

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

ESPALHAMENTO DE LUZ ESTÁTICO E DINÂMICO
EM POLÍMEROS DO TIPO POLIMETACRILATO,
FLUORESCENTES POR TRANSFERÊNCIA PROTÔNICA
INTRAMOLECULAR NO ESTADO ELETRÔNICO
EXCITADO (TPIEE)

FABIANO SEVERO RODEMBUSCH

Bacharel em Química

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

Fevereiro-2001

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado entre maio/1999 e janeiro/2001, no Instituto de Química/UFRGS sob orientação do Dr. Dimitrios Samios e co-orientação da Profa. Dra. Nádyá Pesce da Silveira, inteiramente pelo autor, salvo eventuais agradecimentos que apareçam no texto.

Fabiano Severo Rodembusch

Orientador: Prof. Dr. Dimitrios Samios

Co-orientador: Profa. Dra. Nádyá Pesce da Silveira

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Edilson Sérgio Silveira

Instituto de Física - Universidade Federal do Paraná (UFPR).

Profa. Dra. Marly Antônia Maldaner Jacobi

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

Profa. Dra. Clara Isméria Damiani Bica

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

Símbolos utilizados

A_b : absorbância.

Å : ângstrom.

θ : ângulo de espalhamento.

ϕ : ângulo entre a direção de propagação do feixe de luz incidente e o eixo z .

ε_c : coeficiente de absorvidade do corante.

D_s : coeficiente de auto-difusão.

D_g : coeficiente de difusão cooperativo.

D_{gel} : coeficiente de difusão do gel.

D_T : coeficiente de difusão translacional.

D_0 : coeficiente de difusão translacional à diluição infinita.

$(D_T)_c$: coeficiente de difusão translacional dependente da concentração.

f_0 : coeficiente de fricção à diluição infinita.

f_c : coeficiente de fricção molecular.

f_c/f_0 : coeficiente de fricção reduzido.

c^* : concentração crítica da solução.

c : concentração da solução.

CHCl_3 : clorofórmio

$RT(\delta c/\delta \pi)$: compressibilidade osmótica isotérmica.

ξ_s : comprimento de correlação do modo lento.

ξ_{gel} : comprimento de correlação do modo rápido.

λ : comprimento de onda da luz na solução.

λ_0 : comprimento de onda do feixe incidente no vácuo.

k_B : constante de Boltzmann.

R : constante dos gases.

SEC : cromatografia por exclusão de tamanho.

w : densidade de probabilidade.

$S_x(w)$: densidade espectral.

D_h : diâmetro hidrodinâmico.

\vec{p} : vetor dipolo induzido.

S_i : distância do segmento i ao centro de massa da macromolécula.

r : distância entre o detector e o volume de espalhamento.

R_o : distância entre o ponto espalhante e o observador.

P_i e P_j : elementos de volume.

SLS : espalhamento de luz estático.

QLS : espalhamento de luz quase-elástico.

PCS : espectroscopia de correlação de fótons.

* E_1 : estado excitado da forma enólica.

* K_1 : estado excitado da forma cetônica.

E_0 : estado fundamental da forma enólica.

K_0 : estado fundamental da forma cetônica.

K : fator de contraste ótico.

β : fator de coerência ótica.

$S(\vec{q})$: fator de estrutura estático.

$P(\vec{q})$: fator forma.

$a_2(\vec{q})$: fração da amostra que contribui para o modo lento na FCTs.

m_i : fração mássica da partícula i com massa molar M_i .

w_0 : frequência incidente do laser.

$g_{(1)}(\tau)$: função de correlação de campo elétrico.

$g_{(2)}(\tau)$: função de correlação de intensidade.

FCT: função de correlação temporal.

$\delta\mu/\delta c$: flutuação local do potencial químico com a concentração.

dn/dc : incremento do índice de refração da solução.

n : índice de refração.

I_0 : intensidade da luz incidente.

i_θ : intensidade em excesso da luz espalhada.

I_0 : intensidade da luz primária.

L : maior porção do objeto observável.

m_c : massa de corante.

m_{MMA} : massa de metil-metacrilato.

m_p : massa de polímero.

M_c : massa molar do corante.

\bar{M}_n : massa molar numérica média.

\bar{M}_w : massa molar ponderal média.

MMA : metil-metacrilato.

N_A : número de Avogadro.

N : número de elementos espalhantes por molécula.

$\psi(z)$: função de interpenetração.

u : parâmetro que descreve o volume excluído.

k_D : parâmetro de interação dinâmico.

k_f : parâmetro que descreve a dependência da concentração com o coeficiente de fricção.

g : parâmetro relacionado com a arquitetura do polímero.

ρ : parâmetro sensível à conformação da cadeia polimérica em solução.

α : polarizabilidade da molécula.

$\overline{M}_w/\overline{M}_n$: polidispersão.

PIMA : poli(isobornil-metacrilato).

PMMA : poli(metil-metacrilato).

π : pressão osmótica

R_e : raio de uma esfera.

r_e : raio de uma esfera dura.

R_g : raio de giro.

R_θ : razão de Rayleigh.

R_h : raio hidrodinâmico.

A_2 : segundo coeficiente virial.

Γ : taxa de relaxação.

T : temperatura absoluta.

τ : tempo de relaxação.

THF : tetrahidrofurano.

TPIEE : transferência protônica intramolecular no estado eletrônico excitado.

UV : ultravioleta.

v : velocidade da luz no vácuo.

\vec{E} : vetor campo elétrico.

\vec{q} : vetor de espalhamento.

\vec{k}_f : vetor de onda da luz espalhada.

\vec{k}_i : vetor de onda da luz incidente.

\vec{r}_{ij} : vetor distância entre dois elementos espalhantes i e j .

$[\eta]$: viscosidade intrínseca.

V_e : volume de uma esfera.

V_s : volume da solução do polímero.

\bar{v} : volume específico parcial do polímero.

V_h : volume hidrodinâmico.

Índice Geral

1. Introdução

2. Sistema estudado

2.1. Transferência Protônica Intramolecular no estado eletrônico excitado (TPIEE)

2.2. Mecanismo da TPIEE

2.3. Soluções diluídas e semi-diluídas

3. Espalhamento de Luz

3.1. Fenomenologia

3.2. Espalhamento de luz estático (SLS)

3.3. Espectroscopia de correlação de fótons (PCS)

3.3.1. Função de correlação temporal (FCT)

3.3.2. Correlador

3.3.3. Análise da função de correlação temporal

3.4. SLS e PCS combinados

4. Metodologia

4.1. Equipamento

4.2. Polimerização

4.3. Preparação das amostras

4.4. Tratamento dos dados

5. Resultados e Discussão

5.1. Espalhamento de luz estático

5.2. Espectroscopia de correlação de fótons

5.3. SLS e PCS combinados

6. Conclusões

7. Referências

RESUMO

As técnicas de espalhamento de luz estático e dinâmico foram utilizadas para a caracterização dos copolímeros de PMMA-benzazolas e do PMMA, em clorofórmio e THF nos regimes diluído e semi-diluído. Os copolímeros foram obtidos pela polimerização do metil-metacrilato na presença dos corantes orgânicos do tipo benzazolas, que caracterizam-se por apresentar uma intensa emissão de fluorescência através de um mecanismo de transferência protônica intramolecular no estado eletrônico excitado.

Através da técnica de espalhamento de luz estático foram obtidos parâmetros macromoleculares como a massa molar ponderal média, o raio de giro e o segundo coeficiente virial, bem como o módulo osmótico reduzido e o parâmetro g , relacionado com a arquitetura do polímero em solução. Estes parâmetros indicam que os copolímeros e o PMMA em solução diluída comportam-se como cadeias lineares flexíveis e apresentam-se como esferas homogêneas em solução.

