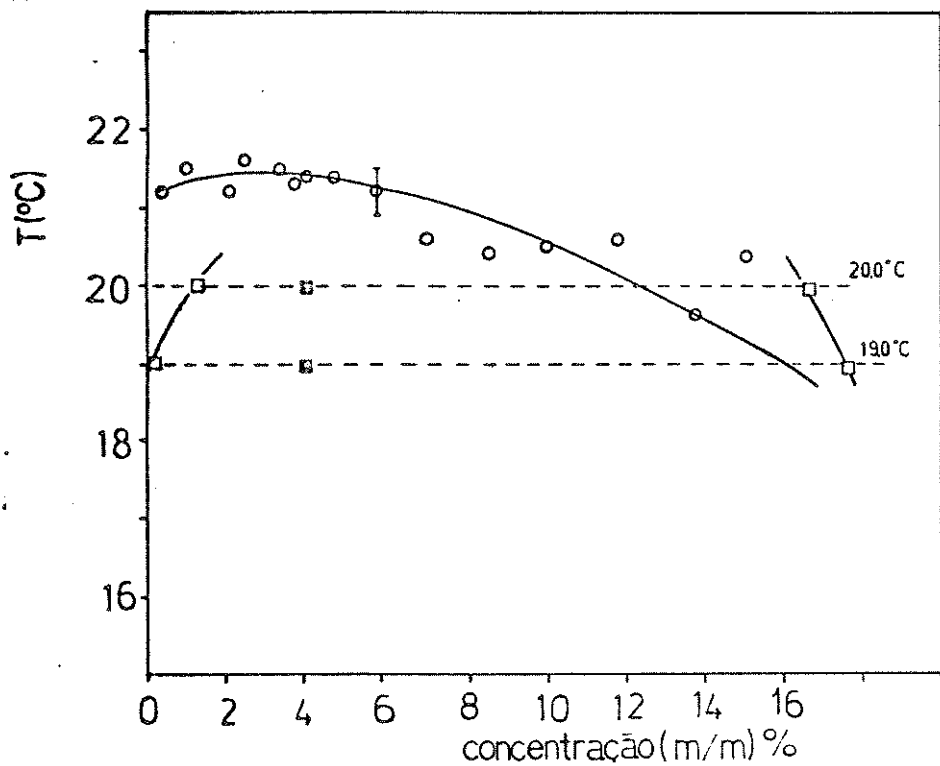


Figura 20) Curva de turvação (O) e curva de coexistência (□) com conodais (---) para soluções de P(S-b-BMA) F2 em 2-POH; (■) concentrações iniciais ( $c_2^0$ ).

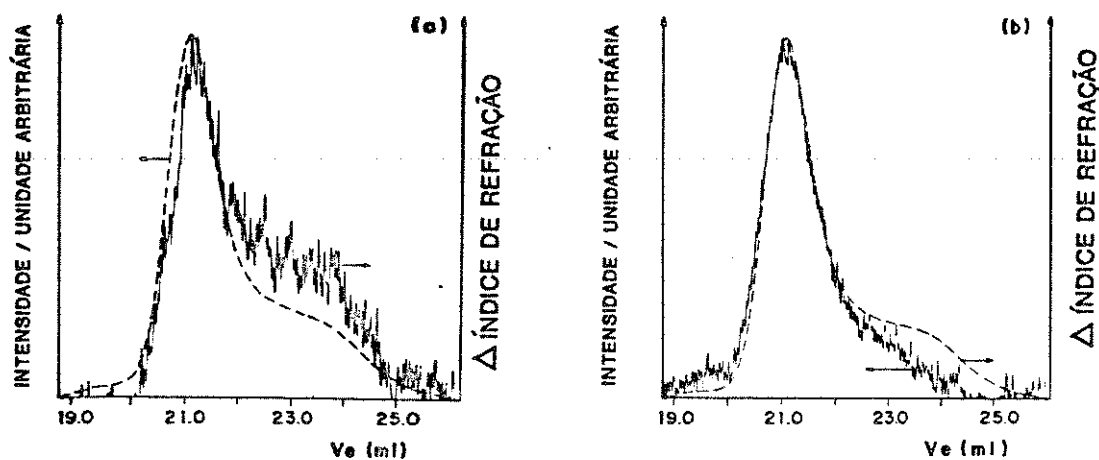


Figura 21) Cromatogramas típicos relativos às fases (a) sol e (b) gel das amostras P(S-b-BMA) F2 e F3. Detectores: Espectrofotômetro UV (---), refratômetro diferencial (—).

	sol	gel
alto $V_e$		
pico		
baixo $V_e$		

Figura 22) Representação das frações de P(S-b-BMA) presentes nas fases sol e gel.

#### 4.4) Regime semi-diluído

##### 4.4.1) Comportamento reológico

Soluções de copolímero bloco em um solvente seletivo podem apresentar comportamento reológico completamente diferente do observado para soluções dos mesmos copolímeros em um bom solvente ou para soluções de homopolímeros. Devido a seu comportamento reológico característico, copolímeros bloco são usados como aditivo para óleos automotivos lubrificantes (1, 10, 11, 68), como gelificantes na indústria de cosméticos (1, 12), e em processos de granulação de papel (1).

Variáveis como velocidade de cisalhamento, temperatura, concentração, pressão e qualidade do solvente podem exercer grande influência sobre o comportamento reológico de soluções de copolímero bloco, como mostram trabalhos reportados na literatura. Dondos e colaboradores (22, 31) verificaram em soluções de copolímero bloco em solvente não seletivos uma variação descontínua da viscosidade intrínseca com a temperatura, atribuída a uma mudança de conformação segregada para aleatória enovelada dos blocos. Kotaka e colaboradores (3), observaram uma transição de comportamento plástico não-linear para viscoelástico linear, tanto com aumento de temperatura como com a diminuição de concentração para soluções de poliestireno-bloco-polibutadieno em tetradecano e ftalato de dibutila, ambos solventes seletivos. Higgins e colaboradores (55) verificaram que soluções de poliestireno-bloco-poli(etileno-co-propileno) em dodecano apresentam uma concentração crítica, na qual uma transição de comportamento de líquido para gel ocorre, com ordenação de estruturas na solução, tanto com aumento de concentração, como com abaixamento de temperatura. Para soluções de poliestireno-bloco-polibutadieno-bloco-poliestireno em uma mistura de heptano e 1,4-dioxano, Tuzar e colaboradores (60, 61, 64) observaram que acima de uma concentração crítica as interações intermicelares aumentam e a viscosidade do sistema também aumenta. A seguir, a influência da temperatura, velocidade de cisalhamento, concentração e qualidade do solvente sobre o comportamento reológico do sistema 2-POH/P(S-b-BMA) é apresentada e discutida.



#### 4.4.1.1) *Variação da viscosidade em função da velocidade de cisalhamento e concentração.*

A viscosidade é uma propriedade dos fluidos que mede a resistência ao fluxo. Gráficos de viscosidade em função da velocidade de cisalhamento são chamados de curvas de fluxo e são parte fundamental da caracterização reológica do sistema. O comportamento reológico de um sistema é a base para vários processos industriais como a laminação e extrusão de plásticos, produção de tintas, cosméticos, para processos de lubrificação, gelificação e etc. Em outras palavras, é o comportamento reológico que dita as condições em que o sistema deve ser processado, empregado e armazenado.

As curvas de fluxo para soluções de P(S-b-BMA) em 2-POH em diferentes concentrações, a 40, 35, 30 e 25° C estão representadas nas Figuras 23a, 23b, 23c e 23d, respectivamente. A temperaturas superiores ou igual a 30° C (Figuras 23a, 23b e 23c), as soluções com concentrações menores que 4,4 % em massa de copolímero apresentam comportamento newtoniano, ou seja, a viscosidade não depende da velocidade de cisalhamento. Entretanto, soluções mais concentradas que 4,4 % apresentam comportamento não-newtoniano. A concentração na qual esta transição está ocorrendo é considerada uma concentração crítica,  $c^*$ . Na literatura (3, 55) encontram-se trabalhos que descrevem transições semelhantes a esta em concentrações de mesma ordem de grandeza, também para sistemas de um copolímero bloco em um solvente seletivo, bom solvente para um bloco e mau solvente para o outro. A concentração crítica ( $c^*$ ) tem sido relacionada ao início de entrelaçamentos entre as coroas das micelas, formando uma rede de cadeias altamente

entrelaçadas.

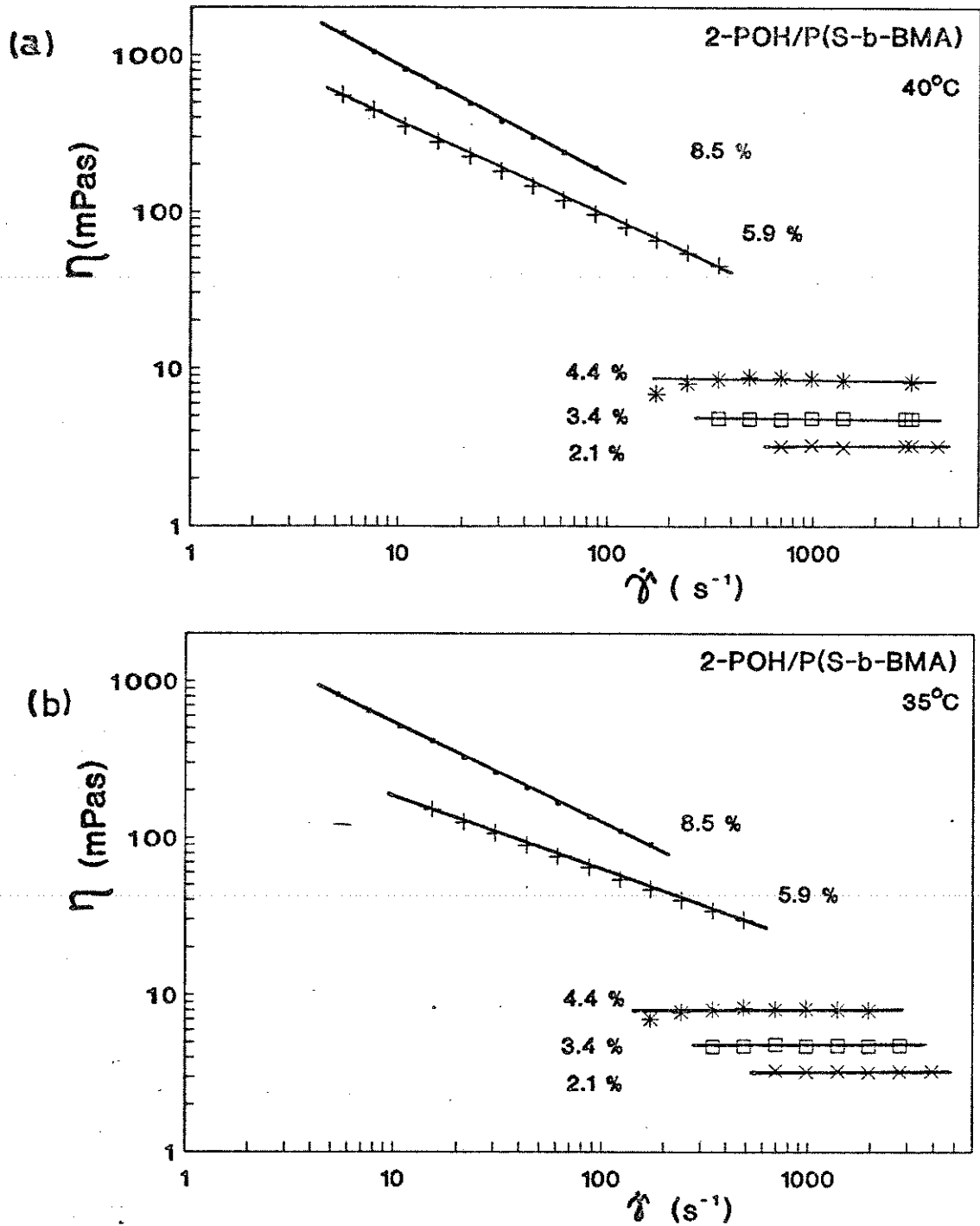


Figura 23) Curvas de fluxo para o sistema 2-POH/P(S-b-BMA) a (a) 40° C e (b) 35° C.

