

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais

Espectroscopia de Correlação de Fótons
no estudo da dinâmica molecular do
*Copolímero Radial de poli(isopreno-*b*-butadieno)*
Regimes: diluído e semi-diluído

Cléia de Andrade Salles

Mestre em Química

Orientação do trabalho de doutorado

Orientador: Prof. Dr. Dimitrios Samios

Instituto de Química – UFRGS

Co-orientador: Prof. Dr. Marly A. Maldaner Jacobi

Instituto de Química – UFRGS

Banca Examinadora

Prof. Dr. Álvaro V.N. de Carvalho Teixeira
Dept. de Física – ufmg

Prof. Dr. Marcos Antônio Villetti
Dept. Físico-Química – ufsm

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira
Dept. Eng. de Materiais – ufrgs

Prof. Dr. César Liberato Petzhold
Dept. Química Orgânica – ufrgs

*Tese apresentada ao PGCIMAT da UFRGS em
preenchimento final aos requisitos para a obtenção do
título de Doutor em Ciência dos Materiais. Trabalho
Parcialmente Financiado pelo CNPq.*

Porto Alegre, 27 de junho de 2003.

Aos meus queridos pais

Eny e José

Agradecimentos

Ao Dr. Dimitrios Samios pela orientação, acolhida, respeito e profissionalismo.

À Dra. Marly M. Jacobi, minha primeira orientadora, pela consideração, respeito, profissionalismo e amizade recheada de cuidados especiais que teve para comigo durante esta trajetória.

À Dra. Nádyá P. Silveira pela orientação experimental na técnica de espalhamento de luz, pelas proveitosas discussões científicas, pelo exemplo de profissionalismo e inestimável amizade.

Ao Dr. César Petzhold pelas proveitosas discussões científicas e amizade.

Aos meus colegas de laboratório pela acolhida e em especial, aos Fabianos (Vargas e Rodembush) pela colaboração científica e carinho.

As minhas companheiras e amigas Adriane Simanke, Isabel Riegel e em especial, a minha querida irmã de coração Carmen Calcagno, pelo constante carinho, auxílio e incentivo.

Aos amigos da UNED pelo incentivo e carinho.

Aos meus queridos pais, filho, esposo e irmãs pelo inestimável amor, pelo apoio, pela torcida e por terem caminhado comigo os meus momentos de infortúnios.

E é claro, que nada disso seria possível sem a vontade do Pai Maior, que protege e orienta a todos os seus filhos.

Observação

Partes do presente trabalho foram apresentados nos seguintes eventos:

- Cléia de A Salles, Nádyá P. da Silveira, Marly A M. Jacobi, Dimitrios Samios, “*Espectroscopia de Correlação de Fótons em Copolímero Radial de Poli(isopreno-b-butadieno)*”, 4º Congresso Brasileiro de Polímeros, Salvador/BA, Outubro de 1997.
- Cléia de A Salles, Nádyá P. da Silveira, Marly A M. Jacobi, Dimitrios Samios, “*Espectroscopia de Correlação de Fótons em Copolímero Radial de Poli(isopreno-b-butadieno)*”, V Encontro de Química da Região Sul, Porto Alegre/RS, Outubro de 1997.
- Salles, C. de A, Borges, S.G., Silveira da, N.P., Jacobi, M.A M., Samios, D., “*Espalhamento de Luz Dinâmico e estático em Soluções Diluídas de Polidienos: PI e PB*”, 21ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas/MG, Maio de 1998.
- Cléia de A Salles, N.P. da Silveira, M.M. Jacobi, D. Samios, “*Solution Dynamics of Star Poly(isoprene-b-butadiene) Copolymer. Light Scattering – Photo Correlation Studies on Dilute Semidilute Solutions*”, VIII International Macromolecular Colloquium, Canela/RS, Setembro de 1998.

Índice Geral

Resumo	XII
Abstract	XIII
1. Introdução.....	1
2. Objetivos.....	3
3. Fundamentos Teóricos.....	4
3.1. Espalhamento de Luz (LS).....	4
3.2. Espalhamento de Luz Estático (SLS).....	10
3.3. Espectroscopia de Correlação de Fótons (PCS).....	14
3.3.1. Função de Correlação Temporal (FCT).....	15
3.3.2. Análise da Função de Correlação Temporal (FCT).....	19
3.4. Propriedades Estáticas e Dinâmicas de Polímeros Radiais.....	23
3.4.1. Processos de Relaxação.....	26
4. Revisão bibliográfica.....	28
5. Experimental.....	37
5.1. Equipamento de espalhamento de luz e viscosidade	37
5.2. Condições para execução das medidas de espalhamento de luz	37
5.3. Polímeros Analisados.....	38
5.4. Preparação das soluções e Medidas de Espalhamento de Luz....	40
5.5. Tratamento matemático de dados de espalhamento de luz.....	41
6. Resultados e Discussão.....	42
6.1. Caracterização dos Polímeros.....	43
6.1.1. Caracterização dos polímeros por GPC, RMN de ¹ H, viscosimetria, DSC, DS.....	43
6.1.2. Caracterização por SLS, cálculo da concentração crítica e incremento do índice de refração.....	44
6.2. Espalhamento de Luz Estático (SLS) – Método de Zimm.....	46
6.3. Espectroscopia de Correlação de Fótons (PCS): Comportamento do copolímero radial fracionado – (IB) ₄ , em regime diluído e semi- diluído, na temperatura de 25°C.....	51

6.4. Tratamentos Teóricos dos Dados Experimentais.....	72
6.5. Influência da temperatura no comportamento dinâmico do sistema radial (IB) ₄ , nos regimes diluído e semi-diluído.....	76
6.6. Influência da polidispersão no sistema radial.....	89
6.7. Comparação dos tempos de relaxação dos sistemas em diferentes temperaturas, no regime diluído.....	93
7. Conclusões.....	97
8. Sugestões para trabalhos futuros.....	100
9. Referência bibliográficas.....	101

Índice de Figuras

Figura 1: Representação de uma interação de onda eletromagnética com a matéria.....	5
Figura 2: Representação esquemática de um sistema de espalhamento de luz, intensidade de luz em função do tempo do experimento.....	7
Figura 3: Geometria de um experimento de espalhamento de luz.....	7
Figura 4: Representação dos vetores de onda espalhado k_s e incidente k_i e o vetor espalhamento q	8
Figura 5: Representação esquemática da dependência entre o comprimento relativo de escala q e a maior dimensão do objeto L observado em um experimento de LS.....	9
Figura 6: Representação gráfica genérica do gráfico de Zimm.....	13
Figura 7: Função de amostragem típica de um processo de flutuação de parâmetros contínuos, com variação da propriedade $x(t)$. Sendo, $t_n = n\Delta t$ e x_n o valor da propriedade em $t_0 + n\Delta t$	17
Figura 8: Função de correlação temporal $\langle x(\tau)x(0) \rangle$ da propriedade não periódica x	17
Figura 9: Representação esquemática de pulsos fotoelétricos que chegam ao correlador e computação da função de correlação.....	18
Figura 10: Espectro óptico da luz espalhada por uma partícula em movimento Browniano.....	20
Figura 11: Representação do tamanho do "blob" em função da concentração.....	22
Figura 12: Representação esquemática de um copolímero radial, com funcionalidade igual a quatro (4-braços), onde A representa o bloco de butadieno e B o bloco de isopreno.....	40
Figura 13: Cromatogramas típicos obtido por GPC do copolímero radial de poli(isopreno-b-butadieno) <i>não-fracionado</i> (a) e <i>fracionado</i> com funcionalidade $f = 4$ (b).....	45
Figura 14: Gráfico de Zimm do copolímero radial de poli(isopreno-b-butadieno) em ciclohexano.....	46

Figura 15: Dependência angular da luz espalhada da solução de (IB) ₄ em ciclohexano, T= 30°C.....	48
Figura 16: Intensidade da luz espalhada em função da concentração para a amostra do copolímero radial, (IB) ₄	49
Figura 17: Módulo osmótico reduzido em função do parâmetro X : modelo esfera, modelo cadeia-flexível e valores experimentais para o (IB) ₄	50
Figura 18: Funções de correlação temporal para a amostra na concentração $c=1\text{mg/mL}$, em regime diluído, a diferentes ângulos de espalhamento θ , $T=25^\circ\text{C}$	51
Figura 19: Funções de correlação temporal para a amostra na concentração $c=60\text{mg/mL}$, em regime semi-diluído, a diferentes ângulos de espalhamento θ , $T = 25^\circ\text{C}$	52
Figura 20: Amplitudes de distribuição das taxas de relaxação Γ (s^{-1}) em diferentes vetores de espalhamento θ , para a amostra em regime diluído, $c=1,0\text{ mg.mL}^{-1}$	54
Figura 21: Amplitudes de distribuição das taxas de relaxação Γ (s^{-1}) em diferentes vetores de espalhamento θ , para a amostra em regime diluído, $c=30,0\text{ mg.mL}^{-1}$	55
Figura 22: Amplitudes de distribuição das taxas de relaxação Γ (s^{-1}) em diferentes vetores de espalhamento θ , para a amostra em regime diluído, $c=60,0\text{ mg.mL}^{-1}$	56
Figura 23: Amplitudes de distribuição das taxas de relaxação Γ (s^{-1}) em diferentes concentrações a $\theta=75^\circ$	57
Figura 24: Amplitudes de distribuição das taxas de relaxação Γ (s^{-1}) em diferentes concentrações a $\theta=90^\circ$	58
Figura 25: Amplitudes de distribuição das taxas de relaxação Γ (s^{-1}) em diferentes concentrações a $\theta=120^\circ$	59
Figura 26: Série de curvas relativas as FCT para o IBI, $c=1\text{mg/mL}$ na temperatura de 25°C , em função do ângulo de espalhamento de luz.....	60

Figura 27: Série de curvas relativas as FCT para o IBI, $c=60\text{mg/mL}$ na temperatura de 25°C , em função do ângulo de espalhamento de luz.....	61
Figura 28: Taxas de relaxação Γ (s^{-1}) em função do ângulo de espalhamento θ , para a amostra (IB) ₄ nas seguintes concentrações, $c=1, 5, 20, 30, 40$ e 60 mg/mL , dos processos de relaxação rápido e lento.....	62
Figura 29: Taxas de relaxação Γ (s^{-1}) em função do ângulo de espalhamento θ , para a amostra (IBI) nas seguintes concentrações, $c=1, 30, 40, 50$ e 60 mg/mL , dos processos de relaxação rápido e lento.....	63
Figura 30: Taxas de relaxação Γ (s^{-1}) dos processos de relaxação rápido para (IB) ₄ e (IBI) , $\theta=30, 90$ e 135° , nas concentrações, $c=1, 30, 40$ e 60 mg/mL	64
Figura 31: Taxas de relaxação Γ (s^{-1}) dos processos de relaxação lento para (IB) ₄ e (IBI) , $\theta=30, 90$ e 135° , nas concentrações, $c=1, 30, 40$ e 60 mg/mL	65
Figura 32: Coeficiente de difusão em função da concentração para os sistemas (IB) ₄ e (IBI)	70
Figura 33: Fator de fricção em função de $k_f c$, para amostras a diferentes concentrações.....	71
Figura 34: Séries de curvas relativas às funções de correlação temporal (FCT) para o sistema (IB) ₄ , em $\theta=90^\circ$, nas temperaturas de 15°C , 25°C e 60°C	76
Figura 35: Séries de curvas relativas às funções de correlação temporal (FCT) para o sistema (IBI), em $\theta=90^\circ$, nas temperaturas de 15°C , 25°C e 60°C	77
Figura 36: Distribuição dos tempos de relaxação em função do ângulo de espalhamento de luz, para o (IB) ₄ e linear (IBI), na concentração $c=1,0\text{mg/mL}$, nas temperaturas de 15°C , 25°C e 60°C	78
Figura 37: Gráfico do $\ln \tau$ versus $1/T$ para o (IB) ₄ e (IBI).....	79
Figura 38: Funções de correlação temporal a vários ângulos para o (IB) ₄ , $c= 60\text{mg/mL}$, na $T = 15^\circ\text{C}$	80

Figura 39: Funções de correlação temporal a vários ângulos para o (IB) ₄ , c= 60mg/mL, na T = 20°C.....	80
Figura 40: Funções de correlação temporal a vários ângulos para o (IB) ₄ , c= 60mg/mL, na T = 30°C.....	81
Figura 41: Funções de correlação temporal a vários ângulos para a amostra (IB) ₄ , c= 60mg/mL, na T =40°C.....	81
Figura 42: Funções de correlação temporal a vários ângulos para o (IB) ₄ , c= 60mg/mL, na T = 60°C.....	82
Figura 43: Distribuição dos tempos de relaxação em função do ângulo de espalhamento de luz, para o (IB) ₄ na concentração c=60mg/mL, regime semi-diluído, modo lento, nas temperaturas de 15°C, 25°C e 60°C.....	83
Figura 44: Funções de correlação temporal no ângulo de 90° para o (IB) ₄ , c= 60mg/mL, nas temperaturas, T = 15, 20, 25, 30, 40 e 60°C.....	85
Figura 45: Funções de correlação temporal no ângulo de 90° para os sistemas (IB) ₄ e (IBI), c= 60mg/mL, na temperatura, T = 25°C.....	86
Figura 46: Medidas de viscosidade reduzida η_{red} em função da temperatura, do sistema radial (IB) ₄ na concentração c = 30mg/mL, na faixa de temperatura de 15°C a 60°C, com um incremento de 5°C.....	87
Figura 47: Medidas de viscosidade reduzida η_{red} em função da temperatura, do sistema radial (IB) ₄ na concentração c = 60mg/mL, na faixa de temperatura de 15°C a 60°C, com um incremento de 5°C.....	87
Figura 48: Série de curvas de correlação temporal para o (IB) _{NF} , na concentração c= 1mg/mL e T=25°C, em função do ângulo de espalhamento de luz.....	89
Figura 49: Distribuição dos tempos de relaxação τ (μ s), em função do ângulo de espalhamento de luz, para os sistemas (IB) ₄ e (IB) _{NF} , no regime diluído.....	90
Figura 50: Série de curvas de correlação temporal para o (IB) _{NF} , na concentração c= 60mg/mL e T=25°C, em função do ângulo de espalhamento de luz.....	91
Figura 51: Funções de correlação temporal para o (PI) em ciclohexano, regime diluído, na T=25°C em diferentes ângulos de espalhamento de luz.....	93

Figura 52: Tempos de relaxação dos sistemas (PI), (PB), (IBI) e (IB) ₄ , em função do ângulo de espalhamento θ , na temperatura de 15°C.....	94
Figura 53: Tempos de relaxação dos sistemas (PI), (PB), (IBI) e (IB) ₄ , em função do ângulo de espalhamento θ , na temperatura de 25°C.....	95
Figura 54: Tempos de relaxação dos sistemas (PI), (PB), (IBI) e (IB) ₄ , em função do ângulo de espalhamento θ , na temperatura de 60°C.....	95

Índice de Tabelas

Tabela I: Caracterização de: poliisopreno (PI), polibutadieno (PB), copolímero linear poli(isopreno-b-butadieno-isopreno) (IBI), braço precursor do copolímero radial e copolímeros radial poli(isopreno-b-butadieno) <i>fracionado</i> e <i>não-fracionado</i> obtidos por RMN- H^1 , GPC, viscosidade em solução diluída. DSC e DS.....	43
Tabela II: Valores característicos para poliisopreno (PI), polibutadieno (PB), copolímero linear poli(isopreno-b-butadieno-isopreno) (IBI), braço precursor do copolímero radial e copolímeros radial poli(isopreno-b-butadieno) <i>fracionado</i> e <i>não-fracionado</i> obtidos por SLS – Método de Zimm, a concentração crítica a partir do Método de Zimm e o incremento do índice de refração.....	44
Tabela III: Valores do sistema $(IB)_4$ para difusão dependente da concentração D_c , coeficiente de difusão reduzido, comprimento característico ξ e a razão entre comprimento característico e o raio hidrodinâmico, nas diferentes concentrações.....	67
Tabela IV: Valores do sistema (IBI) para difusão dependente da concentração D_c , coeficiente de difusão reduzido, comprimento característico ξ e a razão entre comprimento característico e o raio hidrodinâmico, nas diferentes concentrações.....	69
Tabela V : Raios equivalentes calculados para o copolímero radial $(IB)_4$ e para o seu homólogo linear (IBI).....	72
Tabela VI: Coeficiente de difusão cooperativo D_{coop} ($cm^2.s^{-1}$) e comprimento característico ξ_h (nm), para o $(IB)_4$, $c = 60 mg/mL$ (regime semi-diluído), nas temperaturas $T = 15, 25, 40$ e 60 °C.....	83

Símbolos

f	funcionalidade
c^*	concentração crítica
LS	“Light Scattering” - Espalhamento de Luz
I	intensidade da onda eletromagnética
P	polarização
i	incidente
s	espalhado
t	transmitido
μ	momento de dipolo
M	massa molecular
dn/dc	incremento do índice de refração da solução
c	concentração
I_0	intensidade da luz incidente
N_A	número de Avogadro
λ	comprimento de onda da luz incidente
R	distância do ponto de espalhamento ao ponto de observação
ϕ	ângulo formado entre a direção de propagação da luz espalhada e o campo elétrico da radiação incidente.
DLS	“Dynamic Light Scattering” - Espalhamento de Luz Dinâmico
SLS	“Static Light Scattering” - Espalhamento de Luz Estático
PCS	“Photon Correlation Spectroscopy” - Espectroscopia de Correlação de Fótons
E_0	campo elétrico da radiação incidente
D	ponto onde está colocado um detector óptico
k	vetor de onda
θ	ângulo de espalhamento de luz
q	vetor espalhamento
n_0	índice de refração do solvente

qL	comprimento relativo de escala
α	polarizabilidade
i_θ	excesso de luz espalhada no ângulo θ , ($i_\theta = i_{sol} - i_{solv}$)
$\delta u / \delta c$	flutuação local do potencial químico em função da concentração
K	constante óptica
R_θ	razão de Rayleigh
\overline{M}_w	massa molecular ponderal média
$S(q)$	fator de estrutura
$P(q)$	fator de forma
R_g	raio de giro
A_2	segundo coeficiente virial
M_{ap}	massa molecular aparente
π	pressão osmótica
g	parâmetro relacionado à arquitetura do polímero
D_t	coeficiente de difusão translacional
∇^2	operador de Laplace
N	número de moléculas no volume de espalhamento
FCT	Função de Correlação Temporal
$C_x(\tau)$	função de autocorrelação
τ	o tempo de decaimento (delay time)
ω	freqüência
Γ	taxa de relaxação
D_0	coeficiente de difusão à diluição infinita
k_b	constante de Boltzmann
k_D	coeficiente virial da difusão
R_h	raio hidrodinâmico
η_0	viscosidade do solvente
T	temperatura
f_c	coeficiente de fricção dependente da concentração

k_H	coeficiente de Huggins
R_V	raio viscosimétrico
R_T	raio termodinâmico
R_w	“random-walk” – caminho aleatório
ξ	comprimento característico
$(IB)_4$	copolímero radial tetrafuncional de poli(isopreno-b-butadieno)
$(IB)_{NF}$	copolímero radial de poli(isopreno-b-butadieno) <i>não-fracionado</i>
(IB)	copolímero linear dibloco de poli(isopreno-b-butadieno)
(IBI)	copolímero linear tribloco de poli(isopreno-b-butadieno-b-isopreno)
(PI)	homopolímero linear de poliisopreno
(PB)	homopolímero linear de polibutadieno
DS	espectroscopia dielétrica

Resumo

As propriedades dinâmicas e estáticas do copolímero radial de poli(isopreno-b-butadieno) com funcionalidade igual a 4, em solução, foram investigadas através das técnicas de Espalhamento de Luz : Espectroscopia de Correlação de Fótons, Espalhamento de Luz Estático – Método de Zimm, e Viscosimetria em Solução.

A dinâmica molecular do copolímero radial em função da concentração (regimes: diluído e semi-diluído) e da temperatura foi comparada com a dinâmica do seu homólogo linear; com tratamento teórico dos dados experimentais.

Também foi analisada a influência da polidispersão nas propriedades do copolímero radial com diferentes funcionalidades, bem como as propriedades físicas do polibutadieno e do poliisopreno, em solução.

A série de curvas de correlação temporal do copolímero radial apresenta apenas um (01) decaimento exponencial bem definido, regime diluído. No regime semi-diluído, apresenta dois (02) decaimentos exponenciais bem definidos, denominados de *modo rápido*, refletindo a dinâmica da cadeia polimérica e *modo lento*, originado do processo de difusão translacional molecular.

Abstract

The dynamic and static properties of the radial poly(isoprene-b-butadiene) copolymer with functionality 4, in solution, were investigated by Light Scattering: Photon Correlation Spectroscopy, Static Light Scattering – Zimm method, and solution viscometry.

The molecular dynamic of the radial copolymer as a function of concentration (dilute and semidilute) and of the temperature were compared with the behavior of the linear homologue; the experimental results were discussed under the theoretical point of view.

The polydispersity influence on the properties of the radial copolymer with different functionality, were analysed as been the physical properties of the polybutadiene and polyisoprene, in solution.

The time correlation function series of the radial copolymer shows only an exponential decay well defined, dilute regime. In the semidilute regime, it shows two (2) well defined components in the exponential decays, designated of *rapid mode*, reflecting the dynamics of the polymeric chain, and the *slow mode*, originated from the molecular translation diffusion.

1. Introdução

As propriedades físicas dos polímeros e as características de processamento destes dependem do tipo de estrutura molecular e do tamanho da cadeia polimérica.¹ Uma série de propriedades de polímeros como as interações termodinâmicas, estão descritas na literatura, servindo como referência para trabalhos de cientistas e engenheiros.²

Os polímeros radiais, também conhecidos como polímeros tipo estrela despertam especial interesse dos pesquisadores com relação a sua síntese, e as suas propriedades estáticas e dinâmicas em solução.³

Estes polímeros radiais também despertam um forte interesse do ponto de vista industrial,⁴ na utilização como materiais resistentes, como compatibilizantes⁵ e por apresentarem multifases com propriedades diferenciadas.⁵ Os polímeros radiais também podem ser utilizados para diminuir a viscosidade de óleos lubrificantes em uma ampla variação de temperatura e aumentar o índice de viscosidade.⁶ Outro exemplo, é a utilização de misturas de copolímeros radiais de poliestireno e polibutadieno com asfalto na pavimentação de rodovias, a fim de melhorar a resistência à abrasão.

Com a utilização de técnicas adequadas de polimerização tornou-se possível a obtenção de homopolímeros e copolímeros radiais simétricos e assimétricos com diferentes composições, sendo suas propriedades fortemente influenciadas pela arquitetura e conformação da cadeia polimérica.³ As propriedades dos polímeros ramificados podem ser completamente diferentes daquelas dos seus homólogos lineares de massa molecular similar. Por exemplo a viscosidade em massa, em solução diluída e concentrada podem ser menores que as correspondentes aos seus homólogos lineares.³ Um outro exemplo refere-se as condições de processamento de um polímero plastificado (fundido), as quais podem ser alteradas em função da massa molecular média, polidispersão, número e comprimento das ramificações nas moléculas. Assim, existe uma necessidade evidente de caracterizar os tipos e graus de ramificação de um polímero e correlacioná-los com o efeito sobre as propriedades físicas em solução ou no estado fundido.³

A estrutura diferenciada dos polímeros radiais permite que os mesmos apresentem fenômenos de ordem a altas concentrações,⁷ podendo atuar como modelos

para polímeros ramificados e sistemas tipo micela.⁸ Assim, suas propriedades estáticas tem sido intensamente investigadas por diferentes técnicas, como espalhamento de nêutrons e de luz.⁹ Além disso, resultados experimentais são tratados por diferentes teorias.¹⁰ Comparativamente aos polímeros lineares, pouco trabalho tem sido realizado para estudar as propriedades dinâmicas de polímeros radiais em solução, especialmente a maiores concentrações, ou seja, na região onde ocorre o entrelaçamento das cadeias poliméricas.¹¹

No presente trabalho, deseja-se contribuir na elucidação das propriedades estáticas e dinâmicas do copolímero radial de poli(isopreno-b-butadieno) em solução, através das técnicas de Espalhamento de Luz (Light Scattering, LS): Espalhamento de Luz Estático (Static Light Scattering, SLS) – Método de Zimm, Espalhamento de Luz Dinâmico (Dynamic Light Scattering, DLS) ou Espectroscopia de Correlação de Fótons (Photon Correlation Spectroscopy, PCS), e Viscosimetria em Solução.

O copolímero radial de poli(isopreno-b-butadieno) com funcionalidade $f=4$, ou seja, com quatro ramificações ou braços foi sintetizado via polimerização aniônica,¹² sendo que este copolímero radial especificamente com esta composição química e funcionalidade ainda não foi descrito na literatura. Cada braço precursor do copolímero radial é composto por um bloco de poliisopreno e um bloco de polibutadieno, ambos apresentam propriedades elastoméricas. Este copolímero apresenta uma característica peculiar, pois ao ser modificado com grupos polares tipo urazola (4-fenil-1,2,4-triazolina-3,5-diona) suas propriedades são significativamente alteradas, ou seja, o grupo urazola reage preferencialmente com o bloco de poliisopreno, fazendo com que o mesmo passe a apresentar características plásticas. Portanto, cada braço do copolímero radial modificado apresentará um bloco de poliisopreno e um de polibutadieno com características plásticas e elásticas, respectivamente. A avaliação da dinâmica molecular do copolímero não-modificado e do copolímero modificado, em massa, foi realizada anteriormente, via Espectroscopia Dielétrica,¹² onde foram observadas diferentes dinâmicas entre os blocos, bem como, a influência da concentração de grupos urazola associada à relaxação química ou à reorientação dos grupos, com a formação de dímeros.

2. Objetivos

No presente trabalho, deseja-se contribuir na elucidação das propriedades estáticas e dinâmicas do copolímero radial de poli(isopreno-b-butadieno) com funcionalidade igual a 4, em solução, através das técnicas de Espalhamento de Luz (Light Scattering, LS): Espalhamento de Luz Estático (Static Light Scattering, SLS) – Método de Zimm, Espalhamento de Luz Dinâmico (Dynamic Light Scattering, DLS) ou Espectroscopia de Correlação de Fótons (Photon Correlation Spectroscopy, PCS), e Viscosimetria em Solução.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Analisar as propriedades estáticas e dinâmicas do copolímero radial de poli(isopreno-b-butadieno), com funcionalidade igual a 4, em solução de cicloexano.
- Avaliar a dependência das propriedades dinâmicas do copolímero radial, em solução, em função da concentração (regimes: diluído e semi-diluído) e da temperatura.
- Comparar as propriedades do copolímero radial, em solução, com as propriedades de um copolímero homólogo linear, em solução, de composição e massa molecular similar nas mesmas condições.
- Avaliar as propriedades dos homopolímeros lineares de polibutadieno e poliisopreno de massas moleculares similares, e do copolímero linear, ou seja, o braço precursor do copolímero radial.
- Verificar a influência da polidispersão sobre as propriedades físicas, do copolímero radial fracionado (funcionalidade igual a 4) e do copolímero radial não-fracionado (mistura de diferentes funcionalidades).

3. Fundamentos Teóricos

3.1. Espalhamento de Luz (LS)

O Espalhamento de Luz (LS) é uma técnica que pode ser utilizada no estudo da dinâmica molecular, da estrutura das moléculas e na elucidação do comportamento de sistemas poliméricos em solução.^{4-6,13-32,35-39,44-50} Os métodos dinâmicos tiveram maior incremento e repercussão a partir do surgimento dos raios laser nos anos 60, juntamente com o desenvolvimento de sistemas de detecção com fotomultiplicadoras, destacando-se neste período o trabalho de Robert Pecora.⁵¹⁻⁵⁵ Somam-se a estes, o desenvolvimento dos correladores, que possibilitaram a resolução das variações na frequência da luz espalhada pelas macromoléculas a partir da contagem repetida do número de fótons que chegam ao detector num determinado intervalo de tempo, originando a função de correlação temporal de intensidade da luz espalhada.

No estudo do comportamento de um sistema, com o auxílio da técnica de espalhamento de luz,⁵¹⁻⁵⁸ o fenômeno físico observado é o movimento oscilatório das cargas deste sistema provocado pela incidência de uma onda eletromagnética, uma resposta a esse estímulo é a irradiação de parte desta energia na forma de espalhamento de luz. A figura 1 representa a interação de uma onda eletromagnética de intensidade I_i com a matéria, onde P_i é o estado de polarização, ν_i é a frequência da radiação e os subscritos i , s , t referem-se a incidente, espalhado e transmitido, respectivamente.

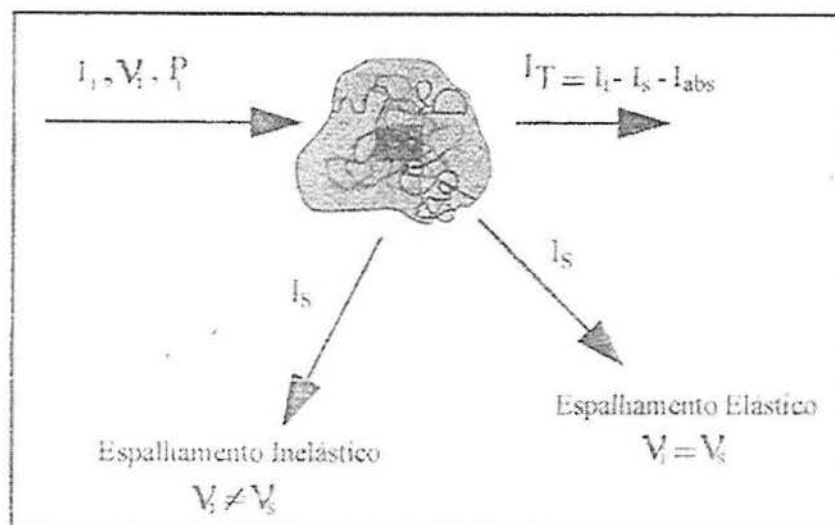


Figura 1: Representação de uma interação de onda eletromagnética com a matéria.

Analisando-se a figura 1, pode-se observar que uma parte da radiação incidente não tem interação com a matéria, sendo denominada de intensidade transmitida. Outra parte, chamada radiação espalhada, é o produto da interação com a matéria, originando-se um momento de dipolo μ , o qual sofre oscilações, gerando um campo elétrico que espalha a radiação em todas as direções. Quando as frequências da luz incidente e da espalhada são iguais, tem-se o espalhamento de luz elástico. Quando estas frequências são diferentes, devido a transferências de energia, tem-se o espalhamento de luz inelástico e, caso esta diferença seja muito pequena, o espalhamento denomina-se quasi-elástico.

O tipo de interação entre a onda eletromagnética e a matéria, bem como o tamanho e forma do constituinte da matéria, são fundamentais nas determinações do deslocamento da frequência, da polarização, da distribuição angular e da intensidade de radiação espalhada.

O espalhamento de luz é originário da radiação eletromagnética incidente situada na faixa de comprimentos de onda de 400 a 700nm, correspondente à luz visível.

Para verificar-se a intensidade da luz espalhada I_s por uma partícula deve-se considerar que a luz incidente é linearmente polarizada e as dimensões da partícula são muito inferiores ao comprimento de onda da radiação eletromagnética. Esta

intensidade depende da direção de polarização da luz incidente, do ângulo de espalhamento e das características da solução (parâmetros de interação soluto-solvente e concentração), sendo expressa por

$$I_s = \frac{4\pi^2 M^2 (\sin^2 \phi) (dn/dc)^2 I_o}{N_A^2 \lambda^4 R^2} = \frac{SI_o}{R^2} \quad \text{Equação 1}$$

onde:

- M - massa molecular da partícula
- dn/dc - incremento do índice de refração da solução
- c - concentração em massa/volume
- I_o - intensidade da luz incidente
- N_A - número de Avogadro
- λ - comprimento de onda da luz incidente
- R - distância do ponto de espalhamento ao ponto de observação
- ϕ - ângulo formado entre a direção de propagação da luz espalhada e o campo elétrico da radiação incidente.
- S - fator estrutura da molécula

A diferença fundamental entre as técnicas de espalhamento de luz elástico, quasi-elástico e inelástico é a faixa de frequência em que são realizados os experimentos. No caso do espalhamento de luz inelástico a classificação Brillouin⁵⁹ e Raman⁶⁰ esta associada às maiores modificações da luz espalhada. Na técnica elástica, com o SLS obtém-se a intensidade média da luz espalhada. Na técnica quasi-elástica, Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS) ou Espectroscopia de Correlação de Fótons (PCS), observa-se a evolução temporal das flutuações na intensidade da luz espalhada. Através da representação esquemática de um sistema de espalhamento de luz apresentado na figura 2, pode-se analisar pelo SLS a intensidade média da luz espalhada \bar{I} e pela PCS a evolução temporal das flutuações na intensidade da luz espalhada conforme a seguinte equação:

$$\delta I(t) = I(t) - \bar{I} \quad \text{Equação 2}$$

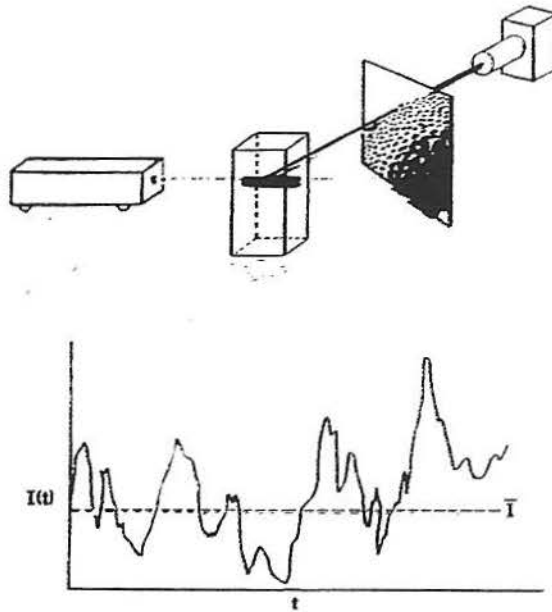


Figura 2: Representação esquemática de um sistema de espalhamento de luz, intensidade de luz em função do tempo do experimento.