Através da espectroscopia de correlação de fótons foram obtidas funções normalizadas de correlação temporal de intensidade correspondentes a um único processo dinâmico tanto para o PMMA como para os copolímeros em regime diluído, independentemente do solvente utilizado. Esta dinâmica corresponde à difusão das cadeias poliméricas em solução.

Para as soluções em regime semi-diluído ($5 \leq c \leq 30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), as funções de correlação temporal de intensidade apresentaram um único decaimento exponencial correspondente a difusão cooperativa dos entrelaçamentos das cadeias poliméricas em solução pode ser observado em ambos os solventes. O tempo de relaxação (τ) obtido sugere que o copolímero apresenta, neste regime de diluição, uma dinâmica diferente daquela observada para o PMMA. Portanto, a incorporação da benzazola na cadeia polimérica afeta a dinâmica do polímero tanto em THF como em clorofórmio. Para soluções contendo PMMA e o Copolímero 6 na concentração de $60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ em THF observou-se o aparecimento de um segundo movimento, mais lento, nas funções normalizadas de correlação temporal de intensidade, sugerindo a formação de uma estrutura contínua em solução. O mesmo não ocorre utilizando-se clorofórmio como solvente.

ABSTRACT

The Static Light Scattering and Photon Correlation Spectroscopy techniques were applied for characterization of fluorescent copolymers of PMMA - Benzazole dyes and PMMA in chloroform and THF. Dilute and semidilute regimes have been investigated. The copolymers were prepared by MMA polymerization with Benzazole dyes. These molecules emit fluorescence through the excited-state intramolecular proton-transfer phenomena.

Static Light Scattering allowed the measurements of well-known macromolecular parameters as the weight average molecular weight, the radius of gyration and the second virial coefficient as well as the osmotic modulus and the g -parameter which is related to the polymer architecture. The results are showing in the dilute regime that both copolymer and PMMA in THF and chloroform behave as linear flexible chains in dilute solution with a homogeneous spheric structure.

For Copolymer 6 and PMMA in dilute regime using THF and chloroform as solvents, Photon Correlation Spectroscopy gives intensity autocorrelation functions corresponding to a single exponential decay related to the polymer chains diffusion. In the semidilute regime ($5 \leq c \leq 30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) a single exponential decay in the normalized intensity autocorrelation functions was observed in both solvents with the dynamics related to the entanglements network cooperative diffusion. The obtained relaxation time (τ) suggests that copolymers present a different dynamics in relation to those in PMMA. In this way, the incorporation of Benzazole dyes in PMMA affects the polymer dynamics in both solvents.

For a $60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ concentration in THF, a second slow motion was detected for PMMA as well as Copolymer 6, indicating the existence of a continuous network. The chloroform solutions does not presented this second slow motion.

1. Introdução

As primeiras observações envolvendo a emissão estimulada de luz por matrizes poliméricas contendo corantes orgânicos foram publicadas por volta de 1967.¹ O desenvolvimento de novos materiais poliméricos com estas características e suas aplicações é hoje um campo de grande interesse científico e tecnológico, o que justifica o grande número de pesquisas na área.

Uma aplicação específica destes corantes é como estabilizadores de polímeros^{2,3} através de uma copolimerização do fotoestabilizador dentro da matriz polimérica,⁴ já que por serem utilizados na indústria de energia solar, como coletores solares ou elementos óticos, estes copolímeros estão sujeitos a fotodegradação como resultado da exposição à luz *UV*. O mecanismo através do qual essas moléculas dissipam a energia absorvida e, em consequência disso, protegem o polímero da degradação fotoquímica é a transferência prótonica intramolecular no estado eletrônico excitado (TPIEE).^{4,5} Este compete com as reações fotoquímicas indesejáveis aos polímeros como a foto-oxidação, resultando em um polímero mais estável.⁴

O espalhamento de luz é uma das técnicas que vem sendo grandemente utilizada para caracterização e análise de materiais poliméricos em solução. Quando a luz é espalhada por um sistema, esta contém informações acerca do mesmo. Diferentes técnicas são utilizadas para acessar estas informações, de acordo com as diferentes distribuições e faixas de frequência da luz espalhada em relação à luz incidente.

Quando a radiação espalhada possui frequência idêntica a da luz incidente, trata-se de espalhamento de luz elástico. Experimentalmente a técnica é denominada espalhamento de luz clássico ou estático (SLS). Embora as partículas que espalham luz estejam em movimento térmico durante a medida, a luz espalhada é coletada durante um período de tempo muito mais longo que a escala de tempo do movimento destas partículas. A luz espalhada é uma média sobre o número de partículas no volume de espalhamento. A medida então é equivalente ao estado estático.

Parâmetros como a massa molar ponderal média (\overline{M}_w), o raio de giro (R_g), o segundo coeficiente virial (A_2), bem como as conformações moleculares em soluções diluídas podem ser obtidos.

Recentemente o desenvolvimento de equipamentos que fazem medidas de frequência-tempo e de analisadores rápidos multicanais tornaram possíveis medidas das

propriedades da luz espalhada referentes ao movimento das partículas que estão espalhando luz. Neste tipo de experimento observa-se uma pequena diferença da frequência da luz espalhada em relação à frequência da luz incidente, o espalhamento denomina-se quase-elástico. Esse método é conhecido como espalhamento de luz quase-elástico (QLS), espectroscopia de correlação de fótons (PCS) ou espalhamento de luz dinâmico (DLS). A espectroscopia de correlação de fótons fornece informações sobre a natureza das partículas que espalham luz, como por exemplo, o coeficiente de difusão translacional (D_T) e o raio hidrodinâmico (R_h). São parâmetros diferentes daqueles obtidos a partir do espalhamento de luz estático, possibilitando a análise de propriedades poliméricas em novas áreas previamente não disponíveis por outros experimentos. Isto explica o notável aumento da utilização desta técnica nos últimos anos.

Tendo em vista a relevância e a vasta aplicabilidade destas matrizes poliméricas, faz-se necessário então um estudo destes copolímeros obtidos pela polimerização do metil-metacrilato (MMA) com corantes orgânicos fluorescentes em solução diluída e semi-diluída através da técnica de espalhamento de luz estático e dinâmico, a fim de avaliar as propriedades que estes corantes incorporados dão à macromolécula, proporcionando ou não características diferentes daquelas esperadas para o polímero puro (PMMA).

2. Sistema estudado

Compostos orgânicos heterocíclicos benzazólicos possuem em sua estrutura um anel azólico condensado a um anel benzênico. O anel azólico caracteriza-se por apresentar dois heteroátomos nas posições 1,3 em um anel de cinco membros, sendo que um deles sempre é o átomo de nitrogênio. A introdução de um grupamento fenila com um OH em orto na posição 2 do anel de cinco membros proporciona a formação dos heterociclos chamados 2-(2'-hidroxifenil)benzazolas, como pode ser visto na **Figura 2.1**. Os diferentes substituintes X (O, S, NH) correspondem as moléculas 2,2'-(hidroxifenil)benzimidazola, 2,2'-(hidroxifenil)benzoxazola e 2,2'-(hidroxifenil)benzotiazola, respectivamente.