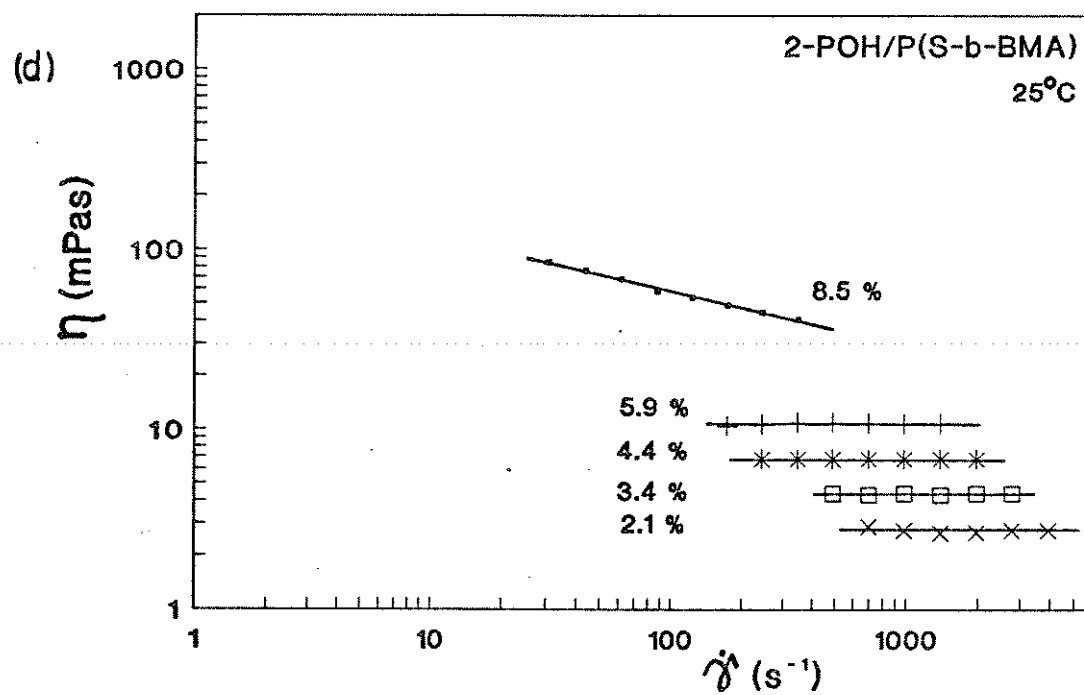
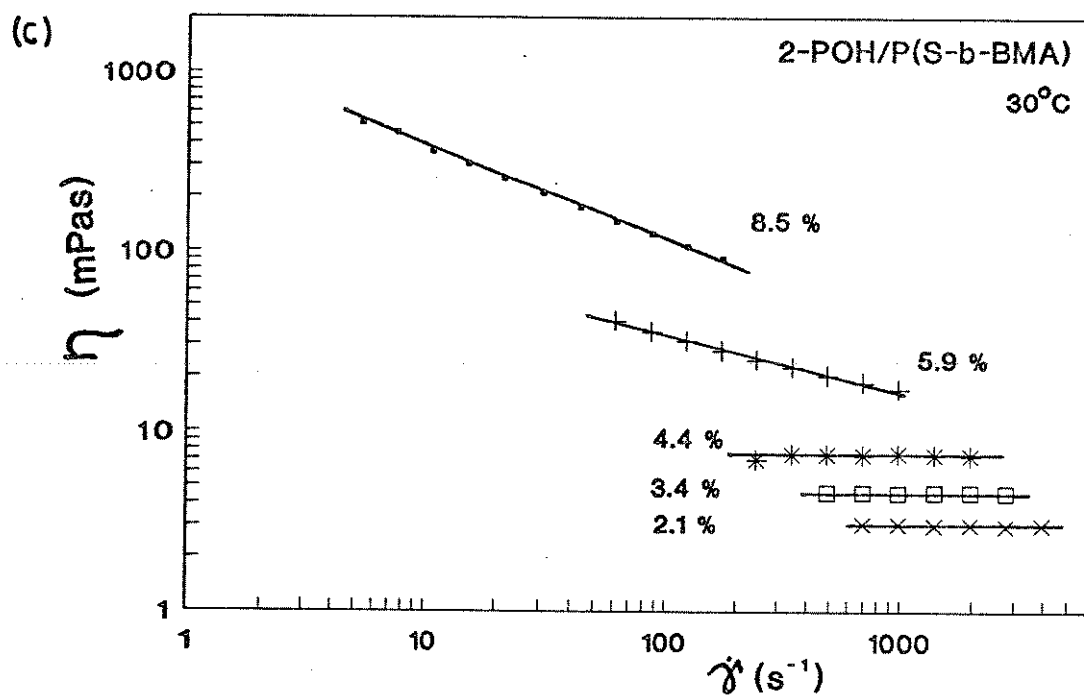


Figura 23) Curvas de fluxo para o sistema 2-POH/P(S-b-BMA) a (c) 30° C e (d) 25° C.

Por que somente soluções mais concentradas que 4,4% em massa de copolímero apresentam comportamento não-newtoniano? A razão principal está no fato de que em soluções mais diluídas que 4,4 % em massa de copolímero as micelas de P(S-b-BMA) se movem livremente em 2-POH, de modo que a viscosidade não varia com a velocidade com que é cisalhada e as diferenças entre as tensões normais às micelas na direção do fluxo ( $\sigma_{xx}$ ) e ortogonais a ela ( $\sigma_{yy}$ ,  $\sigma_{zz}$ ) (Figura 24) é zero. A partir de 4,4 % em massa de copolímero, as micelas já não se movem mais livremente, as coroas se entrelaçam, formando uma rede. Quando a solução está em repouso, os segmentos de BMA estão distribuídos homoganeamente assumindo a forma esférica, entropicamente mais favorecida. Além disso, há uma tendência a minimizar qualquer gradiente local de concentração, permitindo ao sistema a menor energia livre possível. Quando uma tensão é aplicada a um sistema semelhante ao 2-POH/P(S-b-BMA), os domínios de estireno não sofrem deformação, permanecendo como esferas rígidas, mas as coroas de BMA se deformam assumindo uma forma elíptica como representado nas Figuras 24 e 25, ou seja, o sistema passa de um estado isotrópico para um estado anisotrópico. Há uma tendência a retornar à conformação esférica de maior entropia. As forças restauradoras são também anisotrópicas. As tensões normais na direção do fluxo são maiores que nas direções ortogonais a ela e esta diferença aumenta com a velocidade de cisalhamento. Como resultado, a viscosidade varia com a velocidade de cisalhamento. Outra contribuição para este efeito é ilustrada na Figura 25, que mostra as micelas entrelaçadas sob cisalhamento. Há uma diminuição do entrelaçamento entre blocos de BMA entre algumas micelas (1 e 3) e um aumento de entrelaçamento entre outras (1 e 2). Os blocos de BMA, como

resposta, tendem a assumir uma conformação mais expandida ou mais contraída, a fim de deixar sua distribuição na rede o mais uniforme possível. As forças para trazer de volta a estrutura de equilíbrio mais uma vez são maiores na direção do fluxo do que nas direções ortogonais.

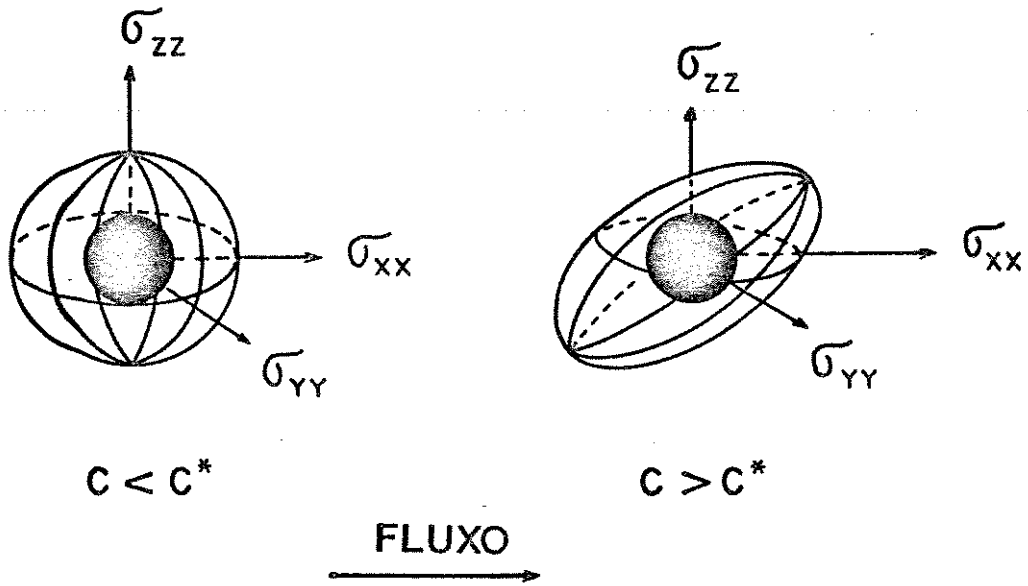
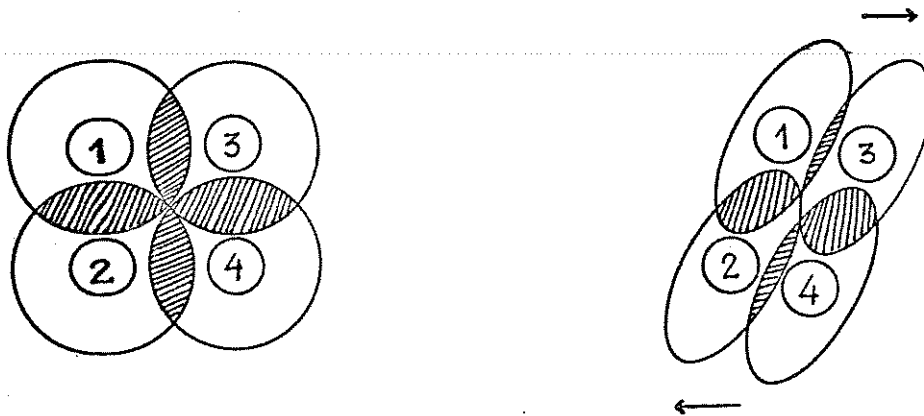


Figura 24) Tensões normais atuando na micela em fluxo, abaixo e acima da concentração de entrelaçamento.



micelas entrelaçadas em repouso

micelas entrelaçadas sob fluxo

Figura 25) Representação das micelas em repouso e sob cisalhamento, acima da concentração de entrelaçamento.