A figura 3 representa a geometria de um experimento de LS, sendo E_0 o campo elétrico da radiação incidente e D um ponto onde está colocado um detector óptico. Durante o fenômeno de espalhamento ocorre a conservação do momento, tendo como resultado um diagrama de vetor de onda, semelhante ao mostrado na figura 4.

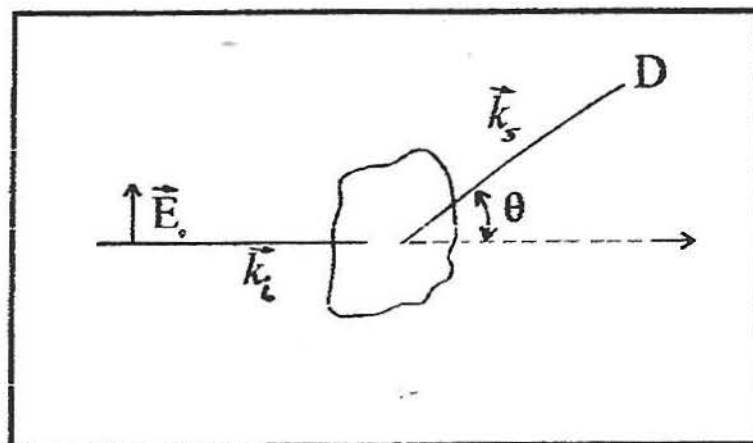


Figura 3: Geometria de um experimento de espalhamento de luz.

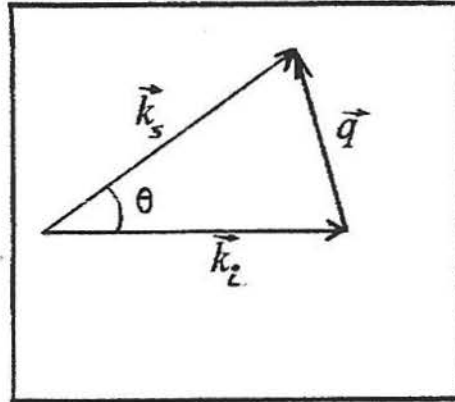


Figura 4: Representação dos vetores de onda espalhado k_s e incidente k_i e o vetor espalhamento q .

Os vetores de onda \vec{k}_i e \vec{k}_s podem ser definidos pela equação 3, onde n é o índice de refração do meio. A diferença entre estes vetores de onda, resulta no vetor espalhamento q (equação 4), onde \vec{k} representa o vetor de onda e θ o ângulo de espalhamento de luz.

$$\vec{k}_i = \frac{2\pi n}{\lambda_i} \quad \text{e} \quad \vec{k}_s = \frac{2\pi n}{\lambda_s} \quad \text{Equação 3}$$

$$|\vec{q}| = \vec{k}_s - \vec{k}_i \quad \text{Equação 4}$$

Considerando-se, $\vec{k}_s \cong \vec{k}_i$, o módulo do vetor espalhamento pode ser expresso pela lei dos co-senos :

$$|\vec{q}| = 2k_i \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{4\pi n_o}{\lambda_i} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad \text{Equação 5}$$

onde n_o é o índice de refração do solvente.

O vetor de espalhamento pode ser relacionado às dimensões do objeto observado e, portanto, às grandezas obtidas através de medidas de espalhamento de luz, as quais dependem do comprimento relativo de escala qL , onde L representa a

maior dimensão do objeto observado durante o experimento, em solução diluída ou semi-diluída. Na figura 5, pode-se verificar a dependência entre o comprimento relativo de escala e a maior dimensão do objeto observado em um experimento de LS, sendo que as flechas duplas representadas na figura indicam o inverso de q , ou seja, q^{-1} . Quando $q.L > 1$ observam-se as propriedades locais do sistema e quando $q.L < 1$ observam-se grandes porções do sistema em estudo.

No regime diluído ($X = 1/A_2M_w c < 1$), a intensidade da luz espalhada em função do vetor de espalhamento, na faixa de ângulos disponíveis, fornece informações relativas as moléculas em solução, na faixa de observação ($q.L < 1$). No regime semi-diluído observam-se os fenômenos relativos aos movimentos rápido e lento da cadeia molecular. O primeiro informa sobre as moléculas em solução ($q.L < 1$), enquanto o segundo informa os movimentos ou flutuações locais da solução ($q.L > 1$).

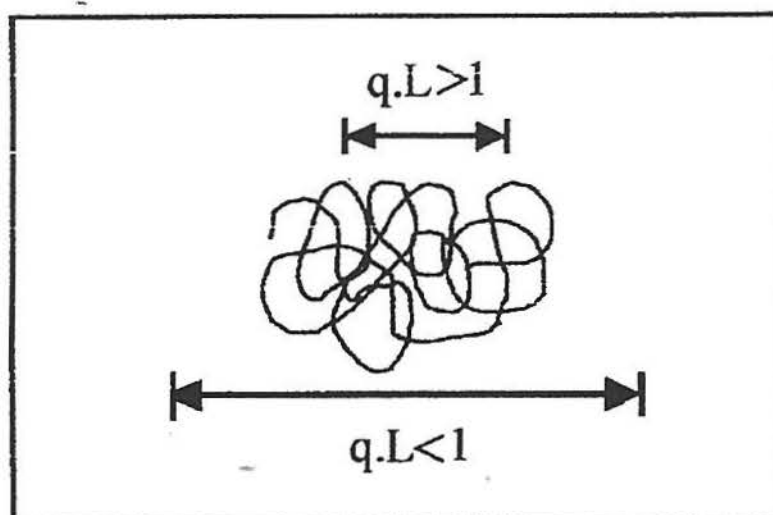


Figura 5: Representação esquemática da dependência entre o comprimento relativo de escala q e a maior dimensão do objeto L observado em um experimento de LS.

3.2. Espalhamento de Luz Estático (SLS)

Para macromoléculas em solução⁵¹⁻⁵⁸ considera-se teoricamente que a luz espalhada é originária das flutuações da polarizabilidade α do meio espalhador, devido as flutuações na concentração do meio (densidade local). Podendo, portanto, ser expressa a partir do índice de refração:

$$\frac{i_{\theta}}{I_o} \sim c \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \left(\frac{\delta u}{\delta c} \right)_{T,P}^{-1} \quad \text{Equação 6}$$

onde

i_{θ} - excesso de luz espalhada no ângulo θ , ($i_{\theta} = i_{sol} - i_{solv}$),

I_o - intensidade de luz incidente

$\delta u/\delta c$ - flutuação local do potencial químico em função da concentração.

Já o potencial químico pode ser representado pela expansão virial da pressão osmótica (equação 7), considerando-se que $(\delta u/\delta c)_{T,P} = (\delta \pi/\delta c)_{T,P}$.

$$\frac{i_{\theta}}{I_o} \sim c \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \left(M^{-1} + 2A_2c + 3A_3c + \dots \right)^{-1} \quad \text{Equação 7}$$

A equação acima pode ser expressa levando-se em consideração o fator de contraste óptico, ou constante óptica K , e a razão de Rayleigh R_{θ} , como a seguir:

$$\frac{Kc}{R_{\theta}} = \frac{1}{M} + 2A_2c + 3A_3c + \dots \quad \text{Equação 8}$$

onde a constante óptica K é dada por

$$K = \frac{4\pi^2 n_o^2 (dn/dc)^2}{(N_A \lambda_o^4)} \quad \text{Equação 9}$$

A razão entre o excesso de luz espalhada e a intensidade da radiação incidente no sistema é denominada de razão de Rayleigh R_{θ} , expressa por

$$R_{\theta} = \frac{R^2 i_{\theta}}{I_o} \quad \text{Equação 10}$$

sendo R a distância entre o volume de espalhamento e o detector.

Experimentalmente, R_{θ} do sistema em estudo pode ser relacionado com R_{θ} de um padrão,^{61,62} como benzeno ou tolueno, pela seguinte equação

$$R_{\theta} = \frac{i_{\text{solução}} - i_{\text{solvente}}}{i_{\text{padrão}}} R_{\theta \text{ padrão}} \quad \text{Equação 11}$$

A partir de R_{θ} do sistema em estudo, pode-se obter a massa molecular ponderal média \overline{M}_w , para $c \rightarrow 0$, através de

$$R_{\theta} / K = \sum c_i M_i \quad \text{Equação 12}$$

Considerando $c = \sum c_i$ e $c_i = M_i N$, obtém-se \overline{M}_w como

$$\frac{R_{\theta}}{Kc} = \frac{\sum c_i M_i}{\sum c_i} = \overline{M}_w \quad \text{Equação 13}$$

A razão de Rayleigh R_{θ} depende do vetor de espalhamento q , para sistemas contendo macromoléculas. Esta dependência deve-se ao fato que diferentes pontos de espalhamento na solução podem exibir uma relação de fase, originando uma interferência, descrita pelo fator de estrutura $S(q)$ (equação 14). Nesta equação, o número de pontos espalhados num determinado volume de espalhamento é representado por x e os vetores de distância entre os elementos i e j por $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$.

$$S(q) = \sum_i^x \sum_j^x \langle \exp(i \vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}) \rangle \quad \text{Equação 14}$$

Para soluções infinitamente diluídas tem-se somente a interferência intramolecular, ou seja, o fator de espalhamento da partícula, ou fator de forma $P(q)$ (equação 15), sendo N é o número de elementos espalhadores:

$$P(q) = \frac{S(q)}{S(0)} = \frac{1}{N^2} \sum_i^N \sum_j^N \langle \exp(i \vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}) \rangle \quad \text{Equação 15}$$

Combinando-se, as equações 13, 14 e 15, obtém-se a seguinte expansão virial (equação 16) onde o subscrito z , denota a média z de $P_z(q)$ (equação 17), sendo m_i a fração de massa da partícula i com massa molar M_i .

$$\frac{Kc}{R_{\theta}} = \frac{1}{\overline{M}_w P_z(q)} + 2A_2c + 3A_3c + \dots \quad \text{Equação 16}$$

$$P_z(q) = \frac{\sum m_i M_i P_i(q)}{\sum m_i M_i} \quad \text{Equação 17}$$

O fator de forma depende da geometria das partículas espalhantes e para pequenos valores de q , obtêm-se a expansão virial $P_z(q)$ (equação 18).

$$P_z(q) = 1 - \frac{1}{3} q^2 \langle R_g^2 \rangle_z + \dots \quad \text{Equação 18}$$

Considerando-se a equação acima, pode-se determinar o raio de giração R_g (equação 19) que é definido como a distância média quadrática de todos os segmentos do polímero ao seu centro de massa, sendo S_i a distância do segmento i ao centro de massa da partícula.

$$\langle R_g^2 \rangle_z = \frac{\sum m_i M_i \langle S_i^2 \rangle}{\sum m_i M_i} \quad \text{Equação 19}$$

Para análise da luz espalhada elasticamente pelo sistema, pode-se utilizar a relação de Zimm,⁶³⁻⁶⁵ expressa por:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{1}{3} q^2 \langle R_g^2 \rangle_z + \dots \right) + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots \quad \text{Equação 20}$$

onde os parâmetros massa molecular ponderal média $\overline{M_w}$, segundo coeficiente virial A_2 e raio de giração $R_g = \left[\langle R_g^2 \rangle \right]^{1/2}$, estão relacionados com a intensidade da luz espalhada pelas macromoléculas em solução a diferentes ângulos de espalhamento. Estes parâmetros são obtidos através da relação gráfica: Kc/R_θ versus $\sin^2(\theta/2) + kc$, como mostrado na figura 6, onde k é uma constante de visualização.

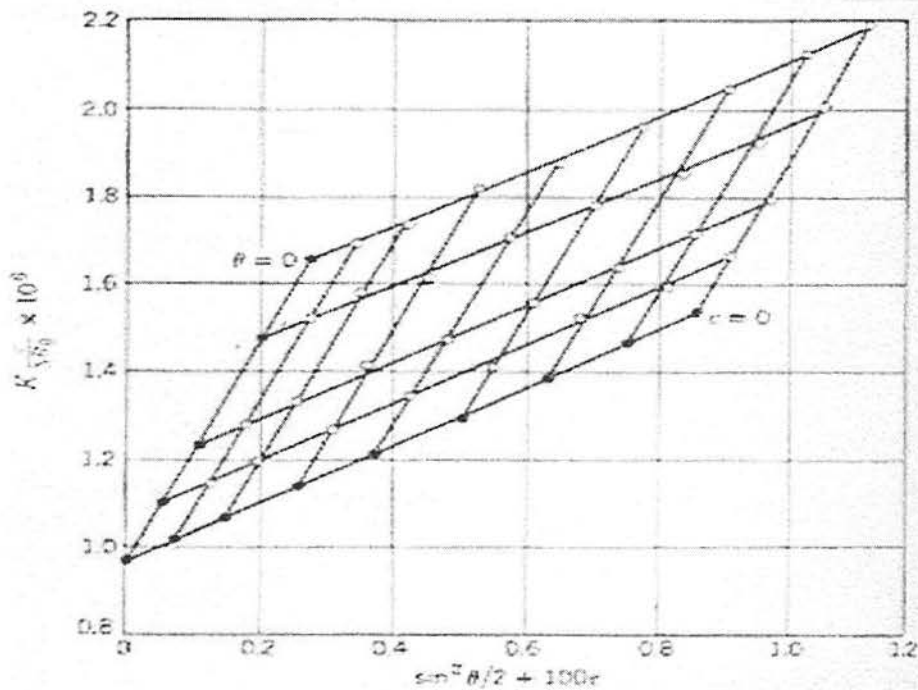


Figura 6: Representação gráfica genérica do gráfico de Zimm.

O espalhamento de luz estático é portanto um método absoluto para a determinação da massa molecular ponderal média \overline{M}_w de um polímero e permite avaliar também o segundo coeficiente virial do sistema, bem como o raio de giração da macromolécula em solução.

O módulo osmótico⁶⁶ ou o inverso da compressibilidade osmótica pode ser obtido através de medidas de espalhamento de luz, extrapoladas a ângulo de espalhamento de luz zero (equação 21), onde M_{ap} é a massa molecular aparente e π a pressão osmótica.

$$\frac{Kc}{R_{\theta=0}} = \frac{1}{M_{ap}} = \frac{1}{RT} \frac{\delta\pi}{\delta c} = (1/\overline{M}_w)(1 + 2A_2\overline{M}_w \dots) \quad \text{Equação 21}$$

O módulo osmótico normalizado $(\overline{M}_w/RT)(\delta\pi/\delta c)$, ou seja, a recíproca da compressibilidade osmótica, em bom solvente, representa uma medida das forças repulsivas entre as partículas em solução como função da massa molar das partículas. O módulo osmótico é uma função do parâmetro $X = A_2\overline{M}_w c$, proporcional a c/c^* , definindo a concentração crítica, segundo a Termodinâmica. A equação acima pode ser

expressa em função do fator- g que é um parâmetro relacionado à arquitetura do polímero²² (equação 22).

$$\frac{\overline{M}_w Kc}{R_\theta} = 1 + 2X + 3gX^2 \quad \text{Equação 22}$$

Experimentalmente, o valor do fator- g pode ser determinado conforme a equação abaixo:

$$\frac{A_2 R_{\theta=0}}{K} = \frac{X}{(1 + 2X + 3gX^2)} \quad \text{Equação 23}$$

Construindo-se um gráfico de $A_2 R_{\theta=0} / K$ em função de X , obtém-se o fator- g relacionado ao valor de y_{\max} , com $\theta = 0$ (equação 24).

$$g = \left(\frac{1}{3}\right) \left[\frac{(1 - 2y_{\max})}{(2y_{\max})} \right]^2 \quad \text{Equação 24}$$

3.3. Espectroscopia de Correlação de Fótons (PCS)

A Espectroscopia de Correlação de Fótons permite estudar a dinâmica molecular,^{4,35-39,51-58} avaliando-se as flutuações na intensidade da luz espalhada. Estas flutuações são oriundas de flutuações locais na concentração da solução, ou variações locais no índice de refração da solução, ou ainda, flutuações na polarizabilidade do sistema em estudo. As flutuações locais na concentração da solução são resultantes da difusão translacional, da difusão rotacional ou de relaxações internas das cadeias poliméricas em solução.

Através da técnica de PCS pode-se verificar o tipo de processo difusivo, os tempos de relaxação, grandezas características da macromolécula, bem como inferir em parâmetros oriundos de interações hidrodinâmicas do sistema.⁵¹⁻⁵⁸

O movimento Browniano ou irregular das partículas em solução ou em suspensão, provoca nestas movimentos translacionais e rotacionais, representados pela densidade de probabilidade P (equação 25) para uma dada molécula encontrar-se

na posição \bar{p} no tempo t . Nesta equação, D_t é o coeficiente de difusão translacional da partícula e ∇^2 é o operador de Laplace nos eixos x , y e z .

$$\frac{\partial P(\bar{p}, t)}{\partial t} = D_t \nabla^2 P(\bar{p}, t) \quad \text{Equação 25}$$

A intensidade total da luz espalhada por uma solução (equação 26), devido a incidência de um feixe de luz, é o somatório do campo elétrico espalhado, E_s , originado pelas contribuições individuais das partículas em um dado volume de espalhamento, considerando-se em fase com o feixe de referência. Sendo a intensidade do feixe I (W/m^2), N o número de moléculas no volume de espalhamento e os componentes em fase com o eixo de referência para um ângulo de 90° são respectivamente, $E_s^i = E_s \sum_i \cos \delta_i$ e $E_s^0 = E_s \sum_i \text{sen} \delta_i$.

$$I_s = \frac{1}{337} E_s^2 \left[\left(\sum_{i=1}^N \cos \delta_i \right)^2 + \left(\sum_{i=1}^N \text{sen} \delta_i \right)^2 \right] \quad \text{Equação 26}$$

Esta intensidade total também relaciona-se com o movimento de duas moléculas, movendo-se uma em relação a outra o suficiente para trocarem a fase relativa da luz espalhada de 0 a π radianos, ou seja, se deslocarem de q^{-1} (equação 27), sendo este o princípio para a compreensão da técnica de PCS. Contudo, pode-se considerar que as flutuações da luz espalhada são originadas dos deslocamentos na frequência $\pm \Delta \nu$ dos fótons espalhados, por efeito Doppler.

$$I_s = I_s(1) \left[N + 2 \sum_{j>i=1}^N \cos(\delta_i - \delta_j) \right] \quad \text{Equação 27}$$

3.3.1. Função de Correlação Temporal (FCT)

A função de correlação temporal permite o processamento do sinal originado de pequenas alterações na frequência da luz espalhada com relação à frequência da luz incidente. Genericamente, a função de correlação temporal estabelece uma periodicidade entre os sinais obtidos em um certo intervalo de tempo,⁵¹⁻

⁵⁸ ou seja, correlaciona estes sinais, os quais podem representar propriedades dinâmicas do sistema em análise. A propriedade $x(t)$ (equação 28) representa o valor do campo elétrico da intensidade de luz espalhada, que flutua no tempo de acordo com o movimento das moléculas em um fluido. No estado de equilíbrio tem-se um valor médio da propriedade observada na posição r , onde t_0 é o tempo inicial da medida e $2T$ é o período de tempo de realização da medida.

$$\bar{x}(r, t) = \frac{1}{2T} \int_{t_0}^{t_0+2T} x(r, t) dt \quad \text{Equação 28}$$

O tempo do experimento deve ser muito superior ao da flutuação para que o valor médio da propriedade em estudo seja representativo, ou seja, o experimento ideal deveria ser realizado em um tempo infinito,

$$\langle x \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{t_0}^{t_0+2T} x(r, t) dt \quad \text{Equação 29}$$

Se x é uma propriedade estacionária, ou seja, a sua média é independente do tempo inicial, tem-se:

$$\langle x \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T x(r, t) dt \quad \text{Equação 30}$$

A função de autocorrelação $C_x(\tau)$ (equação 31) pode ser obtida pela integração do produto de $x(t)$ com a mesma grandeza defasada de τ , no intervalo de $-T$ a T ou de 0 a $2T$, sendo τ o tempo de decaimento que é muito pequeno comparado aos tempos das flutuações.

$$C_x(\tau) = \langle x(t)x(t+\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T x(t)x(t+\tau) dt \quad \text{Equação 31}$$

O comportamento das flutuações de intensidade da luz espalhada por uma amostra $x(t)$, devido ao movimento das moléculas em um fluido, pode ser representado pela figura 7.

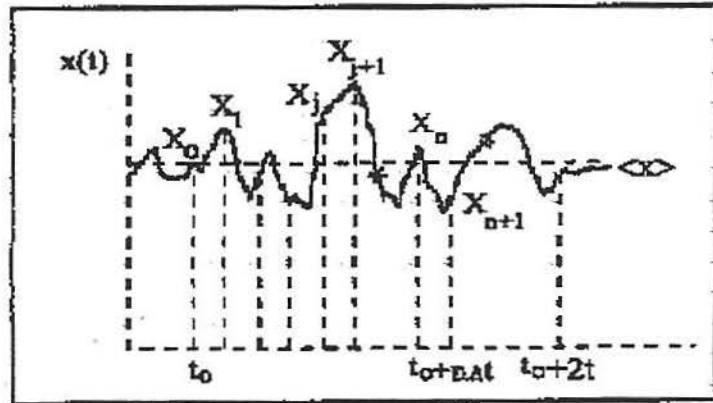


Figura 7: Função de amostragem típica de um processo de flutuação de parâmetros contínuos, com variação da propriedade $x(t)$. Sendo, $t_n = n\Delta t$ e x_n o valor da propriedade em $t_0 + n\Delta t$.

A função de correlação temporal de uma propriedade x não periódica, na qual o tempo de relaxação τ_R corresponde a metade do tempo médio para uma molécula difundir-se a uma distância q^{-1} , está representada na figura 8.

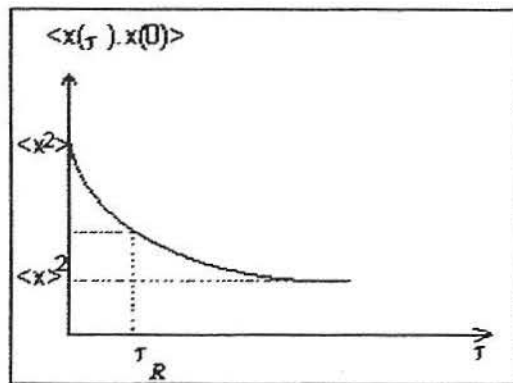


Figura 8: Função de correlação temporal $\langle x(\tau)x(0) \rangle$ da propriedade não periódica x .

Na figura 8 quando $\tau \rightarrow 0$ observa-se que $\langle x(t)x(t+\tau) \rangle \rightarrow \langle |x(t)|^2 \rangle = \langle x^2 \rangle$ e quando $\tau \rightarrow \infty$, tem-se $\langle x(t)x(t+\tau) \rangle \rightarrow \langle |x(t)| \rangle^2 = \langle x \rangle^2$.

O tempo de amostragem apresentado na figura 7, pode ser dividido em intervalos discretos de tempo Δt , de maneira que $t_j = j\Delta t$, $t_n = n\Delta t$, $T = N\Delta t$ e

$\tau_n = tj + t_n - t_j = (j+n)\Delta t - j\Delta t$ e x varia muito pouco no intervalo de tempo Δt , a função de correlação temporal pode ser expressa por

$$C_x(\tau_n) = \langle x(0)x(\tau_n) \rangle \cong \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2N} \sum_{j=1}^{2N} x_j x_{j+n} \quad \text{Equação 32}$$

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

Experimentalmente, a função de correlação é obtida por um correlador que registra os pulsos fotoelétricos através de um registrador de deslocamentos, em intervalos de tempo $\Delta\tau$ de igual duração, controlado por um gerador de tempo de amostragem (figura 9). Ao término de cada tempo de amostragem, o número de pulsos armazenados no registrador de deslocamento é computado no primeiro estágio, sendo que o número que estava originalmente neste estágio é deslocado para o segundo e assim sucessivamente. Após um certo tempo de operação o correlador conterá $x(t - \Delta\tau)$ no primeiro estágio até $x(t - j\Delta\tau)$ no j -ésimo estágio.

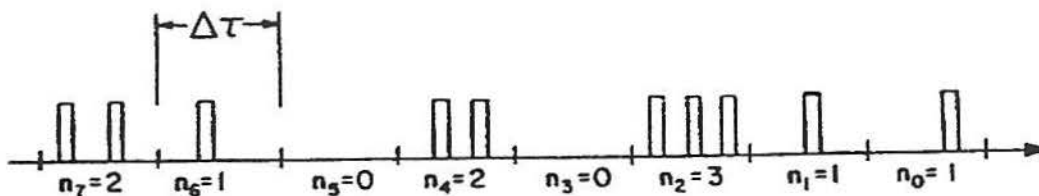


Figura 9: Representação esquemática de pulsos fotoelétricos que chegam ao correlador e computação da função de correlação.

No decorrer do experimento, cada pulso de entrada é processado por um comando gerenciador de somas, o qual informa a todos os somadores do correlador que adicionem cada um dos números armazenados no registrador ao número armazenado no canal associado da memória da função de correlação. Durante uma seqüência de pulsos, conforme mostrado na figura acima, para um tempo de amostragem com intervalo 2, o produto $n_2 \cdot n_3 = 0$ é adicionado à memória da função de

correlação do canal 1, o produto $n_2 \cdot n_4 = 6$ é adicionado à memória da função de correlação do canal 2, e assim sucessivamente. Quando ocorre pouca variação do valor da função de correlação no tempo $\Delta\tau$, tem-se uma boa aproximação da verdadeira função de correlação (equação 33), onde n_i representa o número de vezes que o conteúdo de cada etapa do registrador de deslocamento é adicionado ao seu respectivo canal de memória da função de correlação e n_{i+j} representa o número armazenado no registro de deslocamento.

$$C(j\Delta\tau) = n_0 n_j + n_1 n_{j+1} + n_2 n_{j+2} + \dots = \sum_{i=0}^{N-1} n_i n_{i+j} \quad \text{Equação 33}$$

3.3.2. Análise da Função de Correlação Temporal (FCT)

A intensidade de luz espalhada em função da frequência $I(\omega)$ ou o espectro de frequências das flutuações podem ser obtidos através da inversa da transformada de Fourier (equação 34), onde $x(t)$ representa o valor do campo elétrico da luz espalhada no detector e $I(\omega)$ representa a quantidade do sinal x na frequência ω , denominado densidade espectral.

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega\tau} \langle x(t)x(t+\tau) \rangle dt \quad \text{Equação 34}$$

A partir do espectro de frequências da flutuação, obtém-se a taxa de relaxação Γ , que representa o estreito espectro de frequências centrado na frequência incidente do raio laser ω_0 , figura 10.

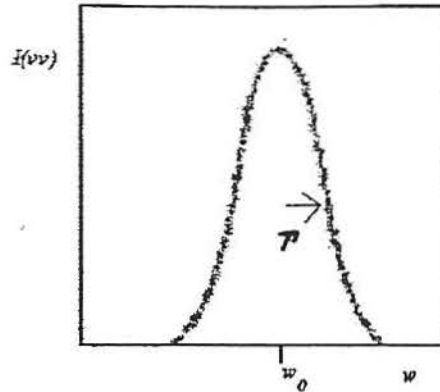


Figura 10: Espectro óptico da luz espalhada por uma partícula em movimento Browniano.

O valor de Γ para sistemas monodispersos, pode ser encontrado pelo ajuste de I a uma curva Lorentziana:

$$I(\omega) = \frac{(2\Gamma)}{(\omega^2 + \Gamma^2)} \quad \text{Equação 35}$$

A função de correlação³¹ pode ser definida para um sinal $I(t)$ como:

$$G(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T I(t)I(t + \tau)dt \quad \text{Equação 36}$$

Se $G(\Gamma)$ é a distribuição das taxas de relaxação Γ , então a função de autocorrelação³¹ é a transformada de Laplace da distribuição das taxas, representada por:

$$g^{(1)}(\tau) = \int_0^{\infty} G(\Gamma).e^{-\Gamma\tau} d\Gamma \quad \text{Equação 37}$$

sendo $g^{(1)}$ a função de correlação do sinal de primeira ordem do campo elétrico espalhado. Assim, pode-se obter $G(\Gamma)$ pela inversa da transformada de Laplace.

O coeficiente de difusão translacional D_t , considerando-se $qL < 1$ pode ser expresso como

$$\Gamma = D_t \cdot q^2 \quad \text{Equação 38}$$

O coeficiente de difusão à diluição infinita D_o , é obtido pela extrapolação a $c=0$ de D_t a diferentes concentrações. Este coeficiente (equação 39), pode ser relacionado a propriedades particulares de soluções e dispersões, como por exemplo, o coeficiente de fricção molecular⁷ f , onde k_b é a constante de Boltzmann.

$$D_o = k_b T / f \quad \text{Equação 39}$$

O coeficiente de difusão da macromolécula D_c , em solução diluída, depende da concentração (equação 40). Este coeficiente pode ser obtido por extrapolação a ângulo zero, sendo que k_D é o coeficiente virial da difusão, o qual indica a qualidade do solvente.

$$D_c = D_o(1 + k_D C) \quad \text{Equação 40}$$

Finalmente, o raio hidrodinâmico R_h da macromolécula, em solução diluída, pode ser obtido através da relação de Stokes-Einstein⁶⁷, conhecendo-se a viscosidade do solvente η_0 na temperatura T de medida:

$$D_o = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 R_h} \quad \text{Equação 41}$$

Segundo o modelo de Daoud e Cotton,^{10,15} modelo modificado da teoria de escala de de Gennes,⁶⁷ as cadeias poliméricas radiais, em soluções semi-diluídas, podem ser divididas em esferas ou "blobs", sendo que o tamanho do "blob" ξ , define a distância média entre dois pontos de entrelaçamento, conforme está representado na figura 11.

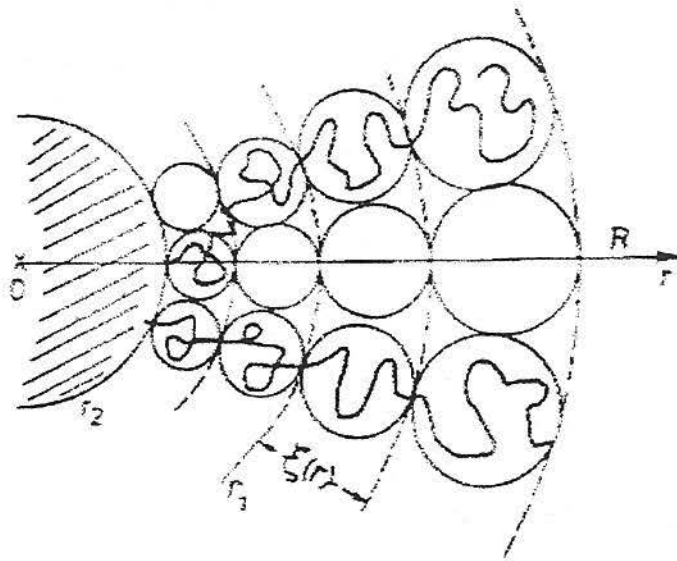


Figura 11: Representação do tamanho do "blob" em função da concentração.

Considerando-se que, ξ depende apenas da concentração e que não existem interações entre os blobs no regime semi-diluído, o "blob" se desloca dentro de uma rede, onde ξ corresponde ao tamanho da malha desta rede.

O coeficiente de difusão cooperativo D_{coop} para soluções semi-diluídas, pode ser obtido pela relação de Stokes-Einstein,⁶⁷ a partir do raio hidrodinâmico do "blob" ξ_h , através da equação:

$$D_{coop} = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 \xi_h} \quad \text{Equação 42}$$

O coeficiente de difusão dependente da concentração, D_c , é dado por:

$$D_c = (k_B T / f_c) \left[(\overline{M}_w / RT) (\delta\pi / \delta c) \right] \quad \text{Equação 43}$$

onde f_c é o coeficiente de fricção dependente da concentração.

O coeficiente de fricção pode ser expresso relacionando-se as técnicas de espalhamento de luz dinâmico e estático, como:

$$f_c = (k_B T / D_c) \overline{M}_w (Kc / R_{\theta=0}) \quad \text{Equação 44}$$

No caso de soluções diluídas f_c pode ser expresso pela seguinte equação linear:

$$f_c = f_o(1 + k_f c) \quad \text{Equação 45}$$

O parâmetro- ρ , relacionado à conformação da cadeia polimérica em solução,^{15,68} pode ser obtido pela razão entre o raio de giração R_g (obtido por espalhamento de luz estático) e o raio hidrodinâmico R_h (obtido por DLS) por

$$\rho = \frac{R_g}{R_h} \quad \text{Equação 46}$$

3.4. Propriedades Estáticas e Dinâmicas de Polímeros Radiais

Um polímero radial tipo estrela é um polímero ramificado, onde as ramificações tem sua origem em um núcleo central. Estas ramificações, podem ser semelhantes em relação à estrutura química do mero e a massa molecular. Os polímeros do tipo radial, podem ser classificados em simétricos e assimétricos,^{3,24} caracterizando-se pelas seguintes variáveis:

- número de braços ou funcionalidade f ,
- massa molecular da ramificação ou braço,
- estrutura química do polímero.