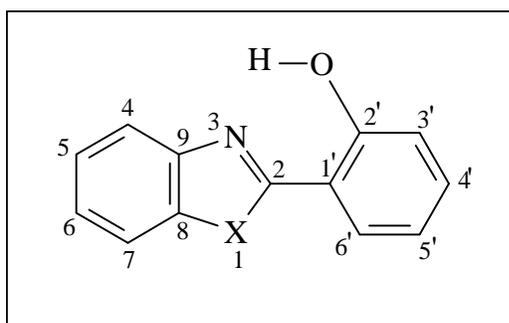


Figura 2.1: Heterociclos do tipo 2,2'-(hidroxifenil)benzazolas.

Estas moléculas são corantes orgânicos e caracterizam-se por apresentar uma intensa emissão de fluorescência através de um mecanismo de transferência protônica intramolecular no estado eletrônico excitado (TPIEE).^{6,7,8} Todos eles apresentam ligações intramoleculares do tipo pontes de hidrogênio.⁹

Este fenômeno confere aos heterociclos do tipo 2'-hidroxifenilbenzazólicos propriedades físicas e químicas que os tornam altamente atrativos do ponto de vista sintético^{10,11,12} e tecnológico.¹³ Estas moléculas são utilizadas tanto em corantes para laser,^{14,15} na biologia,^{16,17,18} na armazenagem de informações¹⁹ como em materiais para opto-eletrônica.¹⁴ A detecção de impressões digitais^{20,21,22} e a inspeção de falhas estruturais (microfissuras) em materiais submetidos a grandes esforços são outras aplicações para este tipo de compostos.¹⁶

O copolímero obtido da polimerização do metil-metacrilato (MMA) e do monômero benzazólico possui a estrutura geral mostrada na **Figura 2.2**, onde temos o

heteroátomo (X) bem como os diferentes substituintes orgânicos (R₁, R₂ e R₃) que caracterizam um determinado copolímero.

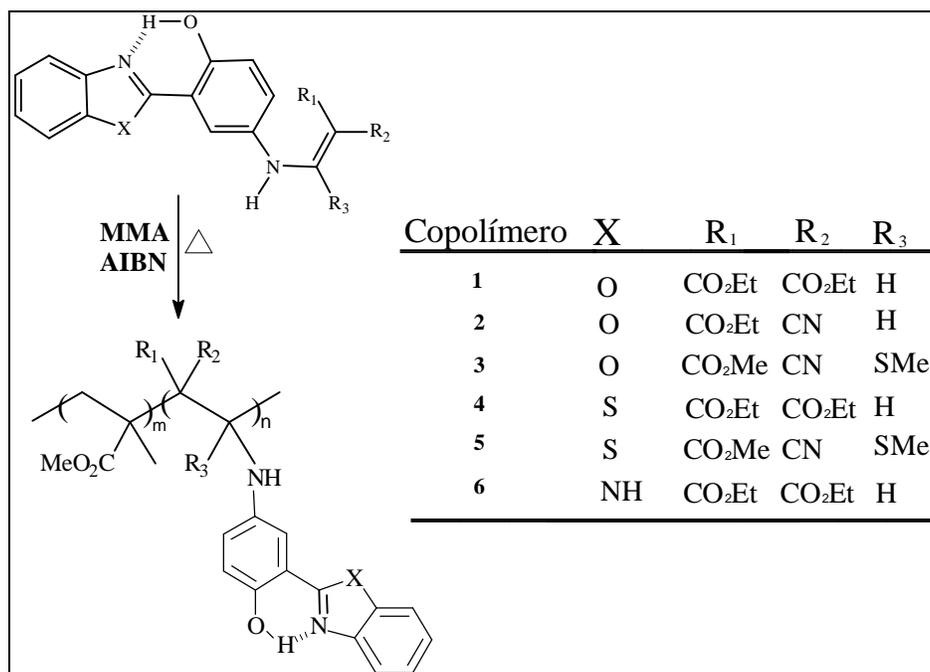


Figura 2.2: Estrutura geral dos copolímeros obtidos.

2.1. Transferência protônica intramolecular no estado eletrônico excitado (TPIEE)

Elétrons podem ser promovidos do estado fundamental para um nível de mais alta energia através do fornecimento de energia à molécula. Esta energia pode ser fornecida a partir da absorção de luz.

Quando um elétron em uma molécula é promovido para um nível de energia mais alto, geralmente a transição é de um estado fundamental singlete para um estado excitado também singlete (conservação do *spin* durante o processo), embora transições para estados tripletes também sejam possíveis.²³ Os processos responsáveis pela dissipação do excesso de energia em uma molécula excitada são mostrados na **Figura 2.1.1.**

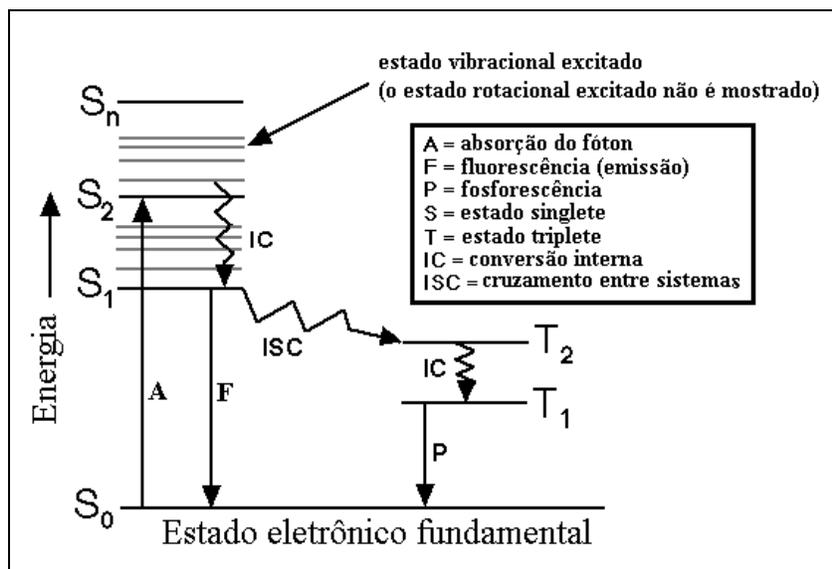


Figura 2.1.1: Diagrama de Jablonski.

A fluorescência é causada pela transição radioativa entre estados de mesma multiplicidade, e este é um processo fotofísico muito rápido (10^{-6} - 10^{-9} s). A fluorescência é um processo dissipativo não muito comum, exceto para moléculas pequenas (diatômicas) e moléculas rígidas (aromáticas).²³ Uma condição fundamental para que ocorra a fluorescência é uma estrutura suficientemente rígida minimizando perdas não-radioativas da energia absorvida e aumentando a probabilidade de transições radioativas. Uma ponte de hidrogênio intramolecular proporciona uma rigidez considerável para as moléculas.