A 25° C (Figura 23d) a concentração crítica,  $c^*$ , é cerca de 5,9 % em massa de copolímero, ou seja, maior do que à temperatura de 40° C. 25° C é uma temperatura muito próxima à temperatura  $\theta$  do sistema 2-POH/PBMA ( $\theta = 24.1^\circ$  C) e as interações entre os blocos de BMA e o solvente não são tão favorecidas como a 40° C, havendo grande contração das coroas. Com a contração das coroas, a quantidade de copolímero necessária para formar a rede de entrelaçamentos se torna maior.

A concentração de entrelaçamento para soluções de polímeros pode ser obtida a partir de valores da viscosidade intrínseca,  $[\eta]$  (69). Para o sistema 2-POH/P(S-b-BMA) foram obtidos os valores de viscosidade intrínseca a 40 e 25° C (Figura 26), como sendo respectivamente,  $(40 \pm 4)$  ml/g e  $(25 \pm 4)$  ml/g, resultando nos seguintes valores de concentração de entrelaçamento:

$$c^* = \frac{1}{[\eta]} \quad [11]$$

$$25^\circ \text{ C} \Rightarrow c^* = \frac{1}{[\eta]} = (0,040 \pm 0,004) \text{ g/ml} = (5,0 \pm 0,8) \%$$

$$40^\circ \text{ C} \Rightarrow c^* = \frac{1}{[\eta]} = (0,025 \pm 0,003) \text{ g/ml} = (2,9 \pm 0,3) \%$$

Estes valores são próximos das concentrações a partir das quais ocorre a transição de comportamento newtoniano para não-newtoniano, confirmando que isto se deve a um entrelaçamento micelar (Figura 27).

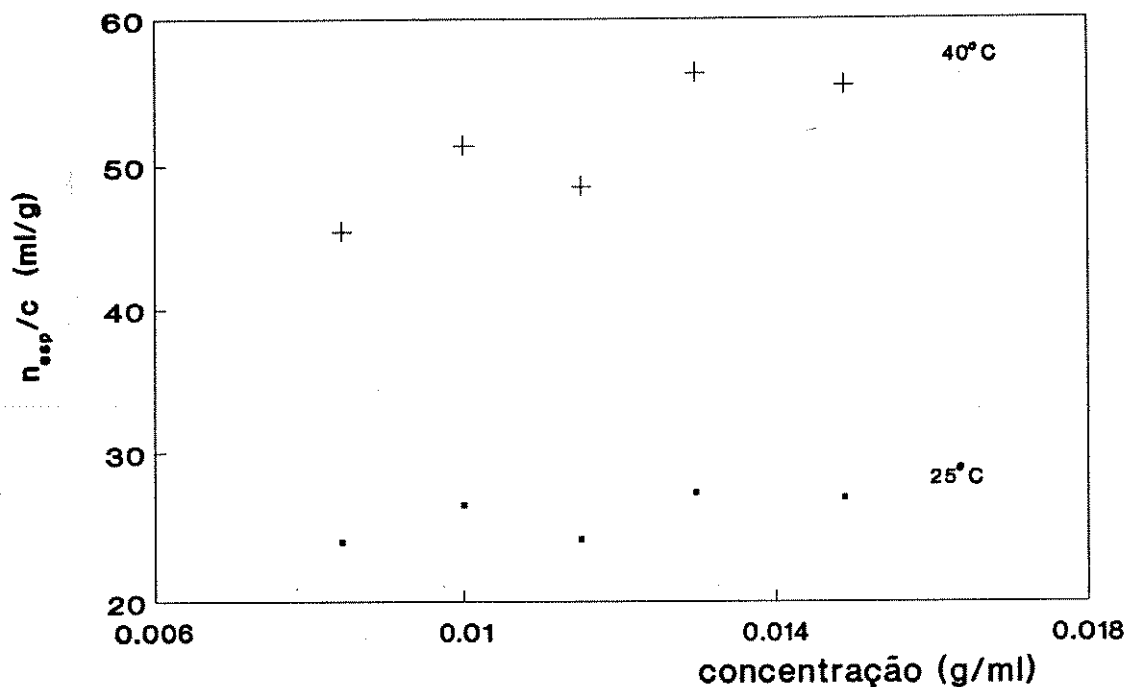


Figura 26) Gráfico de viscosidade específica/concentração ( $\eta_{esp}/c$ ) em função da concentração, a 40 e 25°C, para soluções diluídas de P(S-b-BMA) em 2-POH.

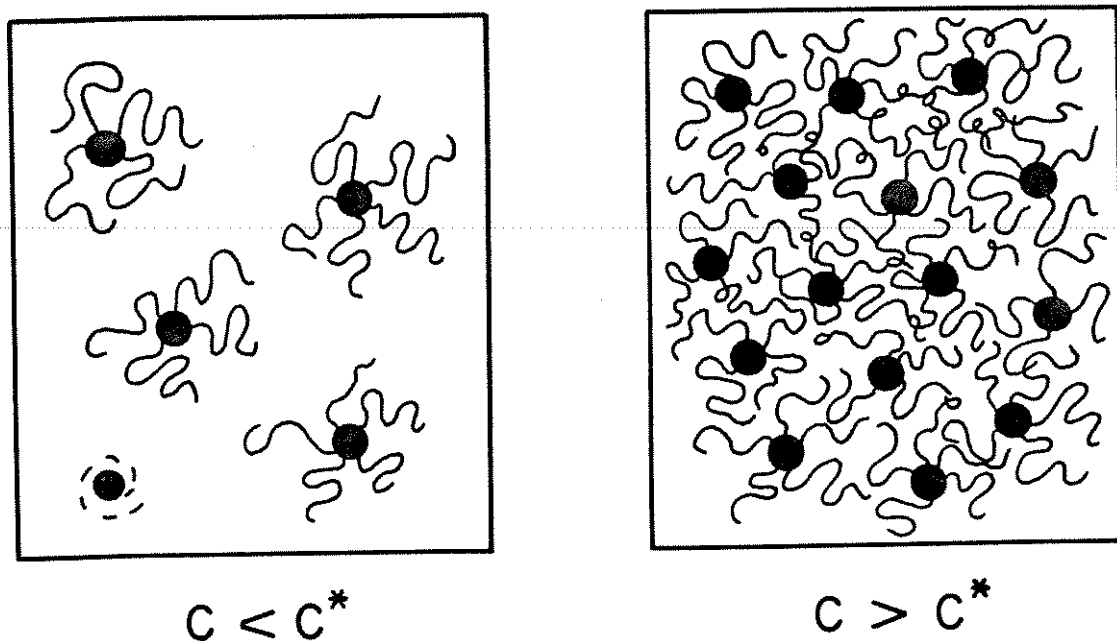


Figura 27) Representação da solução micelar de P(S-b-BMA) em 2-POH, em concentrações superior e inferior a  $c^*$ .

#### 4.4.1.2) Efeito da qualidade do solvente sobre a viscosidade intrínseca

A viscosidade intrínseca,  $[\eta]$ , é uma medida da dimensão (volume hidrodinâmico) de uma macromolécula isolada em um dado solvente. Dependendo da qualidade do solvente em que o polímero se encontra, as moléculas podem assumir diferentes conformações, e portanto, diferentes dimensões. Quanto melhor forem as interações termodinâmicas entre o polímero e o solvente, mais expandidas ficam as cadeias. Pode-se comparar como se comportam as cadeias de P(S-b-BMA) em um bom solvente, ciclohexanona (CHO), e em um solvente seletivo, 2-POH. Em CHO as cadeias de P(S-b-BMA) estão isoladas e ambos os blocos solvatados, ao contrário do que se observa em 2-POH, onde as cadeias se agregam em micelas. Assim, a viscosidade intrínseca de P(S-b-BMA) em CHO se refere a uma molécula individual, enquanto em 2-POH é referente a uma micela isolada. A 25° C uma cadeia isolada de P(S-b-BMA) em CHO apresenta viscosidade intrínseca igual a 96 ml/g, enquanto que a micela isolada de P(S-b-BMA) em 2-POH apresenta viscosidade intrínseca igual a 25 ml/g (Figura 28). Portanto, o volume hidrodinâmico de uma cadeia isolada em um bom solvente é 3,8 vezes maior do que o volume de uma micela que contém cerca de 100 cadeias agregadas em 2-POH, a 25° C. A 40° C esta relação cai para 2,4 vezes (Figura 28). Estas relações mostram que os blocos de estireno estão extremamente contraídos nos núcleos das micelas, praticamente sem interação nenhuma com o solvente, mesmo a temperaturas mais elevadas. Os blocos de BMA também assumem uma conformação parcialmente contraída devido à sua ligação com o núcleo da micela, conforme mostra a Figura 29.

Esta contração do bloco de BMA na micela pode ainda ser mais



evidenciada, comparando-se a viscosidade intrínseca de P(S-b-BMA) em 2-POH com a do homopolímero PBMA de mesma massa molar que o bloco, no mesmo solvente. Uma cadeia isolada de PBMA de  $M_w = 170 \text{ kg.mol}^{-1}$  apresenta viscosidade intrínseca de 16 e 28 ml/g, respectivamente a 25 e 40° C (Figura 28), ou seja, apenas 1,5 mais contraída que uma micela de 100 cadeias de P(S-b-BMA), nas mesmas condições experimentais.

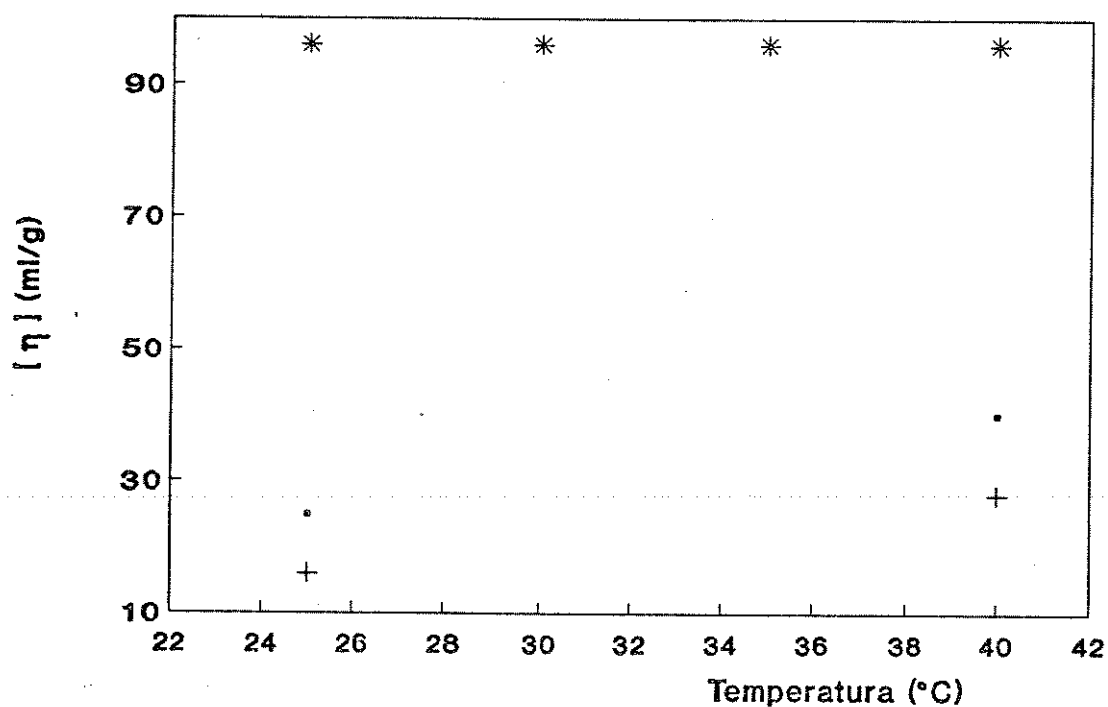


Figura 28) Variação da viscosidade intrínseca com a temperatura. (\*) CHO/P(S-b-BMA), (•) 2-POH/P(S-b-BMA), (+) 2-POH/ PBMA 170 kg/mol (calculado).