A técnica de espalhamento de luz estático pode ser utilizada na determinação das propriedades macroscópicas como, a massa molecular ponderal média, o raio de giro e o segundo coeficiente virial; o espalhamento de luz quasi-elástico é usado na determinação do D_0 e as medidas viscosimétricas na determinação da viscosidade intrínseca e do coeficiente de Huggins (k_H). Com o auxílio destas técnicas pode-se avaliar o efeito da funcionalidade sobre as propriedades do polímero radial, através da comparação entre as propriedades do polímero radial com as de seu homólogo linear, com a mesma estrutura química e massa molecular equivalente. A dependência da massa molecular de um polímero radial com relação a qualidade do solvente pode ser investigada por SLS para a determinação do raio de giração R_G , por DLS para a determinação do raio hidrodinâmico R_h e por viscosimetria para a obtenção do raio viscosimétrico R_V . Os valores dos raios viscosimétrico e hidrodinâmico são obtidos, respectivamente, da viscosidade intrínseca e do coeficiente

de difusão, extrapolados para a concentração de diluição infinita, sendo que estes raios podem estar baseados nas respectivas equações para esferas rígidas^{12,69-71} como segue:

O $\langle R_h \rangle$ é obtido a partir da equação de Stokes-Einstein,

$$\langle R_h \rangle = \frac{k_B T}{6\pi\eta_s D_0} \quad \text{Equação 47}$$

O $\langle R_V \rangle$ corresponde ao raio de uma esfera, de acordo com a relação de Stokes-Einstein,

$$\langle R_V \rangle = 5,41 \times 10^{-9} ([\eta] M_w)^{1/3} \quad \text{Equação 48}$$

E o raio termodinâmico $\langle R_T \rangle$ é obtido considerando-se a dependência da luz espalhada com a concentração; para $A_2 > 0$ é dado por

$$\langle R_T \rangle = 4,63 \times 10^{-9} (A_2 M_w^2)^{1/3} \quad \text{Equação 49}$$

As teorias utilizadas para verificar o efeito das ramificações (número de braços) sobre as propriedades dinâmicas e em equilíbrio para estes polímeros em solução diluída, convencionalmente descrevem estas relações^{3,15,66} em termos de parâmetros como g , h , g' , coeficientes de Flory σ_F e ϕ_F , e função penetração ψ .

Os parâmetros como g , h e g' são expressos pelas relações que seguem:

$$g = \frac{\langle R^2_G \rangle_{radial}}{\langle R^2_G \rangle_{lin}} \quad \text{Equação 50}$$

$$h = \frac{\langle R_H \rangle_{radial}}{\langle R_H \rangle_{lin}} \quad \text{Equação 51}$$

$$g' = \frac{[\eta]_{radial}}{[\eta]_{lin}} \quad \text{Equação 52}$$

Os coeficientes de Flory relacionam, respectivamente, a viscosidade intrínseca com a dimensão da cadeia (equação 53) e o segundo coeficiente virial com a viscosidade intrínseca (equação 54).

$$\phi_F = \frac{[\eta]M_w}{\langle R^2_G \rangle^{3/2}} \quad \text{Equação 53}$$

$$\sigma_F = A_2 M_w [\eta]^{-1} \quad \text{Equação 54}$$

A função penetração, a qual expressa a relação entre o segundo coeficiente virial e a dimensão da cadeia é expressa por:

$$\Psi_F = \frac{A_2 M_w^2}{4\pi^{3/2} N_A \langle R^2_G \rangle^{3/2}} \quad \text{Equação 55}$$

onde N_A é o número de Avogadro.

Os resultados também podem ser expressos através de raios equivalentes^{3,15}. Por exemplo, em lugar de ψ pode ser usada a razão R_T / R_G (equação 56) em lugar de g pode ser utilizada a razão $R_G / (R_G)_a$ (equação 57), onde $(R_G)_a$ é o raio de giro do braço precursor do copolímero estrela. Ambos, ψ e g contém a mesma informação que R_T / R_G e $R_G / (R_G)_a$ e demonstram uma dependência em função do número de braços. A razão entre o raio termodinâmico e o raio de giro com relação a f , demonstra de uma forma explícita a semelhança de um polímero estrela como uma estrutura esférica e como uma esfera rígida, quando f aumenta. De uma maneira similar, a razão entre o raio de giro do polímero estrela pelo raio de giro do braço precursor, com relação a f , demonstra o "inchamento" das dimensões do polímero estrela com o aumento da funcionalidade.

$$g \approx \langle R_T \rangle / \langle R^2_G \rangle^{1/2} \quad \text{Equação 56}$$

$$g \approx \langle R^2_G \rangle^{1/2} / \langle R^2_G \rangle_a^{1/2} \quad \text{Equação 57}$$

Razões características podem ser calculadas para um polímero estrela assumindo-se que cada segmento obedece um caminho aleatório. O $\langle R_G^2 \rangle$ pode ser obtido levando-se em consideração a funcionalidade f , o grau de polimerização N por braço e o comprimento de ligação efetivo, sendo que os dois últimos parâmetros

desaparecem quando compara-se os resultados de um polímero estrela ao seu análogo linear. Para o raio de giração (equação 58), Zimm e Stockmayer^{3,63,72} obtiveram:

$$g_{rw} = \frac{\langle R^2_G \rangle}{f \langle R^2_G \rangle_a} = \frac{3f-2}{f^2} \quad \text{Equação 58}$$

onde o subscrito *rw* (*random-walk*), significa caminho aleatório. Os parâmetros hidrodinâmicos que incluem o $\langle R_H \rangle$ e $[\eta]$ também foram determinados para um polímero estrela considerando caminho aleatório,^{3,73} de acordo com as seguintes equações:

$$h_{rw} = f^{1/2} [2 - f + 2^{1/2}(f-1)]^{-1} \quad \text{Equação 59}$$

$$g'_{rw} = \frac{(2/f)^{3/2} [0.396(f-1) + 0.196]}{0.586} \quad \text{Equação 60}$$

3.4.1. Processos de Relaxação

A figura de escala para um polímero radial pode também ser usada para prever os processos de relaxação dinâmicos^{3,67,74}, sendo identificados três (03) processos distintos. Qualitativamente, para um polímero radial, os processos de relaxação ocorrem em diferentes escalas de tempo e podem ser classificados como segue:

- flutuação de forma total (overall shape fluctuation), relacionada ao tamanho *R* da estrela,
- difusão rotacional (rotation diffusion) do objeto,
- difusão cooperativa, que corresponde ao desentrelaçamento (disentangling) de dois ou mais braços.

A difusão cooperativa pode ocorrer concomitantemente com as relaxações de forma e rotacional. Já com o aumento da funcionalidade do polímero radial, ocorre uma melhor distinção entre os processos citados.

4. Revisão Bibliográfica

Durante as últimas décadas, diferentes pesquisadores investigaram as propriedades estáticas e dinâmicas de homopolímeros e copolímeros lineares e radiais. A seguir, estão relacionados alguns trabalhos envolvendo sistemas similares aos polímeros investigados neste trabalho, através das técnicas de espalhamento de luz e viscosimetria.

A) Polímeros lineares em função da concentração, temperatura e qualidade do solvente:

- Brown e Stepanek¹³ investigaram por espalhamento de luz dinâmico (DLS: dynamic light scattering) a distribuição dos tempos de relaxação de poliestireno em soluções semi-diluídas de acetato de etila, em função da temperatura, em condições favoráveis e em condições theta. Para alterar a qualidade do solvente, medidas de DLS foram realizadas na faixa de temperatura de 70°C (condição moderadamente favorável) até -44°C (condição theta), em função do ângulo de análise da luz espalhada e da concentração da solução polimérica. A faixa de concentração medida foi da concentração crítica c^* , a $42.c^*$ (regime semi-diluído), sendo que nas maiores concentrações as medidas foram realizadas no ângulo de 60° em diferentes temperaturas. Para a temperatura de 26°C, as medidas foram realizadas em ângulos entre 30° e 120°. O tratamento de dados foi realizado com o auxílio do programa CONTIN, de onde foram obtidos os tempos de relaxação. A partir da função de correlação, relacionada a tempos de decaimento característicos, três modos distintos de relaxação, designados de rápido, intermediário e lento foram observados. O modo rápido foi atribuído à dinâmica da rede, o modo intermediário não resolvido, provavelmente devido a interferência de outro processo dinâmico, e o modo lento foi atribuído às flutuações da concentração associadas aos movimentos dos clusters. Os modos rápido e lento apresentaram dependência do ângulo de observação.

- Kanetakius, Fytas e colaboradores¹⁶ analisaram a dinâmica de segmentos em copolímeros dibloco homogêneo de (1,4-poliisopreno-b-1,2-polibutadieno), por espalhamento Rayleigh despolarizado, espectroscopia de correlação de fótons,

espectroscopia dielétrica e medidas dinâmico-mecânicas. Os resultados obtidos revelaram claramente a existência de dois processos de relaxação, os quais não são uma simples superposição das funções de relaxação dos dois componentes. Este fato, tornou-se mais evidente com o uso da técnica de espalhamento Rayleigh. Para os copolímeros estudados, a forma total da função de distribuição independe da temperatura e os resultados experimentais são coerentes com o modelo tipo “charuto”, proposto através de simulações de Monte Carlo.

- Brown e Johnsen²⁰ investigaram via espectroscopia de correlação de fótons a influência da qualidade do solvente sobre a dinâmica de poliestireno em soluções semi-diluídas, em frações de etanol/acetato de etila. Dois componentes característicos foram observados nas funções de correlação temporal, designados como processos de modo rápido e modo lento, sendo a relação entre difusão e concentração dependente da qualidade do solvente.

- Nicolai, Brown e colaboradores²¹ analisaram o comportamento dinâmico de soluções de poliestireno em ciclohexano na temperatura de 35°C (condição theta), nos regimes diluído e semi-diluído, por espalhamento de luz dinâmico. A distribuição dos tempos de relaxação tornou-se mais complexa com o aumento da concentração. Os resultados experimentais, no regime semi-diluído, foram comparados aos obtidos pela teoria desenvolvida por Bouchard e de Gennes. Os dados teóricos e experimentais apresentaram-se parcialmente em acordo, indicando que DLS é uma ferramenta adequada na investigação de propriedades viscoelásticas de soluções poliméricas semi-diluídas.

- Fetters, Hadjichristidis, Lindner e Mays²⁶ relacionaram, neste artigo, dados referentes as propriedades hidrodinâmicas e termodinâmicas de cadeias poliméricas lineares flexíveis em bom solvente e solvente theta. Os polímeros considerados foram 1,4-polibutadieno, 1,4-poliisopreno, poliisobutileno, poliestireno e poli(α -metil-estireno). Também, foram apresentados os resultados das relações de lei de potência entre as propriedades medidas e a massa molecular do polímero.

- Borsali²⁹ realizou uma revisão sobre as propriedades estáticas e dinâmicas de sistemas poliméricos de multi-componentes em solução, realizados durante a década de 80. Os sistemas poliméricos estudados incluíram soluções de polieletrólito e

misturas de homopolímeros e de copolímeros em bloco. Para sistemas de polieletrólitos, caracterizados por técnicas de espalhamento, foram tecidas considerações sobre a conformação da cadeia do polieletrólito e sobre a estrutura do sistema, induzidos pelas interações eletrostáticas envolvendo poli-íons, contra-íons e solvente. Para misturas de homopolímeros em solução e soluções de copolímeros, foram apresentadas discussões sobre o seu comportamento dinâmico. Por meio das teorias de resposta linear e de aproximação de fase aleatória, dois modos de relaxação descreveram as funções de autocorrelação, como revelado através das técnicas de espalhamento de luz dinâmico e eixo de spin nêutron. O primeiro modo caracterizou as flutuações na concentração e o segundo as flutuações na composição. Também foi apresentada uma discussão sobre as propriedades de espalhamento destes sistemas, enfatizando o possível enovelamento da cadeia de polieletrólito em pequena variação de densidade e parâmetros importantes como a mobilidade da cadeia (processo de difusão) e o parâmetro de interação (compatibilidade), os quais controlam as dinâmicas e termodinâmicas em misturas de homopolímeros e sistemas de copolímeros em bloco, deduzidas através de dados experimentais de espalhamento.

- Daoud, Cotton, de Gennes e colaboradores³² investigaram as propriedades do poliestireno e poliestireno deuterado em bom solvente, no regime semi-diluído, por espalhamento de nêutrons a baixo ângulo. As medidas indicaram que o raio de giro para um poliestireno deuterado era proporcional à massa molecular e que o mesmo decresce com o aumento da concentração. Também, foi observado que as correlações de curta distância eram determinadas pelos efeitos do volume excluído e as de longa distância pelo comportamento gaussiano das cadeias.

B) Polímeros com funcionalidade superior a dois:

- Iatrou, Kioulafa e colaboradores¹ descreveram a síntese do copolímero estrela, modelo 3-miktoarm (palavra grega μικτός: mistura), do tipo A_2B (A: poliestireno, B: polibutadieno ou poliisopreno) via polimerização aniônica, bem como o estudo das propriedades hidrodinâmicas por espalhamento de luz. A análise da viscosidade intrínseca, raio hidrodinâmico e raio viscosimétrico dos copolímeros tipos A_2B e A_2B_2 sugeriu a ocorrência de uma pequena expansão do copolímero comparativamente aos

resultados obtidos para as correspondentes estrelas de homopolímeros, igualmente em bom solvente ou em solvente theta para um dos blocos. Estes resultados não corresponderam aos encontrados para copolímeros lineares em bloco devido ao aumento de contatos heterogêneos na arquitetura estrela, modelo miktoarm.

- Grest, Fetters e colaboradores³ realizaram uma revisão de trabalhos teóricos e experimentais envolvendo polímeros radiais obtidos via síntese aniônica, utilizando como agente de acoplamento compostos de clorosilanos e divinilbenzeno. Diferentes técnicas de espalhamento foram citadas na análise das propriedades estáticas e dinâmicas dos polímeros tipo estrela, com apresentação de resultados obtidos para sistemas radiais de poliisopreno, poliestireno, polietileno e outros.

- Daoud e Cotton¹⁰ propuseram um modelo para a conformação de um polímero tipo estrela considerando a variação radial em função da concentração local da unidade repetitiva. Neste modelo, o tamanho de uma ramificação em uma estrela isolada é maior do que o tamanho do seu homólogo linear, e para sistemas em concentrações superiores à concentração crítica, a conformação da estrela foi obtida a partir de dois comprimentos característicos. Estes comprimentos correspondem a um raio no qual as ramificações de outras estrelas não penetram, definindo assim um domínio onde a conformação de uma estrela é similar a de uma estrela isolada, com o outro comprimento correspondendo à interpenetração das estrelas, de modo similar ao encontrado para soluções semi-diluídas de polímeros lineares. Nos diferentes regimes, a variação do tamanho de uma estrela depende do número de unidades repetitivas em uma ramificação, do número de ramificações, do volume excluído e do comprimento associado a uma unidade repetitiva.

- Daout e Lapp¹⁹ realizaram uma revisão das propriedades de polímeros ramificados aleatoriamente e géis próximos ao limite de gelificação, com influência da polidispersão sobre a conformação dos materiais inchados, distribuição dos tempos de relaxação em função da massa molecular, comparando resultados experimentais e teóricos.

- Burchard²² utilizou a técnica de espalhamento de luz no estudo de sistemas poliméricos em bom solvente, com e sem associação. Os resultados experimentais mostraram que o módulo osmótico aumenta com a concentração para partículas de

massa molecular constante, contudo ocorre uma dependência com relação a arquitetura molecular, podendo ser descrita em termos de um fator específico da estrutura molecular, o fator-g.

- Vlassopoulos, Fytas e colaboradores²⁸ sintetizaram diferentes sistemas modelo com poliestireno ou poli(metacrilato de metila) e investigaram suas estruturas e dinâmica em solução concentrada (concentração bem superior a concentração crítica) e em massa. Polímacromônmeros são designados como uma classe especial de polímeros ramificados, bem caracterizados, com alta densidade de braços e forma, variando do tipo esfera ao tipo não-esférico, dependendo da funcionalidade (número de braços) e massa molecular. Foram encontradas similaridades em sua ordenação “soft” e resposta dinâmica com outros modelos de polímeros ramificados, como estrelas de multi-braços, nos quais a difusão cooperativa e a difusão própria (self-difusion), ou a relaxação do braço e rearranjos estruturais, controlam a sua dinâmica em solução ou em massa, respectivamente. Entretanto os sistemas estudados não seguiram a lei de escala de estrelas, como consequência de sua anisotropia e de uma maior interpenetração necessária para que se possa observar o efeito de ordenação sobre a resposta dinâmica. O uso de blenda consistindo de diferentes polímacromônmeros essencialmente aumentou a polidispersão, possibilitando a detecção do modo de “self-difusion” em analogia a estrelas multi-braços, bem como a obtenção de uma grande variação de massas moleculares intermediárias efetivas de acordo com a composição. Todas as misturas investigadas foram miscíveis e exibiram uma dinâmica dominada pela resposta do menor componente. Estes polímeros complementaram a figura física genérica da dinâmica de polímeros ramificados relacionada à pequena massa molecular do braço.

- Knauss e Huang³⁰ descreveram a rota sintética para a obtenção de polímeros triblocos de poliestireno do tipo estrela-b-linear-b-estrela, via polimerização aniônica. Este tipo de polímero tribloco possui estrelas idênticas em cada terminal do bloco linear (polímeros pom-pom), sendo que esta arquitetura demonstrou interessantes propriedades em solução diluída.

C) Polímeros radiais com baixa funcionalidade:

- Merkle e Burchard¹⁴ estudaram via espalhamento de luz a influência da concentração de soluções de polímeros radiais tri-funcionais de poliestireno contendo grupos amino. Os dados experimentais indicam que o aumento da concentração permite a formação de sistemas associados como micelas, estruturas helicoidais ou redes reversíveis. Nestes experimentos, em concentração superior à crítica $c^* = 1/A_2M_w$, não foram observadas diferenças entre os polímeros radiais ou estrelas associados e os não-associados.
- Roovers e Bywater²⁷ descreveram a rota sintética para a obtenção de radiais de poliestireno com quatro braços, via polimerização aniônica, utilizando compostos de clorosilano como agente de acoplamento e investigaram os valores das massa moleculares correspondentes por espalhamento de luz e osmometria. A viscosidade intrínseca e o coeficiente de sedimentação foram medidos em bom solvente e condições theta.

D) Polímeros radiais com alta funcionalidade:

- Stellbrink, Allgaier e Richter¹¹ investigaram via espalhamento de luz e viscosimetria a dinâmica de polímeros radiais de poliisopreno com 18 braços. Constataram que acima da concentração crítica, as funções de autocorrelação da intensidade mostraram dois decaimentos, indicando a existência de correlações de longa distância, onde um comprimento similar pôde ser observado pelo excesso de luz espalhada a baixos ângulos, através do espalhamento de luz estático. Os resultados experimentais indicaram a existência de uma transição vítrea estrutural a altas concentrações, de maneira semelhante ao que ocorre em sistemas coloidais.
- Adam, Fetters e colaboradores¹⁷ avaliaram as propriedades estáticas e dinâmicas de poliisoprenos tipo estrela com funcionalidade igual a 8 e 18, em bom solvente, em função da concentração, por métodos de espalhamento de luz. Os resultados destes sistemas radiais foram comparados aos de seus homólogos lineares nos regimes diluídos e semi-diluído, em termos das teorias baseadas no modelo de Daoud-Cotton. No regime diluído, as flutuações temporais em menores escalas de distância do que as dimensões totais apresentaram-se menores para as amostras radiais. Também, foi

observado evidências relativas a repulsão estrela-estrela e uma ordenação semelhante a líquidos em concentrações próximas à concentração crítica. As diferenças entre polímeros lineares e radiais não foram observadas no regime semi-diluído, contudo, através de dados de pressão osmótica e coeficiente de difusão mútuo foi observado que as leis de potência são funções somente da concentração e que a dependência dos pré-fatores da lei de escala em relação ao número de braços não foi muito significativa como a predita pela teoria.

- Roovers, Hadjichristidis e Fetters³¹ investigaram a homogeneidade de amostras de estrelas de poliestireno com 12 e 18 braços, através de sedimentação por ultracentrifugação em solvente theta, bem como pela combinação de cromatografia de exclusão de tamanho com espalhamento de luz a baixo ângulo. As medidas de espalhamento de luz indicaram que a distribuição da densidade segmental média do polímero estrela em bom solvente, foi mais uniforme do que a predita pelo modelo do caminho aleatório. Medidas da velocidade de sedimentação e viscosidade intrínseca indicaram que os polímeros com alta funcionalidade apresentaram comportamento hidrodinâmico semelhante a uma esfera rígida em solução diluída.

E) Polímeros radiais com grande variação do número de braços, funcionalidade:

- Bauer, Fetters e colaboradores¹⁵ avaliaram as dimensões de cadeia em soluções diluídas de polímeros radiais de poliisopreno com multi-braços em um bom solvente e em solvente theta, utilizando também técnicas de espalhamento de luz e viscosimetria. As propriedades destes polímeros com funcionalidades variando entre 3 e 56 foram investigadas em ciclohexano e tolueno (bons solventes) e em 1,4-dioxano (solvente theta). As propriedades dinâmicas foram avaliadas e comparadas em termos do raio equivalente, mostrando que o raio de giro e o segundo coeficiente virial apresentam comportamento semelhante ao de uma esfera quando as funcionalidades são pequenas e ao de uma esfera tipo floco quando as funcionalidades são grandes. As propriedades dinâmicas, como a viscosidade intrínseca e o coeficiente de difusão aproximam-se a valores correspondentes aos de uma esfera rígida. Entretanto, os valores dos raios equivalentes obtidos a partir das propriedades dinâmicas foram menores do que os raios equivalentes obtidos por análise dos polímeros em equilíbrio, sugerindo uma

analogia entre estrelas poliméricas de maior funcionalidade e esferas contendo uma camada de superfície hidrodinamicamente penetráveis.

- Huber, Burchard e Fetters²⁵ investigaram o comportamento conformacional e dinâmico de soluções de polímeros radiais de poliestireno, com funcionalidade igual a 3, 12 e 18, em bom solvente (tolueno) e solvente theta (ciclohexano), por espalhamento de luz estático e dinâmico. As razões entre os raios de giro do polímero radial e linear (g) e entre os raios hidrodinâmicos do polímero radial e linear (h) foram obtidas. Os dados experimentais foram superiores aos preditos pela teoria, sendo que a diferença acentuou-se com o aumento da funcionalidade. A razão entre os raios de giro e hidrodinâmico (ρ) dos diferentes sistemas foram obtidas e mostraram-se inferiores aos valores previstos pela teoria. As três razões citadas anteriormente mostraram uma dependência em relação ao comprimento da cadeia. O aumento dos fatores g e h com o decréscimo da massa molecular foi explicado por uma expansão da cadeia devido a alta densidade segmental, que tornou-se mais efetiva para curtos comprimentos de braços, estes resultados concordantes com a teoria de Daoud-Cotton. O aumento do parâmetro ρ com o decréscimo da massa molecular indicou um aumento da influência dos segmentos livres. O segundo coeficiente virial obtido para o polímero radial foi menor do que o de seu homólogo linear, entretanto, o efeito foi menos pronunciado do que o predito pela teoria.

F) Comparação entre polímeros radiais e seus homólogos lineares:

- Roovers, Toporowski e Douglas⁹ pesquisaram as propriedades termodinâmicas de soluções de polímeros estrela regulares de polibutadieno com funcionalidade igual a 32, 64 e 128, em ciclohexano (bom solvente), nos regimes diluído e semi-diluído, por espalhamento de luz estático e os resultados foram comparados aos de um polímero linear. O módulo osmótico apresentou um acréscimo excessivo em função da concentração, próximo a concentração crítica. No regime semi-diluído, o módulo osmótico do polímero radial apresentou-se semelhante ao do polímero linear.
- Huber, Bantle, Burchard e Fetters¹⁸ investigaram soluções semi-diluídas de poliestirenos radiais em tolueno, pelas técnicas de espalhamento de nêutrons e luz.

Foram observados, comportamentos similares aos das cadeias flexíveis lineares, com algumas diferenças características, como uma transição mais repentina do comportamento diluído para o de uma rede transiente e um fator de estrutura semelhante a dos líquidos, na região de baixos ângulos (SANS). Os resultados para o regime semi-diluído dependeram do tempo de centrifugação a que as amostras foram submetidas para atingirem a clarificação óptica, indicando a existência de um estado meta-estável.

- Zhou, Hadjichristidis e colaboradores²⁴ realizaram a síntese e investigaram as propriedades estáticas e dinâmicas de polímeros regulares de polibutadieno com 32 braços em bom solvente e solvente theta, as quais foram comparadas as de seu homólogo linear. O polímero radial foi obtido via polimerização aniônica, utilizando como agente de acoplamento compostos clorosilanos. As propriedades foram investigadas por espalhamento de luz e viscosimetria, onde os resultados experimentais demonstraram que o polímero radial apresentava propriedades características a de uma esfera rígida em solução diluída. O modelo de escala de Daoud-Cotton foi utilizado no estudo deste sistema.
- Okumoto, Terao e colaboradores²³ investigaram o efeito do volume excluído em soluções de poliestireno radial com 4 braços em cicloexano, próximo à temperatura theta, através de medidas de espalhamento de luz e viscosidade. Os valores do raio de giração, segundo e terceiro coeficientes viriais e viscosidade intrínseca para o polímero radial foram comparados com os resultados para o poliestireno linear no mesmo solvente. A diferença na arquitetura foi verificada através da função de interpenetração e do fator de viscosidade de Flory, não sendo significativa na temperatura teta.

Além dos trabalhos descritos acima, pode-se citar estudos referentes a análise das propriedades de diferentes materiais poliméricos, bem como o seu comportamento em função da: arquitetura^{5,33-38}, massa molecular^{4,39}, funcionalidade^{4,39-41}, qualidade do solvente⁴² e do regime de diluição^{36,43-45} foram investigados por técnicas como espalhamento de luz^{4-6,35-39,42,44-50}, espectroscopia de nêutron^{75,76} e viscosimetria⁷⁷.

5. Experimental

5.1. Equipamentos de espalhamento de luz e viscosidade

O equipamento⁷⁸ utilizado nas medidas de espalhamento de luz foi composto por: um laser He-Ne (modelo SP127-35) com $\lambda = 632,8$ nm e potência de 15 mW; um sistema óptico com um goniômetro 200 mm automatizado (BI-200SM da Brookhaven Instruments Corporation/versão 2.0); um porta-amostras com cuba óptica e sistema de termostatização utilizando decahidronaftaleno (decalina) – usado para casar os índices de refração; cubeta óptica contendo a amostra; uma fotomultiplicadora com sistema de discriminação e amplificação de sinal (PMT type: EMI 9863/350b04); e programas para compilação e tratamento de dados que acompanham o equipamento.

Para as medidas de espalhamento de luz estático, utilizou-se um programa para armazenagem, análise e manipulação dos pulsos provenientes do equipamento. Para as medidas de PCS utilizou-se um processador analógico multicanal, ou correlador (modelo BI9000AT), para a obtenção de funções de correlação temporal (FCTs).

As medidas de viscosidade em solução^{79,80} para o sistema (IB)₄, foram realizadas em um viscosímetro capilar tipo Ostwald-Fenske, nas concentrações $c = 30$ mg/mL e $c = 60$ mg/mL na faixa de temperatura entre 15°C e 60°C.

5.2. Condições para execução das medidas de espalhamento de luz

Dentre os procedimentos realizados para a execução das medidas está o alinhamento do equipamento, conforme procedimento do manual que acompanha o mesmo, com solução de látex de poliestireno padrão em água destilada. Para a verificação da estabilidade do laser foram realizadas medidas de intensidade de luz de tolueno, previamente destilado e filtrado e de soluções de poliestireno padrão em tolueno.

A decalina utilizada como casador de índices de refração, previamente bi-destilada, foi filtrada através de um sistema de filtragem, pré-filtro (milipore AP15 042 00 – discos de resinas acrílicas com microfibras de vidro, malha de 1 μ m) e filtro (Cole-

Parmer – nylon, malha 0,2 μm). A decalina deve passar continuamente por este sistema de filtragem, durante o tempo necessário, para que a mesma fique completamente isenta de poeira. Este procedimento foi acompanhado por medidas de intensidade de luz.

Para a verificação do melhor intervalo angular para a realização das medidas utilizou-se medidas de intensidade de luz da decalina com a aplicação da “cotangent correction”, disponível no programa que acompanha o equipamento. A faixa angular escolhida foi de $\theta = 30^\circ$ a $\theta = 150^\circ$, com $\Delta\theta = 15^\circ$, sendo que as medidas sempre eram realizadas após a verificação dos limites angulares, ponto zero e $\theta = 180^\circ$.

As temperaturas de análise foram $T = 15, 20, 25, 30, 40$ e 60°C , com $\Delta T = \pm 1^\circ\text{C}$.

Para evitar a interferência de impurezas nas medidas, as cubetas de vidro e quartzo utilizadas como recipientes das soluções a serem submetidas as medidas de espalhamento de luz eram limpas em uma fonte de acetona em ebulição, montada no nosso laboratório, através de esguichos direcionados para as suas paredes internas por 30 minutos.

As amostras, soluções de polímeros em ciclohexano, previamente destilado, foram filtradas diretamente para o interior das cubetas, anteriormente limpas, através de dois filtros Millipore acoplados em série (membrana FG-fluoropore, porosidade 0,22 μm , 13 mm de diâmetro, hidrofóbico), seguindo-se a centrifugação das amostras a 4000rpm por 2 horas. Após, a célula era colocada no porta-amostras do equipamento de LS e termostatzada na temperatura em que realizou-se a medida.

5.3. Polímeros Analisados

Os polímeros obtidos via polimerização aniônica,¹² estudados e analisados neste trabalho foram:

- copolímero radial tetrafuncional de poli(isopreno-b-butadieno) (IB)₄,
- copolímero radial de poli(isopreno-b-butadieno) *não-fracionado* (IB)_{NF},
- braço precursor do copolímero radial - copolímero linear dibloco de poli(isopreno-b-butadieno) (IB),

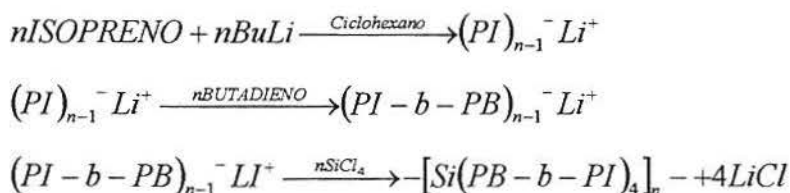
- copolímero linear tribloco de poli(isopreno-b-butadieno-b-isopreno) (IBI),
- homopolímero linear de poliisopreno (PI)
- homopolímero linear de polibutadieno (PB).

A descoberta da técnica de polimerização aniônica tornou possível a realização da síntese de polímeros lineares e radiais de estrutura bem definida e estreita distribuição de massa molecular.^{12,81} Cadeias poliméricas com terminal aniônico permanecem ativos mesmo após o consumo total do monômero, sendo por isso denominadas por Szwarc em 1960, como polímeros vivos^{12,81,82} (living polymers).

Na polimerização aniônica a formação e propagação da espécie aniônica é um fator fundamental, pois um ânion deve apresentar um tempo de vida de propagação suficientemente longo, a fim de que possam ser obtido produtos com altas massas moleculares, o que normalmente requer a estabilização do centro propagador por solvatação. Para impedir reações de terminação e/ou transferência, que eliminam os centros ativos, emprega-se solventes de baixa ou moderada polaridade e temperaturas baixas a moderadas para a síntese.

Para a obtenção dos polímeros estudados no presente trabalho, via polimerização aniônica, foram utilizados o ciclohexano como solvente e o n-Butil-Lítio como iniciador. A síntese dos polímeros, bem como a purificação dos reagentes foi realizada em um sistema, o qual permite o uso da técnica de alto vácuo.^{12,83} A química dos clorosilanos⁸⁴ como agentes de acoplamento, foi a escolhida para a obtenção dos copolímeros radiais de funcionalidade definida. Para a obtenção do copolímero radial tetrafuncional de poli(isopreno-b-butadieno), $f = 4$, utilizou-se tetra-clorosilano, como agente de acoplamento, em uma relação sub-estequiométrica cadeias vivas/agente de acoplamento.

As reações básicas da síntese do copolímero radial tetrafuncional de poli(isopreno-b-butadieno), podem ser representadas por:



A relação sub-estequiométrica cadeias vivas/agente de acoplamento origina uma mistura de copolímeros radiais de funcionalidades diferentes. Como o objeto principal do presente estudo, era o copolímero radial tetrafuncional, $f = 4$, foi necessária a utilização da técnica de fracionamento em solução diluída,¹² para separá-lo dos copolímeros de funcionalidades diferentes. Nesta técnica, adiciona-se um não-solvente a uma solução da mistura de copolímeros de funcionalidades variadas, à temperatura constante, pois o parâmetro de interação polímero-solvente relaciona-se com a massa molecular da cadeia polimérica.

Uma representação esquemática do copolímero radial com 4-braços ou ramificações está apresentada na figura 12, onde **A** representa o bloco de butadieno e **B** o bloco de isopreno.

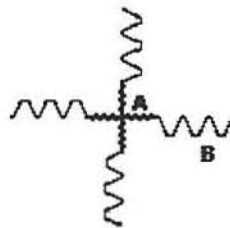


Figura 12: Representação esquemática de um copolímero radial, com funcionalidade igual a quatro (4-braços), onde **A** representa o bloco de butadieno e **B** o bloco de isopreno.