2.2. Mecanismo da TPIEE

O mecanismo da TPIEE é apresentado na **Figura 2.2.1**, onde em solventes não polares e apróticos, o tautômero enol representa a espécie predominante no estado fundamental (E_0), com uma forte ligação de hidrogênio intramolecular entre o hidrogênio fenólico e o átomo de nitrogênio.²⁴ A excitação dessa molécula gera o enol excitado ($*E_1$), o qual é sucessivamente convertido no tautômero ceto excitado ($*K_1$), através da transferência intramolecular do hidrogênio fenólico para o átomo de nitrogênio. Trabalhos mostram que a forma ceto ($*K_1$) é mais estável do que a forma enol ($*E_1$) por 1.5 kcal/mol no estado excitado.²⁵ Em alguns casos a velocidade de transferência do próton é da ordem de 10^{-12} s.²⁶

No tautômero ceto excitado ($*K_1$), os grupos N-H e C=O também estão ligados por uma ponte de hidrogênio intramolecular.²⁴ O tautômero ceto ($*K_1$) excitado emite

luz (fluorescência) dando origem a forma ceto no estado fundamental (K_0). A partir da forma ceto no estado fundamental (K_0) o próton retorna ao seu estado inicial regenerando a forma normal (E_0) sem qualquer mudança fotoquímica.²⁷

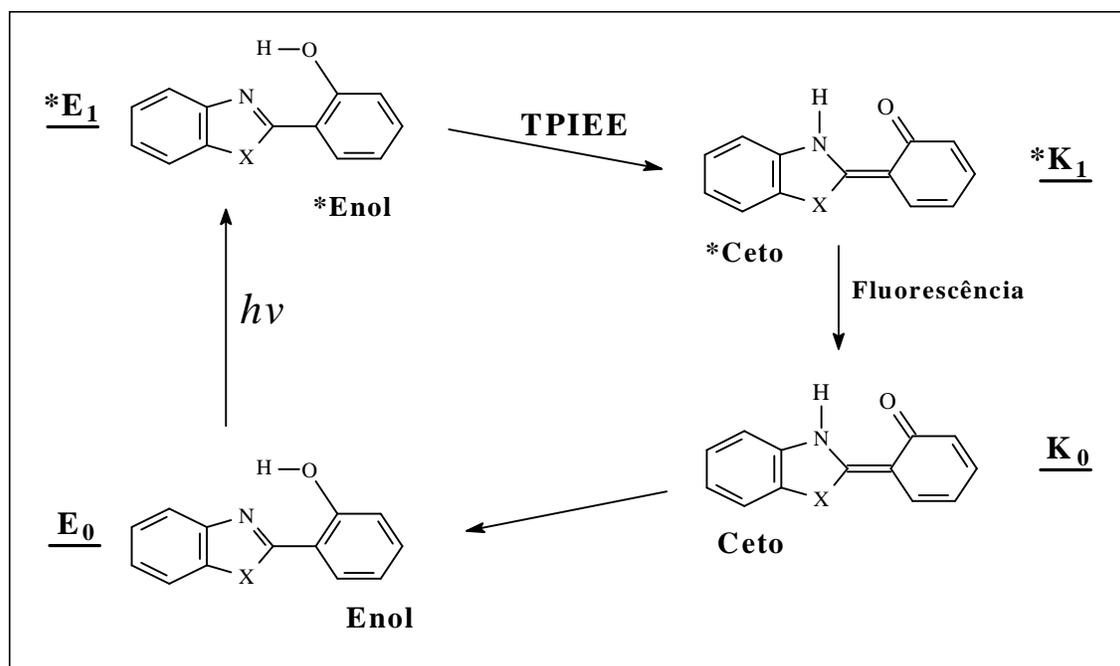


Figura 2.2.1: Mecanismo da reação de transferência protônica intramolecular no estado eletrônico excitado para benzazolas (o asterisco indica o estado eletrônico excitado).

Muitas moléculas orgânicas são capazes de absorver luz na região do visível ou ultravioleta, mas nem todas são capazes de exibir luminescência. Conhecem-se compostos que fluorescem na região do visível. Porém, moléculas orgânicas que sofrem a TPIEE, são capazes de absorver no ultravioleta e emitir no visível. Isto é uma consequência da TPIEE devido ao aparecimento de uma larga separação entre as bandas de absorção e de emissão de fluorescência.

Esta separação entre as bandas é medida em termos do deslocamento de Stokes, que é definido como a diferença entre os comprimentos de onda dos máximos de absorção e de emissão da molécula.^{11,28,29} O deslocamento de Stokes da maioria das espécies fluorescentes encontra-se na faixa de 50 a 70 nm. Porém quando a espécie envolvida sofre mudanças estruturais (fototautomerismo), assumindo uma estrutura de menor energia antes de emitir luz, o deslocamento de Stokes poderá se tornar maior, usualmente na faixa de 150 a 250 nm. Têm-se estudado também a geometria dos estados eletrônicos envolvidos na TPIEE, bem como o efeito do solvente sobre a TPIEE.³⁰

2.3. Soluções diluídas e semi-diluídas³¹

Existe uma distinção fundamental entre soluções poliméricas diluídas onde os novelos poliméricos estão separados, isto é, onde a probabilidade de existir interações entre as macromoléculas em solução é muito baixa (**Figura 2.3.1a**) e soluções mais concentradas onde ocorre a interpenetração dos novelos poliméricos (**Figura 2.3.1c**). No limite desta mudança ($c=c^*$) os novelos poliméricos começam a ficar densamente empacotados, isto é, interações começam a ocorrer entre os novelos poliméricos (**Figura 2.3.1b**). Claramente nota-se que a concentração crítica c^* é uma região de concentração intermediária, que separa os regimes diluído e semi-diluído.

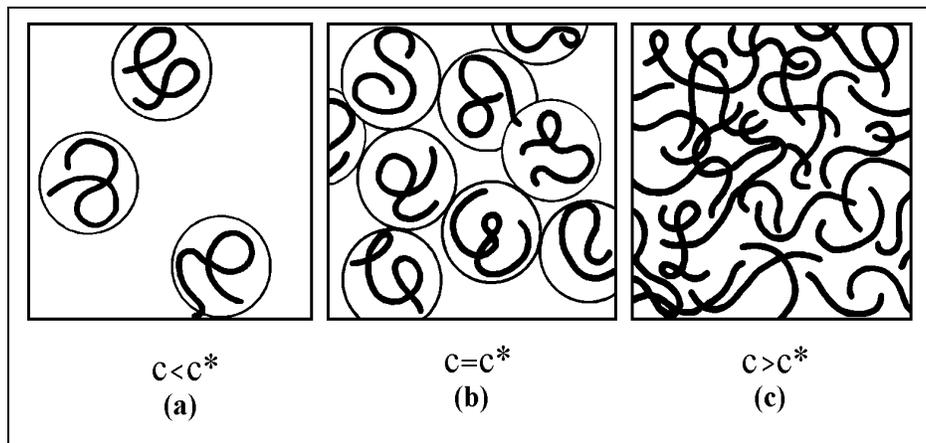


Figura 2.3.1: Transição entre os regimes de uma solução, onde : (a) diluído, (b) concentração crítica e (c) semi-diluído.

De acordo com este modelo, uma solução que possui uma concentração maior do que c^* se encontra no regime semi-diluído. Quando temos $c > c^*$, portanto, espera-se uma mudança drástica nas propriedades da solução, o que geralmente ocorre experimentalmente. A concentração crítica ou concentração de interpenetração não tem infelizmente uma única definição. Existem muitas definições para c^* e desta forma os valores calculados podem diferir até por um fator de 10 de acordo com a fórmula de cálculo empregada. As convenções abaixo são aceitas para cadeias lineares flexíveis:^{32,63}

$$c_{[\eta]}^* = \frac{1}{[\eta]}, \quad (2.4.1)$$

$$c_{R_g}^* = \frac{3\overline{M}_w}{4\pi N_A R_g^3}, \quad (2.4.2)$$

$$c_{R_h}^* = \frac{3\overline{M}_w}{4\pi N_A R_h^3} e \quad (2.4.3)$$

$$c_{A_2}^* = \frac{1}{A_2 \overline{M}_w} \text{ (bom solvente)}. \quad (2.4.4)$$

A primeira equação (2.4.1) envolve a viscosidade intrínseca da solução. Nas equações (2.4.2) e (2.4.3) os novos poliméricos são tomados como esferas equivalentes e em (2.4.4) c^* é resultante das interações termodinâmicas. Estas quatro relações para concentração crítica são assumidas como sendo proporcionais entre si. Então, dependendo da definição para c^* , diferentes conclusões podem ser obtidas.³²