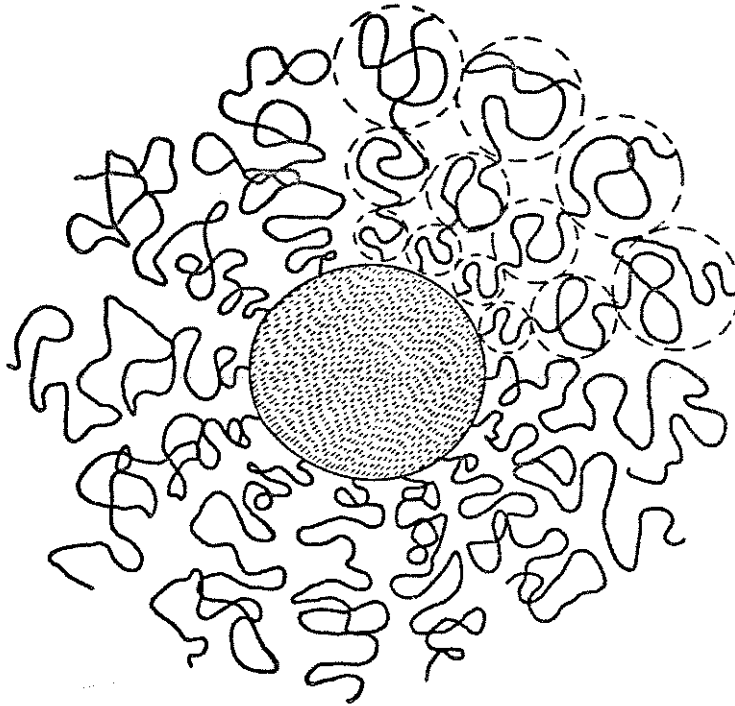


Figura 29) Representação da conformação dos blocos de BMA, que formam as coroas das micelas.

#### 4.4.1.3) *Variação da viscosidade em função da temperatura*

A viscosidade de líquidos newtonianos diminui com o aumento da temperatura, seguindo aproximadamente a relação de Arrhenius (10):

$$\eta = A e^{E_a / R T} \quad [12]$$

onde A é uma constante,  $E_a$  é a energia de ativação de fluxo, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura. Entretanto, soluções de copolímero

bloco em um solvente seletivo acima da concentração de entrelaçamento micelar podem apresentar um comportamento totalmente diferente.

A variação da viscosidade de soluções de P(S-b-BMA) em 2-POH em função da temperatura foi investigada de dois modos diferentes, como descrito na parte experimental, obtendo-se os mesmos resultados.

Soluções diluídas de 2-POH/P(S-b-BMA) (de 2,11 a 3,37 % em massa de copolímero) praticamente não apresentam variação de viscosidade com a temperatura (Figura 30), até velocidade de cisalhamento de  $4000 \text{ s}^{-1}$ . Soluções mais concentradas que 4,4 % em massa de copolímero, quando as micelas começam a entrelaçar e formar uma rede na solução, apresentam um comportamento muito diferente do normalmente observado para soluções de homopolímero. Observa-se um aumento de viscosidade com o aumento de temperatura, conforme mostrado na Figura 30. Para explicar tal comportamento, um modelo foi proposto, no qual as curvas relativas a concentrações superiores a  $c^*$  na Figura 30 são divididas em 4 regiões características. O modelo discute cada região característica (Figuras 31 a, b, c e d), considerando as interações termodinâmicas para explicar o comportamento reológico.

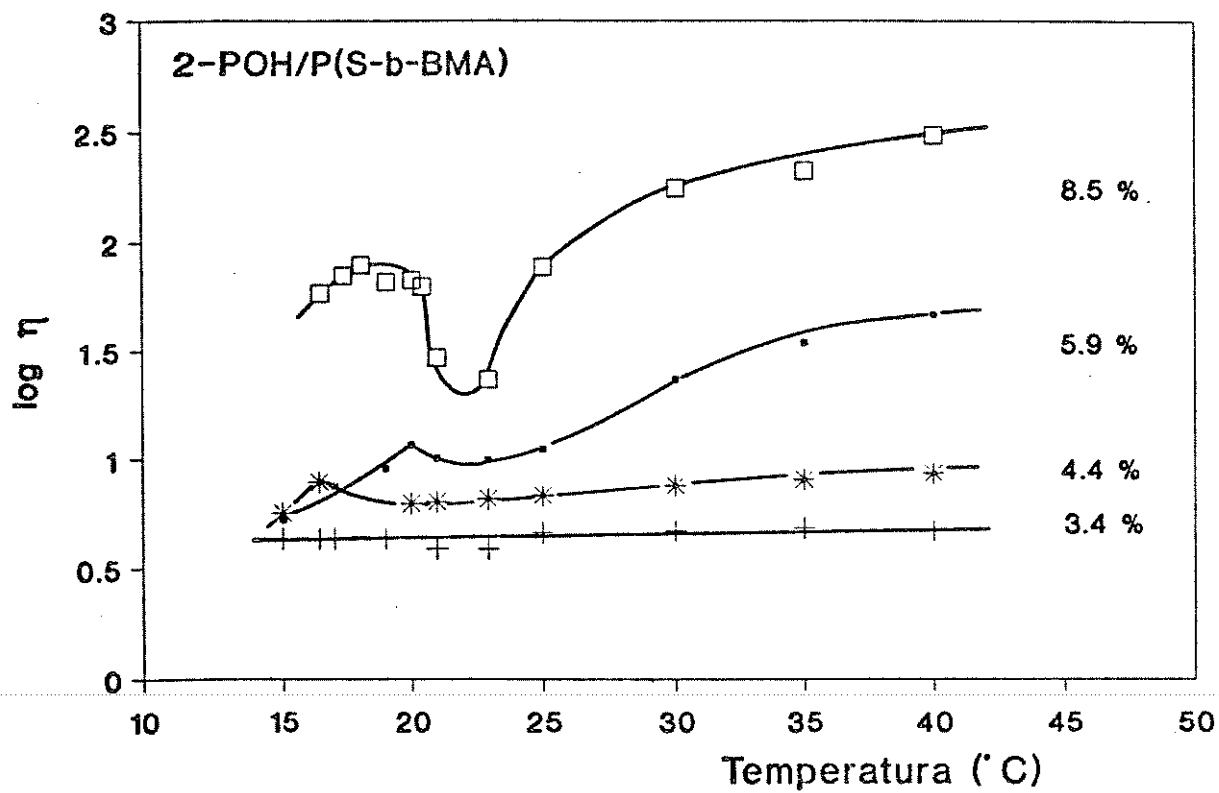


Figura 30) Variação da viscosidade de soluções de P(S-b-BMA) em 2-POH com a temperatura. Velocidades de cisalhamento:  $43 s^{-1}$ , □ ;  $346 s^{-1}$ , ◻, \*, +.

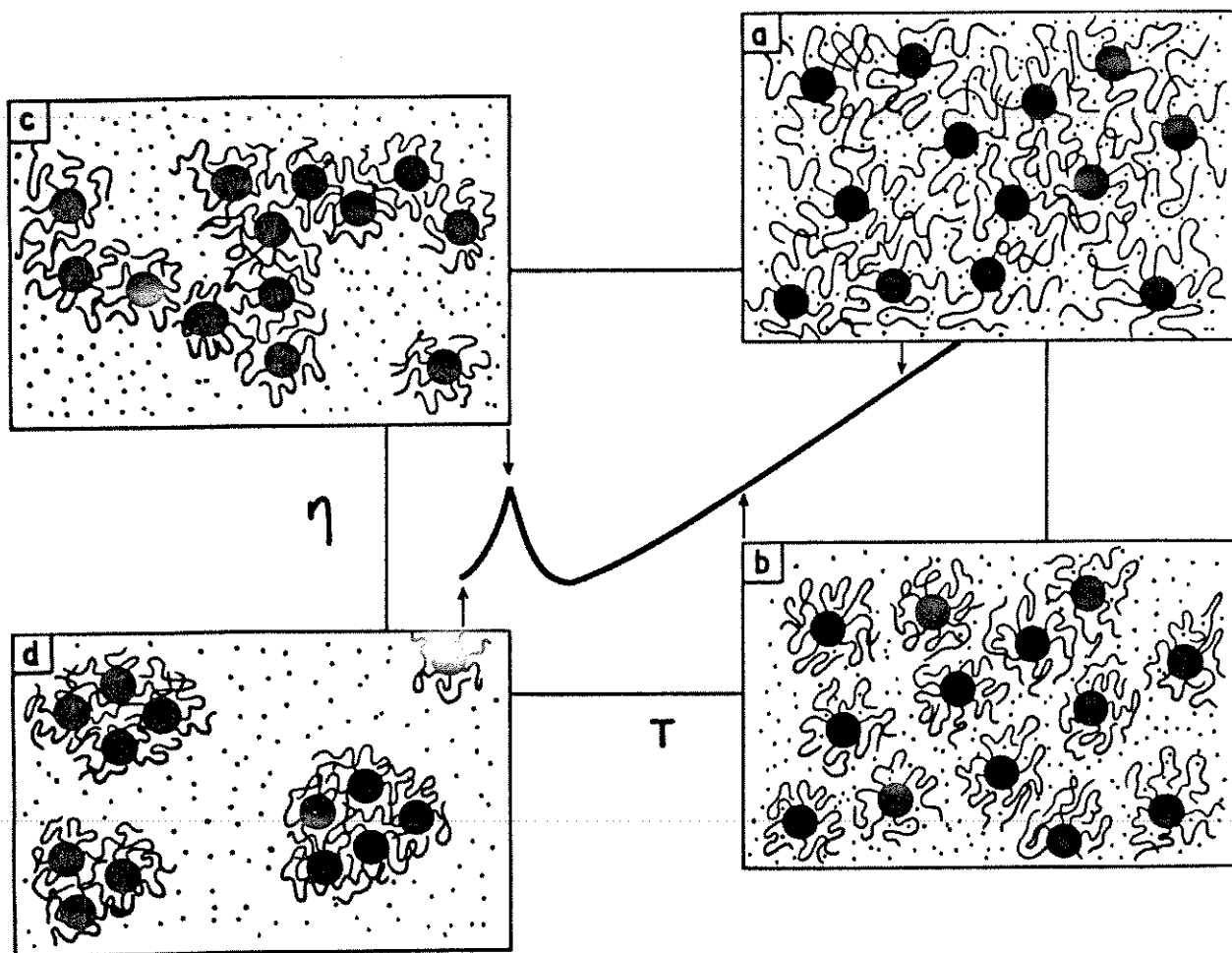


Figura 31) Curva típica de viscosidade em função da temperatura para soluções de 2-POH/P(S-b-BMA), acima de  $c^*$ , com representação esquemática da distribuição das micelas.