5.4. Preparação das soluções e Medidas de Espalhamento de Luz

Para a realização das medidas de espalhamento de luz, soluções dos polímeros em ciclohexano, foram preparadas de tal maneira a ter-se sistemas obedecendo a concentração crítica, em regimes diluído e semi-diluído. Segundo a teoria de escala de de Gennes,⁶⁷ uma solução pode ser considerada diluída quando apresentar uma concentração menor do que a sua concentração crítica, $c < c^*$ e uma solução pode ser considerada em regime semi-diluído, quando a sua concentração for maior do que a concentração crítica. No presente estudo, o valor da concentração crítica⁶⁷ foi definido segundo a equação abaixo,

$$c^* = \frac{1}{A_2 M_w}$$

Equação 61

sendo que os valores A_2 e M_w foram obtidos a partir das medidas de espalhamento de luz estático, e os dados tratados matematicamente segundo o método de Zimm.

As soluções poliméricas, foram submetidas as medidas de PCS a diferentes temperaturas, $T = 15, 25, 40$ e 60°C , com $\Delta T = \pm 1^\circ\text{C}$; nos seguintes ângulos de espalhamento de luz, $\theta = 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135$ e 150° , enquanto que, as medidas de SLS foram realizadas a temperatura constante, $T = 25^\circ\text{C}$, na mesma variação angular.

5.5. Tratamento matemático de dados de espalhamento de luz

Para uma melhor elucidação da dinâmica molecular do copolímero radial de poli(isopreno-b-butadieno) (IB)₄, funcionalidade $f = 4$, também foram realizadas medidas de espalhamento do copolímero radial *não-fracionado* (IB)_{NF}; do braço percusor, copolímero linear dibloco (IB); do copolímero linear tribloco (IBI) e dos homopolímeros lineares (PI) e (PB).

Os polímeros sintetizados foram submetidos a medidas de SLS, para sua caracterização. Igualmente, foram realizadas medidas de PCS da solução do copolímero radial em ciclohexano, no regime diluído, $c = c^*/5$ até o regime semi-diluído, $c = 12 \cdot c^*$, verificando-se o efeito da temperatura sobre o comportamento do polímero em análise. Medidas superiores a $c = 60,0 \text{ mg/mL}$ não puderam se realizadas, devido a turbidez da solução (espalhamento múltiplo), um indicativo de separação de fases.

Os dados obtidos através das medidas de PCS foram tratados matematicamente pelo método Provencher.⁸⁵

O método Provencher, por amostragem exponencial, é realizado através de um programa CONTIN, o qual executa a inversão da integral de Laplace para a obtenção das curvas de correlação. A versão⁸⁶ do programa CONTIN utilizada é apropriada para a análise de sistemas complexos que apresentam curvas multi-exponenciais.

6. Resultados e Discussão

Neste trabalho, foram submetidos ao estudo por Espalhamento de Luz Estático – Método de Zimm e Dinâmico - Espectroscopia de Correlação de Fótons (PCS) os seguintes polímeros:

- copolímero radial de poli(isopreno-b-butadieno), $f = 4$, fracionado: **(IB)₄**
- copolímero radial de poli(isopreno-b-butadieno), não-fracionado: **(IB)_{NF}**
- braço precursor do copolímero radial - copolímero linear de poli(isopreno-b-butadieno) : **(IB)**
- copolímero linear de poli(isopreno-b-butadieno- isopreno): **(IBI)**
- homopolímero linear de poliisopreno: **(PI)**
- homopolímero linear de polibutadieno: **(PB)**.

Para avaliar a dinâmica molecular destes polímeros, foram realizadas medidas em diferentes regimes de diluição, bem como em diferentes temperaturas.

Medidas de viscosidade em solução foram realizadas para o sistema **(IB)₄**, em concentrações superiores a concentração crítica e em diferentes temperaturas.

Os resultados obtidos com a utilização das técnicas de espalhamento de luz, estão agrupados e apresentados de maneira a facilitar o entendimento das diferentes variáveis analisadas como tipo de regime, faixas de temperatura e tipos de polímero para comparação. Desta forma, primeiramente é apresentada uma visão geral da caracterização de todas as amostras, a partir dos resultados obtidos por Espalhamento de Luz Estático (SLS) - Método de Zimm e, posteriormente, os resultados obtidos por Espectroscopia de Correlação de Fótons (PCS).

O objetivo principal deste trabalho foi o estudo das propriedades dinâmicas e estáticas do copolímero radial de poli(isopreno-b-butadieno), funcionalidade igual a 4, sendo designado de **(IB)₄**, em comparação com o seu copolímero análogo linear correspondente em massa molecular. Portanto, os resultados e discussão terão como foco principal a elucidação do comportamento deste copolímero radial.

6.1. Caracterização dos Polímeros

6.1.1. Caracterização dos polímeros¹² por GPC, RMN de ¹H, viscosimetria, DSC e DS

A Tabela I apresenta os resultados da caracterização¹² das amostras: (PI), (PB), (IBI), (IB), (IB)₄ e (IB)_{NF}, obtidos por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Espectroscopia Dielétrica (DS) e Viscosimetria em solução diluída.

Tabela I: Caracterização de: poliisopreno (PI), polibutadieno (PB), copolímero linear poli(isopreno-b-butadieno-b-isopreno) (IBI), braço precursor do copolímero radial e copolímeros radial poli(isopreno-b-butadieno) *fracionado* e *não-fracionado* obtidos por RMN-¹H, GPC, viscosidade em solução diluída. DSC e DS.

<i>amostra</i>	% I/B ^a	% 1,4-cis/trans ^b	% vinil ^c	\overline{M}_w ^d (g/mol)	DP _m ^d	[η] ^e (dL/g)	T _g ^f (°C)	T _g ^g (°C)
<i>PI</i>	100/0	-	-	98.280	1,09	-	-	-
<i>PB</i>	0/100	-	-	54.000	1,06	-	-	-
<i>IB</i>	49/51	92	08	88.500	1,18	0,74	-81	-83
<i>IBI</i>	48/52	93	07	245.000	1,07	1,20	-	-
<i>(IB)₄</i>	49/51	92	08	228.000	1,16	1,05	-80	-83
<i>(IB)_{NF}</i>	49/51	92	08	178.400	1,41	-	-	-

a: percentual molar de poliisopreno/polibutadieno obtido por RMN ¹H.

b: percentual molar de cis-1,4 e trans-1,4, obtido através da combinação dos resultados de RMN ¹H e de GPC dos polímeros precursores.

c: percentual molar da microestrutura vinil (1,2 e 3,4).

d: massa molecular ponderal média (g/mol) e polidispersão, obtido por GPC em relação ao poliestireno padrão.

e: viscosidade intrínseca (dL/g), em ciclohexano a T= 25°C.

f: temperatura de transição vítrea, DSC.

g: temperatura de transição vítrea, DS.

6.1.2. Caracterização por SLS, cálculo da concentração crítica e incremento do índice de refração

Na Tabela II, estão apresentados os resultados de caracterização para as amostras: (PI), (PB), (IBI), (IB), (IB)₄ e (IB)_{NF}. Os valores obtidos por Espalhamento de Luz Estático – Método de Zimm são a massa molecular ponderal média, o raio de giração, o segundo coeficiente virial, e a concentração crítica foi calculada a partir dos valores obtidos por este método. Por refratometria^{87,88} o incremento do índice de refração.

Tabela II: Valores característicos para poliisopreno (PI), polibutadieno (PB), copolímero linear poli(isopreno-b-butadieno-b-isopreno) (IBI), braço precursor do copolímero radial e copolímeros radial poli(isopreno-b-butadieno) *fracionado* e *não-fracionado* obtidos por SLS – Método de Zimm, a concentração crítica a partir do Método de Zimm e o incremento do índice de refração.

<i>polímero</i>	\overline{M}_w (g/mol)	R_G (nm)	A_2 (mol.cm ³ /g ²)	c^* (mg/mL)	dn/dc
PI	76.500 ± 3.748	23,5 ± 1,1	1,29 x 10 ⁻³ ± 6,3 x 10 ⁻⁵	10,0 ± 0,5	0,082 ± 0,007
PB	61.500 ± 3.075	14,6 ± 0,7	2,38 x 10 ⁻³ ± 1,4 x 10 ⁻⁴	7,0 ± 0,3	0,090 ± 0,003
IB	92.500 ± 4.532	4,4 ± 0,2	1,5 x 10 ⁻⁴ ± 7,3 x 10 ⁻⁶	7,5 ± 0,4	0,107 ± 0,006
IBI	361.000 ± 18.050	15,4 ± 0,8	6,0 x 10 ⁻⁴ ± 3,0 x 10 ⁻⁵	4,6 ± 0,2	0,086 ± 0,004
(IB)₄	369.000 ± 18.450	10,7 ± 0,5	5,3 x 10 ⁻⁴ ± 2,6 x 10 ⁻⁵	5,0 ± 0,2	0,116 ± 0,007
(IB)_{NF}	241.000 ± 13.496	10,6 ± 0,6	8,4 x 10 ⁻⁴ ± 4,7 x 10 ⁻⁵	5,0 ± 0,3	0,116 ± 0,007

Os polímeros investigados neste trabalho foram sintetizados via polimerização aniônica.¹² Para a obtenção do copolímero radial de poli(isopreno-b-butadieno) com funcionalidade $f = 4$, foi usado tetraclorosilano como agente de acoplamento. Contudo, a reação de acoplamento produz polímeros com funcionalidades inferiores, os quais são separados do polímero desejado através da técnica de fracionamento em solução diluída. A figura 13 mostra um cromatograma obtido por GPC do produto “bruto” e um cromatograma do polímero após ser fracionado pelo método solvente/não-solvente.¹²

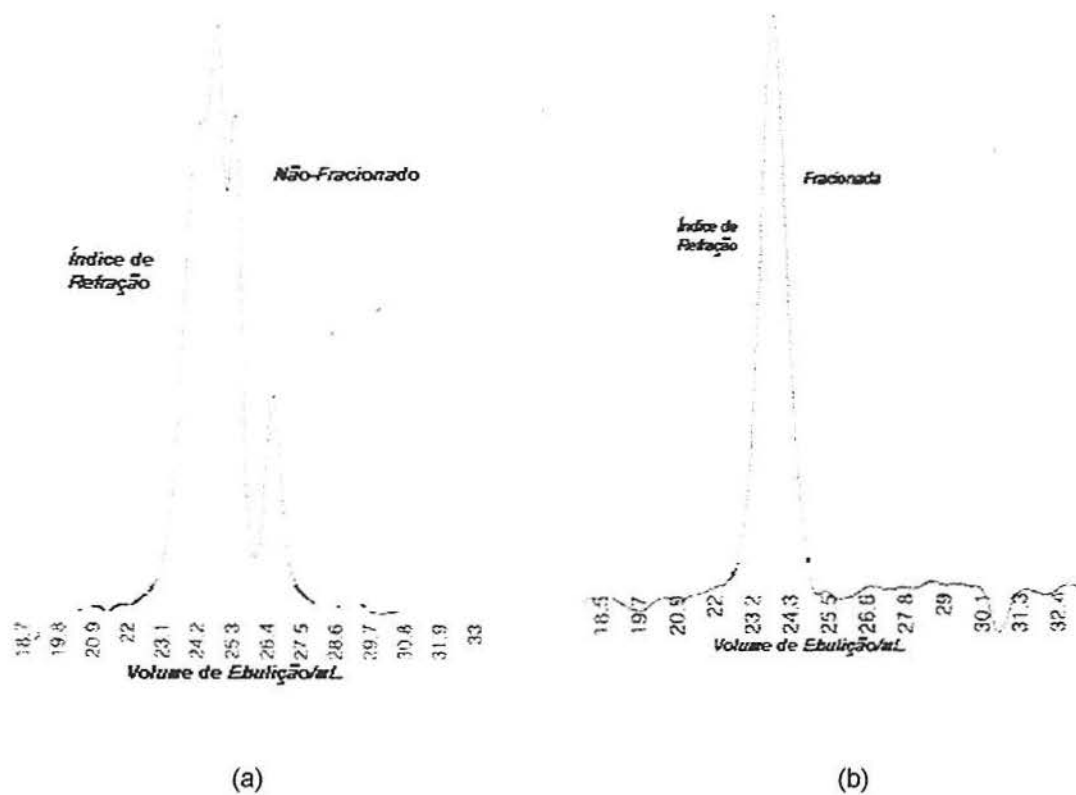


Figura 13: Cromatogramas típicos obtido por GPC do copolímero radial de poli(isopreno-b-butadieno) *não-fracionado* (a) e *fracionado* com funcionalidade $f = 4$ (b).

A técnica de fracionamento em solução diluída mostrou-se eficiente no processo de separação dos copolímeros de diferentes funcionalidades. O fracionamento pode ser monitorado por GPC, conforme mostra os cromatogramas¹² apresentados na figura 13.

A funcionalidade $f = M_{w_{radial}} / M_{w_{braço}}$, do copolímero radial de poli(isopreno-b-butadieno) desejada na síntese, foi confirmada através da razão entre as massas moleculares ponderais médias do copolímero radial *fracionado* e do respectivo braço, obtidas pelo método de Zimm (Tabela II), onde o valor encontrado foi de $f = 4$. Salienta-se que o braço provém de uma amostra coletada antes da adição do agente de acoplamento.

6.2. Espalhamento de Luz Estático (SLS) – Método de Zimm

O método de Zimm foi utilizado para a análise da intensidade de luz espalhada pelos diferentes polímeros. Na figura 14, está apresentado um gráfico de Zimm do copolímero radial de poli(isopreno-b-butadieno) - (IB)₄, em ciclohexano.

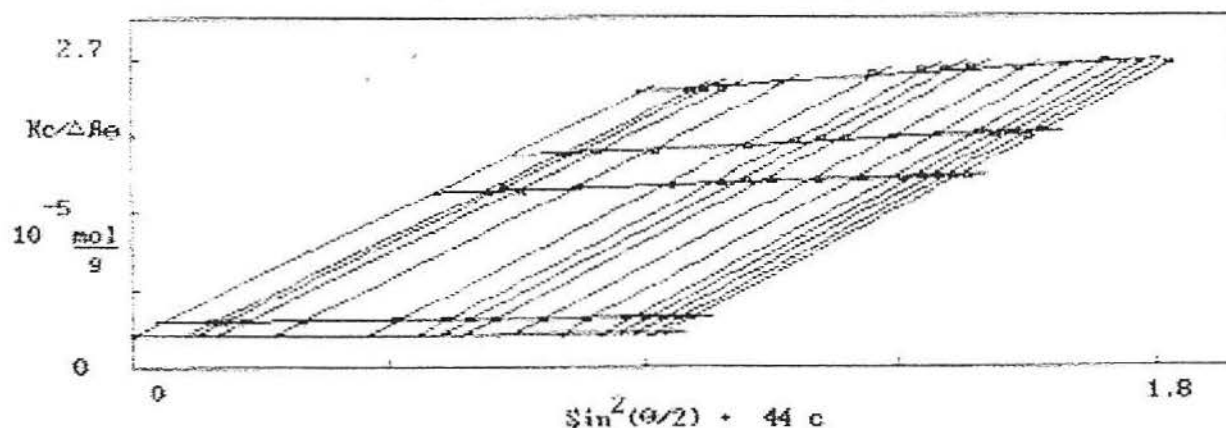


Figura 14: Gráfico de Zimm do copolímero radial de poli(isopreno-b-butadieno) em ciclohexano.

Como já mencionado anteriormente, na Tabela II, estão apresentados os valores da massa molecular ponderal média \overline{M}_w , do raio de giro R_g e do segundo coeficiente virial A_2 , obtidos pelo método Zimm, para os polímeros investigados. A seguir, serão analisados os resultados obtidos pelo método de Zimm, para o (IB)₄:

1º) o valor de \overline{M}_w obtido para o (IB)₄, por SLS foi de 369.000 g/mol (Tabela II) e por GPC foi de 228.000 g/mol (Tabela I). A diferença entre os dois valores deve-se principalmente, ao fato de que o GPC é uma técnica relativa e baseia-se no volume hidrodinâmico de um padrão. Neste caso, utilizou-se poliestireno linear dissolvido em THF, o qual certamente apresenta um volume hidrodinâmico para as suas cadeias poliméricas, bem diferente do volume hidrodinâmico de um polímero radial de massa molecular²⁸ semelhante (ou equivalente). O valor de \overline{M}_w obtido por SLS para homopolímeros é absoluto, sendo uma função do parâmetro de interação soluto-solvente. No caso de copolímeros, deve ser levado em consideração os valores dos incrementos do índice de refração de cada comonômero no mesmo solvente, bem como a homogeneidade da composição.¹ No presente estudo, os valores dos

incrementos do índice de refração dos blocos de PI e PB são semelhantes e mesma composição, portanto, pode-se considerar o valor de \overline{M}_w como absoluto para o copolímero radial (IB)₄;

2º) o valor do segundo coeficiente virial A_2 é positivo, indicando a existência de uma boa interação polímero-solvente, conseqüentemente boa solubilidade.²⁴ O A_2 relaciona-se ao parâmetro de interação soluto-solvente e ao volume excluído, sendo uma medida da interação efetiva entre os segmentos da cadeia polimérica com o solvente. O valor positivo de A_2 é indicação de que o novelo polimérico (IB)₄ nestas condições (solvente, temperatura), encontra-se no estado expandido;

3º) o valor do raio de giração, determinado diretamente por SLS, para o copolímero (IB)₄ foi $R_G = 10,7$ nm, enquanto que, para o seu homólogo linear foi $R_G = 15,4$ nm. O fato do valor do raio de giração do copolímero radial ser inferior ao do copolímero linear, deve-se a diferença na arquitetura da cadeia polimérica, sendo o fator determinante na comparação de polímeros homólogos, os quais apresentam semelhanças em sua composição química e massa molecular. Para polímeros lineares o raio de giração pode ser comparado ao comprimento desta mesma cadeia polimérica totalmente estendida.²⁷ Para o (IB)₄ o valor calculado foi de 382 nm, sendo este muito superior ao valor do R_G , determinado experimentalmente, indicando que a cadeia polimérica encontra-se no estado conformacional flexível; e pode ser aplicado o modelo do novelo aleatório;

4º) a concentração crítica c^* , segundo de Gennes,⁶⁷ representa a faixa de concentrações onde começa a ocorrer o fenômeno de sobreposição das cadeias ou "overlap".²² O valor calculado para a concentração crítica foi $c^* = 5$ mg/mL (equação 61). Esta equação³¹ relaciona o segundo coeficiente virial com a massa molecular ponderal média, ou seja, a dependência da interação da cadeia polimérica com o seu solvente, conseqüentemente, depende do volume excluído e da qualidade do solvente. O valor obtido para c^* indica que as moléculas do copolímero radial encontram-se bem-solvadas no meio, ou seja, não-compactadas.

Para a análise do tipo de interação existente entre as moléculas do copolímero radial de poli(isopreno-b-butadieno), com funcionalidade $f = 4$, (IB)₄, nos regimes diluído e semi-diluído, determinou-se o módulo osmótico ou o inverso da

compressibilidade osmótica. Em bom solvente, o módulo osmótico representa a medida das forças repulsivas das moléculas em solução, sendo que este depende também da massa molar da partícula. A figura 15, apresenta a dependência angular da luz espalhada da amostra de (IB)₄ em ciclohexano, a T=30°C.

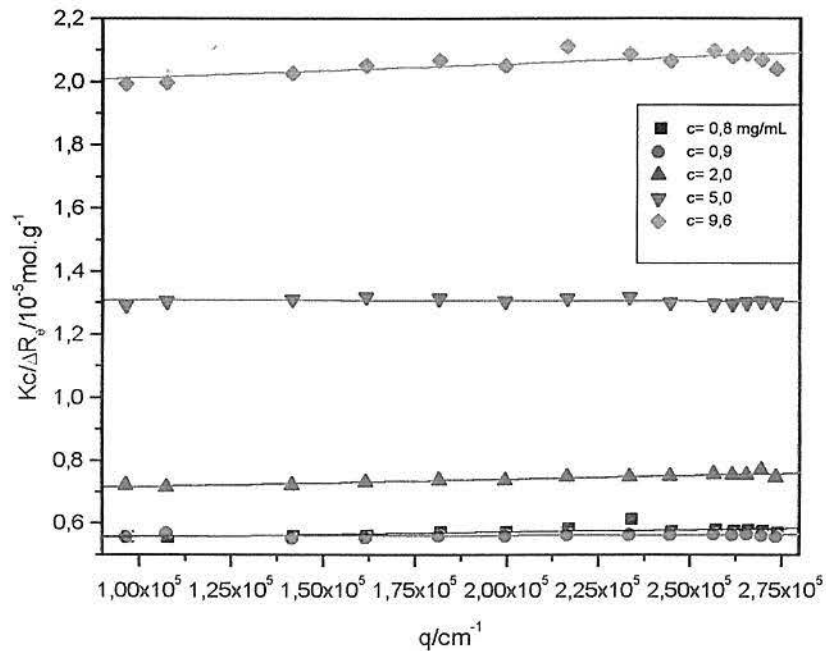


Figura 15: Dependência angular da luz espalhada de uma solução de (IB)₄ em ciclohexano, T= 30°C.

Analisando-se a figura 15, observa-se que Kc/R_θ é praticamente constante em função do vetor de espalhamento q , na faixa de concentração de $c = 0,8$ mg/mL a $c = 5,0$ mg/mL. Somente na concentração mais alta, $c = 9,6$ mg/mL observa-se uma leve tendência da dependência angular. Desta maneira, pode-se considerar que a solução é homogênea, ou seja, observa-se o mesmo tipo de espécie ao longo da faixa de concentração utilizada nas medidas de espalhamento de luz estático.

A figura 16 demonstra a dependência linear da intensidade da luz espalhada com a concentração. A partir desta, verifica-se igualmente a homogeneidade da solução polimérica em estudo.

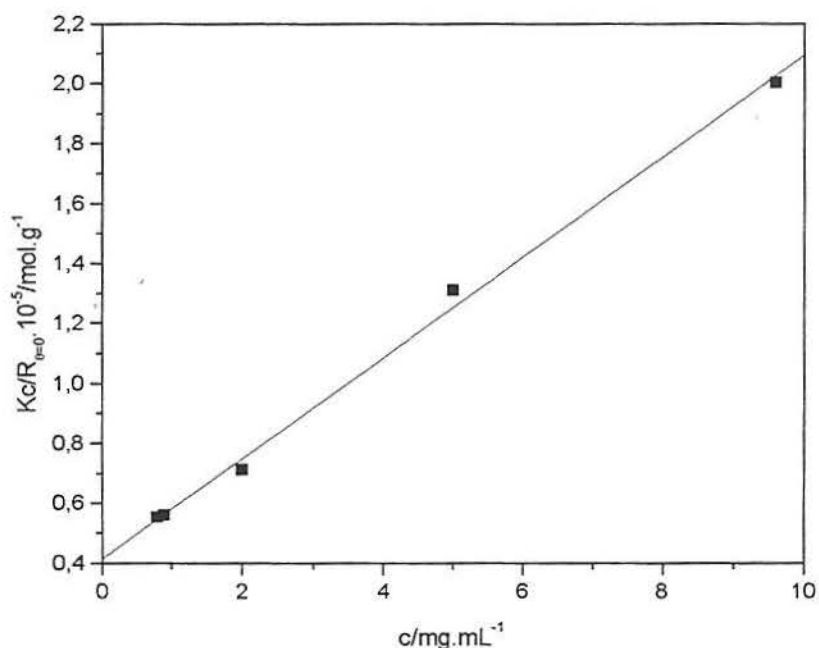


Figura 16: Intensidade da luz espalhada em função da concentração para a amostra do copolímero radial, $(\text{IB})_4$.

Na figura 17, estão apresentadas as curvas modelo para o módulo osmótico reduzido^{38,89} em função do parâmetro $X=A_2M_w c$, para polímeros tipo esfera rígida⁹⁰ e tipo cadeia linear flexível,^{91,92} bem como para o copolímero estrela $(\text{IB})_4$ na faixa de concentração $c=0,8 \text{ mg/mL}$ a $20,0 \text{ mg/mL}$. Para valores de $X \leq 1$, as moléculas praticamente não interagem e todos os modelos coincidem. Para valores de $X > 1$, as interações entre as moléculas dependem da sua arquitetura. Alguns trabalhos de literatura^{22,93,94} mostram que a curva do módulo osmótico reduzido de polímeros ramificados fica entre a curva do modelo esfera rígida e do modelo cadeia flexível. No caso o copolímero radial $(\text{IB})_4$ tem um módulo osmótico menor do que o módulo das cadeias flexíveis, ou seja, ele apresenta uma interação intermolecular mais fraca (menor repulsão). Este comportamento pode ser atribuído a sua baixa funcionalidade, ou seja, uma pequena densidade de meros em torno do núcleo central da estrela.

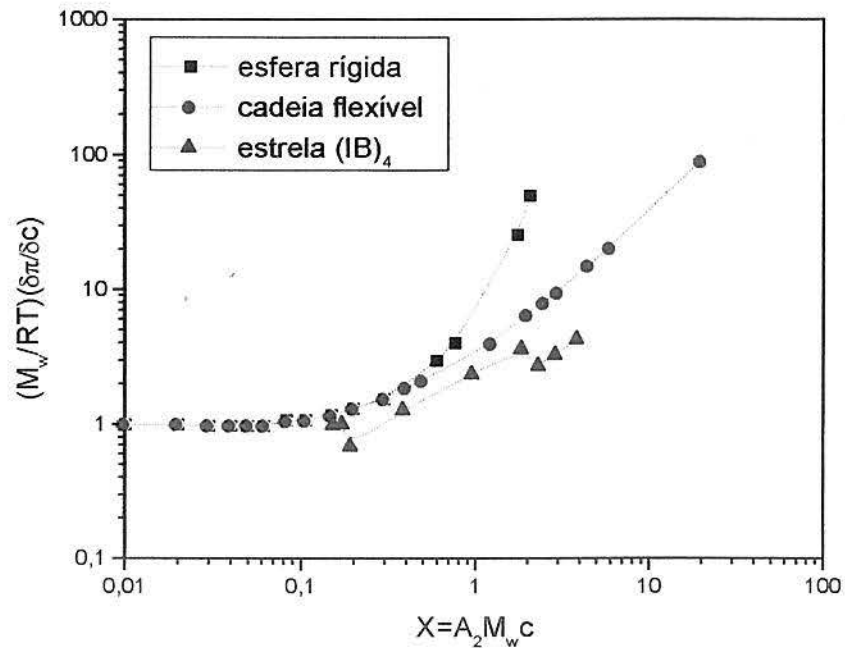


Figura 17: Módulo osmótico reduzido em função do parâmetro X , onde \blacksquare representa o modelo esfera^{38,89,90} e \bullet o modelo cadeia flexível^{38,89,91,92} e \blacktriangle os valores experimentais para o (IB)₄.

A arquitetura de um polímero em solução pode ser avaliada em função do parâmetro de estrutura fator- g (equação 24), tendo como origem o valor máximo de y do gráfico $A_2 R_{\theta=0}/K$ em função de X . O valor calculado para o parâmetro estrutura da amostra do copolímero radial (IB)₄, foi de 0,33.

Burchard e seus colaboradores²² observaram que este fator para polímeros flexíveis radiais aumenta com a funcionalidade, sendo igual a $0,35 + 0,01$ para polímeros diênicos com $f = 3$ e $0,54 + 0,04$ para $f = 12$. Portanto, o valor calculado para o sistema (IB)₄ está próximo aos valores de literatura, sendo mais um indicativo de que o polímero apresenta realmente a arquitetura de polímero radial flexível.

6.3. Espectroscopia de Correlação de Fótons (PCS): Comportamento do copolímero radial fracionado – (IB)₄, em regime diluído e semi- diluído, na temperatura de 25°C

O comportamento do copolímero (IB)₄, em ciclohexano, nos regimes diluído e semi-diluído, foi analisado via PCS. Para tanto, utilizaram-se concentrações entre $c = 1,0 \text{ mg/mL}$ e $c = 60,0 \text{ mg/mL}$.

A figura 18 apresenta uma série de funções de correlação temporal (FCT) obtidas em regime diluído ($c = 1,0 \text{ mg/mL}$, ou seja, $c = c^* / 5$), na temperatura de 25°C, em função do ângulo de espalhamento.

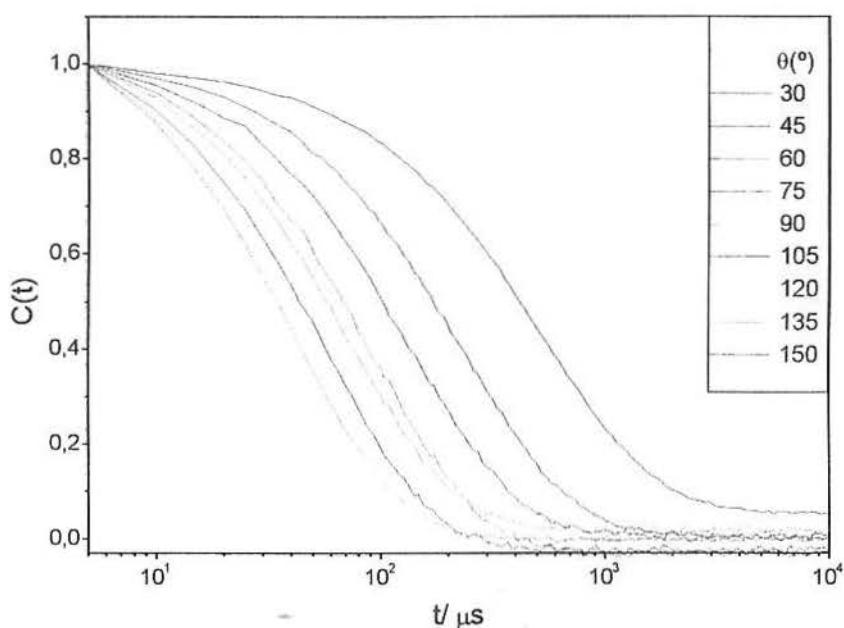


Figura 18: Funções de correlação temporal para a amostra (IB)₄ na concentração $c = 1,0 \text{ mg/mL}$, em regime diluído, a diferentes ângulos de espalhamento θ , $T = 25^\circ\text{C}$.

Analisando-se a figura 18 observa-se um deslocamento das curvas da FCT para menores tempos de decaimento, bem como uma diminuição do *plateau* das mesmas com o aumento do ângulo de espalhamento, resultado este esperado, em função das modificações no volume de espalhamento. Contudo, a forma da curva permanece inalterada. Observa-se ainda, apenas um (01) decaimento exponencial bem

definido, independente do ângulo de espalhamento. Portanto, a dinâmica observada em solução pode ser relacionada à difusão das cadeias poliméricas.

A figura 19 apresenta uma série de funções de correlação temporal (FTC) obtidas em regime semi-diluído ($c = 60 \text{ mg/mL}$, ou seja, $c = 12.c^*$) na temperatura de 25°C , em função do ângulo de espalhamento.

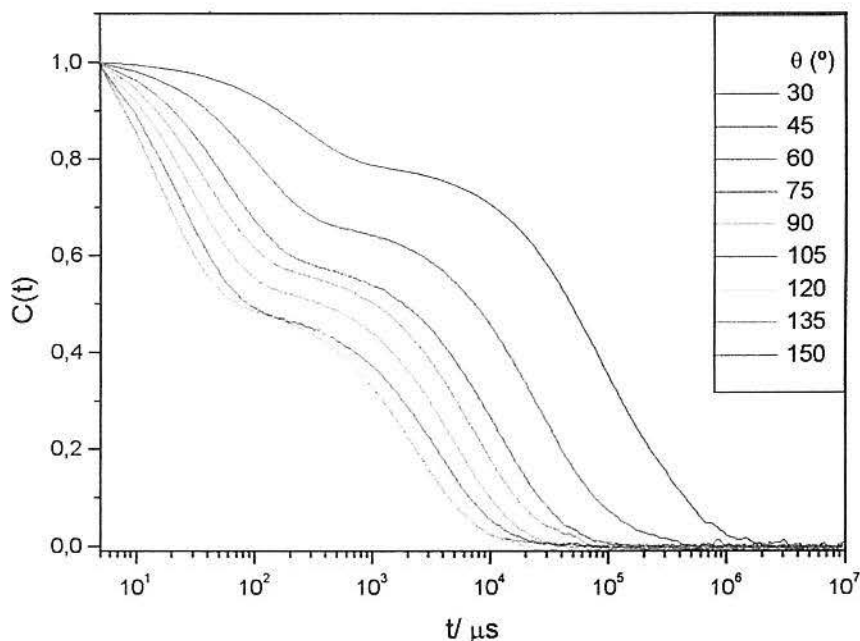


Figura 19: Funções de correlação temporal para a amostra $(\text{IB})_4$ na concentração $c = 60 \text{ mg/mL}$, em regime semi-diluído a diferentes ângulos de espalhamento θ . $T = 25^\circ\text{C}$.

Observa-se na figura acima, um deslocamento das curvas de FCT para menores tempos de decaimento, bem como uma diminuição do *plateau* das mesmas com o aumento do ângulo de espalhamento, resultado este esperado, em função das modificações no volume de espalhamento. Igualmente, a forma da curva permanece inalterada. Observa-se, no entanto, dois (02) decaimentos exponenciais bem definidos, independentes do ângulo de espalhamento de luz. Este resultado é típico de polímeros em solução no regime semi-diluído⁵⁶. Pode-se associar o movimento designado de *modo rápido* ao primeiro decaimento e o movimento designado de *modo lento* ao segundo decaimento exponencial. Analisando-se estas FCTs pode-se inferir a existência de pelo menos dois processos dinâmicos ocorrendo concomitantemente no regime semi-diluído, evidenciado também pela diferença de 03 (três) ordens de

magnitude entre os tempos de relaxações observados para os dois processos, correspondendo a processos físicos reais¹³.