3. Espalhamento de Luz

Desde os estudos experimentais de Tyndall³³ sobre luz espalhada em aerossóis e do trabalho teórico inicial de Rayleigh,^{34,35} a luz espalhada tem sido usada para estudar uma série de fenômenos físicos. Estes estudos baseavam-se no espalhamento de um conjunto de partículas sem interações entre si, suficientemente pequenas quando comparadas ao comprimento de onda da luz incidente. Em 1881, Rayleigh³⁵ apresentou uma teoria aproximada para o espalhamento por partículas, independente da forma e tamanho das mesmas, as quais possuíam um índice de refração relativo próximo da unidade. Rayleigh³⁶ explicou também a cor azul do céu e o vermelho do pôr-do-sol como devido ao espalhamento preferencial da luz azul pelas moléculas da atmosfera. Em artigos subsequentes, Rayleigh^{37,38,39} derivou a fórmula completa para esferas de tamanho arbitrário. Para estas partículas grandes, existem relações de fase fixas entre ondas espalhadas de diferentes pontos de uma mesma partícula, mas cada elemento espalhante da partícula é considerado como um dipolo oscilante independente. Debye⁴⁰ e Gans⁴¹ fizeram contribuições adicionais para a teoria destas partículas e estenderam os cálculos para partículas de formato não esférico.

Para partículas grandes com índice de refração muito diferente de um, não há somente relações espaciais fixas entre os elementos espalhantes, há também uma forte dependência da amplitude do campo elétrico com a posição da partícula. Mie⁴² e independentemente Debye^{43,44} resolveram este problema e estudos envolvendo a dependência angular e a polarização da luz espalhada são rotineiramente utilizados para se estudar a forma e o tamanho de partículas grandes.

Embora Rayleigh tenha desenvolvido uma teoria para a luz espalhada em gases com algum sucesso, logo foi constatado que a intensidade do espalhamento em fases condensadas era menor do que a prevista na teoria por mais de uma ordem de magnitude. Este efeito foi corretamente atribuído à interferência destrutiva entre as ondas espalhadas por diferentes moléculas. Infelizmente os meios de calcular o tamanho desta interferência não eram conhecidos naquela época. Smoluchowski⁴⁵ e Einstein⁴⁶ elegantemente contornaram esta dificuldade considerando o líquido como um meio contínuo em que as flutuações térmicas dão origem a não-homogeneidades locais e desse modo, à flutuações na densidade e na concentração.

O espalhamento devido a um sistema de partículas onde as posições são correlacionadas foi investigado por Zernike e Prins⁴⁷ em relação com a teoria de

difração de raios-X em líquidos. A mesma teoria se aplica ao espalhamento de luz em líquidos, desenvolvida por Ornstein e Zernike.^{48,49,50}

Zimm sintetizou a teoria Rayleigh-Debye⁵¹ calculando a intensidade da luz espalhada por uma solução polimérica diluída em um bom solvente, na qual a interação de volume excluído é importante. O gráfico de Zimm tornou-se um método rotineiro importante para a caracterização de soluções poliméricas, fornecendo informações imediatas sobre a massa molar, o tamanho, a forma e as interações dos polímeros em solução.⁵²

Todos estes trabalhos trataram somente das intensidades da luz espalhada. Há, entretanto, um desenvolvimento paralelo em espalhamento de luz que começou com os trabalhos de Leon Brillouin^{53,54} que previu um dublete na distribuição de frequências da luz espalhada devido a excitação térmica de ondas sonoras em um sólido.

Com o advento do laser, outro tipo de experimento tornou-se possível. Em 1964, Pecora⁵⁵ mostrou que a distribuição de frequências da luz espalhada por soluções macromoleculares poderiam fornecer o coeficiente de difusão translacional e sob certas condições poderiam ser usados para estudar o movimento rotacional e a flexibilidade de macromoléculas. Os últimos avanços obtidos em espalhamento de luz, bem como o tratamento dos dados obtidos são vistos nos trabalhos de Wyn Brown^{56,57} aplicados a sistemas poliméricos em solução, géis poliméricos, sistemas micelares, misturas binárias de líquidos e sistemas biológicos, entre outros.

3.1. Fenomenologia

Quando da incidência de radiação sobre a matéria, o campo elétrico oscilante desta radiação incidente induz na matéria a formação de um dipolo elétrico oscilante. Este dipolo oscilante emite, por sua vez, radiação em todas as direções. A magnitude deste dipolo induzido (\vec{p}) é dada pela relação:

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad (3.1.1)$$

onde a constante de proporcionalidade α é a polarizabilidade da molécula e \vec{E} é o campo elétrico incidente:

$$\vec{E} = E_o \cos \frac{2\pi vt}{\lambda}, \quad (3.1.2)$$

com v sendo a velocidade da luz no vácuo e E_o a amplitude máxima do vetor campo elétrico incidente.

Este momento de dipolo oscilante (\vec{p}) produz uma radiação eletromagnética secundária, isto é, energia e, mais precisamente luz, que é espalhada por uma molécula quando iluminada com luz monocromática.⁵⁸ A intensidade desta luz espalhada está relacionada com a direção de polarização da luz incidente, com o ângulo de espalhamento e com parâmetros característicos da solução irradiada. Assumindo que a luz incidente é linearmente polarizada, a intensidade de luz espalhada por uma partícula de dimensões muito menores que λ será dada por:⁵⁹

$$I_s = \frac{4\pi^2 M^2 (\sin^2 \phi) (dn/dc)^2}{N_A^2 \lambda_o^4 R_o^2}, \quad (3.1.3)$$

onde M é a massa molar da molécula; dn/dc é o incremento do índice de refração; N_A é o número de Avogadro; λ_o é o comprimento de onda da luz incidente no vácuo; ϕ é o ângulo entre a direção de propagação do feixe de luz incidente e o eixo de coordenadas z e R_o é a distância entre o ponto espalhante e o observador.

O vetor de espalhamento (\vec{q}) é uma variável de grande importância, podendo ser diretamente relacionada com as dimensões do objeto observado. A **Figura 3.1.1** mostra esta relação, onde L é a maior porção do objeto observável, que pode ser, por exemplo, uma macromolécula.

Quando estamos na condição de $\vec{q}L > 1$, a radiação espalhada contém informações sobre os segmentos internos da macromolécula. Já na situação de $\vec{q}L < 1$, a radiação espalhada contém informações sobre a região do espaço maior que uma molécula. Em condições especiais, podemos obter informações de várias moléculas ($\vec{q}L \ll 1$). O vetor \vec{q} pode ser modificado pela mudança do ângulo de observação, pela mudança do índice de refração da solução ou pelo uso de uma fonte de luz com um comprimento de onda diferente. Através da manipulação do valor de \vec{q} é possível acompanhar desde a luz espalhada por conjuntos de partículas ou agregados até luz espalhada pelos segmentos internos de uma molécula.

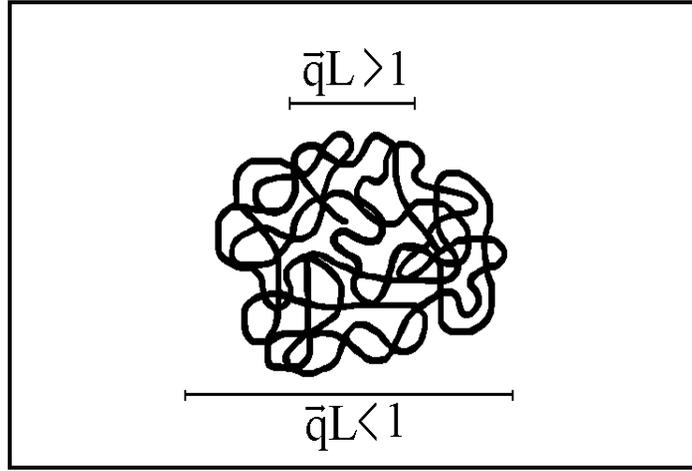


Figura 3.1.1: Relação entre o vetor de espalhamento (\vec{q}) e o maior tamanho do objeto observável (L).