Na região Figura 31a, a temperatura está bem acima da temperatura  $\theta$  e os blocos de BMA estão bem expandidos devido às interações com o solvente, 2-POH, formando uma matriz altamente entrelaçada, com alta viscosidade. À medida que a temperatura é diminuída (Figura 31b), ao contrário do que ocorre com soluções de homopolímero, a viscosidade também diminui. Isto ocorre porque as interações entre 2-POH e os blocos de BMA pioram, os blocos de BMA contraem e os entrelaçamentos, por sua vez, são desfavorecidos, fazendo com que as micelas se movam mais livremente, diminuindo a viscosidade do sistema. Se a temperatura diminui abaixo da temperatura  $\theta$  dos blocos de BMA em 2-POH, observa-se um máximo de viscosidade (Figura 31c). Isto é bem conhecido também para soluções de homopolímeros perto da separação de fases. Próximo da temperatura crítica, a curva de energia livre de Gibbs,  $G$ , em função da composição é muito achatada. A segunda derivada de  $G$  em função de composição é praticamente zero em uma larga faixa de concentração (24, 33). Flutuações de concentração são, então, favorecidas, e o atrito entre segmentos de polímero aumenta. Pode-se imaginar de uma forma muito simplificada que neste sistema o movimento é como o de uma grande rede. Observa-se então um aumento de viscosidade. Abaixo da temperatura crítica, após os primeiros estágios da separação de fases, os domínios da fase rica em copolímero ficam dispersos na fase rica em solvente (Figura 31d) e a viscosidade diminui, assumindo valores próximos à viscosidade do solvente puro. Nesta região o sistema se comporta como uma emulsão e sua viscosidade poderia ser melhor descrita pela equação de Einstein (70):

$$\eta = \eta_{\text{solv}} (1 + k_E \phi_2) \quad [13]$$

onde  $\eta_{\text{sol v}}$  é a viscosidade do meio,  $\phi_2$  é a fração volumétrica da fase dispersa e  $k_E$  é o coeficiente de Einstein que se aproxima de 2,5 quando a viscosidade das gotas é muito maior do que a da matriz e de 1,0 quando a viscosidade do meio contínuo é muito maior que das gotas (70).

O modelo aqui proposto tem por finalidade descrever a variação do comportamento reológico com a temperatura, através das interações termodinâmicas e é relativo não somente ao sistema 2-POH/P(S-b-BMA), mas também a todos os outros sistemas micelares onde o componente anfifílico seja de média ou alta massa molar.

#### 4.4.1.4) Propriedades Reo-ópticas

Medidas reo-ópticas podem fornecer informações sobre a estrutura, orientação, birrefringência de materiais, dependendo do comprimento de onda da radiação incidente e do tipo de detector utilizado (71). Entretanto, neste trabalho, medidas reo-ópticas foram realizadas com uma outra finalidade: investigar a influência do cisalhamento na separação de fases do sistema 2-POH/P(S-b-BMA). O equipamento utilizado permite simultaneamente detectar a separação de fases por medidas turbidimétricas e reológicas em diferentes velocidades de cisalhamento. A Figura 32 mostra curvas de viscosidade e turbidez obtidas simultaneamente em 3 diferentes velocidades de cisalhamento para uma solução 5,9% em massa de P(S-b-BMA) em 2-POH. O pico de viscosidade coincide com a temperatura na qual a turbidez do sistema é máxima (patamar). Dentro do erro experimental, a temperatura de separação

de fases obtida por medidas de turbidez e/ou viscosidade independe da velocidade de cisalhamento e coincide com a obtida para o sistema sob repouso, para a mesma concentração.

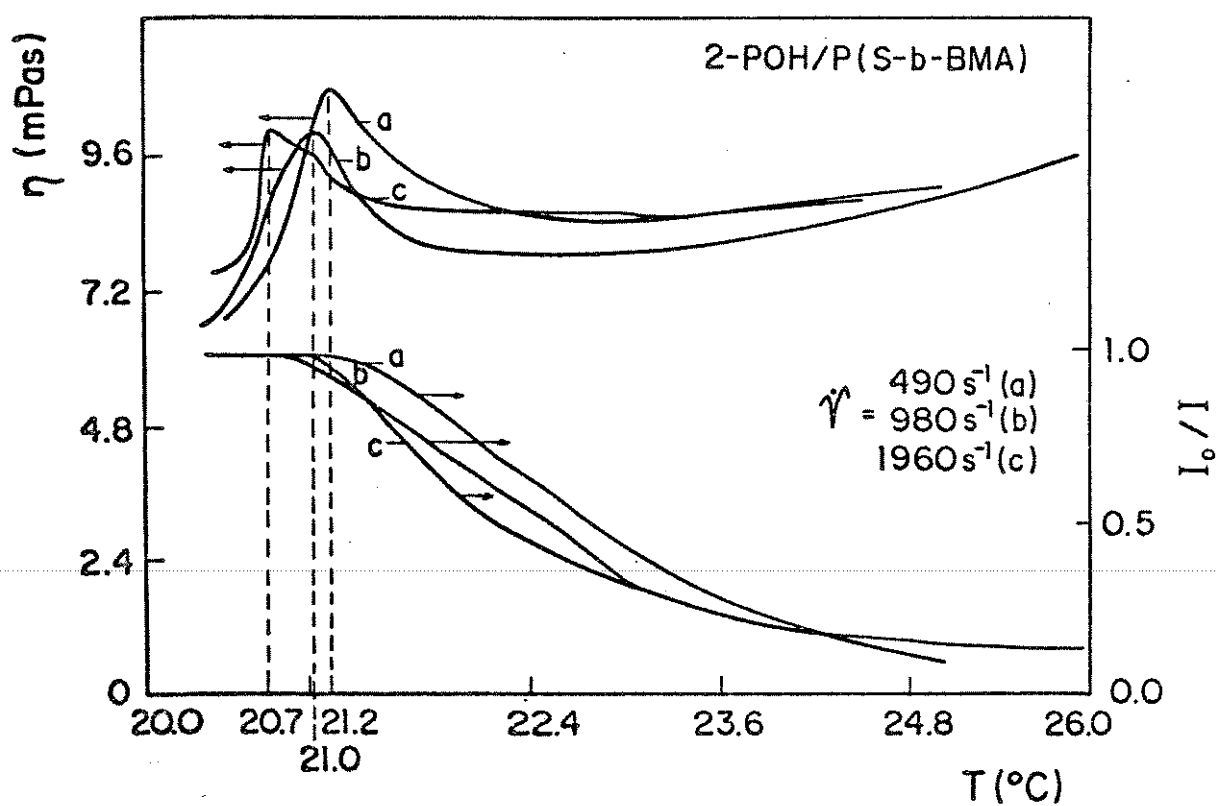


Figura 32) Medidas reo-ópticas obtidas para a solução 5,9 % em massa de copolímero, a 490, 980 e 1960  $\text{s}^{-1}$ .



Na literatura (72, 73) há exemplos de sistemas de homopolímeros, nos quais separação e solubilização de fases sofrem influência do cisalhamento, devido ao armazenamento de energia durante o fluxo. Este é um efeito entrópico relacionado a uma mudança conformacional de macromoléculas que tendem a assumir uma conformação estendida sob fluxo e uma conformação enovelada aleatória em repouso. No caso de soluções de copolímero bloco em um solvente seletivo, as conformações são restritas devido à formação de micelas. Os núcleos não se alteram sob cisalhamento e a alteração de conformação dos blocos formadores da coroa é naturalmente restrita devido a sua ligação com o núcleo. Portanto, mudanças sob fluxo são muito pequenas para que haja influência do cisalhamento sobre a temperatura de separação de fases.

#### *4.4.2) Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS)*

Medidas de espalhamento de raio-X a baixo ângulo (SAXS) foram realizadas em concentrações acima e abaixo da concentração de entrelaçamento micelar,  $c^*$ , a fim de se obter informações sobre as distâncias entre as micelas, suas dimensões e forma.

A Figura 33 mostra os resultados obtidos a partir de medidas de SAXS com soluções 4,0, 8,5 e 15 % em massa de copolímero de P(S-b-BMA) em 2-POH, na temperatura de 30° C. 15 e 8,5% em massa de copolímero são concentrações bem superiores à concentração de entrelaçamento das micelas. Comparando as posições dos picos primários das tres curvas obtidas, nota-se que para as duas soluções mais concentradas as distâncias interpartículas são iguais e

menores que para a solução mais diluída e abaixo da concentração de entrelaçamento. Além disso, o pico relativo à concentração 4 % é mau formado, indicando que a ordem no arranjo de micelas a longa distância praticamente desaparece, embora elas continuem mantendo uma distância média constante entre os vizinhos mais próximos. As curvas experimentais obtidas se mostraram bem adequadas para o modelo teórico de Percus-Yevick (74) desenvolvido para cálculo de tamanho de esferas rígidas perfeitas e monodispersas, estimando-se raio de 30 nm para os domínios observados nas 3 soluções testadas (Figura 34). Considerando que o núcleo é muito mais compactado que as coroas, muito provavelmente esta estimativa de raio igual a 30 nm é relativa ao raio do núcleo das micelas. É interessante que, mesmo em soluções com concentração 15% em massa de copolímero, a estrutura micelar esférica ainda é observada. SAXS é uma boa ferramenta para se estimar morfologia, arranjo e dimensões de estruturas de um sistema, mas normalmente estas estimativas devem ser confirmadas por microscopia eletrônica. Portanto, as dimensões e forma das micelas serão novamente discutidas na apresentação dos resultados de espalhamento de luz e de microscopia eletrônica.

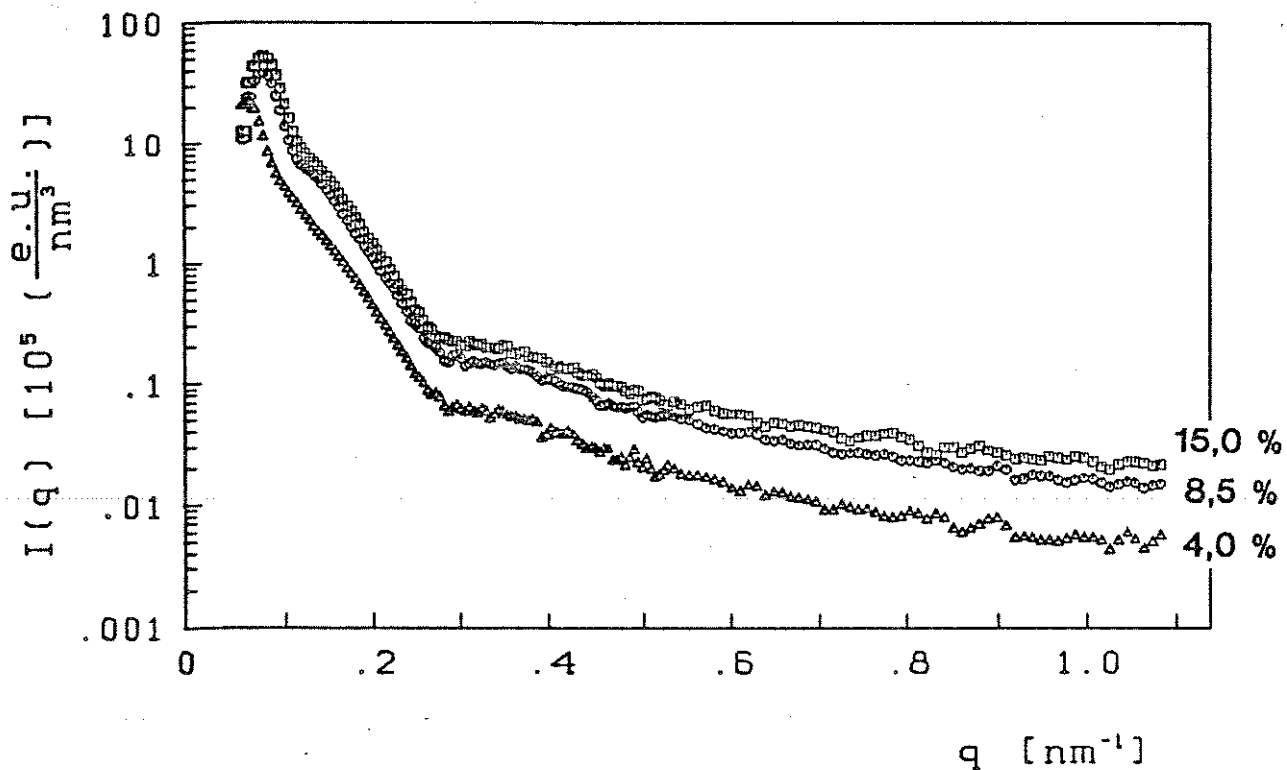


Figura 33) Curvas experimentais de SAXS obtidas para as soluções de P(S-b-BMA) em 2-POH. Intensidade de radiação espalhada em função do vetor de onda,  $q$ .