As curvas apresentadas acima para sistema semi-diluído estão em concordância com outros experimentos de espalhamento de luz dinâmico,^{13,95-97} os quais mostram que a intensidade da função de correlação desvia-se de uma função exponencial simples, em bom solvente. Este procedimento torna-se mais acentuado com o decréscimo na qualidade do solvente⁹⁸ e, em sistemas theta, a curva é não-exponencial⁹⁸⁻¹⁰⁰. A diluição de soluções semi-diluídas para soluções diluídas produzem funções de correlação do tipo exponencial simples.⁹⁷

Dados de experimentos de espalhamento de luz dinâmico têm sido analisados pelo método CONTIN, os quais demonstram que diferentes distribuições de taxas de relaxação são originadas por distintos modos “discretos” de relaxação.¹⁰¹⁻¹⁰⁴

Para confirmar a legitimidade dos fenômenos de relaxação observados, foi realizado um conjunto de medidas de PCS em função do ângulo de espalhamento, da temperatura e da concentração.

A dependência das amplitudes de distribuição das taxas de relaxação Γ (s^{-1}) em função do vetor de espalhamento, fornecem informações relativas à natureza dos modos de relaxação. Estas dependências obtidas através do programa CONTIN, estão apresentadas nas figuras a seguir para as concentrações: $c = 1,0$ mg/mL (Figura 20), $c = 30,0$ mg/mL (Figura 21) e $c = 60,0$ mg/mL (Figura 22).

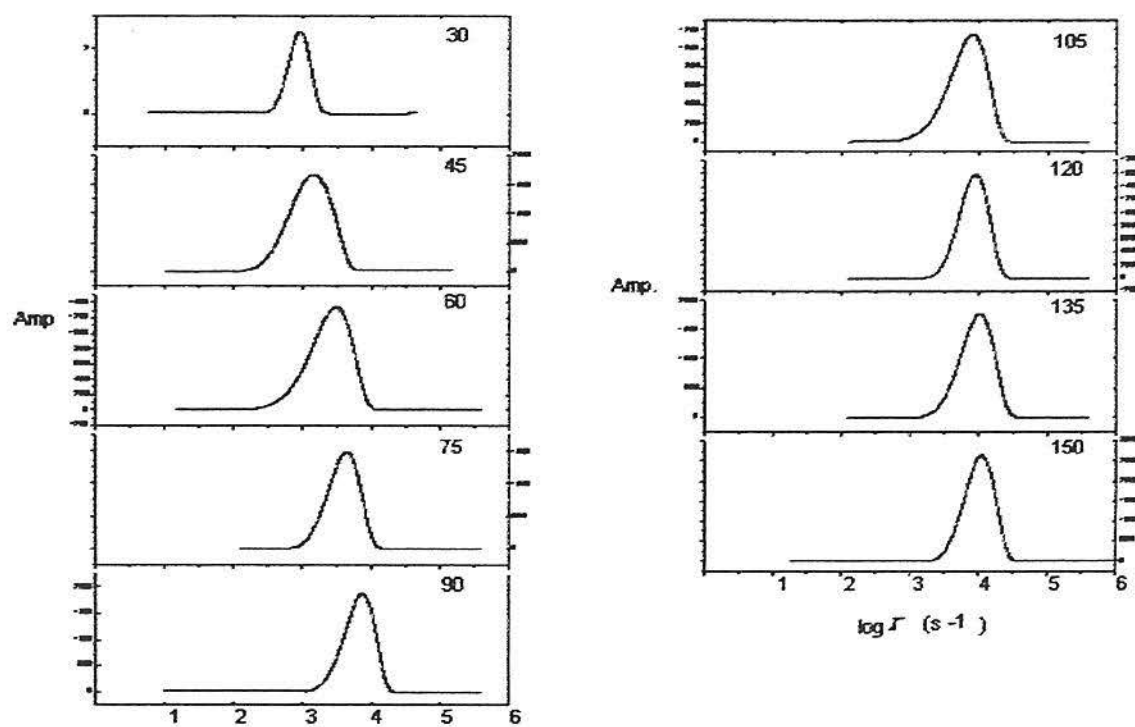


Figura 20: Amplitudes de distribuição das taxas de relaxação Γ (s^{-1}) em diferentes vetores de espalhamento θ , para a amostra $(IB)_4$ em regime diluído, $c=1,0$ mg/mL.

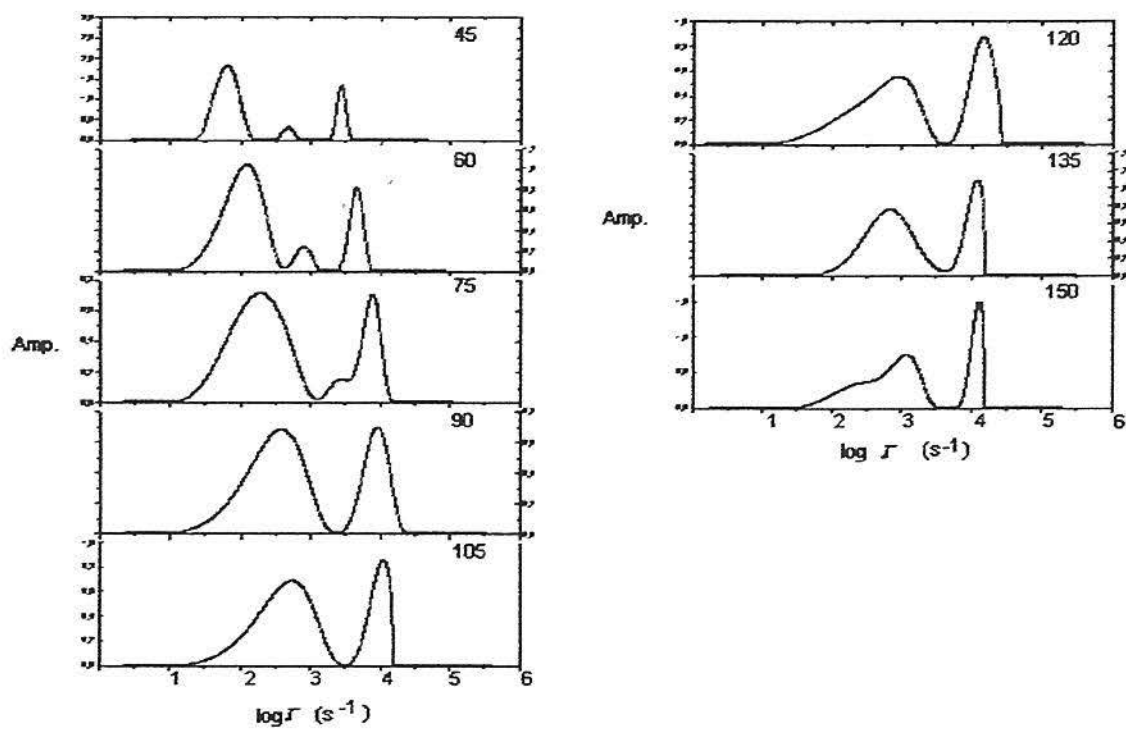


Figura 21: Amplitudes de distribuição das taxas de relaxação Γ (s^{-1}) em diferentes vetores de espalhamento θ , para a amostra $(IB)_4$ em regime semi-diluído, $c=30,0$ mg/mL.

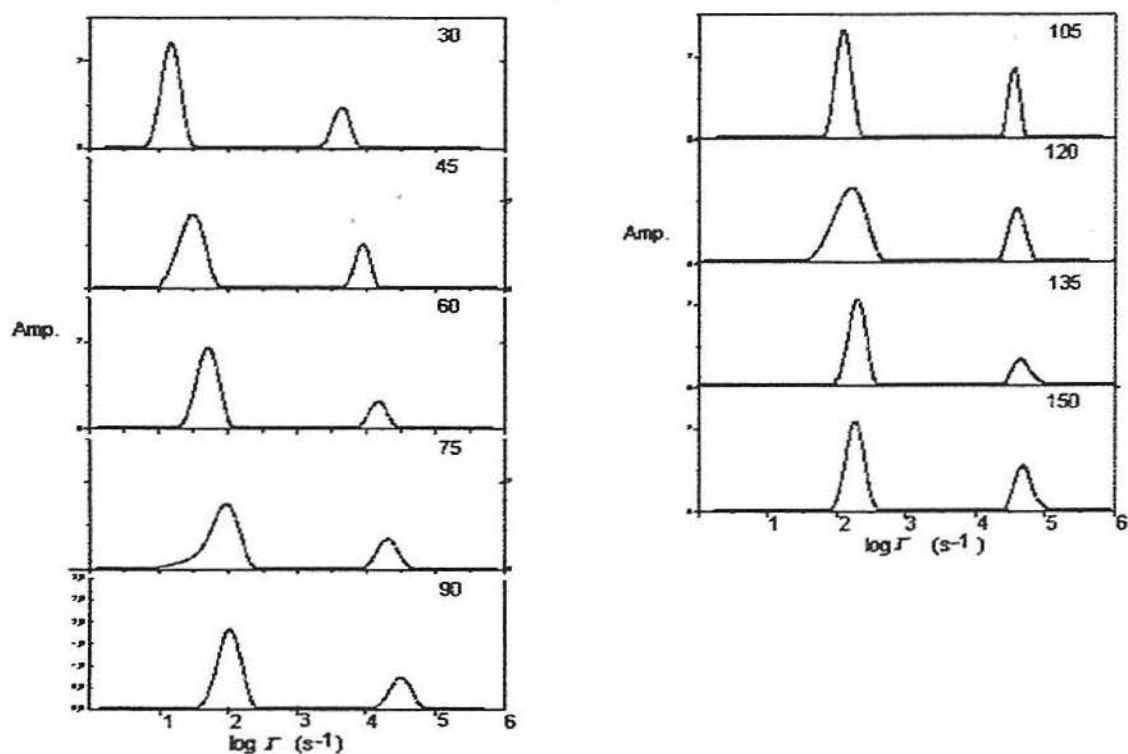


Figura 22: Amplitudes de distribuição das taxas de relaxação $\bar{\Gamma}$ (s^{-1}) em diferentes vetores de espalhamento θ , para a amostra $(IB)_4$ em regime semi-diluído, $c=60,0$ mg/mL.

Analisando-se as amplitudes de distribuição das taxas de relaxação para a concentração $c=1,0$ mg/mL (Figura 20), pode-se verificar apenas uma (01) distribuição bem definida, evidenciando um único processo de relaxação. Para concentrações maiores, $c=30,0$ mg/mL (Figura 21) e $c=60,0$ mg/mL (Figura 22), observam-se duas (02) ou mais distribuições. Estas distribuições indicam a existência de diferentes contribuições no processo de relaxação, sendo a partir deste momento, denominadas *modo rápido* e *modo lento*. **Verifica-se mudanças nas amplitudes dos picos para a $c=30,0$ mg/mL, ocorre um decréscimo do modo lento e um acréscimo do modo rápido com o aumento do ângulo de espalhamento.** Para a $c=60,0$ mg/mL as amplitudes dos picos

do modos rápido e lento permanecem praticamente constantes, porém a intensidade do modo lento é maior do que a do rápido.

A seguir, é analisada a influência da concentração sobre as amplitudes de distribuição das taxas de relaxação, para determinado ângulo. As amplitudes de distribuição das taxas de relaxação Γ , também foram obtidas para amostras do copolímero radial, em diferentes concentrações, nos seguintes ângulos de espalhamento de luz: $\theta = 75^\circ$ (Figura 23), $\theta = 90^\circ$ (Figura 24) e $\theta = 120^\circ$ (Figura 25).

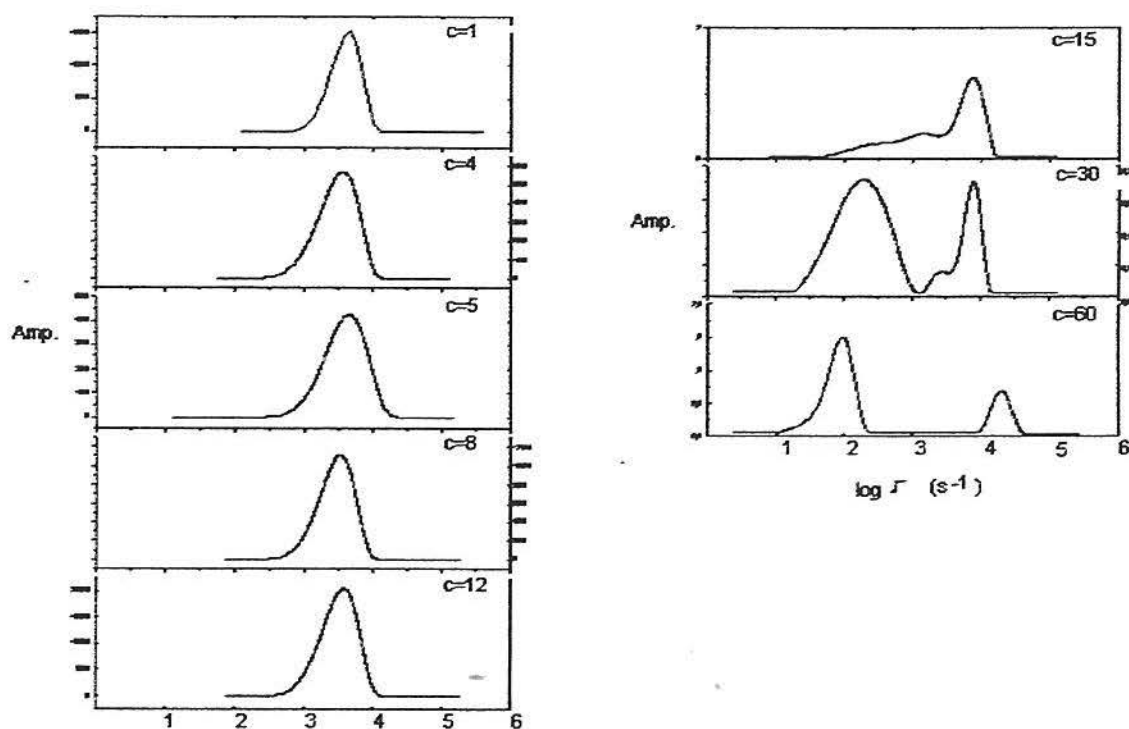


Figura 23: Amplitudes de distribuição das taxas de relaxação Γ (s^{-1}) em diferentes concentrações a $\theta = 75^\circ$.

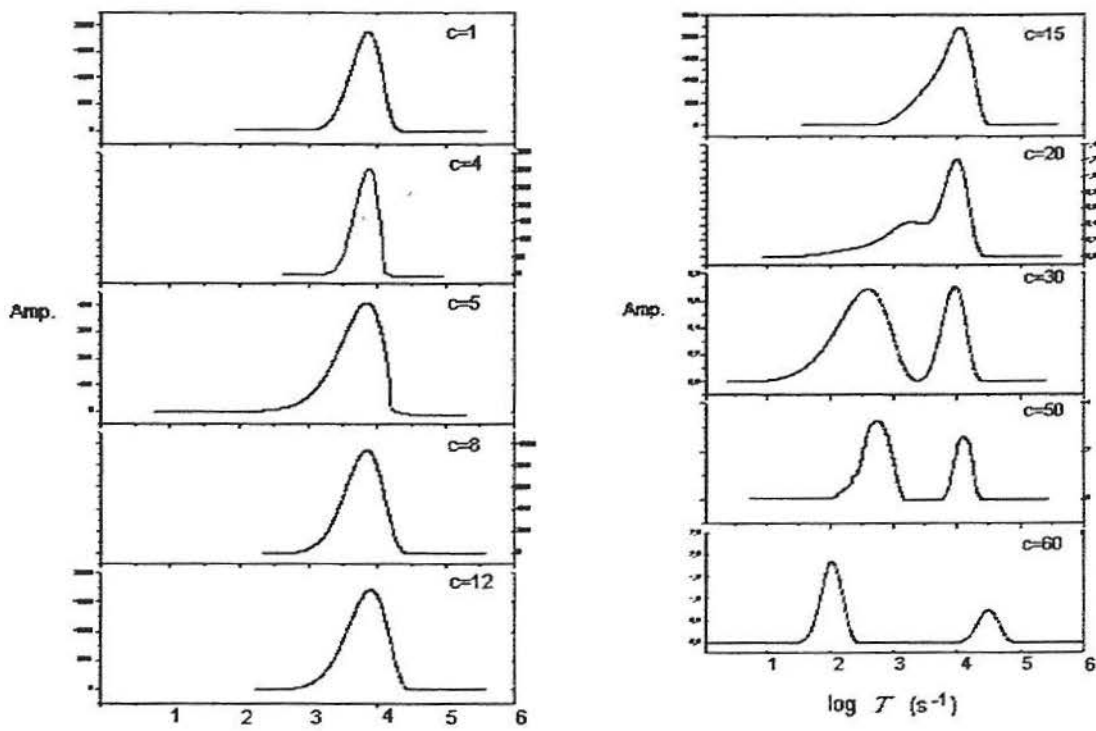


Figura 24: Amplitudes de distribuição das taxas de relaxação Γ (s⁻¹) em diferentes concentrações a $\theta = 90^\circ$.

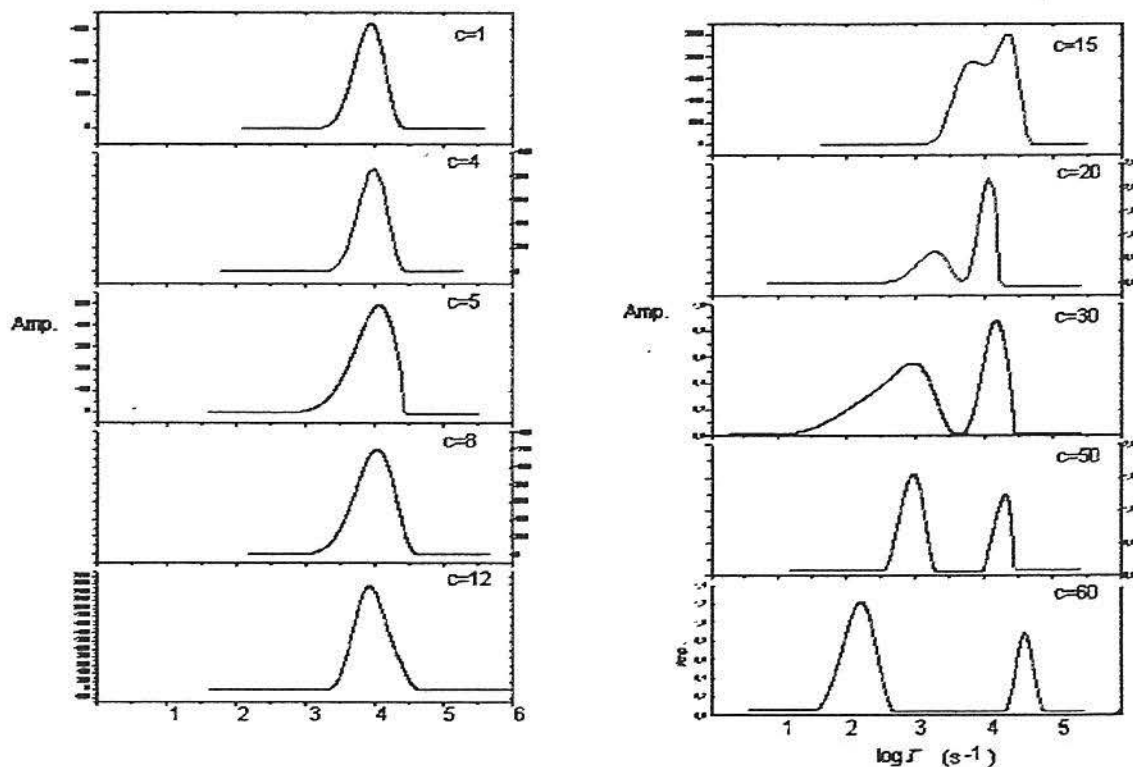


Figura 25: Amplitudes de distribuição das taxas de relaxação Γ (s^{-1}) em diferentes concentrações a $\theta = 120^\circ$.

Analisando-se as figuras de 23 a 25, observa-se que no regime diluído os processos dinâmicos correspondem a somente um tipo de movimento molecular. Aumentando-se a concentração, em direção ao regime semi-diluído, os processos dinâmicos das cadeias poliméricas correspondem a contribuições de diferentes tipos de movimentos moleculares. A medida que aumenta-se a concentração, na faixa entre $c = 15$ mg/mL e $c = 60$ mg/mL, **ocorre o predomínio de um processo mais lento. Contudo, permanece uma perfeita separação das contribuições de diferentes tipos de**

movimentos moleculares, pois os tempos de relaxação relativos aos diferentes movimentos são perfeitamente distintos.

Para efeito de análise, pode-se comparar as FCTs do sistema (IB)₄ com as do seu homólogo linear (IBI), nos regimes diluído e semi-diluído. As figuras 26 e 27 apresentam as FCTs em função do ângulo de espalhamento de luz, para o sistema (IBI), na temperatura de 25°C, nas concentrações de $c = 1 \text{ mg/mL}$ e $c = 60 \text{ mg/mL}$, respectivamente.

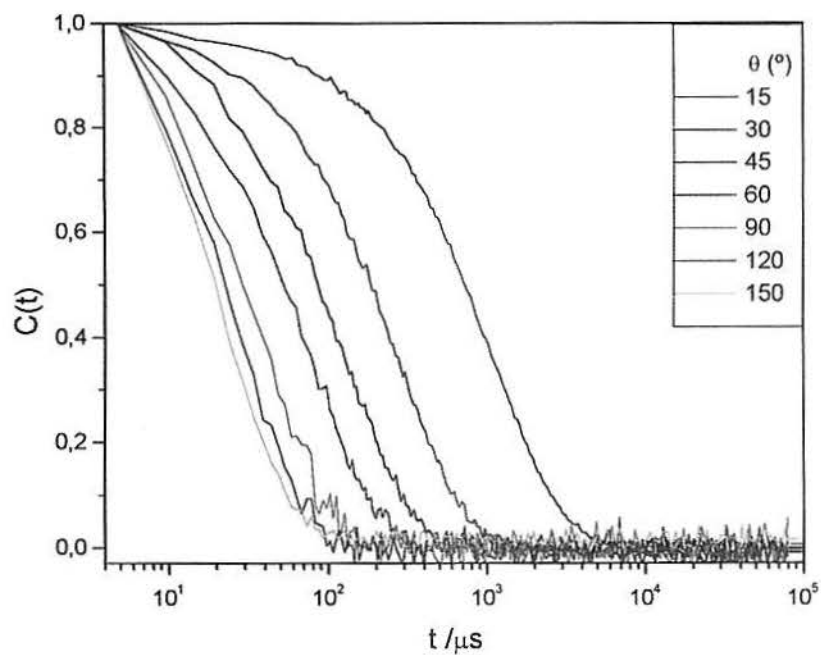


Figura 26: Série de curvas relativas as FCT para o IBI, $c = 1 \text{ mg/mL}$ na temperatura de 25°C, em função do ângulo de espalhamento de luz.

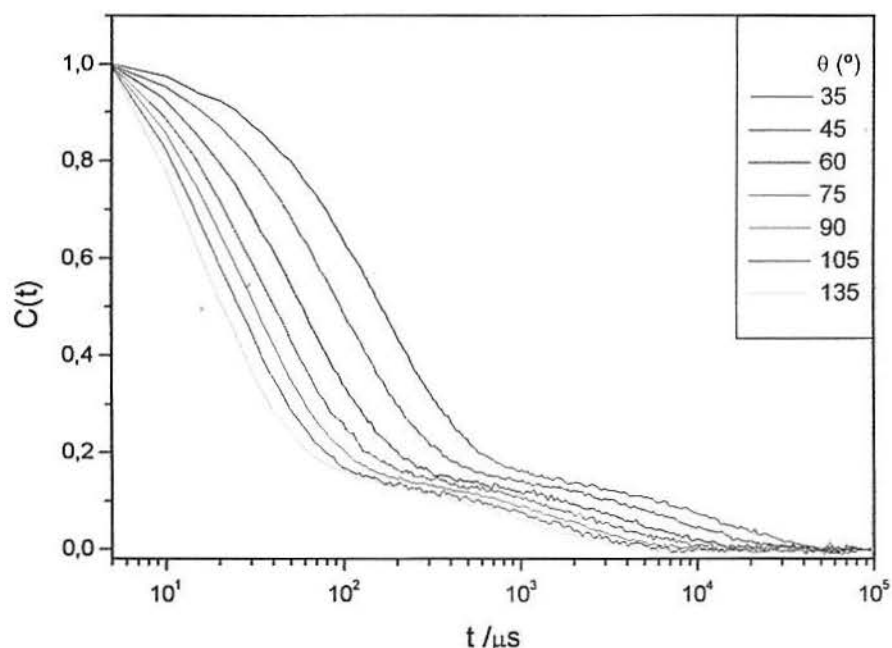


Figura 27: Série de curvas relativas as FCT para o IBI, $c = 60 \text{ mg/mL}$ na temperatura de 25°C , em função do ângulo de espalhamento de luz.

Através da comparação entre os sistemas $(IB)_4$ e (IBI) , pode-se verificar que os dois sistemas apresentam o mesmo comportamento no regime diluído. No regime semi-diluído, o comportamento dos sistemas foi semelhante em relação a presença de um duplo decaimento exponencial, mas o processo de relaxação relativo ao *modo lento* define-se melhor no sistema radial.

A natureza dos processos de relaxação dos modos individuais é melhor esclarecida ao verificarmos a dependência da taxa de relaxação em função do vetor de espalhamento. O coeficiente de difusão é obtido pela razão entre a taxa de relaxação Γ (s^{-1}) e o vetor de espalhamento q^2 (equação 38). As figuras 28 e 29, apresentam a variação da taxa de relaxação em função do vetor de espalhamento, respectivamente para o $(IB)_4$ e o (IBI) , através das quais pode-se analisar os seus coeficientes de difusão D ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), compreendendo-se melhor os processos de relaxação nos regimes diluído e semi-diluído para os dois sistemas.

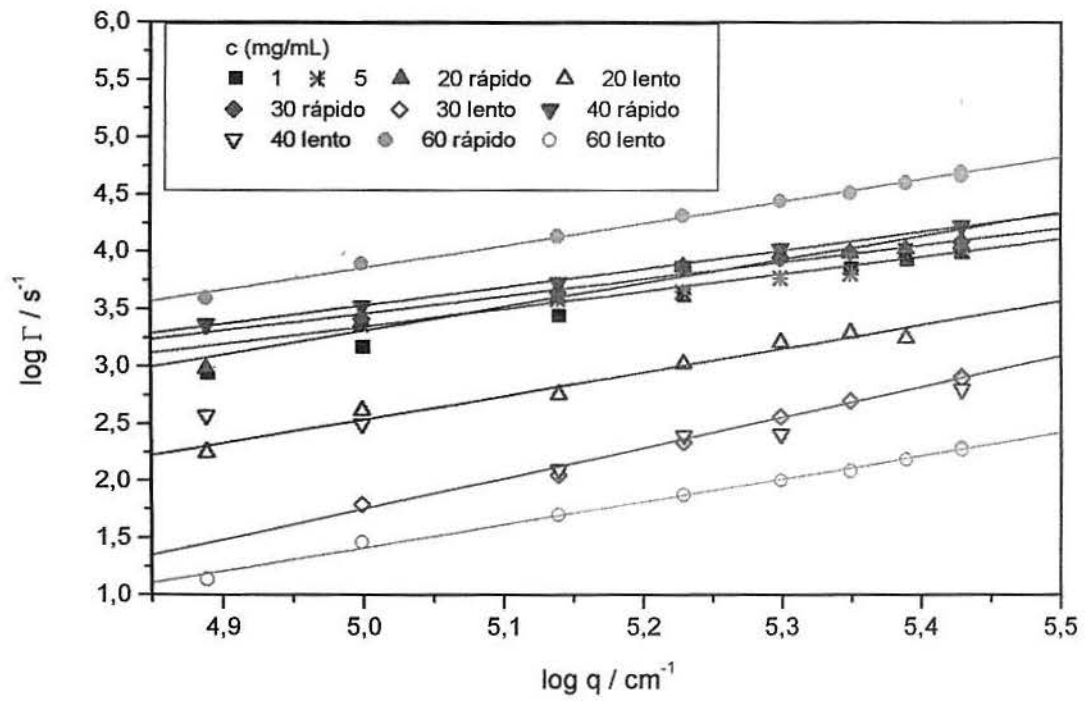


Figura 28: Taxas de relaxação Γ (s^{-1}) em função do ângulo de espalhamento θ , para a amostra $(IB)_4$ nas seguintes concentrações, $c=1, 5, 20, 30, 40$ e 60 mg/mL, dos processos de relaxação rápido e lento.

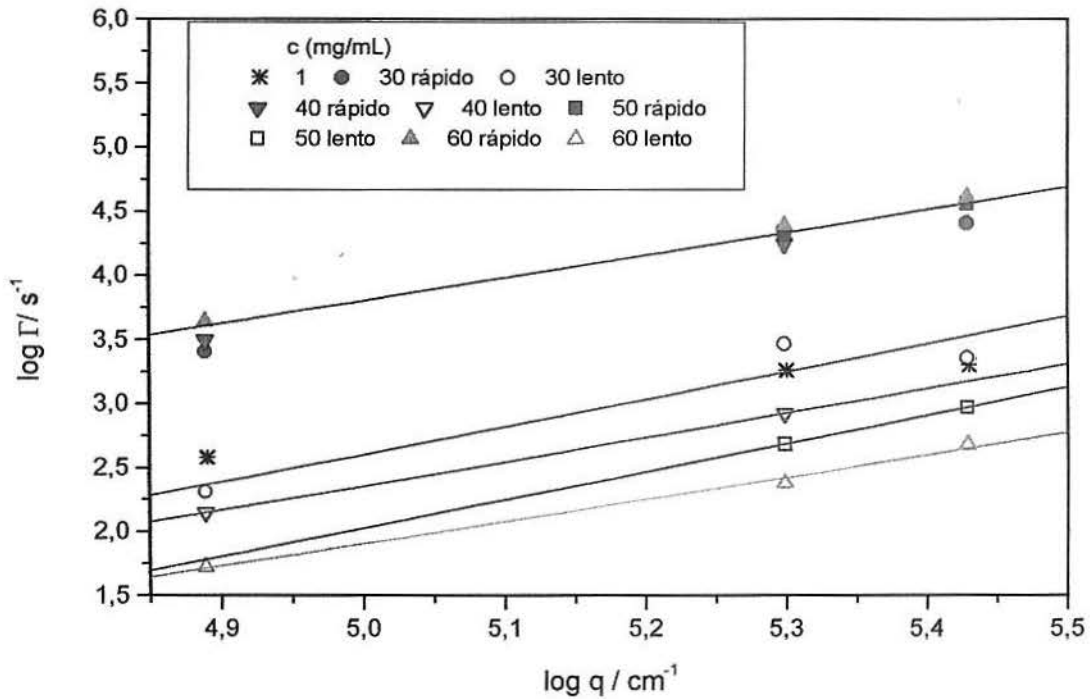


Figura 29: Taxas de relaxação Γ (s^{-1}) em função do ângulo de espalhamento θ , para a amostra (IBI) nas seguintes concentrações, $c=1, 30, 40, 50$ e 60 mg/mL, dos processos de relaxação rápido e lento.

As leis de escala para os sistemas (IB)₄ e (IBI) foram calculadas a partir da regressão linear de $\log \Gamma$ versus $\log q$, nas diferentes concentrações. Para o sistema radial (IB)₄ calculou-se as seguintes: $\Gamma \propto q^{1,8 \pm 0,2}$ (modo rápido) e $\Gamma \propto q^{2,3 \pm 0,4}$ (modo lento). Assim os modos rápido e lento são difusivos^{13,67} onde o modo rápido reflete a dinâmica da cadeia polimérica e o modo lento reflete o movimento translacional.

Enquanto que, para o sistema linear (IBI) as leis de escala são: $\Gamma \propto q^{1,8 \pm 0,2}$ (modo rápido) e $\Gamma \propto q^{2,0 \pm 0,2}$ (modo lento). Pela teoria da reptação⁶⁷ o comportamento dinâmico de um polímero radial assemelha-se a um “polvo”, ou seja, os braços devem aproximar-se dentro um tubo imaginário para após ocorrer o movimento de reptação translacional, semelhante a uma “cobra”. Já para o polímero linear apenas ocorre a reptação dentro do tubo. E segundo de Gennes,⁶⁷ quando $\Gamma \propto q^{2,0}$ os processos de relaxação molecular são difusivos, enquanto que, $\Gamma \propto q^{3,0}$ o processo de relaxação indica o movimento interno de cadeias.

Para facilitar a visualização dos processos de relaxação dos sistemas (IB)₄ e (IB)I as figuras 30 e 31, apresentam as distribuições das taxas de relaxação nos ângulos de espalhamento $\theta = 35, 90$ e 135° , para os dois sistemas nas concentrações $c = 1, 30, 40$ e 60 mg/mL, relativas aos processos de relaxação de modo rápido e de modo lento.