A **Figura 3.1.2** mostra a geometria básica do experimento de espalhamento de luz. O vetor de espalhamento \vec{q} pode ser dado através dos vetores envolvidos no fenômeno de espalhamento e o ângulo de espalhamento θ :

$$\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f \quad (3.1.4)$$

onde \vec{k}_i e \vec{k}_f são respectivamente o vetor de onda da luz incidente e o vetor de onda da luz espalhada. As magnitudes de \vec{k}_i e \vec{k}_f são respectivamente $2\pi n/\lambda_i$ e $2\pi n/\lambda_f$, onde λ_i e λ_f são os comprimentos de onda no vácuo da radiação incidente e da radiação espalhada e n é o índice de refração do meio espalhante. Temos usualmente o caso em que o comprimento de onda da luz incidente muda muito pouco no processo de espalhamento, então:

$$|\vec{k}_i| \cong |\vec{k}_f| \quad (3.1.5)$$

A magnitude do vetor \vec{q} pode então ser calculada pela lei dos cossenos: ⁶⁰

$$\begin{aligned} \vec{q}^2 &= |\vec{k}_i - \vec{k}_f|^2 = \vec{k}_f^2 + \vec{k}_i^2 - 2\vec{k}_i \cdot \vec{k}_f = 2\vec{k}_i^2 - 2\vec{k}_i^2 \cos\theta = 4\vec{k}_i^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \\ \vec{q} &= 2\vec{k}_i \sin \frac{\theta}{2} = \frac{4\pi n}{\lambda_i} \sin \frac{\theta}{2} \end{aligned} \quad (3.1.6)$$

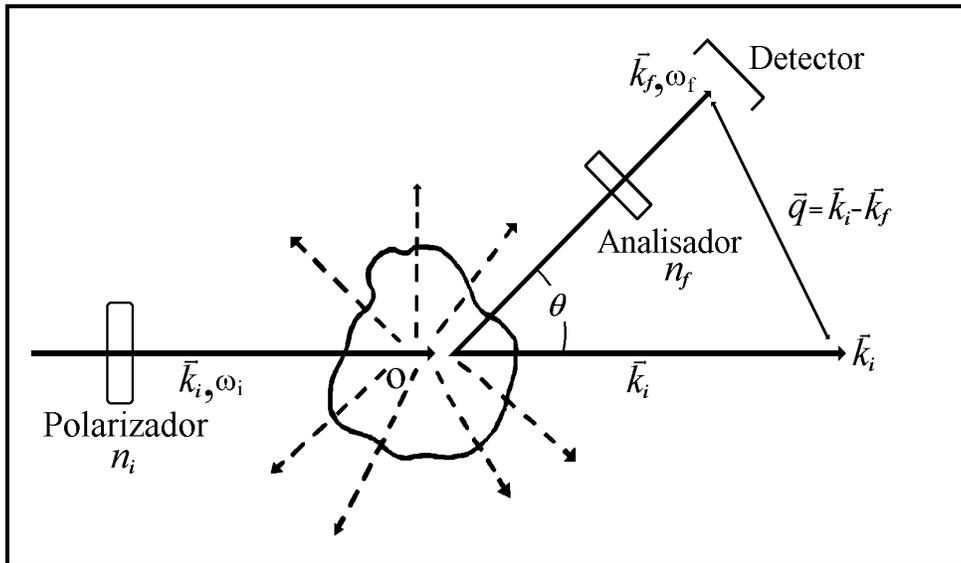


Figura 3.1.2 : Geometria de espalhamento no equipamento de espalhamento de luz.

As considerações teóricas e os experimentos apresentados neste trabalho referem-se a condição $\vec{q}L < 1$.

3.2. Espalhamento de luz estático (SLS)^{52,58,61,62,63,64,65,66}

O espalhamento de luz estático é um dos métodos mais utilizados para a caracterização de polímeros. Sendo conhecido o incremento do índice de refração (dn/dc) do sistema polímero-solvente, um único experimento pode fornecer a massa molar ponderal média (\overline{M}_w) e o segundo coeficiente virial (A_2). Se o raio do novolo polimérico for maior que $\lambda/20$, onde λ é o comprimento de onda da luz incidente, é possível obter-se uma medida do tamanho da cadeia, isto é, o raio de giro (R_g). Esses três parâmetros fundamentais da cadeia cuja medida concomitante não é possível com qualquer outro método de caracterização, descrevem a cadeia em detalhes. No entanto, a expansão do novolo polimérico e as propriedades termodinâmicas da solução de polímero dependem das interações polímero-solvente. Desta maneira o segundo coeficiente virial e o raio de giro são dependentes do solvente.

Os parâmetros \overline{M}_w , A_2 e R_g são propriedades estáticas da macromolécula solvatada, ou seja, não dependem da dinâmica Browniana da cadeia resultante das forças de fricção entre segmentos da cadeia e solvente. É essencial que as amostras estejam totalmente livres de poeira, garantindo assim que toda luz espalhada seja

proveniente das moléculas em solução e não de corpos estranhos, tornando os resultados falsos.

A teoria do espalhamento de luz por líquidos puros e soluções de macromoléculas é usualmente chamada de teoria das flutuações. De acordo com esta teoria, a luz espalhada surge da flutuação da polarizabilidade α do meio espalhante. Em fluidos simples, pequenas flutuações na polarizabilidade surgem da flutuação na pressão ou temperatura e o espalhamento é geralmente pequeno. Para soluções poliméricas o principal efeito causador é a flutuação na concentração. Desde que, para a avaliação do excesso de intensidade espalhada, a intensidade de espalhamento do solvente é subtraída, as contribuições da pressão e da temperatura também são essencialmente eliminadas.

Escrevendo a mudança na polarizabilidade do meio como uma mudança no índice de refração n , temos um importante resultado:

$$\frac{i_\theta}{I_o} \sim c \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \left(\frac{\delta\mu}{\delta c} \right)_{T,P}^{-1}, \quad (3.2.1)$$

onde i_θ é a intensidade em excesso da luz espalhada, $i(\text{solução}) - i(\text{solvente})$, I_o a intensidade primária, dn/dc o incremento do índice de refração (contraste), e $\delta\mu/\delta c$ a flutuação local do potencial químico com a concentração. Desde que $(\delta\mu/\delta c)_{T,P} = (\delta\pi/\delta c)_{T,P}$, e aplicando a expansão virial da pressão osmótica, obtemos:

$$\frac{i_\theta}{I_o} \approx c \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \left(M^{-1} + 2A_2c + 3A_3c + \dots \right)^{-1}. \quad (3.2.2)$$

A expansão (3.2.2) pode ser expressa de uma forma mais conveniente:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M} + 2A_2c + 3A_3c + \dots \quad (3.2.3)$$

K é uma constante, denominado contraste ótico e é dada por:

$$K = \frac{4\pi^2 n_o^2 (dn/dc)^2}{N_A \lambda_o^4}, \quad (3.2.4)$$

onde n_o é o índice de refração do meio, λ_o é o comprimento de onda do feixe incidente no vácuo e R_θ é a razão de Rayleigh:

$$R_\theta = \frac{r^2 i_\theta}{I_o (1 + \cos^2 \theta)}, \quad (3.2.5)$$

onde r é a distância entre o detector e o volume de espalhamento.