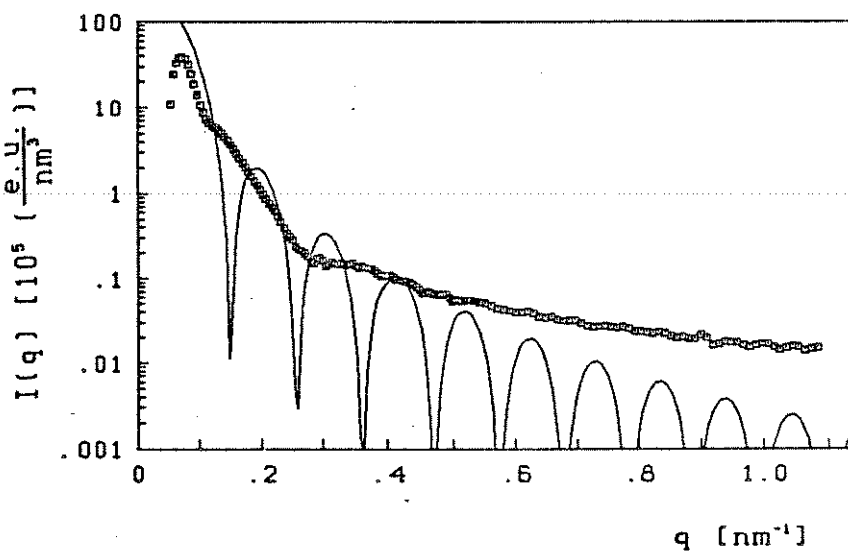
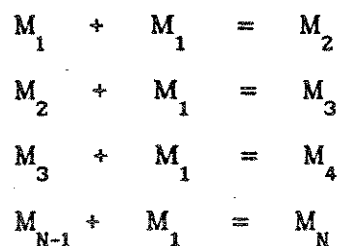


Figura 34) Comparação da curva experimental obtida por SAXS com modelo teórico para esferas rígidas.

Os resultados apresentados e discutidos até aqui se referem às soluções semi-diluídas. Nos próximos itens serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para soluções diluídas, referentes a formação e dimensão das micelas de P(S-b-BMA) em 2-POH.

#### 4.5) Regime diluído

Como discutido no item 4.1., isopropanol é um solvente seletivo para o copolímero P(S-b-BMA). Ele é um solvente  $\theta$  para os blocos de BMA e um mau solvente para os blocos de estireno, o que provoca a agregação dos blocos de estireno e formação de micelas, mesmo numa solução muito diluída. Na formação de micelas há um equilíbrio entre as N-moléculas e as micelas,  $M_N$ . São conhecidos dois processos de agregação (20, 75, 76). O primeiro é chamado de associação aberta, onde a formação de uma micela com N moléculas,  $M_N$ , ocorre através de uma adição em múltiplo estágio, a partir de cadeias dissociadas  $M_1$ :



Um exemplo deste tipo de agregação é o caso de soluções de surfactantes iônicos comuns em hidrocarbonetos (77). Se as constantes de equilíbrio de cada estágio são aproximadamente iguais, as espécies associadas tem uma

larga distribuição de tamanho. O segundo processo é o chamado de associação fechada. Neste caso ocorre a formação de um agregado monodisperso através de um único estágio:



onde  $m$  é o número de agregação médio das micelas. Numa primeira aproximação, pode-se dizer que há um equilíbrio único entre moléculas livres e micelas de um dado tamanho.

O processo de formação e a dimensão das micelas de P(S-b-BMA) em 2-POH são apresentados e discutidos nos itens seguintes.

#### *4.5.1) Caracterização das micelas*

As micelas foram caracterizadas quanto a sua morfologia, raio do núcleo e da coroa, estimando-se o número de moléculas agregadas através de medidas de espalhamento de luz e de microscopia eletrônica de transmissão (MET).

##### *4.5.1.1) Espalhamento de luz dinâmico*

Medidas de espalhamento de luz dinâmico de soluções de P(S-b-BMA) em 2-POH evidenciaram a presença de micelas até concentrações tão baixas quanto 0,004%. A sensibilidade do equipamento não permitiu medidas abaixo deste valor. Verificou-se, assim, que a concentração micelar crítica é menor ou igual a 0,004 %. Surfactantes não-iônicos geralmente apresentam c.m.c. muito

baixas, o que dificulta a sua detecção (78). Joanny e Leibler (5) estimam, que a c.m.c. para copolímeros bloco em solvente seletivo é proporcional a  $e^{-\gamma_{AS}}$ , sendo  $\gamma_{AS}$  a energia superficial entre o solvente e o núcleo da micela. Para o sistema 2-POH/P(S-b-BMA),  $\gamma_{S/2-POH}$  é elevada, favorecendo uma c.m.c. muito pequena. Já os surfactantes iônicos de baixa massa molar em meio aquoso apresentam c.m.c. mais elevadas, que podem ser facilmente detectadas por uma série de técnicas, dentre as quais as mais usuais são condutometria e tensão superficial. Uma solução aquosa de SDS a 25° C apresenta c.m.c. igual a 0,26 %, ou seja, no mínimo 65 vezes maior do que a c.m.c. estimada para o sistema 2-POH/P(S-b-BMA). Esta diferença reside no fato de que surfactantes iônicos apresentam alto grau de dissociação (19).

Na faixa de concentração de 0,004 a 0,4% em massa de copolímero nem o raio hidrodinâmico, nem o coeficiente de difusão variam com a concentração. Foram detectadas micelas monodispersas com raio hidrodinâmico médio,  $R_h$ , igual a  $(80 \pm 5)$  nm e com coeficiente de difusão médio,  $D$ , igual a  $1,20 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Trabalhos de caracterização de micelas de outros copolímeros bloco em um solvente seletivo encontrados na literatura (20, 60-62), fornecem dados de raio hidrodinâmico e coeficiente de difusão da mesma ordem de grandeza dos obtidos para as micelas de P(S-b-BMA) em 2-POH.

Os valores de  $R_h$  e  $D$  determinados para as micelas de P(S-b-BMA) em 2-POH são muito diferentes dos encontrados para micelas de dodecil sulfato de sódio (SDS), em solução aquosa, a 25° C. No caso de SDS os valores típicos encontrados para  $R_h$  e  $D$  são respectivamente, 2,5 nm e  $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (79, 80).

Técnicas de espalhamento de luz e de raios-X dão boas informações sobre

a forma e dimensão das partículas, além de informar sobre o arranjo estrutural do sistema, no caso de SAXS. Entretanto, técnicas de microscopia eletrônica são geralmente utilizadas para complementar ou confirmar as informações morfológicas.

#### 4.5.1.2) Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A Figura 35 mostra micelas monodispersas de uma solução 1,0 % em massa de copolímero P(S-b-BMA) em 2-POH observadas por MET, usando o método de preparação I, descrito na parte experimental. A vantagem deste método de preparação é que as micelas são observadas em solução eliminando possíveis artefatos devido à saída do solvente. A solução é rapidamente congelada, mantendo os blocos de estireno de forma contraída no núcleo e os blocos de BMA na forma expandida nas conformações assumidas em solução a 25° C. Estruturas esféricas monodispersas com raio de  $(28 \pm 2)$  nm são observadas. Uma vez que os núcleos são bem mais densos que as coroas, que são intumescidas pelo solvente, estas estruturas esféricas correspondem muito provavelmente aos núcleos das micelas, assim como nos resultados de SAXS. Como as micelas são relativamente monodispersas conforme os resultados de microscopia eletrônica e medidas de espalhamento de luz dinâmico, conclui-se que o processo mais provável envolvido na formação das micelas de P(S-b-BMA) em 2-POH é o de associação fechada. Este processo parece ser o mais frequente nos processos de associação de moléculas de copolímero bloco (1, 20, 55, 78), devido à baixa dissociação das moléculas.

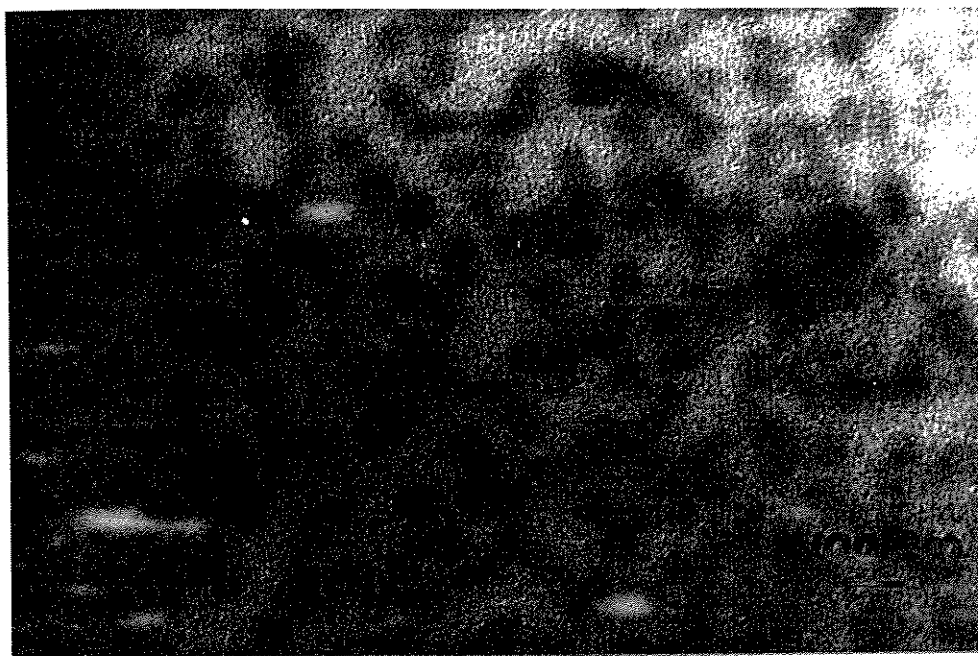


Figura 35) Micrografia das micelas de P(S-b-BMA) em 2-POH, obtidas pelo método I de preparação.