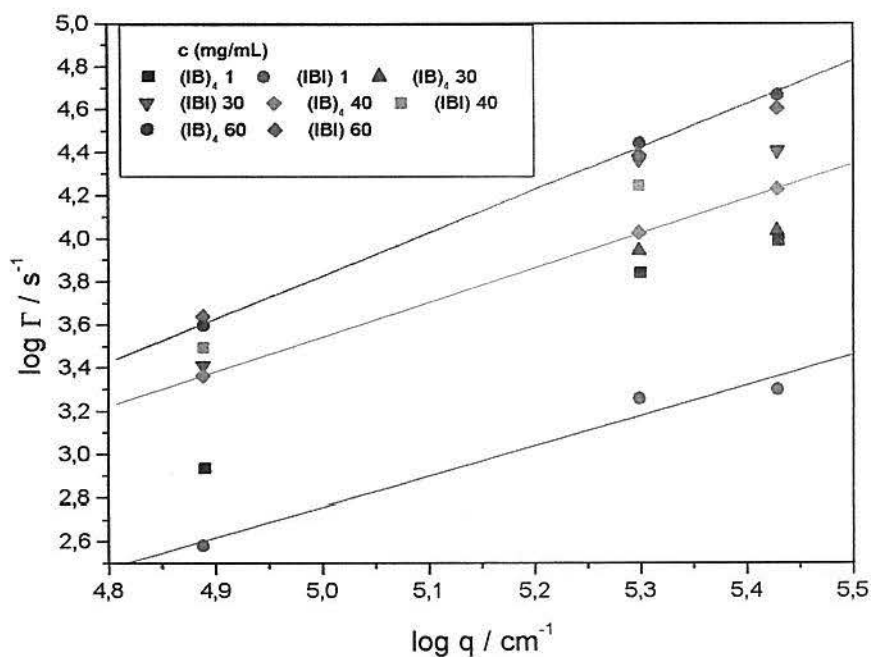


Figura 30: Taxas de relaxação Γ (s^{-1}) dos processos de relaxação rápida para (IB)₄ e (IB)I, $\theta = 30, 90$ e 135° , nas concentrações, $c = 1, 30, 40$ e 60 mg/mL.

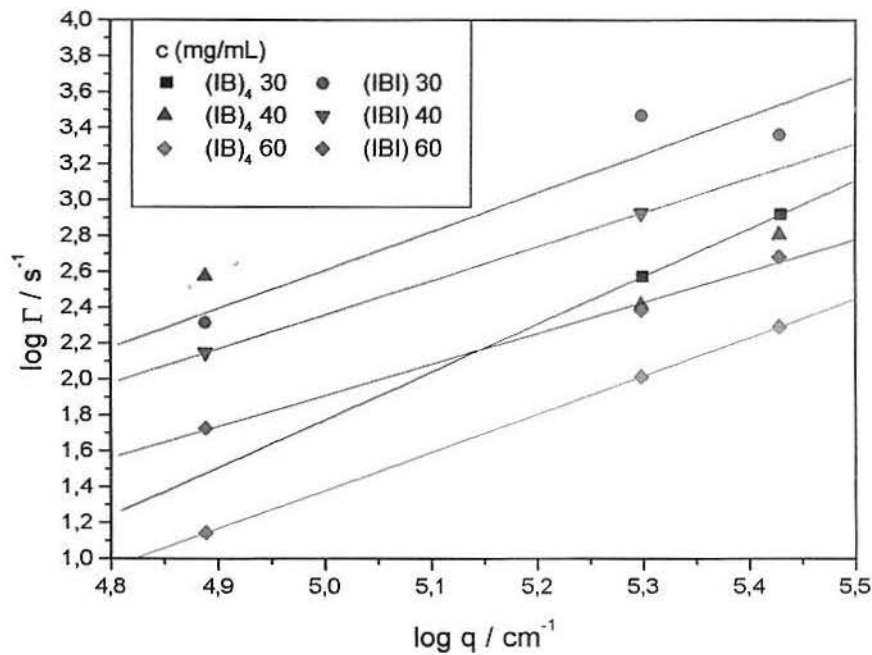


Figura 31: Taxas de relaxação Γ (s^{-1}) dos processos de relaxação *lento* para $(IB)_A$ e $(IB)_I$, $\theta = 30, 90$ e 135° , nas concentrações, $c = 1, 30, 40$ e 60 mg/mL.

Verifica-se que Γ apresenta uma relação linear com q^2 . Ou seja, o processo de relaxação molecular está relacionado predominantemente à difusão, no regime diluído ($c = 1,0$ mg/mL). No regime semi-diluído ($c = 60,0$ mg/mL) o comportamento observado para os movimentos de *modo rápido* é semelhante ao de *modo lento*, ou seja, os processos de relaxação predominantes foram de difusão para ambos os modos de relaxação.

Genericamente, os processos de relaxação molecular que ocorrem nos diferentes regimes de diluição de um sistema polimérico, podem ser designados por:

1) Regime diluído: processo de relaxação molecular intitulado como processo de *modo rápido*, caracterizando-se o sistema pela Difusão Aparente, D_{app} , e o Raio Aparente, R_{app} , que especificamente neste trabalho será designado por Comprimento Característico, ξ .

2) Regime semi-diluído:

2.1) processo de relaxação molecular designado como processo de *modo rápido*, caracterizando-se o sistema pela Difusão Cooperativa, D_{coop} , e o Comprimento Hidrodinâmico Característico, ξ_h .

2.2) processo de relaxação molecular intitulado por processo de *modo lento*, caracterizando-se o sistema pela Difusão, D , e o Comprimento Característico, ξ .

Os valores calculados para o sistema (IB)₄ do coeficiente de difusão à diluição infinita, D_0 ($cm^2.s^{-1}$), (equação 40) e do raio hidrodinâmico, R_h (nm), (equação 41) foram iguais a: $D_0 = 1,33 \times 10^{-7} cm^2.s^{-1}$ e $R_h = 17$ nm.

Os valores da difusão dependente da concentração e do comprimento característico para o sistema (IB)₄ nos regimes diluído e semi-diluído foram obtidos diretamente do programa CONTIN. Na Tabela III estes valores foram expressos genericamente por D_c e ξ_c , respectivamente. Nesta tabela também estão apresentados os valores calculados do coeficiente de difusão reduzido, ou seja, a razão entre a difusão dependente da concentração D_c e a difusão à diluição infinita D_0 , assim como, da razão entre o comprimento característico, ξ , e o raio hidrodinâmico, R_h , na faixa de concentração entre $c = 1,0$ mg/mL e $c = 60,0$ mg/mL. Convém ressaltar que os valores das grandezas obtidos por PCS apresentam uma variança muito pequena, em torno de 0,01 a 0,05. Portanto, o desvio padrão dos dados apresentados na tabela não são significativos em relação aos valores destas grandezas.

Tabela III: Valores do sistema $(IB)_4$ para difusão dependente da concentração D_c , coeficiente de difusão reduzido, comprimento característico ξ e a razão entre comprimento característico e o raio hidrodinâmico, nas diferentes concentrações.

c (mgmL ⁻¹)	D_c (cm ² s ⁻¹)		D_c/D_0		ξ (nm)		ξ/R_h	
	Modo rápido	Modo Lento	Modo rápido	Modo lento	Modo rápido	Modo lento	Modo rápido	Modo lento
1,0	$1,4 \times 10^{-7}$		1,05		16		0,94	
4,0	$1,6 \times 10^{-7}$		1,20		15		0,88	
5,0	$2,1 \times 10^{-7}$		1,58		11		0,65	
8,0	$1,7 \times 10^{-7}$		1,28		14		0,82	
12,0	$1,8 \times 10^{-7}$		1,35		13		0,76	
15,0	$2,5 \times 10^{-7}$		1,88		9		0,53	
20,0	$2,1 \times 10^{-7}$	$3,4 \times 10^{-8}$	1,58	0,26	11	70	0,65	4,12
30,0	$2,9 \times 10^{-7}$	$4,8 \times 10^{-9}$	2,18	0,04	8	494	0,47	29,06
40,0	$3,0 \times 10^{-7}$	$3,2 \times 10^{-9}$	2,26	0,02	8	732	0,47	43,06
60,0	$7,3 \times 10^{-7}$	$2,6 \times 10^{-9}$	5,49	0,02	3	926	0,18	54,47

Observa-se que os valores dos coeficientes de difusão e os comprimentos característicos permanecem praticamente constantes com o aumento da concentração, no regime diluído. Para o regime semi-diluído, o processo relacionado ao *modo rápido*, apresenta uma diminuição do comprimento característico com o aumento da concentração e conseqüentemente, um aumento do coeficiente de difusão. Com relação ao processo de *modo lento*, ocorre um aumento no comprimento característico com o aumento da concentração e conseqüentemente um decréscimo na difusão. Este aumento do comprimento característico deve estar associado à distância média entre os pontos de entrelaçamento das cadeias poliméricas em solução, o qual deve diminuir com o aumento da concentração gerando um aumento da densidade molecular em um determinado volume de espalhamento. Conseqüentemente, este aumento de densidade causa uma maior restrição do movimento de difusão translacional, ou seja, originando um decréscimo da difusão.

Observa-se ainda que, o coeficiente de difusão reduzido aumenta com o acréscimo da concentração, para o processo de relaxação denominado de *modo rápido* e este diminui para o processo denominado de *modo lento*. Com relação a razão entre os comprimentos, a mesma diminui com o aumento da concentração para o *modo rápido*, e aumenta para o *modo lento*. Os resultados podem ser explicados

considerando-se que no regime diluído, foi observado o movimento do novelo como um todo, enquanto no regime semi-diluído, o entrelaçamento das cadeias poliméricas gera restrições ao movimento de difusão translacional, dificultada pelo aumento da densidade molecular em um determinado volume de espalhamento.

Leis de escala foram calculadas para o sistema radial (IB)₄ a partir dos dados da tabela para as relações entre difusão e concentração, bem como para a relação entre comprimento característico e concentração. Os seguintes valores foram obtidos: $D \propto c^{0,06}$ e $\xi \propto c^{-0,37}$ para a faixa de concentração entre 1 mg/mL e 15 mg/mL; enquanto que $D \propto c^{0,13}$ e $\xi \propto c^{-0,19}$ (*modo rápido*), $D \propto c^{-0,06}$ e $\xi \propto c^{20,3}$ (*modo lento*), para a faixa de concentração entre 20 mg/mL e 60 mg/mL.

Os valores calculados para o sistema (IBI) do coeficiente de difusão à diluição infinita D_0 ($cm^2.s^{-1}$) (equação 40) e do raio hidrodinâmico R_h (nm) (equação 41) foram: $D_0 = 7,0 \times 10^{-8} cm^2.s^{-1}$ e $R_h = 34 nm$.

Os valores da difusão dependente da concentração e do comprimento característico para o sistema (IBI) nos regimes diluído e semi-diluído foram obtidos diretamente do programa CONTIN. Na Tabela IV estes valores foram expressos genericamente por D_c e ξ , respectivamente. Nesta tabela também estão apresentados os valores calculados do coeficiente de difusão reduzido, ou seja, a razão entre a difusão dependente da concentração D_c e a difusão à diluição infinita D_0 , assim como, da razão entre o comprimento característico, ξ , e o raio hidrodinâmico, R_h , na faixa de concentração entre $c = 1,0 mg/mL$ e $c = 60,0 mg/mL$. Convém ressaltar que os valores das grandezas obtidos por PCS apresentam uma variação muito pequena, em torno de 0,01 a 0,05. Portanto, o desvio padrão dos dados apresentados na tabela não são significativos em relação aos valores destas grandezas.

Tabela IV: Valores do sistema (IBI) para difusão dependente da concentração D_c , coeficiente de difusão reduzido, comprimento característico ξ e a razão entre comprimento característico e o raio hidrodinâmico, nas diferentes concentrações.

c (mgmL ⁻¹)	D_c (cm ² s ⁻¹)		D_c/D_0		ξ (nm)		ξ/R_h	
	Modo rápido	Modo Lento	Modo rápido	Modo lento	Modo rápido	Modo lento	Modo rápido	Modo lento
1,0	$7,1 \times 10^{-8}$		1,01		24		0,71	
30,0	$3,6 \times 10^{-7}$	$3,5 \times 10^{-8}$	5,14	0,5	8	89	0,24	2,62
40,0	$3,7 \times 10^{-7}$	$1,5 \times 10^{-8}$	5,29	0,21	6	149	0,18	4,38
50,0	$5,2 \times 10^{-7}$	$8,0 \times 10^{-9}$	7,43	0,11	4	252	0,12	7,41
60,0	$5,7 \times 10^{-7}$	$6,7 \times 10^{-9}$	8,14	0,1	4	363	0,12	10,68

Analisando-se os valores da Tabela IV, verifica-se que o sistema (IBI) apresenta comportamento semelhante ao descrito anteriormente para o sistema (IB)₄ no regime semi-diluído.

Comparando-se o comportamento dos dois sistemas (IB)₄ e (IBI), pode-se verificar que para o regime diluído, $c = 1,0$ mg/mL, a difusão do copolímero radial foi maior que a do seu homólogo linear. Este fato deve-se aos diferentes comprimentos característicos dos polímeros que apresentam arquiteturas distintas, porém com semelhantes massas moleculares, ou seja, o polímero com arquitetura radial apresenta menor valor de raio hidrodinâmico do que o do seu homólogo linear. Para o regime semi-diluído, os comprimentos característicos relativos ao *modo rápido* são similares para cada concentração. Para o *modo lento* o comprimento característicos do sistema radial é maior do que o do linear para cada concentração, ou seja, devido a diferença na arquitetura, a densidade local da cadeia tipo estrela é maior do que a do tipo linear.

Leis de escala foram calculadas para o sistema linear (IBI) a partir dos dados da tabela para as relações entre difusão e concentração, bem como para a relação entre comprimento característico e concentração. Os seguintes valores foram obtidos: $D \propto c^{0,08}$ e $\xi \propto c^{-0,14}$ (*modo rápido*), $D \propto c^{-0,09}$ e $\xi \propto c^{0,93}$ (*modo lento*), para a faixa de concentração entre 30 mg/mL e 60 mg/mL.

Os coeficientes de difusão, D , relacionados aos processos de relaxação dos *modo rápido* e *lento*, em função das diferentes concentrações, para os sistemas (IB)₄ e (IBI), estão apresentados na figura 32. Até aproximadamente $c = 15$ mg/mL ,

tem-se os valores correspondentes ao regime diluído e para maiores concentrações, os valores correspondem aos modos rápido e lento do regime semi-diluído.

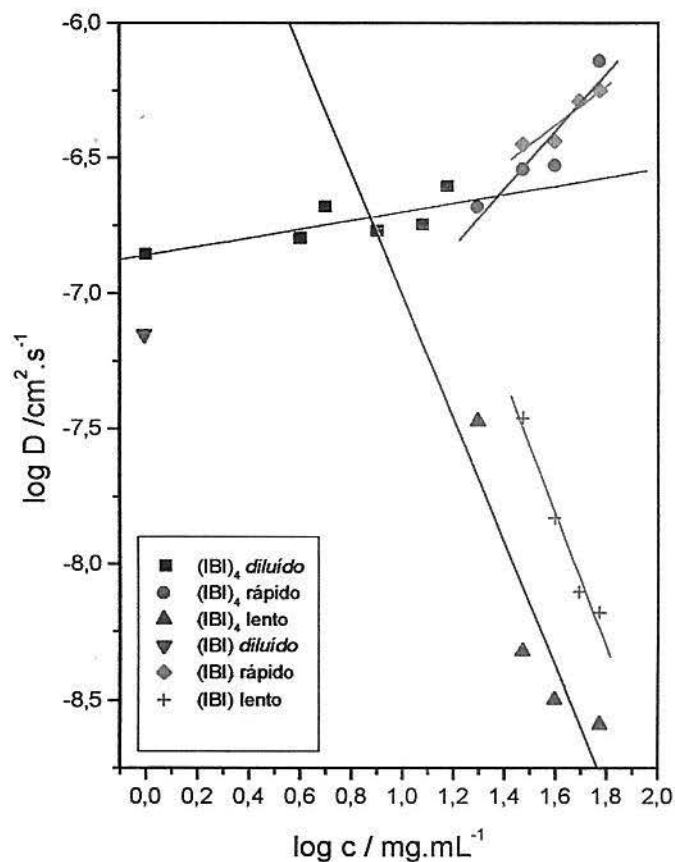


Figura 32: Coeficientes de difusão em função da concentração para os sistemas (IB)₄ e (IB).

Observando-se a figura 32, verifica-se que os coeficientes de difusão, extrapolados ao ângulo zero, para o sistema (IB)₄ na faixa de concentração entre $c=1,0\text{mg/mL}$ e $15,0\text{ mg/mL}$, apresentam semelhantes processos difusivos. Para concentrações maiores, na faixa entre $c= 20,0\text{mg/mL}$ e $60,0\text{ mg/mL}$, o coeficiente de difusão relativo ao *modo rápido* foi praticamente independente da concentração para os sistemas (IB)₄ e (IB). Enquanto que o coeficiente de difusão relacionado ao *modo lento*, para ambos os sistemas, decresce com o aumento da concentração. Ou seja, o *modo rápido*, nos regimes diluído e semi-diluído, é um processo que reflete a dinâmica da

cadeia polimérica. Enquanto que o *modo lento*, no regime semi-diluído, é oriundo do processo de difusão translacional molecular.

A qualidade do solvente, ou seja, o parâmetro de interação entre as moléculas do polímero e do solvente pode ser analisada através da relação entre os coeficientes de fricção. Os valores dos coeficiente de fricção f_c (equação 44) e do coeficiente de fricção à diluição infinita f_0 (equação 45) foram calculados, obtendo-se o fator de fricção ou coeficiente de fricção reduzido, f_c/f_0 . A figura 33, representa o fator de fricção em função do parâmetro $k_f c$ (equação 46) sendo $k_f \approx 1,0$ e c a concentração. Observa-se uma dependência linear do coeficiente de fricção para as concentrações entre $c=1,0\text{mg/mL}$ e $c=20,0\text{mg/mL}$, regimes diluído e semi-diluído, indicando uma boa interação entre o polímero e o solvente.

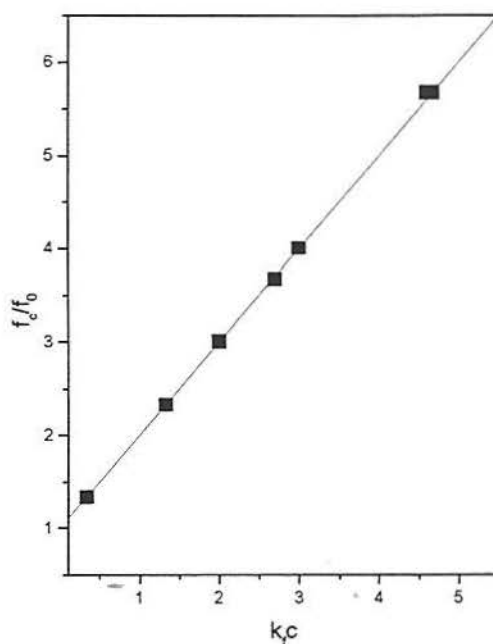


Figura 33: Fator de fricção em função de $k_f c$, para amostras a diferentes concentrações.

6.4. Tratamento Teórico dos Dados Experimentais

As propriedades dos polímeros radiais dependem da sua funcionalidade, da massa molecular do seu braço e da sua estrutura química.³

Para verificar a dependência das propriedades dinâmicas e em equilíbrio do sistema radial (IB)₄ os dados experimentais foram tratados teoricamente, em função da sua funcionalidade e da sua arquitetura. Para tanto, os valores obtidos foram comparados com os valores do seu respectivo homólogo linear (IBI), bem como com os de sistemas similares descritos na literatura.

Os dados foram organizados em termos de comprimentos de escala ou raios equivalentes e comparados com o comportamento de esferas rígidas^{15,70,71,105} de outras espécies e as previstas pela teoria molecular, como apresentados na Tabela V. O espalhamento de luz e a viscosimetria em solução diluída foram usados para a obtenção do raio de giro R_G , do raio termodinâmico R_T , do raio viscosimétrico R_V e do raio hidrodinâmico R_h . Contudo, os polímeros radiais descritos na literatura que mais se assemelham ao sistema em estudo, são os polímeros radiais de poliisopreno¹⁵ e poliestireno^{70,96,105-108} obtidos via polimerização aniônica com a utilização de compostos clorosilanos como agente de acoplamento.

Tabela V : Raios equivalentes calculados para o copolímero radial (IB)₄ e para o seu homólogo linear (IBI).

amostra	R_G (nm)	R_h (nm)	R_V (nm)	R_T (nm)	R_T/R_G	R_V/R_h	R_T/R_V	R_V/R_G
(IB) ₄	10,7	17	18	19	1,78	1,06	1,06	1,68
(IBI)	15,4	34	19	19	1,23	0,56	1,00	1,23

Os valores calculados para o raio hidrodinâmico (equação 47), o raio viscosimétrico (equação 48) e o raio termodinâmico (equação 49) do sistema radial (IB)₄, estão em concordância com os obtidos para polímeros radiais de poliisopreno,¹⁵ com a mesma funcionalidade e massa molecular similar, em bom solvente (ciclohexano,

T=25°C), os quais são: $R_z = 19,2$ nm, $R_V = 21,9$ nm e $R_T = 21,9$ nm. Para esferas monodispersas $R_V = R_T = R_H = (5/3)^{1/2} R_G$, no caso do (IB)₄ o valor calculado para $(5/3)^{1/2} R_G$ é igual a 13,8 nm.

Teorias para solução diluída que avaliam o efeito das ramificações, ou seja, do número de braços sobre as propriedades dinâmicas e em equilíbrio são tradicionalmente descritas⁶⁶ em termos de parâmetros como g , h , g' , coeficientes de Flory σ e ϕ , e função de penetração ψ . No presente trabalho, os resultados foram expressos de maneira semelhante ao trabalho de Bauer e colaboradores,¹⁵ os quais demonstram a dependência de algumas razões em função do número de braços, como por exemplo, em lugar de ψ foi usada a razão R_T/R_G e em lugar de g foi utilizada a razão $R_G/(R_G)_a$, onde $(R_G)_a$ é o raio de giro do braço precursor do copolímero estrela, conforme já apresentados na Tabela V. Ambos, ψ e g , contém a mesma informação que R_T/R_G e $R_G/(R_G)_a$.

Os valores calculados para o sistema radial de poliisopreno,¹⁵ semelhante a esfera rígida, foi $R_T/R_G = 1,29$ e para o poliisopreno linear foi $R_T/R_G = 0,69$.

O valor teórico encontrado para poliisopreno radial com $f = 6$, foi $R_V/R_H = 1,04$ e o experimental foi $R_V/R_H = 1,08$ onde esta razão decresce com o aumento da funcionalidade. No trabalho de Roovers e Toporowski,⁷⁰ esta mesma razão tem seu valor próximo a 1,0 para polímeros radiais de poliestireno com diferentes funcionalidades.

Outras comparações foram realizadas utilizando-se a razão entre raios estáticos e dinâmicos como: os valores obtidos para o poliisopreno¹⁵ com $f \geq 18$ foi $R_T/R_V = 1,17$ e para o poliisopreno linear¹⁵ foi $R_T/R_V = 0,87$; e a razão R_V/R_G para poliisopreno linear foi 0,79, enquanto que para o poliisopreno com altas funcionalidades foi de 1,10.

Muitas propriedades de polímeros estrela em bom solvente, incluindo as relações entre medidas estáticas e dinâmicas de dimensões da cadeia, variam suavemente de uma cadeia linear, no limite de baixa funcionalidade, para uma semelhança a uma esfera, no limite de alta funcionalidade.¹⁵

Outra análise foi realizada com os dados de viscosidade intrínseca, calculando-se as razões entre os raios do copolímero radial (IB)₄ e do seu braço

percursor (IB), ou seja, $R_V / (R_V)_a = 1,8$. Esta razão entre R_V de um polímero estrela e $(R_V)_a$ do correspondente braço precursor depende somente da funcionalidade. Para os sistemas poliisopreno¹⁵ e poliestireno,⁷⁰ ambos com quatro braços, os valores obtidos foram 2,01 e 2,0, respectivamente. O interessante a ressaltar é que estes sistemas, poliisopreno e poliestireno nas condições theta, apresentaram os respectivos valores: 1,86 e 1,83.

Análise similar foi realizada para o raio de giro reduzido, $R_G / (R_G)_a = 2,4$. Comparativamente, o sistema poliisopreno¹⁵ apresentou valor igual a 1,78.

As propriedades em solução diluída também foram interpretadas em termos dos fatores g e g' , baseados respectivamente, nos raio de giração e hidrodinâmico dos polímeros ramificados e lineares com semelhantes massas moleculares. Sendo que os valores do raio de giro, da viscosidade intrínseca e do coeficiente de difusão molecular para o polímero radial (IB)₄ estão relacionados aos valores correspondentes do seu homólogo linear (IBI). Os valores obtidos foram: $g = 0,48$ (equação 50), $g' = 0,87$ (equação 51). Comparativamente, dados experimentais descritos na revisão de Grest et al³ para polímeros radiais com funcionalidade igual a quatro em bom solvente apresentam os seguintes valores: $g = 0,63$, $g' = 0,73$ e $h = 0,85$. De acordo com a teoria molecular para cadeias no estado não-perturbado, os valores destes fatores devem ser menores do que a unidade.

Através do tratamento teórico dos dados experimentais pôde-se observar que os valores são próximos aos descritos na literatura. Contudo, as variações encontradas devem-se principalmente ao fato dos sistemas não serem quimicamente idênticos, sendo o copolímero radial (IB)₄ comparado a sistemas o mais semelhante possível, até então descritos na literatura.

As propriedades de moléculas tipo estrela podem também ser caracterizadas por uma quantidade adimensional, ou seja, o parâmetro ρ , sendo $\rho = R_G / R_h$. Este parâmetro apresenta a vantagem de usar valores medidos por espalhamento de luz, sem a necessidade de utilizar como referência um padrão linear, como no caso dos fatores g e h . Para o sistema (IB)₄, tem-se os seguintes valores $R_G = 10 \text{ nm}$ e $R_h = 17 \text{ nm}$, onde o parâmetro calculado foi $\rho = 0,62$. E para o sistema (IBI)

o valor calculado foi de 0,45. De acordo com a literatura,^{63,64} o valor igual a 0,6 corresponde a arquitetura molecular de uma esfera homogênea na conformação radial flexível.

6.5. Influência da temperatura no comportamento dinâmico do sistema radial (IB)₄, regimes diluído e semi-diluído

Para verificar a influência da temperatura no comportamento dinâmico do sistema (IB)₄, foram realizadas medidas de PCS nas temperaturas de 15°C, 25°C, 40°C e 60°C para as soluções em regime diluído, $c = 1 \text{ mg/mL}$. Enquanto que, as medidas no regime semi-diluído, $c = 60 \text{ mg/mL}$, foram realizadas a diferentes temperaturas. Os resultados obtidos para o sistema (IB)₄ foram comparados aos resultados do seu homólogo linear (IBI).

Regime diluído

Medidas de PCS em regime diluído ($c = 1 \text{ mg/mL}$, ou seja, $c = c^* / 5$), no intervalo de ângulos de espalhamento de luz $\theta = 45^\circ$ a 150° , com incremento de 15° , nas temperaturas de 15, 25 e 60°C, foram realizadas para o sistema (IB)₄. O comportamento das séries de curvas relativas às funções de correlação temporal (FCT) apresentam-se semelhantemente ao descrito para esse sistema na temperatura de 25°C (Figura 18), sendo que este comportamento pode ser observado em $\theta = 90^\circ$, na figura 34.

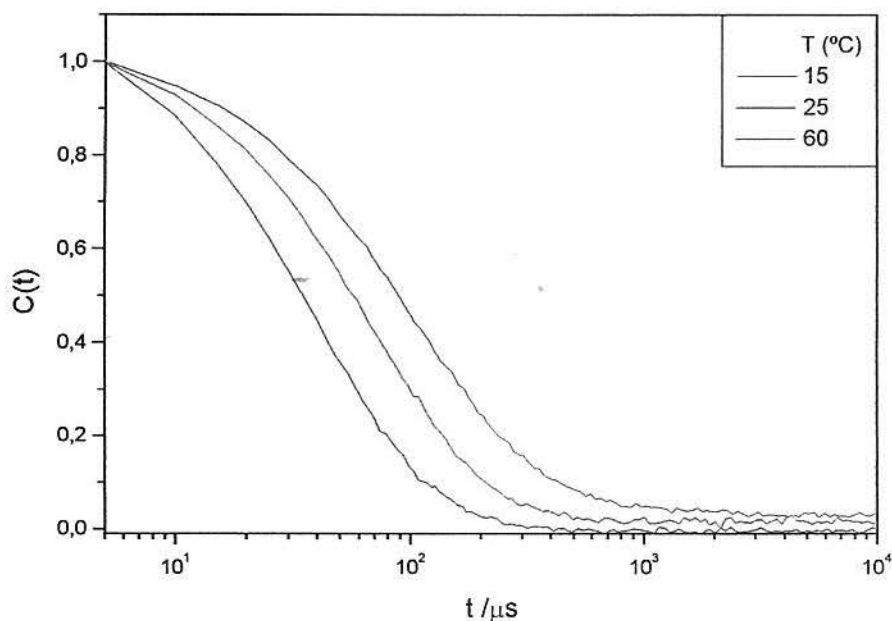


Figura 34: Séries de curvas relativas às funções de correlação temporal (FCT) para o sistema (IB)₄, em $\theta = 90^\circ$, nas temperaturas de 15°C, 25°C e 60°C.

A figura 35 mostra as curvas relativas às funções de correlação temporal (FCT) para o sistema linear (IBI) no ângulo de observação de 90° , nas temperaturas de 15°C , 25°C e 60°C .

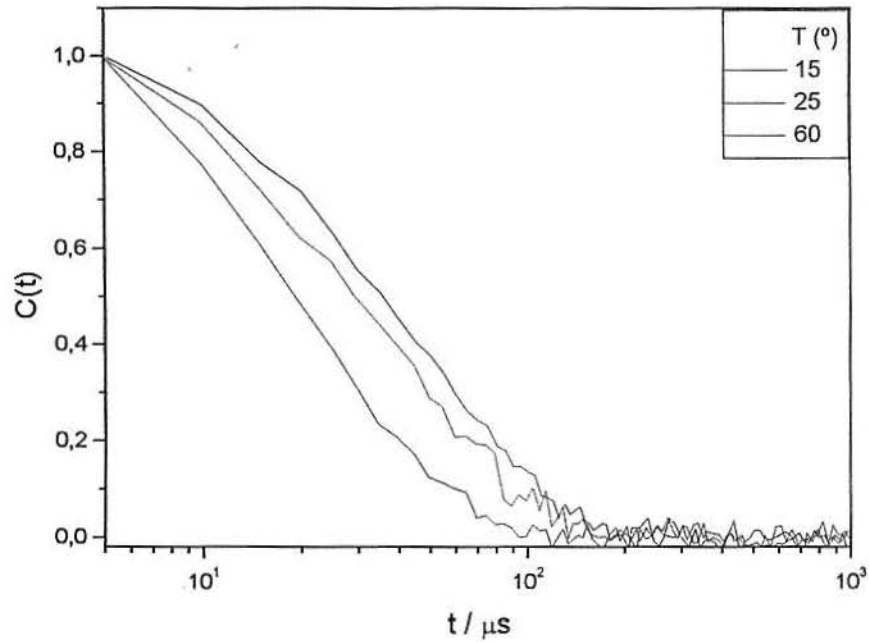


Figura 35: Séries de curvas relativas às funções de correlação temporal (FCT) para o sistema (IBI), em $\theta = 90^\circ$, nas temperaturas de 15°C , 25°C e 60°C .

Os valores dos tempos de relaxação no regime diluído, para os sistemas $(\text{IB})_4$ e (IBI) nas diferentes temperaturas, estão registrados na figura 36.

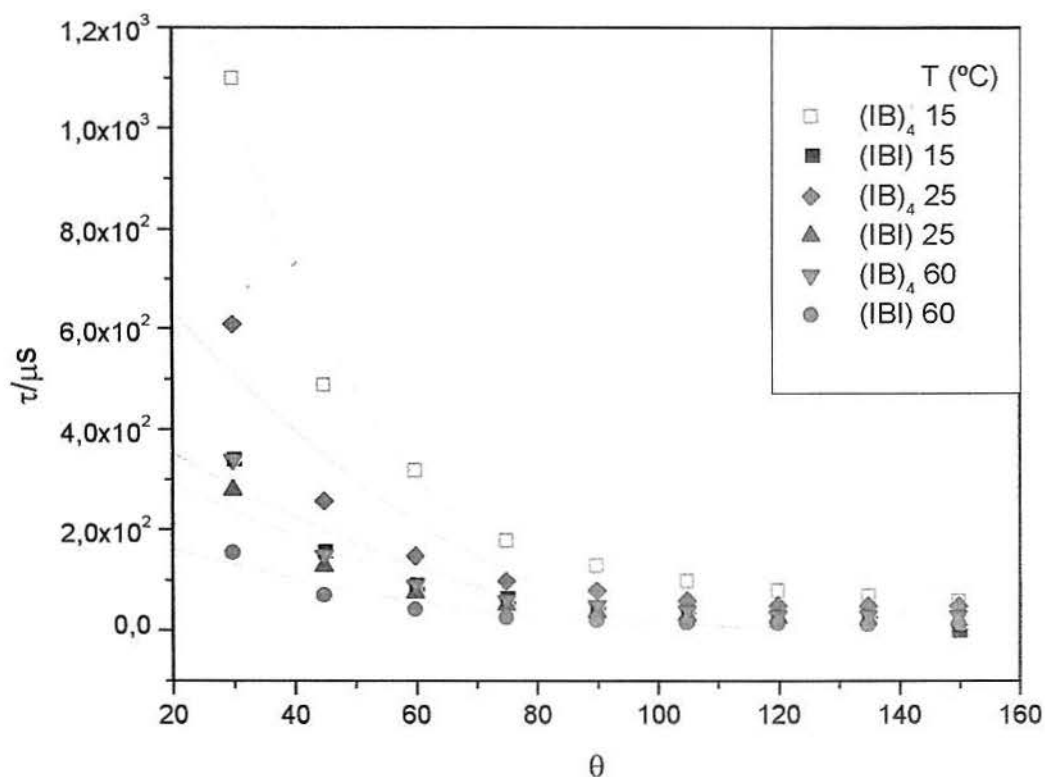


Figura 36: Distribuição dos tempos de relaxação em função do ângulo de espalhamento, para $(IB)_4$ e linear (IB), na concentração $c=1,0 \text{ mg/mL}$, nas temperaturas de 15°C , 25°C e 60°C .