Desde que a determinação do valor absoluto da intensidade primária (incidente) é difícil, um equipamento de espalhamento de luz é calibrado em relação a um padrão com espalhamento conhecido (usualmente benzeno ou tolueno). A razão de Rayleigh é então escrita como:

$$R_{\theta} = \frac{i(\text{solução}) - i(\text{solvente})}{i(\text{tolueno})} \cdot I_{abs}(\text{tolueno}), \quad (3.2.6)$$

onde $I_{abs}(\text{tolueno})$ é encontrado na literatura.

Os coeficientes viriais descrevem o afastamento da equação limite (3.2.3) causado pelas interações intermoleculares à concentração finita. O terceiro coeficiente virial, por ser muito pequeno, pode ser desprezado.

O segundo coeficiente virial tem sido calculado com base na densidade média do segmento em torno do seu centro de massa. As aproximações de Flory e Tanford baseadas na probabilidade de cadeias localizadas em volumes não ocupados da solução conduzem a:^{59,67}

$$A_2 = \frac{N_A u}{2M^2}, \quad (3.2.7)$$

onde M é a massa molar do soluto e u é o parâmetro que descreve o volume excluído.

O volume excluído pela partícula depende da forma ou conformação da cadeia solvatada e pode ser expresso em termos de uma geometria regular. O volume de uma esfera (V_e) é definido como:

$$V_e = \frac{4}{3} \pi R_e^3, \quad (3.2.8)$$

onde R_e é o raio da esfera. A adição de uma segunda partícula ao mesmo volume da solução contribui como a primeira mas pode somente se aproximar a uma distância $2R$ da primeira. O volume excluído pode ser então escrito como:

$$u = \frac{32}{3} \pi R^3 \quad (3.2.9)$$

e o segundo coeficiente virial para uma partícula esférica é reescrito pela relação:

$$A_2 = \frac{16\pi R^3 N_A}{3M^2}, \quad (3.2.10)$$

o que indica que o parâmetro A_2 pode ser usado para estimar um tamanho médio de partícula.

O segundo coeficiente virial pode como consequência ser descrito em termos das forças entre o solvente e a cadeia polimérica, ou seja, interações polímero-polímero e polímero-solvente. Se a interação polímero-solvente é grande, o novo estará estendido

e o solvente é bom e neste caso A_2 possui um valor positivo. De modo oposto, se as forças polímero-polímero dominam as interações na solução, as cadeias podem colapsar intermolecularmente e ou intramolecularmente. Neste caso o segundo coeficiente virial e o volume excluído serão negativos. Um solvente que produz um valor negativo para A_2 para uma cadeia polimérica é considerado um solvente pobre.

A equação (3.2.3) representa a relação básica para a determinação de massa molar através do espalhamento de luz. Para sistemas polidispersos, a massa molar ponderal média deve ser levada em consideração. Tem-se então:

$$\frac{R_\theta}{K} = \sum c_i \cdot M_i. \quad (3.2.11)$$

E dividindo ambos os lados da equação acima por $c = \sum c_i$ obtém-se

$$\frac{R_\theta}{Kc} = \frac{\sum c_i \cdot M_i}{\sum c_i} = \bar{M}_w. \quad (3.2.12)$$

Para macromoléculas, a razão de Rayleigh depende do vetor de espalhamento (\vec{q}). Esta dependência é devido ao fato de que diferentes pontos espalhantes da solução geram ondas secundárias de diferentes fases. Em solução diluída de uma macromolécula, estas ondas secundárias originárias de diferentes porções da molécula, são coerentes, pois elas são induzidas pela mesma fonte primária de radiação. No entanto elas podem produzir o fenômeno de interferência e, dependendo do ângulo de observação teremos uma interferência mais ou menos completa.

Esta situação é mostrada na **Figura 3.2.1**. A molécula espalhante pode ser dividida em pequenos elementos de volume, nos quais escreveremos P_i e P_j . O plano O é perpendicular a direção de propagação da radiação primária (a fase desta radiação é fixada). A diferença de fase da radiação primária em relação ao elementos espalhantes P_i e P_j depende do ângulo de observação. Ao longo da direção de propagação da radiação primária, não há diferença de caminho entre as radiações secundárias originárias dos dois elementos espalhantes. Aumentando-se o ângulo de observação (θ) aumenta-se também a diferença de caminho entre os elementos espalhantes com uma diminuição da intensidade espalhada, devido à interferência. Este aumento da diferença de caminho devida ao aumento do ângulo de observação é notado pelo aumento da diferença de caminho entre o plano O e os planos A e B , situados perpendicularmente aos feixes de luz espalhada.⁶⁶

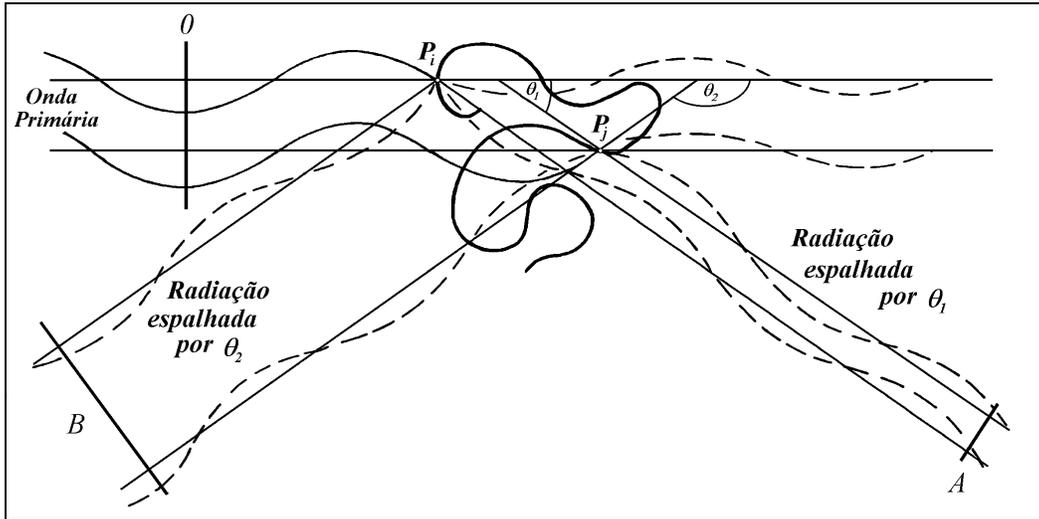


Figura 3.2.1: Perda da intensidade da luz espalhada como consequência da interferência intramolecular.⁵⁹

Esta interferência é descrita pelo fator de estrutura estático:

$$S(\vec{q}) = \sum_i^x \sum_j^x \langle \exp(i\vec{q}\vec{r}_{ij}) \rangle, \quad (3.2.13)$$

onde x representa o número de pontos espalhantes no volume de espalhamento, e $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$, o vetor distância entre dois elementos espalhantes i e j . No limite de uma diluição infinita, $S(\vec{q})$ se reduz a interferência puramente intramolecular, $P(\vec{q})$, conhecido como fator forma:

$$P(\vec{q}) = \frac{S(\vec{q})}{S(0)} = \frac{1}{N^2} \sum_i^N \sum_j^N \langle \exp(i\vec{q}\vec{r}_{ij}) \rangle, \quad (3.2.14)$$

onde N é o número de elementos espalhantes por molécula.