A fim de determinar as dimensões dos núcleos e das coroas, as micelas de P(S-b-BMA) foram coradas seletivamente com  $\text{RuO}_4$ , conforme descrito no método de preparação II da parte experimental, e observadas no microscópio eletrônico de transmissão. A Figura 36 mostra micrografias das micelas obtidas. Os núcleos formados pelos blocos de estireno são preferencialmente corados pelo  $\text{RuO}_4$ , são as partes mais escuras. Têm um raio médio,  $R_{\text{núcleo}} = (25 \pm 2)$  nm, coincidindo com os valores obtidos a partir da Figura 35. As coroas formadas pelos blocos de BMA são as partes mais claras e apresentam espessura média de  $(25 \pm 2)$  nm. Portanto, as micelas apresentam raio médio,



$R_{\text{micela}} = (50 \pm 2)$  nm. Para garantir a observação de micelas isoladas, este método foi utilizado para soluções muito diluídas (0,0086 % em massa de copolímero). M. Schmidt (81) determinou o raio de giração médio de micelas de P(S-b-BMA) em 2-POH, na mesma faixa de concentração e a 25° C, por espalhamento de luz estático, obtendo o valor  $R_g = (48 \pm 4)$  nm. Este valor concorda com o obtido pelas micrografias. Se considerarmos o valor de  $R_g$  aproximadamente igual ao valor do raio efetivo  $R$ , definido para uma esfera pela equação de Stokes (43) e combinando-o com os valores de viscosidade intrínseca das micelas a 25° C, é possível determinar a massa molar,  $M_{\text{mic}}$ , e o número de agregação das micelas através da relação proposta por Einstein (82):

$$[\eta] = \frac{10 \pi R N_A}{3 M_{\text{mic}}} \quad [14]$$

onde  $[\eta]$  é a viscosidade intrínseca da micela e  $N_A$  é o número de Avogadro.

De acordo com a relação [14], a massa molar micelar é estimada como sendo  $M_{\text{mic}} = 280 \times 10^5$  g/mol, e portanto, o número de moléculas por micela, é de aproximadamente 100. Estes valores são da mesma ordem de grandeza dos obtidos por Frank (62), Tuzar (61) e Price (20) para soluções de outros copolímeros bloco em um solvente seletivo.

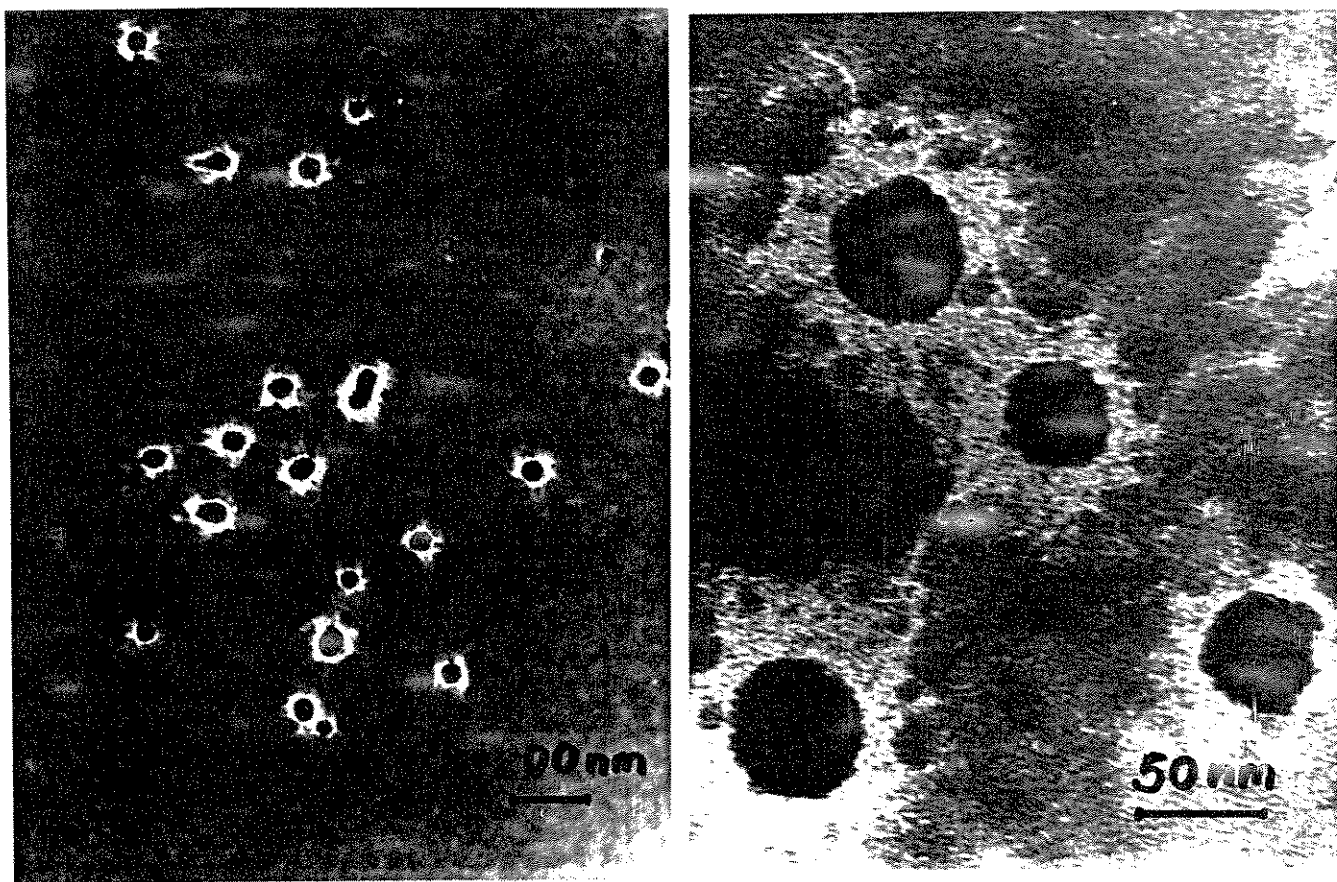


Figura 36) Micrografias das micelas de P(S-b-BMA) obtidas pelo método II de preparação.

Comparando a forma das micelas e as dimensões dos núcleos de estireno obtidos por MET a partir de soluções muito diluídas com as obtidas por medidas de espalhamento de raio-X a baixo ângulo a partir de soluções semi-diluídas, nota-se que nem a forma esférica, nem o raio do núcleo das micelas varia com o aumento de concentração. O fato da forma esférica se manter até a concentração de 15 % em massa de copolímero está de acordo com a estimativa teórica de morfologia de copolímeros bloco em um solvente seletivo, proposto por Meier (4) e que leva em consideração a energia livre

de cada tipo de estrutura em função da concentração. Como já visto na introdução (item 1.1.2), para concentrações de até 20 % em massa de copolímero a forma esférica é a de menor energia livre (Figura 4). O fato do raio dos núcleos não sofrer variação de tamanho com o aumento de concentração reflete um alto empacotamento dos blocos de estireno nos núcleos das micelas, sem penetração significativa de solvente.

## 5) CONCLUSÕES

a) O sistema 2-POH/P(S-b-BMA) apresenta 2 concentrações críticas na faixa de concentração menor que 15 % em massa de copolímero:

i) a c.m.c. do sistema, quando as cadeias individuais passam a se agregar em micelas, a qual é muito baixa ( $\leq 0,004$  %) e

ii)  $c^*$ , que é a concentração de entrelaçamento micelar;

b) soluções com concentrações menores que  $c^*$  apresentam comportamento newtoniano. Sua viscosidade intrínseca aumenta com a temperatura devido à expansão dos blocos de BMA em 2-POH;

c) soluções com concentrações maiores que  $c^*$  apresentam comportamento não newtoniano e a viscosidade das soluções aumenta com o aumento da temperatura (acima da temperatura  $\theta$ ). Para este último efeito foi proposto um modelo que relaciona as interações termodinâmicas com o comportamento reológico;

d) para soluções de P(S-b-BMA) em 2-POH em toda a faixa de concentração de 0,004 a 15 % em massa de copolímero, há micelas esféricas e o tamanho dos núcleos permanece inalterado,  $R_{\text{núcleo}} = (28 \pm 3) \text{ nm}$ ;

e) as micelas são formadas muito provavelmente por um processo de agregação fechado, são monodispersas, com raio hidrodinâmico médio igual a  $(80 \pm 5) \text{ nm}$  e cada micela contém aproximadamente 100 moléculas;

f) soluções de P(S-b-BMA) em 2-POH apresentam curva de separação de fases do tipo UCST. Os blocos de estireno estão contraídos nos núcleos das micelas, praticamente sem interagir com o solvente.

## REFERÊNCIAS

- (1) RIESS, G. et alii. Block copolymers. In: KROSCWITZ, J., editor. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. New York. Interscience Publishers, 1985. V. 2, p. 324-434.
- (2) SIQUEIRA, D.F. e NUNES, S.P.. Compatibilization of PVDF/PS with styrene and methyl methacrylate random and block copolymers. Polymer Networks and Blends, no prelo.
- (3) KOTAKA, T. e WATANABE, H.. Rheological and morphological properties of heterophase block copolymer solutions. In: OTTENBRITTE, R., editor. Rheology and Polymer Processing Multiphase Systems. München. Carl Hanser Verlag, cap. 5.2, p. 61-96, 1987.
- (4) MEIER, D.J.. Block Copolymer-solvent System: Thermodynamics and morphology. In: Block and graft copolymers. Syracuse, NY. Syracuse University Press, 1973. Cap. 6, p. 105-120.
- (5) JOANNY, J.F. e LEIBLER, L.. Phase transitions in polymer solutions. Polymer Prepr. (American Chemical Society, Div. Polym. Chem.), 29(1), p. 418-459, 1988.
- (6) SIQUEIRA, D.F. et alii. Adhesion and morphology of PVDF/PMMA and compatibilized PVDF/PS interfaces. Polymer, 32(6), p. 990-998, 1991.
- (7) UTRACKI, L.A.. Polymer Blends and Alloys. Hanser Publishers, 1989.
- (8) KAWAI, H. et alii. Thermodynamic interpretation of domain structure in solvent-cast films of A-B type block copolymers of styrene and isoprene. Journal of Polymer Science: Part A-2, 7, p. 1283-1302, 1969.
- (9) KAWAI, H. et alii. Studies on domain formation mechanism of A-B type

block copolymers from its solution. In: AGGARWAL, S.L., editor. Block Copolymers. New York. Plenum Press, 1970, p. 53-78.

(10) BARNES, H.A. et alii. An Introduction to Rheology. Amsterdam. Elsevier Science Publishers B.V., 1989.

(11) WOLF, B.A. e MADEREK, E.. Viscosity-index and polymer rheology. Makromolekulare Chemie, 161, p. 157-173, 1988.

(12) BAILEY, F.E. e KOLESKE, J.V.. Poly(ethylene oxide). New York. Academic Press Inc., 1976.

(13) GALLOT, B. e SADRON, C.. Heterophases in block copolymer/solvent systems in the liquid and in the solid state. Die Makromolekulare Chemie, 164, p. 301-332, 1973.

(14) GALLOT, B. e DOUY, A.. Polybutadiene / polystyrene / polybutadiene block copolymers - study of organized structures by X-ray diffraction, electron microscopy and differential scanning calorimetry. Die Makromolekulare Chemie, 156, p. 81-115, 1972.

(15) HASHIMOTO, T. et alii. Ordered structures in block copolymer solutions. 1. Selective solvents. Macromolecules, 16, p. 16-28, 1983.

(16) HASHIMOTO, T. et alii. Ordered structures in block copolymer solutions. 4. Scaling rules on size of fluctuations with block molecular weight, concentration and temperature in segregation and homogeneous regimes. Macromolecules, 16, p. 1093-1101, 1983.