Observa-se que os tempos de relaxação diminuem com o aumento da temperatura, ou seja, os sistemas movimentam-se mais rápido gerando menores tempos de relaxação, para ambos os polímeros. Contudo, os tempos pertinentes ao sistema $(IB)_4$ são maiores dos que os do sistema (IB), principalmente na temperatura de 15°C .

O comportamento dos sistemas $(IB)_4$ e (IB), quanto ao tempo de relaxação molecular, obedece a equação de Arrhenius^{80,109} ($k = Ae^{-E/RT}$), podendo-se obter a energia de ativação, E , a partir da inclinação do gráfico $\ln \tau$ versus $1/T$, figura 37. A energia de ativação calculada para o sistema radial $(IB)_4$ é de $14,2 \text{ kJ/mol}$ e para o seu homólogo linear (IB) é de $11,8 \text{ kJ/mol}$, ou seja, da mesma ordem de grandeza.

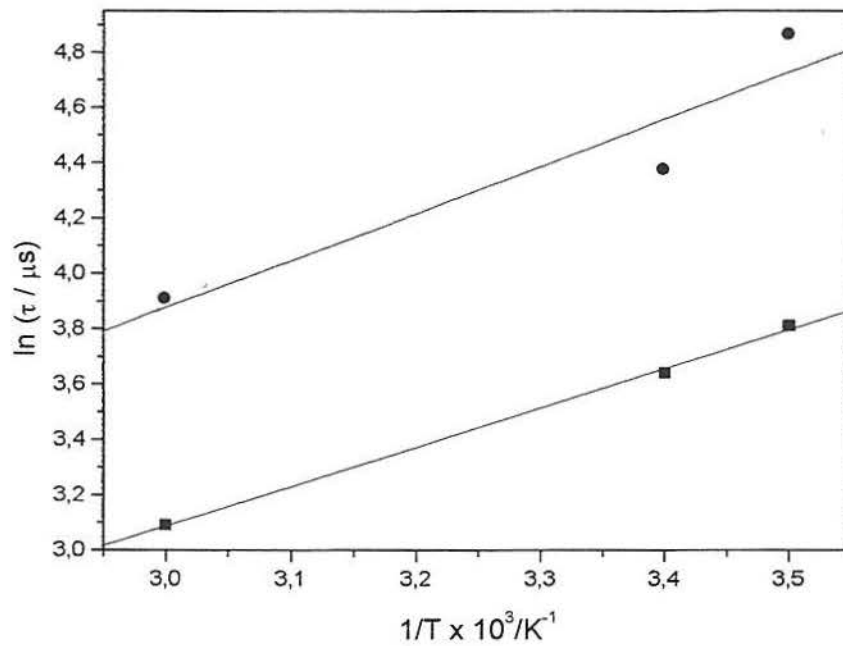


Figura 37: Gráfico do $\ln \tau$ versus $1/T$, ● : (IB)₄, ■ : (IB)₁.

Regime semi-diluído

Medidas de PCS foram realizadas para a amostra em regime semi-diluído $c = 60 \text{ mg/mL}$, ou seja, $c = 12.c^*$ no intervalo angular $\theta = 30^\circ$ a 150° , com variação de 15° , em diferentes temperaturas. As figuras 38 a 42, apresentam as séries relativas às FCTs nas temperaturas de 15°C , 20°C , 30°C , 40°C e 60°C , respectivamente. A série relativa a temperatura 25°C já foi apresentada anteriormente (figura 19). Salienta-se que na temperatura de 20°C (Figura 39) e 30°C (Figura 40), as medidas foram realizadas nos ângulos 30° , 90° e 150° .

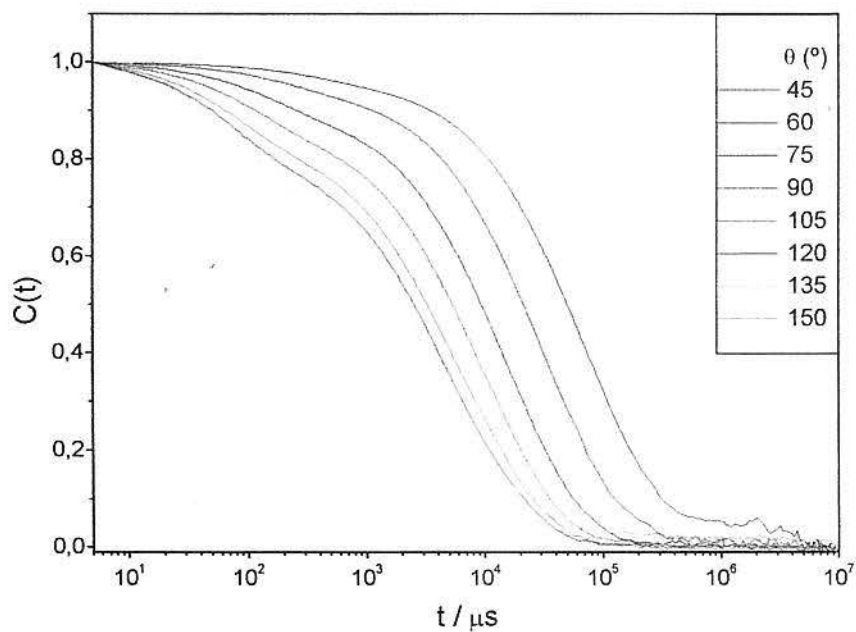


Figura 38: Funções de correlação temporal a vários ângulos para o $(IB)_4$, $c = 60 \text{ mg/mL}$, na $T = 15^\circ\text{C}$.

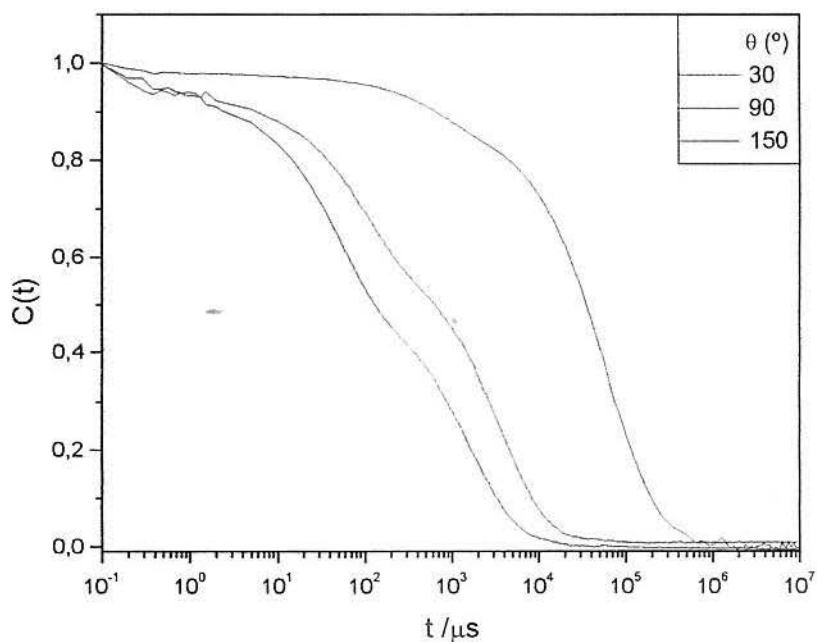


Figura 39: Funções de correlação temporal a vários ângulos para o $(IB)_4$, $c = 60 \text{ mg/mL}$, na $T = 20^\circ\text{C}$.

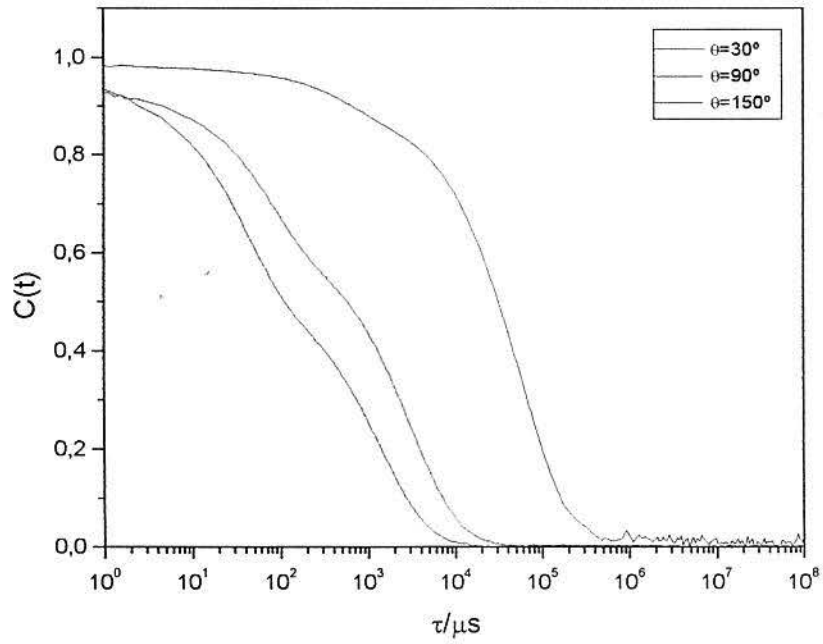


Figura 40: Funções de correlação temporal a vários ângulos para o $(IB)_4$, $c = 60 \text{ mg/mL}$, na $T = 30^\circ\text{C}$.

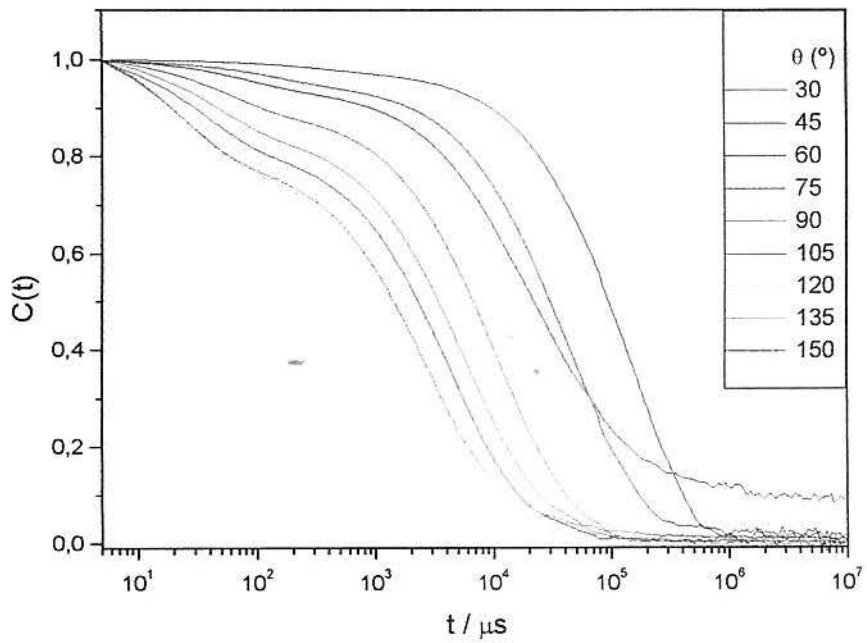


Figura 41: Funções de correlação temporal a vários ângulos para o $(IB)_4$, $c = 60 \text{ mg/mL}$, na $T = 40^\circ\text{C}$.

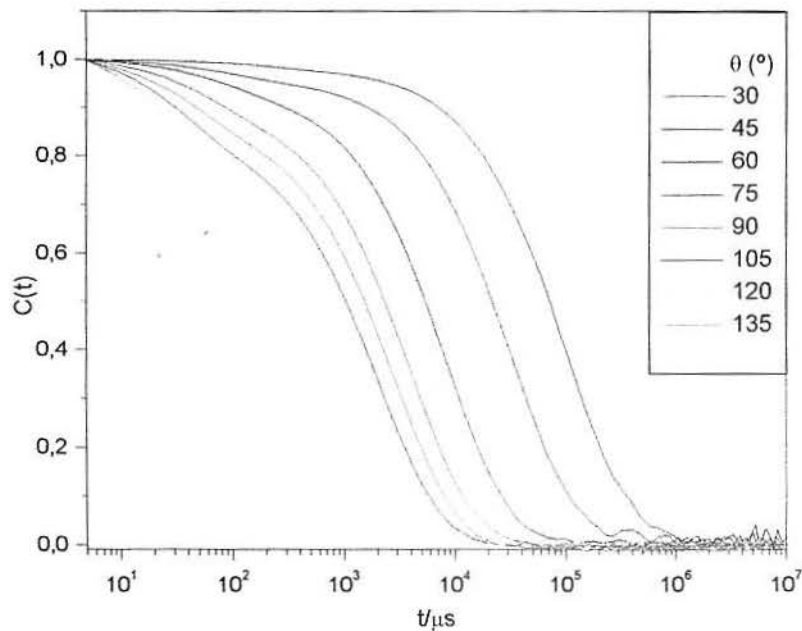


Figura 42: Funções de correlação temporal a vários ângulos para o (IB)₄, $c = 60 \text{ mg/mL}$, na $T = 60^\circ\text{C}$.

Analisando-se as figuras 38 a 42, observa-se um comportamento semelhante ao apresentado no regime diluído, ou seja, um deslocamento das curvas de FCTs para menores tempos de decaimento e uma diminuição do *plateau* destas com o aumento do ângulo de espalhamento de luz. Este comportamento era o esperado, pois está relacionado ao volume de espalhamento de luz. Pode-se observar também, dois (02) decaimentos exponenciais bem definidos, independentes do ângulo de espalhamento, sendo que estes aparecem com maior evidência na temperatura de 25°C , como já mostrado no item (5.3.1.).

Na Tabela VI, são apresentados os valores do coeficiente de difusão cooperativo, D_{coop} ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), e do comprimento hidrodinâmico característico, ξ_h (nm), para o (IB)₄, na concentração $c = 60,0 \text{ mg/mL}$ (regime semi-diluído), *modo rápido*, nas temperaturas $T = 15, 25, 40$ e 60°C . O coeficiente de difusão cooperativo D_{coop} ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) foi obtido através da extrapolação dos ângulos a zero $\theta \rightarrow 0$.

Tabela VI: Coeficiente de difusão cooperativo D_{coop} ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) e comprimento característico ξ_h (nm), para o $(\text{IB})_4$, $c = 60 \text{ mg/mL}$ (regime semi-diluído), *modo rápido*, nas temperaturas $T = 15, 25, 40$ e $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

T ($^\circ\text{C}$)	D_{coop} (cm^2/s)	ξ_h (nm)
15	$2,9 \times 10^{-7}$	8
25	$7,3 \times 10^{-7}$	3
40	$6,1 \times 10^{-7}$	5
60	$10,0 \times 10^{-7}$	6

Observa-se que o coeficiente de difusão cooperativo aumenta com o acréscimo da temperatura, enquanto que o comprimento característico permanece na mesma ordem de grandeza.

Os valores dos diferentes tempos de relaxação para o sistema $(\text{IB})_4$, obtidos através das medidas para a amostra na concentração $c = 60,0 \text{ mg/mL}$, regime semi-diluído, *modo lento*, nas temperaturas de $15, 25$ e 60°C , encontram-se na figura 43.

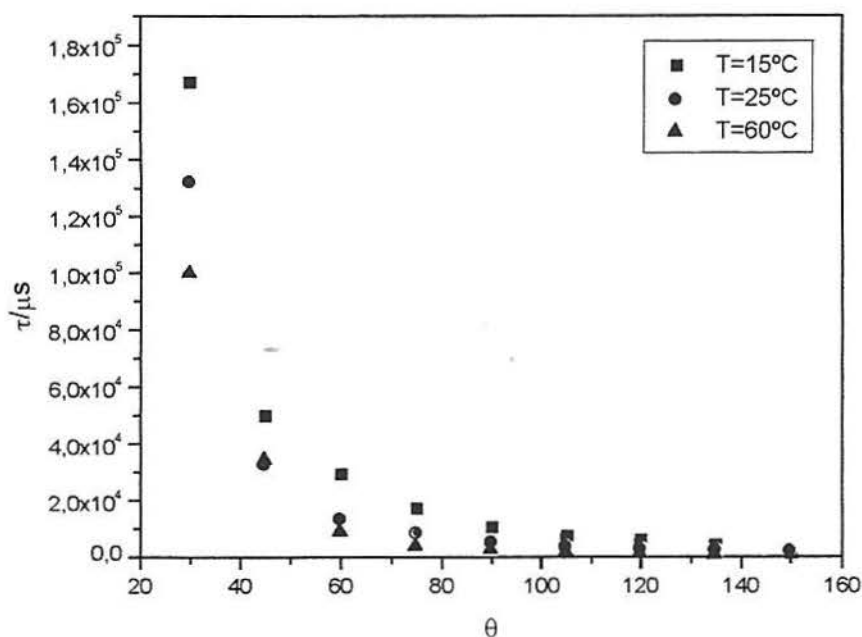


Figura 43: Distribuição dos tempos de relaxação em função do ângulo de espalhamento de luz, para $(\text{IB})_4$ na concentração $c = 60 \text{ mg/mL}$, regime semi-diluído, *modo lento*, nas temperaturas de 15°C , 25°C e 60°C .

Observa-se na figura 43 que os tempos de relaxação relativos ao *modo lento*, diminuem com o aumento da temperatura, ou seja, com o aumento da temperatura a dinâmica das moléculas poliméricas torna-se mais rápida, de acordo com a tendência esperada para a grande maioria dos sistemas poliméricos.

Realizaram-se medidas em $\theta = 90^\circ$, no intervalo de temperatura entre 15°C e 60°C, sendo que as respectivas FTCs encontram-se na figura 44. Verifica-se que todas as curvas apresentaram mais do que um simples decaimento exponencial. O duplo decaimento fica bem evidenciado na temperatura de 25°C, onde verificou-se claramente os dois processos de relaxação, relativos ao *modo rápido* e *modo lento*, indicando interações intermoleculares típicas de sistemas no regime semi-diluído. Nas temperaturas bem próximas inferior e superior, respectivamente 20°C e 30°C, as curvas de correlação apresentam a mesma forma, onde há um leve predomínio do processo de relaxação relativo ao *modo lento*. Nas temperaturas de 15°C, 40°C e 60°C o comportamento das curvas segue a dinâmica típica em função da temperatura, ou seja, maiores temperaturas menores tempos de decaimento, com um leve predomínio do processo de relaxação pertinente ao *modo rápido* na $T = 15^\circ\text{C}$ e ao *modo lento* nas temperaturas $T = 40^\circ\text{C}$ e 60°C .

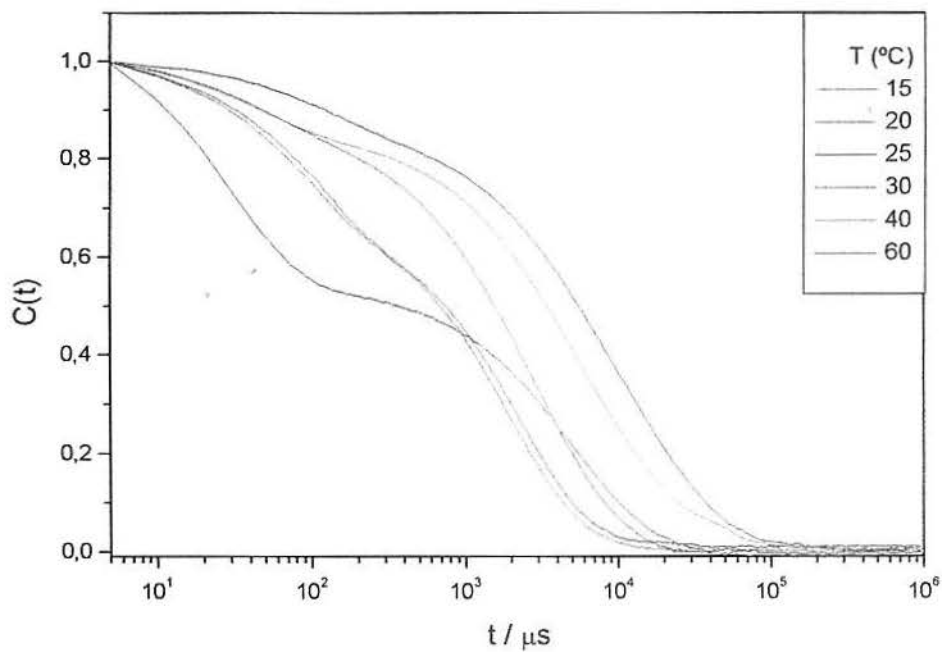


Figura 44: Funções de correlação temporal para o $(\text{IB})_4$ em $\theta = 90^\circ$, $c = 60 \text{ mg/mL}$, nas temperaturas, $T = 15, 20, 25, 30, 40$ e 60°C .

Uma comparação das medidas de PCS dos dois sistemas $(\text{IB})_4$ e $(\text{IB})_1$ em $\theta = 90^\circ$, esta apresentada na figura 45.

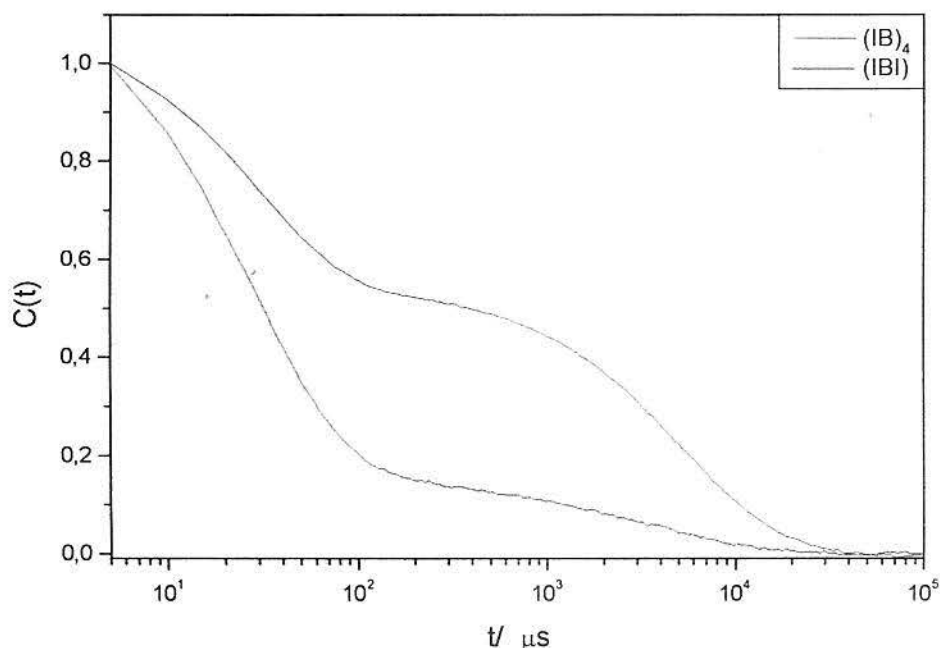


Figura 45: Funções de correlação temporal no ângulo de 90° para os sistemas (IB)₄ e (IB)₁, $c = 60 \text{ mg/mL}$, na temperatura, $T = 25^\circ\text{C}$.

Pode-se observar na figura acima que os dois sistemas, nas mesmas concentrações e temperaturas, apresentam curvas com duplo decaimento exponencial. Entretanto, no sistema linear (IB)₁ parece ocorrer um predomínio do processo de relaxação relativo ao *modo rápido*. Enquanto que, no sistema radial (IB)₄ os processos parecem apresentar semelhante grau de predomínio para ambos os *modos rápido e lento*. Comparativamente, o *modo rápido* relativo ao sistema radial é menor que o do respectivo linear, o que pode-se atribuir a uma maior densidade local em torno do ponto central das moléculas radiais.

Com o objetivo de elucidar o fenômeno observado nas FCTs na temperatura de 25°C, foram realizadas medidas de viscosidade reduzida η_{red} para o sistema radial (IB)₄ na faixa de temperatura de 15°C a 60°C, com um incremento de 5°C, em um viscosímetro capilar tipo Ostwald-Fenske. Sendo $\eta_{red} = \eta_{sp} / c$ (c em g/dL) e $\eta_{sp} = (\eta - \eta_0) / \eta_0 \cong (t - t_0) / t_0$ onde t é o tempo de escoamento da solução e t_0 o tempo de escoamento do solvente na mesma temperatura. Nas figuras 46 e 47, estão registrados

os valores de viscosidade para o (IB)₄, nas concentrações $c = 30 \text{ mg/mL}$ e $c = 60 \text{ mg/mL}$, respectivamente.

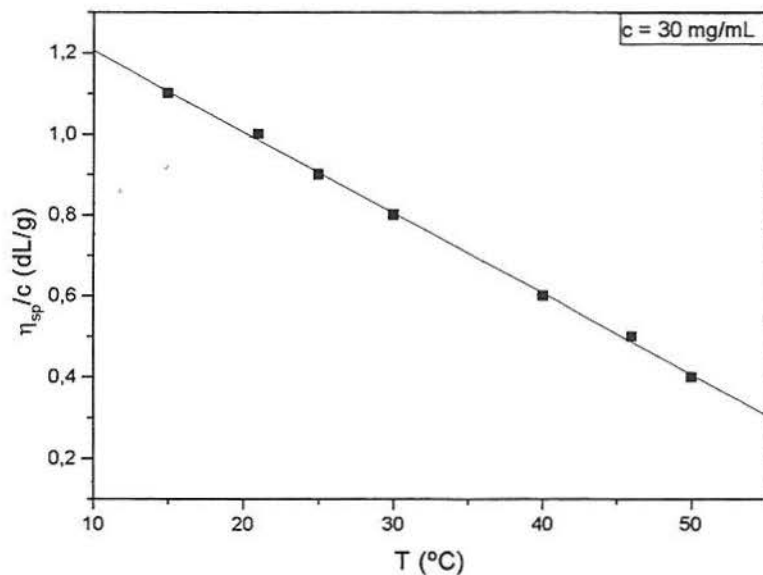


Figura 46: Medidas de viscosidade reduzida η_{red} em função da temperatura, do sistema (IB)₄ na concentração $c = 30 \text{ mg/mL}$, na faixa de temperatura de 15°C a 60°C, com um incremento de 5°C.

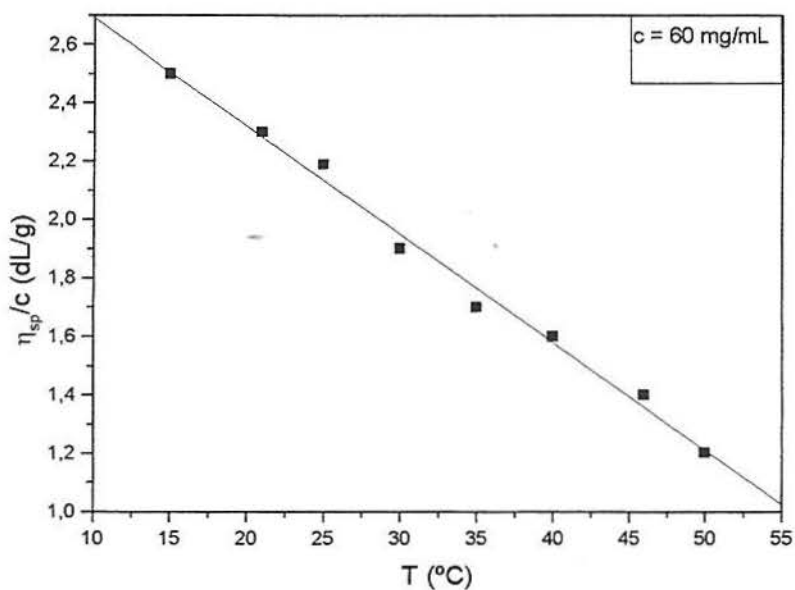


Figura 47: Medidas de viscosidade reduzida η_{red} em função da temperatura, do sistema (IB)₄ na concentração $c = 60 \text{ mg/mL}$, na faixa de temperatura de 15°C a 60°C, com um incremento de 5°C.

Observa-se que as viscosidades reduzidas, em ambas concentrações, apresentam comportamentos similares, ou seja, com o aumento da temperatura ocorre em decréscimo nos valores de viscosidade reduzida, procedimento este esperado pois o escoamento de uma substância é facilitado com o acréscimo da temperatura, tornando-se mais rápido. A dependência da viscosidade reduzida em função temperatura apresenta pequenas flutuações, assim não foi possível obter uma conclusão com relação ao fenômeno observado, através do espalhamento de luz, para o sistema (IB)₄ na temperatura de 25°C. Na temperatura de 60°C os resultados obtidos nas medidas de viscosidade não são confiáveis, pois ocorrem variações na concentração da solução por esta temperatura ser próxima a de ebulição do ciclohexano.

6.6. Influência da polidispersão no sistema radial

Para a verificação da influência da polidispersão no sistema radial foram realizadas medidas de PCS em amostras do sistema *fracionado* $(IB)_4$ e *não-fracionado* $(IB)_{NF}$, nos regimes diluído e semi-diluído, na temperatura de 25°C.

Regime diluído

Primeiramente, estão apresentados os resultados das medidas para os copolímeros radiais *fracionado* $(IB)_4$ e *não-fracionado* $(IB)_{NF}$, no regime diluído ($c = 1,0$ mg/mL) na $T = 25^\circ\text{C}$.

A figura 48, apresenta a série das FCTs para o $(IB)_{NF}$, enquanto que, para o polímero $(IB)_4$, a série já foi apresentada na figura 18.

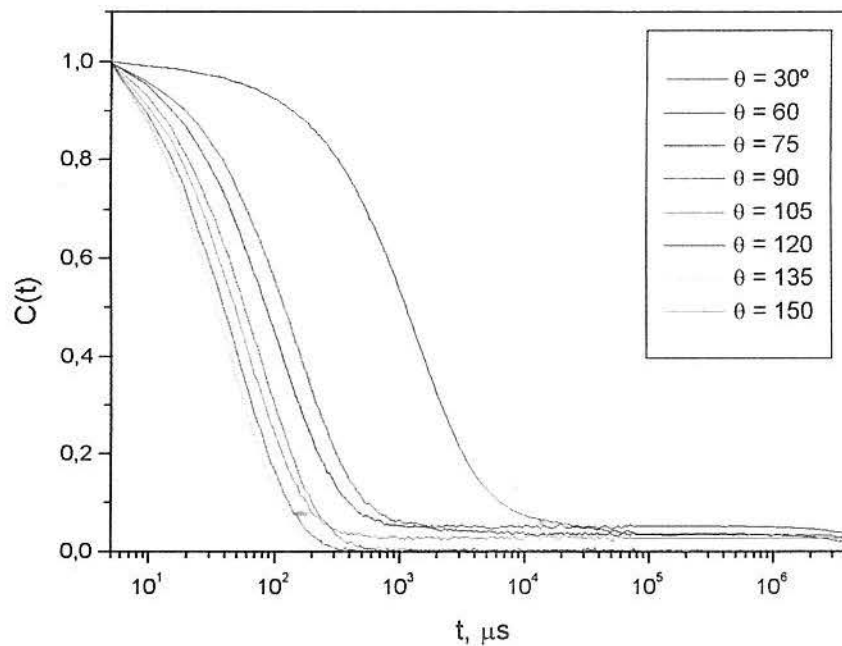


Figura 48: Série de curvas de correlação temporal para o $(IB)_{NF}$, na concentração $c = 1$ mg/mL e $T = 25^\circ\text{C}$, em função do ângulo de espalhamento de luz.

Analisando-se as figuras 18 e 48, observa-se que ambas as séries de FCTs apresentaram um único processo de relaxação bem definido, em tempos muito rápidos. Os comportamentos das curvas em função do ângulo de espalhamento de luz

foram semelhantes, tanto para as amostras do copolímero $(IB)_4$, bem como para o $(IB)_{NF}$. A inversa da transformada de Laplace da curva de correlação temporal, para o $(IB)_{NF}$, em regime diluído, apresenta apenas uma distribuição, ou seja, um único processo de relaxação, semelhante ao observado para o sistema fracionado.

A figura 49, apresenta a distribuição dos tempos de relaxação τ em função do ângulo de espalhamento de luz, para os sistemas $(IB)_4$ e $(IB)_{NF}$. Observa-se que os tempos de relaxação diminuem com o aumento do ângulo de espalhamento, da mesma forma e comparativamente, a ordem de grandeza dos tempos de relaxação do sistema $(IB)_4$ foram superiores aos do sistema $(IB)_{NF}$. Este comportamento era esperado, pois na amostra não-fracionada têm-se a contribuição de moléculas poliméricas com arquiteturas, funcionalidades e tamanhos diferentes interferindo diretamente sobre a dinâmica do sistema e assim, possibilitando uma relaxação molecular média mais rápida.

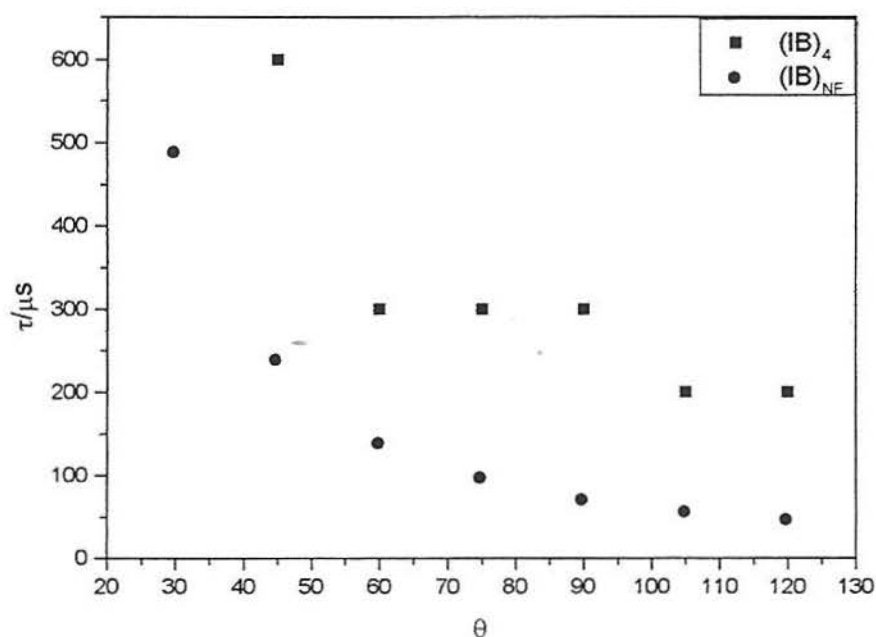


Figura 49: Distribuição dos tempos de relaxação τ (μs), em função do ângulo de espalhamento de luz, para os sistemas $(IB)_4$ e $(IB)_{NF}$, no regime diluído.