(17) HASHIMOTO, T. et alii. Ordered structures in block copolymer solutions. 5. Equilibrium and nonequilibrium aspects of microdomain formation. Macromolecules, 16, p. 1434-1443, 1983.

(18) KOTAKA, T. et alii. Dielectric relaxation of styrene-isoprene diblock

copolymer solutions: a selective solvent system. Macromolecules, 24, p. 6175-6181, 1991.

(19) SHAW, D.J.. Introdução à química dos colóides e de superfície. São Paulo. Editora Edgard Blücher e EDUSP, 1975.

(20) PRICE, C.. Micelle formation by block copolymers in organic solvents. Pure and Applied Chemistry, 55(10), p.1563-1572, 1983.

(21) NOOLANDI, J. e HONG, K.M.. Theory of block copolymers micelles in solution. Macromolecules, 16, p. 1443-1448, 1983.

(22) DONDOS, A.. Investigations on conformations of styrene- $\alpha$  methyl styrene block copolymers in dilute solutions. Polymer Letters, 9, p. 871-875, 1971.

(23) KOTAKA, T. et alii. Thermodynamic and conformational properties of styrene - methyl methacrylate block copolymer in dilute solutions. III viscometric behaviour in relation to incompatibility of parent homopolymers. Polymer Journal, 1(6), p. 716-726, 1970.

(24) TAGER, A.A.. Physical Chemistry of Polymers. 2nd. edition, Moscow. Mir Publishers, 1978.

(25) VIEIRA, R.C.C.. Atlas de Mecânica dos Fluidos - Fluidodinâmica. São Paulo. Editora Edgard Blücher Ltda, 1971.

(26) RODRIGUEZ, F. Principles of Polymer Systems. 2nd. ed. New York. Hemisphere Publishing Corp., 1982.

(27) BUTKOV, E. Física-Matemática. Rio de Janeiro. Editora Guanabara Dois S.A., cap. 16, 1983.

(28) FERRY, J.D.. Viscoelastic Properties of Polymers. Toronto, John Wiley & Sons, 1980.

(29) SCHOFF, C.K.. Rheological Properties. In: KROSCWITZ, J., editor.

Encyclopedia of Polymer Science and Technology. New York. Interscience Publishers, 1988. V. 14, p. 454-541.

(30) SEARS, F. et alii. Física 2 - Mecânica dos fluidos - Calor - Movimento ondulatório. 2a. ed., Rio de Janeiro, Livros Técnicos Editora, 1984.

(31) DONDOS, A. et alii. Conformational transition of block copolymers in dilute solution and their morphology in the solid state. Makromolekulare Chemie, 191, 2309-2318, 1990.

(32) ANSARIFAR, M.A. et alii. Viscoelastic properties of polyacrylonitrile particles stabilized by a poly(2-vinylpyridine) / poly(tert-butylstyrene) block copolymer. Colloid and Polymer Science, 267, p.736-744, 1989.

(33) ELIAS, H.G.. Macromolecules. 2nd ed. New York, Plenum Press, 1984.

(34) PRUD'HOMME, J. e HO-DUC, N.. Conformation of styrene-isoprene block copolymers in dilute solution. In: Solc, K., editor. Order in Polymer Solutions. London, Gordon and Breach Science Publishers Ltd., p. 303-314, 1976.

(35) SANDERS, U.. Tese de Doutorado, Universidade de Mainz, 1989.

(36) SILVERSTEIN, R. et alii. Spectroscopic identification of organic compounds. 4th. ed. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1981.

(37) Polymer Handbook 2nd. ed.. BRANDRUP, J. e IMMERGUT, E.H., editores. John Wiley & Sons Inc., p. III 139, 1975.

(38) KONINGSVELD, R. e STAVERMAN, A.J.. Liquid-liquid phase separation in multicomponent polymer solutions. IV - Coexistence curves. Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere, 218(2), p. 114-124, 1967.

(39) WOLF, B.A. e SCHMIDT, J.R.. Demixing of unsheared and sheared solutions of polystyrene in tert-butyl acetate and the pressure influence on their



- flow behaviour. Colloid and Polymer Science, 257, p. 1188-1195, 1979.
- (40) HORST, R. Tese de Doutorado, Universidade de Mainz, 1992.
- (41) PECORA, R. e BERNE, B.J. Dynamic Light Scattering. New York, John Wiley & Sons Inc., 1976.
- (42) BERRY, G.C.. Light Scattering. In: KROSCWITZ, J., editor. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. New York. Interscience Publishers, 1987. V. 8, p. 721-794.
- (43) HIEMENTZ, P.C.. Principles of Colloid and Surface Chemistry. 2nd. ed.. New York, Marcel Dekker Inc., cap. 2, 1986.
- (44) PROVENCHER, S.W.. A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations. Computer Physics Commun., 27, p. 213-216, 1982.
- (45) PROVENCHER, S.W.. CONTIN: a general purpose constrained regularization programm for inverting noisy linear algebraic and integral equations. Computer Physics Commun., 27, p. 229-231, 1982.
- (46) ROE, R.-J.. X-ray diffraction. In: KROSCWITZ, J., editor. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. New York. Interscience Publishers, 1989. V. 17, p. 943-990.
- (47) BALTA-CALLEJA, F.J. e VONK, C.G.. X-Ray Scattering of Synthetic Polymers. JENKINS, A.D., editor. Amsterdam, Elsevier Science Publishers B.V., 1982.
- (48) Journal of Electron Microscopy, 14, p. 112-118, 1965.
- (49) TRENT, J.S.. Ruthenium tetroxide staining of polymers: new preparative methods for electron microscopy. Macromolecules, 17, p. 2930-2931, 1984.
- (50) TRENT, J.S. et alii. Ruthenium tetroxide staining of polymers for

electron microscopy. Macromolecules, 16, p. 589-598, 1983.

(51) DI PAOLA-BARANYI, G. e DEGRE, P.. Thermodynamic characterization of polystyrene - poly(n-butyl methacrylate) blends. Macromolecules, 14, p. 1456-1460, 1981.

(52) HEROLD, F. Tese de Doutorado, Universidade de Mainz, 1985.

(53) KAWAI, H. et alii. Rheological and morphological behaviour of styrene-butadiene diblock copolymer solutions in selective solvents. Journal of Rheology, 26(2), p. 153-179, 1982.

(54) NODA, I. et alii. Zero-shear viscosity of block copolymers in semidilute solutions. Polymer Journal, 23(3), p. 227-232, 1991.

(55) HIGGINS, J.S. et alii. Comparison of the structural and rheological consequences of micelle formation in solutions of a model diblock copolymer. Polymer, 29, p. 1968-1978, 1988.

(56) SHIMA, M. et alii. Solutions properties of styrene-p-chloro styrene diblock copolymers. European Polymer Journal, 17, p. 497-502, 1981.

(57) WINNICK, M.A. et alii. Light scattering study of the association behaviour of styrene-ethylene oxide block copolymers in aqueous solution. Macromolecules, 24, p. 87-93, 1991.

(58) MANDEMA, W. et alii. Association of block copolymers in selective solvents. 1. Measurements on hydrogenated poly(styrene - isoprene) in decane and trans-decalin. Makromolekulare Chemie, 100, p. 1521-1538, 1979.

(59) PRICE, C. et alii. Phase separation in a micellar solution of a block copolymer in the region of a lower critical solution temperature. Polymer Communications, 24, p. 200-202, 1983.

(60) TUZAR, Z. et alii. Dilute and semi-dilute solutions of ABA block

copolymer in solvents selective for A or B blocks: 1. Small angle X-ray scattering study. Polymer, 31, p. 2112-2117, 1990.

(61) TUZAR, Z. et alii. Dilute and semi-dilute solutions of ABA block copolymer in solvents selective for A or B blocks: 2. Light scattering and sedimentation study. Polymer, 31, p. 2118-2124, 1990.

(62) FRANK, C.W. e YEUNG, A.S.. Block copolymer micelle solutions: 1. Concentration dependence of polystyrene-poly(ethylene propylene) in heptane. Polymer, 31, p. 2089-2100.

(63) FRANK, C.W. e YEUNG, A.S.. Block copolymer micelle solutions: 2. An intrinsic excimer fluorescence study. Polymer, 31, p. 2101-2111, 1990.

(64) TUZAR, Z. et alii. Block copolymer micelles near critical conditions. Journal of Colloid and Interface Science, 105(2), p. 372-377, 1985.

(65) WILHELM, M. et alii. Poly(styrene-ethylene oxide) block copolymer micelle formation in water; a fluorescence probe study. Macromolecules, 24, p. 1033-1040, 1991.

(66) RIESS, G. et alii. Fluorescence probe techniques used to study micelle formation in water-soluble block copolymers. Langmuir, 6, p. 514-516, 1990.

(67) RIESS, G. et alii. Micellization of polystyrene-poly (ethylene oxide) block copolymers in water. 5. A test of the star and the mean field models. Macromolecules, 25, p.644-652, 1992.

(68) PRICE, C. et alii. A study of micelle formation by a polystyrene - poly(ethylene propylene) block copolymer in a base lubricating oil. Polymer, 21, p. 9-10, 1989.

(69) SIMHA, R.. Effect of concentration on the viscosity of dilute solutions. J. Research Natl. Bur. Standards, 42, 409-418, 1949.

- (70) NIELSEN, L.E.. Polymer Rheology. New York, Marcel Dekker, 1977. Cap. 4, p. 56.
- (71) WILKES, G.L.. Rheo-optical Properties. In: KROSCWITZ, J., editor. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. New York. Interscience Publishers, 1988. V. 14, p. 542-621.
- (72) WOLF, B.A. et alii. Influence of shear on the demixing of polymer solutions. 1. Apparatus and experimental results. Makromolekulare Chemie, 189, p. 1613-1625, 1988.
- (73) WOLF, B.A. et alii. Influence of shear on the demixing of polymer solutions. 2. Stored energy and theoretical calculations. Makromolekulare Chemie, 189, p. 1626-1634, 1988.
- (74) THOMAS, E.L. e KINNING, D.. Hard spheres interactions between spherical domains in diblock copolymers. Macromolecules, 17, p. 1712-1718, 1984.
- (75) HUNTER, R.J.. Foundations of Colloid Science. New York. Oxford University Press, 1991. Cap. 10.
- (76) ELIAS, H.G.. Association of synthetic polymers. In: SOLC, K.. Order in Polymer Solutions. London, Gordon and Breach Science Publishers Ltd., 1976, p. 209-238.
- (77) KERTES, A.S.. Aggregation of surfactants in hydrocarbons. Incompatibility of the critical micellar concentration concept with experimental data. In: MITTAL, K.L., editor. Micellization, and Microemulsions. New York, Plenum Press, 1977. Vol. I.
- (78) SHINODA, K. et alii. Colloidal Surfactants. New York, Plenum Press, 1963. Cap. I.
- (79) HALL, G.D. e TIDDY, G.J.T.. Surfactant solutions: dilute and

concentrated. In: LUCASSEN-REYNDERS, E.H. Anionic Surfactants - Physical Chemistry of Surfactant Action. New York, Marcel Dekker Inc., 1981.

(80) In: ZANA, R.. Surfactant Solutions. New York, Marcel Dekker Inc., 1987.

(81) SCHMIDT, M. Comunicação pessoal.

(82) EINSTEIN, A. Berichtigung zu meiner Arbeit: "Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen". Ann. Physik, 34, p. 591-592, 1911.

(83) REHAGE, G. et alii. Makromol. Chem., 88, p.232-234, 1965.