Os valores dos comprimentos característicos ξ dos copolímeros $(IB)_4$ e $(IB)_{NF}$ são respectivamente, $\xi = 16$ nm e $\xi = 12$ nm, ou seja, o copolímero fracionado apresenta um valor do comprimento característico superior ao do copolímero não-fracionado. Os valores apresentados indicam a importância do fracionamento no estudo de um polímero radial, ou seja, é extremamente importante que o polímero em estudo apresente somente a funcionalidade desejada, pois caso contrário, os resultados perdem sua validade.

Regime semi-diluído

A seguir estão apresentados os resultados das medidas obtidos para os copolímeros radiais *fracionado* e *não-fracionado*, no regime semi-diluído.

A série das curvas das funções de correlação para o $(IB)_{NF}$ em regime semi-diluído, $c = 60$ mg/mL na temperatura de 25°C , em função do ângulo de espalhamento de luz, está apresentada na figuras 50, enquanto que a série para o $(IB)_4$ foi anteriormente apresentada na figura 19.

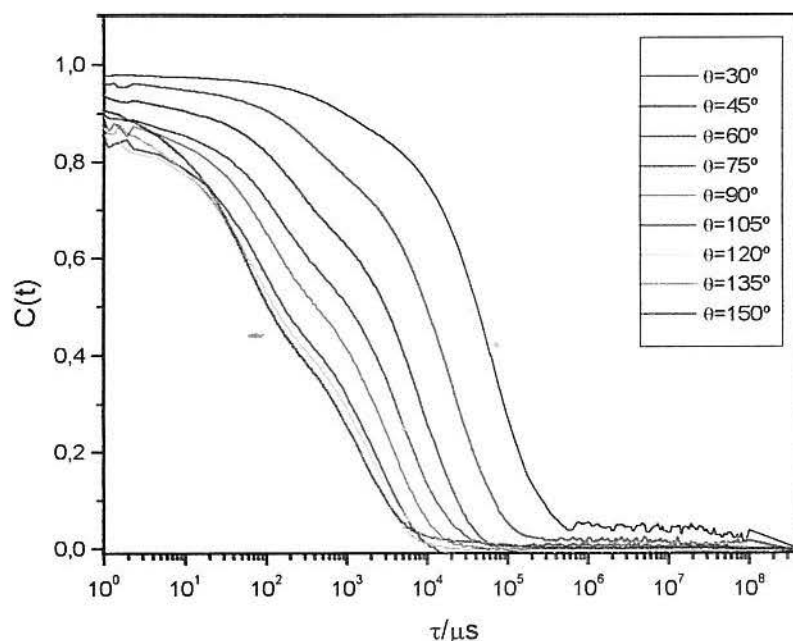


Figura 50: Série de curvas de correlação temporal para o $(IB)_{NF}$, na concentração $c = 60$ mg/mL e $T = 25^\circ\text{C}$, em função do ângulo de espalhamento de luz.

A amostra do copolímero $(IB)_{NF}$, figura 50, apresenta dois processos de relaxação dependentes do ângulo de espalhamento de luz. Cabe salientar que o processo de relaxação relativo ao *modo rápido* não apresenta-se tão bem definido quanto no copolímero $(IB)_4$, figura 19.

Comparando-se os resultados para os diferentes regimes, diluído e semi-diluído, das amostras do copolímero radial *fracionado* e *não-fracionado*, verificou-se que o processo de relaxação molecular, pertinente ao *modo rápido* estava presente em todas as medidas. Com relação ao sistema não-fracionado, no regime semi-diluído ocorreram mudanças no comportamento, ou seja, parece ocorrer uma sobreposição dos processos. Este fato era esperado, pois tem-se uma mistura de diferentes arquiteturas, funcionalidades e tamanhos das cadeias poliméricas presentes nesta amostra, interferindo diretamente na dinâmica do sistema. Portanto, para que possa ser analisada criteriosamente a dinâmica molecular de um sistema deste tipo, a amostra deve conter somente cadeias poliméricas radiais com a mesma funcionalidade. A importância da síntese para a obtenção do polímero, bem como, das etapas subsequentes de preparação da amostra ficam assim bem evidenciadas pelos resultados com a técnica de espalhamento de luz.

6.7. Comparação dos tempos de relaxação dos sistemas em diferentes temperaturas, no regime diluído

As amostras dos homopolímeros (PI) e (PB), em ciclohexano, no regime diluído foram submetidas a medidas de PCS. A figura 51, representa a série das FCTs para o sistema (PI) em regime diluído ($c= 1 \text{ mg/mL}$), na temperatura de 25°C . As séries para o (PI) e (PB) são similares para todas as temperaturas analisadas, $T = 15^\circ\text{C}$, 25°C e 60°C .

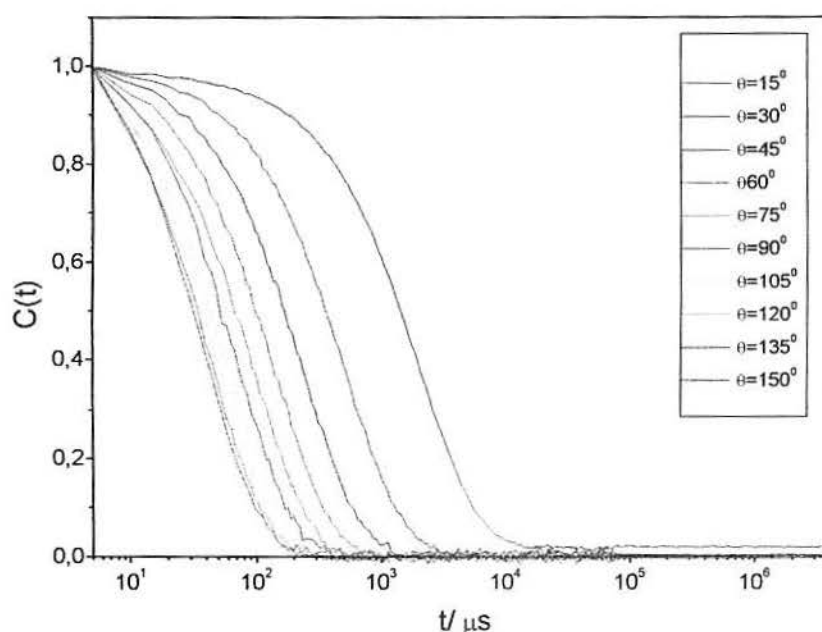


Figura 51: Funções de correlação temporal para o (PI) em ciclohexano, regime diluído, na $T= 25^\circ\text{C}$ em diferentes ângulos de espalhamento de luz.

Verifica-se, na figura acima, o mesmo comportamento das curvas para todas as temperaturas medidas, ou seja, um único decaimento exponencial e deslocamento do *plateau* em função do ângulo de espalhamento de luz. Convém ressaltar que ocorreu um leve deslocamento para menores tempos de decaimento das curvas de correlação temporal, com o aumento da temperatura.

Os tempos de relaxação dos sistemas (PI), (PB), (IB), (IBI) e (IB)₄, em função do ângulo de espalhamento de luz θ , nas temperaturas de 15, 25 e 60°C, estão apresentados nas figuras 52, 53 e 54, respectivamente.

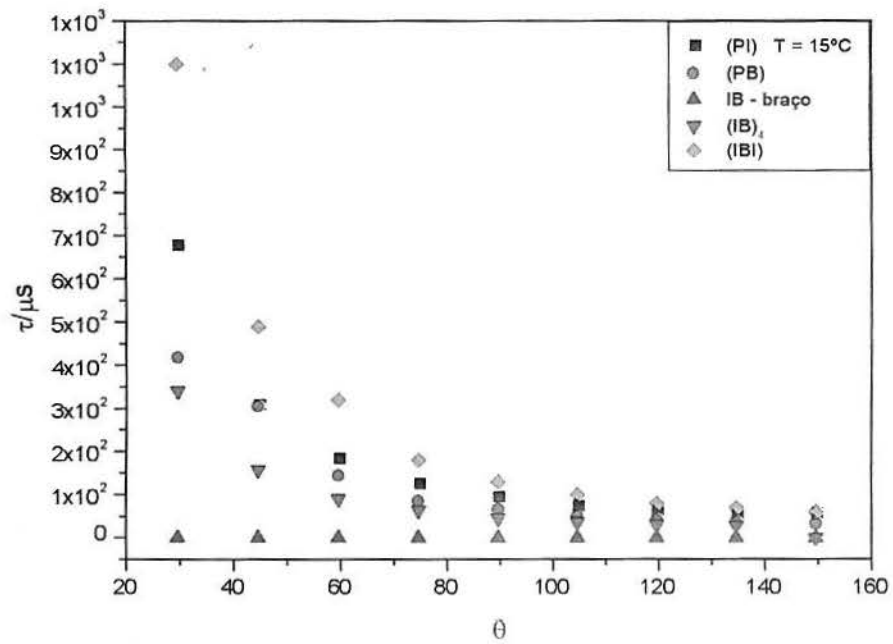


Figura 52: Tempos de relaxação dos sistemas (PI), (PB), (IB), (IBI) e (IB)₄, em função do ângulo de espalhamento θ , na temperatura de 15°C.

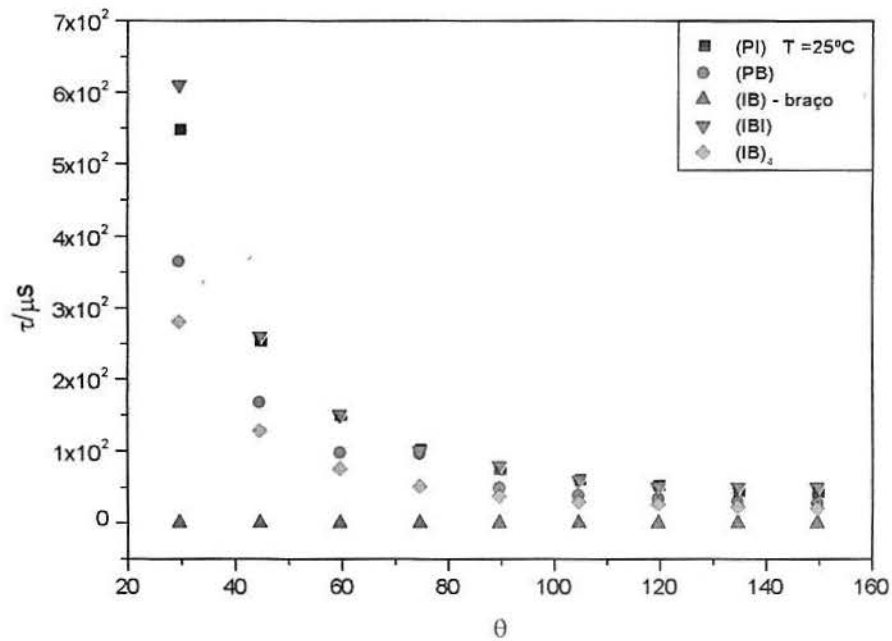


Figura 53: Tempos de relaxação dos sistemas (PI), (PB), (IB), (IBI) e (IB)₄, em função do ângulo de espalhamento θ , na temperatura de 25°C.

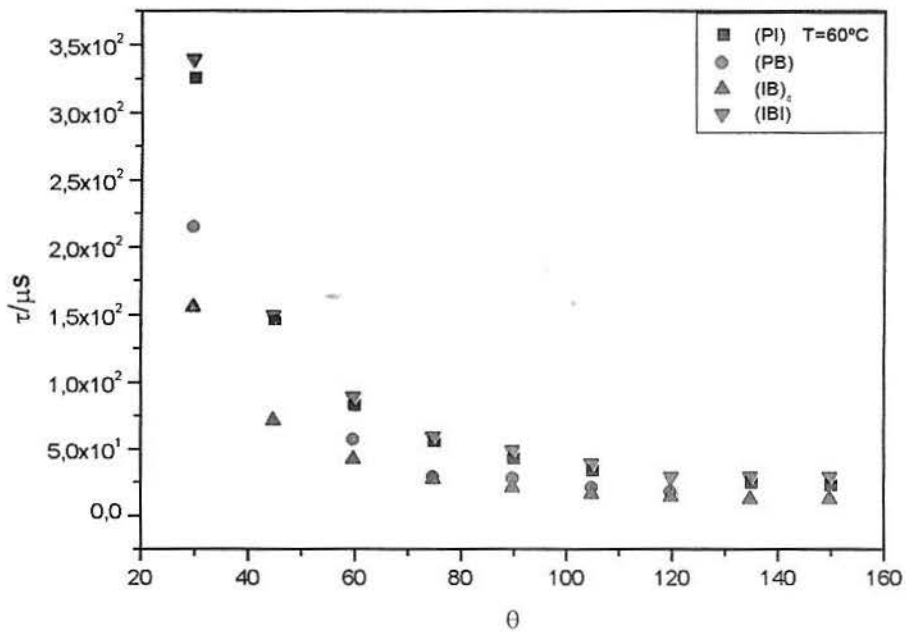


Figura 54: Tempos de relaxação dos sistemas (PI), (PB), (IBI) e (IB)₄, em função do ângulo de espalhamento θ , na temperatura de 60°C.

Os tempos de relaxação apresentados nas figuras 52,53 e 54 devem ser interpretados considerando-se a influência das diferentes massas moleculares, composições e arquiteturas dos sistemas na dinâmica molecular dos mesmos. Nestas figuras pôde-se observar o mesmo comportamento qualitativo, ou seja, os tempos relativos ao copolímero radial são inferiores ao seu homólogo linear e homopolímeros, porém a magnitude de grandeza, na temperatura de 15°C, foi inferior, aproximadamente 2 vezes aos tempos na temperatura de 25°C e de 3 vezes aos tempos em $T= 60^{\circ}\text{C}$.

7. Conclusões

- Os resultados obtidos através das medidas de Espalhamento de Luz confirmam a preparação, via síntese aniônica, de amostras definidas quanto a massa molecular e estrutura, bem como a preparação dos copolímeros radiais com funcionalidade única e bem definida. Estes resultados também confirmam que a técnica de fracionamento em solução diluída mostrou-se eficiente no processo de separação dos copolímeros de diferentes funcionalidades.
- Através do Espalhamento de Luz, estático e dinâmico, foi possível avaliar as propriedades dos homopolímeros de isopreno e butadieno, copolímero de poli(isopreno-b-butadieno), copolímero de poli(isopreno-b-butadieno-isopreno) e dos copolímeros radiais de poli(isopreno-b-butadieno) *fracionado* e *não-fracionado*, nos regimes diluído e semi-diluído, bem como o comportamento dinâmico dos mesmos em função da temperatura.
- Pelos resultados de PCS, observa-se para o sistema radial $(IB)_4$, no regime diluído, apenas um (01) decaimento exponencial bem definido, independente do ângulo de espalhamento. Portanto, a dinâmica observada está relacionada à difusão das cadeias poliméricas em solução. No regime semi-diluído, observa-se dois (02) decaimentos exponenciais bem definidos, independentes do ângulo de espalhamento de luz. Pode-se associar o movimento designado de *modo rápido* ao primeiro decaimento e o movimento designado de *modo lento* ao segundo decaimento exponencial. Analisando-se estas FCTs pode-se inferir a existência de pelo menos dois processos dinâmicos ocorrendo concomitantemente no regime semi-diluído, evidenciado também pela diferença de 03 (três) ordens de magnitude entre os tempos de relaxações observados para os dois processos, correspondendo a processos físicos reais.
- Através da comparação das FCTs entre os sistemas radial $(IB)_4$ e seu homólogo linear (IBI), pode-se verificar que no regime diluído os dois sistemas apresentam o mesmo comportamento. Já no regime semi-diluído, o comportamento dos sistemas foi semelhante com respeito à presença do duplo decaimento exponencial, mas o processo de relaxação relativo ao *modo lento* foi melhor definido no sistema radial.

- Para os sistemas (IB)₄ e (IBI), os processos de relaxação molecular estão relacionados predominantemente à difusão, no regime diluído. No regime semi-diluído o comportamento observado para os movimentos de *modo rápido* é semelhante ao de *modo lento*, ou seja, os processos de relaxação predominantes foram de difusão para ambos os modos de relaxação.
- O coeficiente de difusão reduzido para o sistema (IB)₄ aumenta com o acréscimo da concentração, para o processo de relaxação denominado de *modo rápido* e este diminui para o processo denominado de *modo lento*. Com relação a razão entre os comprimentos, a mesma diminui com o aumento da concentração para o *modo rápido*, e aumenta para o *modo lento*. Os resultados podem ser explicados considerando-se que no regime diluído, foi observado o movimento do novelo como um todo, enquanto no regime semi-diluído, o entrelaçamento das cadeias poliméricas gera restrições ao movimento de difusão translacional, dificultada pelo aumento da densidade molecular em um determinado volume de espalhamento.
- Comparando-se o comportamento dos dois sistemas (IB)₄ e (IBI), pode-se verificar que para o regime diluído a difusão do copolímero radial foi maior que a do seu homólogo linear. Este fato deve-se aos diferentes comprimentos característicos dos polímeros que apresentam arquiteturas distintas, porém com semelhantes massas moleculares, ou seja, o polímero com arquitetura radial apresenta menor valor de raio hidrodinâmico do que o do seu homólogo linear. Para o regime semi-diluído, os comprimentos característicos relativos ao *modo rápido* são similares para cada concentração. Para o *modo lento* o comprimento característicos do sistema radial é maior do que o do linear para cada concentração, ou seja, devido a diferença na arquitetura, a densidade local da cadeia tipo estrela é maior do que a do tipo linear.
- A ordem de grandeza dos tempos de relaxação do copolímeros radial *fracionado* (IB)₄ foram superiores aos do copolímeros radial não-fracionado (IB)_{NF}. Este comportamento deve-se a contribuição de moléculas poliméricas com arquiteturas, funcionalidades e tamanhos diferentes na amostra *não-fracionada*, interferindo diretamente sobre a dinâmica do sistema e assim, possibilitando uma relaxação molecular mais rápida.

- Comparando-se os resultados para os diferentes regimes diluído e semi-diluído, das amostras do copolímero radial *fracionado* e *não-fracionado*, verificou-se que o processo de relaxação molecular, pertinente ao *modo rápido* estava presente em todas as medidas. Com relação ao sistema *não-fracionado*, no regime semi-diluído, ocorreu mudanças no comportamento, ou seja, parece ocorrer uma sobreposição dos processos. Este comportamento pode ser atribuído a presença de diferentes arquiteturas, funcionalidades e tamanhos das cadeias poliméricas presentes nesta amostra, interferindo diretamente na dinâmica do sistema. Portanto, para que possa ser analisado criteriosamente a dinâmica molecular de um sistema este deve estar “puro”, ou seja, a amostra deve conter somente cadeias poliméricas radiais com a mesma funcionalidade. A importância da síntese para a obtenção do polímero, bem como, das etapas subsequentes de preparação da amostra ficam assim bem evidenciadas pelos resultados obtidos por espalhamento de luz.

8. Sugestões para trabalhos futuros

- Para um maior esclarecimento do comportamento do sistema $(IB)_4$ na temperatura de 25°C, seria indicado a utilização da técnica de Espalhamento de Nêutron.
- Os dados experimentais poderiam ser tratados por outras teorias e/ou comparados com resultados simulados para este tipo específico de sistema radial simétrico, em que cada braço é composto por um dibloco.
- Avaliar por espalhamento de luz as propriedades estáticas e dinâmicas do copolímero radial de poli(isopreno-b-butadieno) modificado com grupamentos urazola, de funcionalidade igual a 4, em solução, para comparação com o copolímero radial estudado no presente trabalho.

9. Referências Bibliográficas

1. Iatrou, H., Kioulafa, E.S., Hadjichristidis, N., Roovers, J., Mays, J., *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 33, 1925-1932, (1995).
2. J. Brandrup and E.H. Immergut, Eds, *Polymer Handbook*, 3rd edition (Wiley – Interscience, New York, 1989).
3. Grest, G.S., Fetters, L.J., Huang, J.S., Richter, D., "Advances in chemical Physics, vol. XCIV, Edited John Wiley & Sons, Inc., (1996), (cap. Star polymers: experiment, theory, and simulation).
4. Guo, A, Liu, G., Tao, J., *Macromolecules*, 29, 2487-2493, (1996).
5. Kanetakis, J., Fytas, G., Hadjichristidis, N., *Macromolecules*, 24, 1806-1812, (1991).
6. Kéki, S., Déak, G., Kuki, A, Zsuga, M., *Polymer*, 39 (4), 6053-6055, (1998).
7. L. Willner, O. Jucknische, D. Richter, J. Roovers, L.L. Zou, P.M. Toporowski, L.J. fetters, J.S. Huang, M.Y. Lin, N. Hadjchristidis, *Macromolecules*, 27(14), 3821-3829, (1994)
8. J. Roovers, L.L. Zou, P.M. Toporowski, H. Iatrou, N. Hadjchristidis, *Macromolecules*, 26(16), 4324-4331, (1993).
9. J. Roovers, P. M. Toporowski, and J. Douglas, *Macromolecules* 28, 7064, (1995).
10. Daoud, M., Cotton, J.P., *J. Physics*, 43, 531-538, (1982).
11. Stellbrink, j., Allgaier, J., Richter, D., *Rapid Communications: Physical Review E*, 56, R3772-R3775, (1997).
12. Salles, Cléia de A., *Síntese de copolímeros radiais de poli(isopreno-b-butadieno) e estudo de sua dinâmica molecular por Espectroscopia Dielétrica*, Dissertação de Mestrado, UFRGS, (1995).
13. Brown w, Stepanec P, *Macromolecules*, 21, 1791, (1988).
14. Merkle, G., Burchard, W. *Macromolecules*, 29, 5734-5739, (1996).
15. Bauer, B.J., Fetters, L.J., Graessley, W.W., Hadjichristidis, N., Quack, G.F. "Macromolecules", 22, 2337-2347, (1989).
16. Kanetakius, J., Fytas, G., Kremer, F., Pakula, T., *Macromolecules*, 25, 3484-3491, (1992).

17. Adam, M., Fetters, L.J., Graessley, W.W., Witten, T.A., *Macromolecules*, 24, 2434-2440, (1991).
18. Huber, K., Bantle, S., Burchard, W., Fetters, L.J., *Macromolecules*, 19, 1404-1411, (1986).
19. Daoud, M., Lapp, A., *J. Phys.: Condens. Matter*, 2, 4021-4050, (1990).
20. Brown, W., Johnsen, R., "Macromolecules", 19, 2002-2006, (1986).
21. Nicolai, T., Brown, W., Johnsen, R.M., Stepanek, P., *Macromolecules*, 23, 1165-1174, (1990).
22. Burchard, W., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 39, 179-195, (1990).
23. Okumoto, M., Terao, K., Nakamura, Y., Norisuye, T., Teramoto, A., *Macromolecules*, 30, 7493-7499, (1997).
24. Zhou, L.L., Hadjichristidis, N., Toporowski, P.M., Roovers, J., *Rubber Chemistry and Technology*, 65, 303-314, (1992).
25. K. Huber, W. Burchard, and L. J. Fetters, *Macromolecules*, 17, 542, (1984).
26. Fetters, L.J., Hadjichristidis, N., Lindner, J.S., Mays, J.W., *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 23, 619-640, (1994).
27. Roovers, J.E.L., Bywater, S., *Macromolecules*, 5, 384-388, (1972).
28. Vlassopoulos, D., Fytas, G., Loppinet, B., Isel, F., Lutz, P., Benoit, H., *Macromolecules*, 33, 5960-5969, (2000).
29. Borsali, R., *Macromolecular Chemistry and Physics*, 197(12), 3947-3994, (1996).
30. Knauss DM, Huang TZ, *Macromolecules*, 35 (6), 2055, (2002).
31. Roovers, Hadjichristidis, N., Fetters, *Macromolecules*, 16, 214-220, (1983).
32. Daoud, M., Cotton, J.P., Farnaoux, B., Jannink, G., Sarma, G., Benoit, H., Duplessix, R., Picot, C., de Gennes, P.G., *Macromolecules*, 8(6), 804-818, (1975).
33. Houli, S., Hadjichristidis, N., Vlassopoulos, D., *Macromolecules*, 35(170), 6592-6597, (2002).
34. Hadjichristidis, N., Xenidou, M., Iatrou, H., Pitsikalis, M., Poulos, Y., Avgeropoulos, A., Sioula, S., Paraskeva, S., Velis, G., *Macromolecules*, 33, 2424-2436, 2000.
35. Burchard, W., Kajiwara, K., Nerger, D., Stockmayer, W.H., *Macromolecules*, 17, 222-230, (1984).

36. Flouda, G., pispas, S., Hadjichrisitidis, n, Pakula, T., Erukhimovich, I., *Macromolecules*, 29, 4142-4154, (1996).
37. Wu, C., Woo, k., jiang, M., *Macromolecules*, 29, 5361-5367, (1996).
38. Bica, C.I.D., Burchard, W, Stadler, R., *Macromol. Chem. Phys.*, 197, 3407-3426, (1996).
39. Roovers, J., Zhou, LL., Toporowski, P.M., Zwan, m., Iatrou, H., Hadjichristidis, N., *Macromolecules*, 26, 4324-4331, (1993).
40. Xuexin, C., Zhongde, X., Meerwall, E., Seung, N., Hadjichristidis, N., Fetters, L.J., *Macromolecules*, 17, 1343-1348, (1984).
41. Gay, C., Raphaël, E., *J. Phys. II France*, 6, 587-591, (1996).
42. Adam, M., Vallet, C., Lairez, D., Raspaud, E., *Polymer*, 576, (1994).
43. Boothroyd, AT., Fetters, L.J., *Macromolecules*, 24, 5215-5217, (1991).
44. Brown, W., Stepanek, P., *J. Polym. Sci., Paart B: Polymer Phys.*, 35 (7), 1013-1024, (1997).
45. Nwammuo, OP., Maitland, G.C., *J. Chem. Soc. Farady Trans.*, 88 (13), 1803- 1818, (1992).
46. Schätzel, K., *Appl. Phys. B*, 42, 193-213, (1987).
47. Phillies, G.D.J., *Journal of Applied Polymer Sci.*, 43, 275, (1989).
48. Hecht, AM. , Geissler, E., *Journal de Physique*, 39, 631, (1978).
49. Pesce da Silveira, N., Samios, D., Strehle, F, Dorf Müller, T., *Macromol. Chem. Phys.*, 197, 1945-1957, (1996).
50. Pereira, F.V., Merlo, AA, Pesce da Silveira, N., *Polymer*, 43, 3901-3908, (2002).
51. Berne, B.J. and Pecora, R. *Dynamic Light Scattering*, Willey and Sons, N.Y., (1976).
52. Pecora, R., *Dynamic Light Scattering*, Plenum Press, (1985).
53. Pecora, R., *Dynamic Light Scattering : Application to Physics Chemistry and Biology*, Plenum Press, (1985).
54. Chu, B., *Laser Light Scattering*, Academic Press., Inc., (1991).
55. Lindner, P. and Zemb, T., *Neutron, X-Ray and Light Scattering*. Elsevier Science Publisher B. V., (1991).

56. Brown, W., *Dynamic Light Scattering. The method and some applications*, Clarendon Press Oxford, (1993).
57. Berry and Cassaca, *Light Scattering from solutions of Macromolecules – Polymer Molecular weights*, Slade editor, Marcel Dekker publisher, (1975).
58. Flippen, R. B., *Modern Methods of Polymer Characterization*, cap. 10, *Photon Correlation Spectroscopy*, John Wiley & Sons Inc., New York, (1991).
59. Brillouin, L., *Annalen de Physik*, 17,88, (1922).
60. Long, D.A., *Raman Spectroscopy*, Mcgraw-hill, (1977).
61. Roovers, J., Toporowski, P. M., Douglas, J. , *Macromolecules*, (1990).
62. Bender, T.M., Lewis, R.J., Pecora, R., *Macromolecules*, 19, 244, (1986).
63. Zimm, B.H., *The Journal of Chemical Physics*”, 16, 12, (1948).
64. Tanford, *Physical Chemistry of Macromolecules*, Willey Sons, N.Y.,(1976).
65. Billmeyer Jr., F. W., *Textbook of Polymer Science*, 3^a edition, John Wiley and Sons, (1984).
66. Yamakawa, H., *Modern Theory of Polymer Solutions*; Harper & Row. New York, (1971).
67. De Gennes, P-G, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, (1979).
68. Brown, Stepanec, *Macromolecules*, 5, 368, (1972).
69. Davidson, N.S., Fetters, L.J., Funk, W.G., Hadjichristidis, N., Graessley, W.W., *Macromolecules*, 20, 2614, (1987).
70. Roovers, J., Toporowski, P.M., *Journal Polym. Sci., Polym. Phys.*, 18, 1907, (1980).
71. Akcasu, A.Z., Benmouna, M., *Macromolecules*, 11, 1193, (1978).
72. Zimm, B.H., Stockmayer, W.H., *J. Chem. Phys.*, 17, 1301, (1949).
73. Zimm, B.H., Kilb, R.W., *J. Polym. Sci.*, 37, 19, (1959).
74. Grest, G.S., Kremer, K., Milner, S.T., Witten, T.A., *Macromolecules*, 22,1904, (1989).
75. Borsali, R., Nguyen, H., Pecora, R., *Macromolecules*, 31, 1548-1555, (1998).
76. Willner, L., Jucknischke, O., Richter, D., Farago, B., Fetters, L.J., Huang, J.S., *Europhysics Letters*, 19(4), 297-303, (1992).
77. Kraus, G., Gruver, J.T., *Journal of Polymer Science: Part A*, 3, 105-122, (1965).

78. Brookhaven Instrument Corp, *Instruction Manual for model BI-9000AT Digital Correlator*, New York, (1996).
79. Mays, J., Hadjichristidis, N., *Modern Methods of Polymer Characterization*, Cap. 7: Polymer Characterization using dilute solution viscometry, Ed. Howard G Barth and Jimmy W. Mays, by John Wiley & sons., (1991).
80. Hiemenz, P.C., *Polymer Chemistry – the basic concepts*, Marcel Dekker, Inc., New York, (1984).
81. Roovers, J.E.L., Bywater, S., *Macromolecules*, 5, 384, (1972).
82. Odian, G., *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons, N.Y., 3^a edition, (1991).
83. Nicollini, L.F., *Síntese de Copolímeros triblocos via Polimerização Aniônica*, Dissertação de Mestrado, UFRGS, (1992).
84. Hadjichristidis, N., Pispas, S., Iatrou, H., Pitsikalis, M., *Current Organic Chemistry*, 6, 155-176, (2002).
85. Provencher, S. W., *Computer Phys. Commun.*, 27, 213, (1982).
86. Software para tratamento de dados de PCS adaptado para o equipamento BI-9000AT, cedido pelo Grupo de Físico-Química I, da Universidade de Bielefeld, Alemanha, (1997).
87. Huglin, M.B., *Light Scattering from Polymer Solution*, (1972).
88. Wiley, *Polymer Handbook*, 3^a ed., (1975).
89. Pereira, V.F., *Espalhamento de Luz estático e Dinâmico em Polímeros Líquido-Cristalinos do tipo Poliacrilatos*, Dissertação de mestrado, UFRGS, (2000).
90. Carnahan, N.F., *J. Chem. Phys.*, 51, 635, (1969).
91. Wiltzius, P., *Phys. Rev. Letters.*, 51, 1183, (1983).
92. Otha, T., *Phys. Letters*, 89A, 460, (1982).
93. Burchard, W., *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 18,1, (1988).
94. Burchard, W., *Macromolecules*, 25, 3795, (1992).
95. Amis, E., Han, C.C., *Polymer*, 23, 1042, (1982).
96. Hwang, D.H.; Cohen, C., *Macromolecules*, 17, 1679, (1984).
97. Brown, W., *Macromolecules*, 18, 1713, (1985).
98. Brown, W., Johnsen, R.M., *Macromolecules*, 18, 379, (1985).
99. Adam, M., Delsanti, M., *Macromolecules*, 18, 1760, (1985).

100. Amis, E.J., Han, C.C., Matsushita, Y., *Polymer*, 25, 650, (1984).
101. Stepanek, P., Konak, C., Jakes, J., *Polym. Bull.*, 16, 67, (1986).
102. Stepanek, P., Konak, C., Jakes, J., *Polym. Bull.*, 1, 175, (1987).
103. Stepanek, P., Jakes, J., Brown, W., *Colloid Polym. Sci.*, (1988).
104. Provencher, S.W., *Makromol. Chem.*, 180, 201, (1984).
105. Davidson, N.S., Fetters, L.J., Funk, W.G., Hadjichristidis, N., *Macromolecules*, 20,2614, (1987).
106. Roovers, J., Bywater, S., *Macromolecules*, 5, 385, (1972).
107. Roovers, J., Bywater, S., *Macromolecules*, 7, 443, (1974).
108. Mays, J., Hadjichristidis, N., Fetters, L.J., *Polymer*, 29,680, (1988).
109. Pesce da Silveira, N., *Spektroskopische Untersuchung CS₂ in Mischung mit Polystyrol durch depolarisierte Rayleigh- und Raman- Streuung*, Tese de doutorado, Univ. de Bielefeld, (1993).