Inserindo $P(\vec{q})$ na equação (3.2.3) temos então para sistemas polidispersos:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{\bar{M}_w \cdot P_z(\vec{q})} + 2A_2c + 3A_3c + \dots, \quad (3.2.15)$$

onde $P_z(\vec{q})$ é definido como:

$$P_z(\vec{q}) = \frac{\sum m_i \cdot M_i \cdot P_i(\vec{q})}{\sum m_i \cdot M_i}, \quad (3.2.16)$$

m_i é a fração mássica da partícula i com massa molar M_i . O fator forma $P(\vec{q})$ depende da geometria das partículas espalhantes.

Para pequenos valores de \vec{q} , $P(\vec{q})$ pode ser expandido como:

$$P_z(\vec{q}) = 1 - \frac{1}{3} \vec{q}^2 \langle R_g^2 \rangle_z + \dots \quad (3.2.17)$$

O raio de giro é definido como a média quadrática de todos os segmentos do polímero em relação ao seu centro de massa:

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum |S_i|^2, \quad (3.2.18)$$

$$\langle R_g^2 \rangle_z = \frac{\sum m_i \cdot M_i \langle R_g^2 \rangle_i}{\sum m_i \cdot M_i}, \quad (3.2.19)$$

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

Correções devido às interações intermoleculares e intramoleculares feitas por Zimm fornecem:⁵¹

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} \left[1 + \frac{16\pi^2 n_o^2}{3\lambda_o^2} \langle R_g^2 \rangle \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \right] + 2A_2 c. \quad (3.2.20)$$

O valor da massa molar ponderal média, do segundo coeficiente virial e do raio de giro podem ser obtidos pelo método de Zimm. Este método é aplicado traçando-se um gráfico Kc/R_θ versus $\sin^2(\theta/2) + kc$, onde k é uma constante arbitrária utilizada para garantir a separação gráfica das curvas de espalhamento individuais, obtidas a diferentes concentrações. Extrapolando-se os dados para $\theta=0^\circ$ (onde não há decréscimo na intensidade da luz espalhada) e $c=0$ obtém-se o inverso da massa molar ponderal média como resultado da intersecção no eixo das coordenadas. Das inclinações das retas obtidas para $\theta=0^\circ$ e $c=0$, obtém-se o raio de giro e o segundo coeficiente virial, respectivamente.

Um gráfico obtido com base na equação de Zimm para soluções de poliestireno em benzeno pode ser visto na **Figura 3.2.2**.

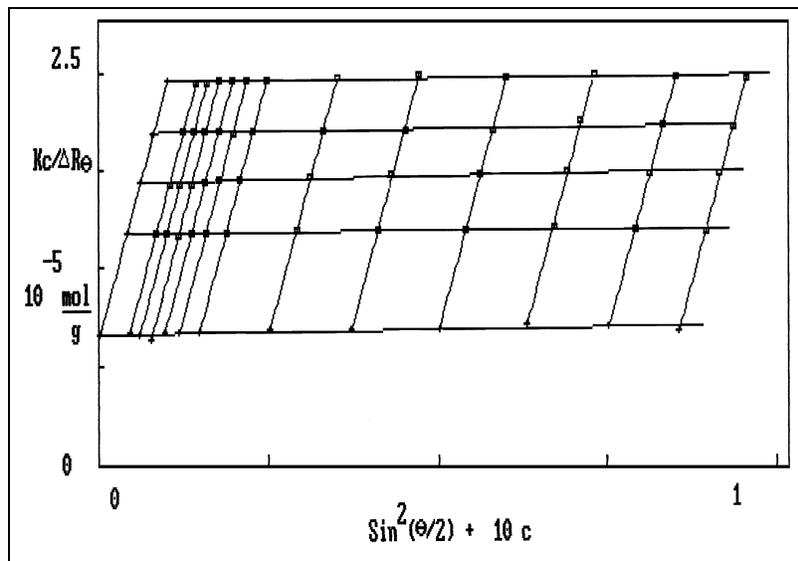


Figura 3.2.2 : Gráfico de Zimm para o sistema poliestireno/benzeno.

Os termos em relação à c da equação (3.2.3) são devidos a uma expansão da pressão osmótica também em relação à c (equação virial). Normalmente os coeficientes viriais a partir do segundo, possuem valores muito pequenos, tornando-se desprezíveis, simplificando assim a equação. Existem alguns casos em que as contribuições dos outros coeficientes viriais não são pequenas e devem ser levadas em conta. Isto acontece para soluções de grande concentração, soluções de polieletrólitos (partículas com forte interação), polímeros ramificados e também para soluções com polímeros que são fracos espalhadores.

Nestes casos o gráfico de Zimm apresenta curvas ascendentes, dificultando assim a obtenção dos valores reais do polímero em solução. As aproximações das curvas devem ser feitas com termos de mais alta ordem em c e em $\text{sen}^2(\theta/2)$, mesmo assim em muitos casos, os parâmetros calculados com aproximações de alta ordem podem não ter um significado físico correto. Com isso, sempre que possível deve-se tentar linearizar os dados. O gráfico de Berry foi desenvolvido com este propósito⁶⁸ e pode ser construído a partir da expressão:

$$\left[\frac{Kc}{R_\theta} \right]^{0,5} = \left[\frac{1}{\overline{M}_w} \right]^{0,5} \left[1 + \frac{16\pi^2 n_o^2}{6\lambda_o^2} \langle R_g^2 \rangle \text{sen}^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \right] [1 + A_2 \overline{M}_w c] \quad (3.2.21)$$

A intensidade de espalhamento de luz extrapolada para ângulo zero ($R_{\theta=0^\circ}$) é relacionada com a compressibilidade osmótica isotérmica $RT(\delta c/\delta \pi)$ de acordo com a relação:^{61,69}

$$R_{\theta=0^\circ} = KcRT \left(\frac{\delta c}{\delta \pi} \right), \quad (3.2.22)$$

onde K é a constante ótica, R é a constante dos gases, T é a temperatura absoluta, π é a pressão osmótica e c é a concentração. É mais conveniente escrever a equação (3.2.22) na sua forma recíproca, que resulta em:

$$\frac{Kc}{R_{\theta=0^\circ}} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\delta \pi}{\delta c} \right) = \frac{1}{\overline{M}_w} (1 + 2A_2 \overline{M}_w c + 3A_e \overline{M}_w c^2 + \dots). \quad (3.2.23)$$

Por conveniência a compressibilidade osmótica recíproca será chamada agora de módulo osmótico reduzido.⁶³ A segunda parte desta equação resulta de uma expansão virial sob a condição de que \overline{M}_w permaneça inalterada para grandes concentrações. Para esferas rígidas, o terceiro e os subsequentes coeficientes viriais podem ser expressos em termos do segundo coeficiente virial, como por exemplo:^{69,70,71}

$$A_3 \bar{M}_w c^2 = g (A_2 \bar{M}_w c)^2 = g X^2, \quad (3.2.24)$$

tal que a equação (3.2.23) torna-se:

$$\frac{Kc}{R_{\theta=0^\circ}} = \frac{1}{\bar{M}_w} (1 + 2X + 3gX^2 + \dots) = \left(\frac{1}{\bar{M}_w} \right) f(x). \quad (3.2.25)$$

O parâmetro X é um parâmetro de escala e, para esferas rígidas está relacionado à concentração crítica c^* .⁶³

$$X = A_2 \bar{M}_w c \sim c/c^*. \quad (3.2.26)$$

Uma relação similar pode ser utilizada também para outras estruturas moleculares, como por exemplo, cadeias lineares flexíveis, polímeros estrela, cadeias rígidas, etc., entretanto, com diferentes fatores g , que são característicos da arquitetura molecular. Por esta razão, o módulo osmótico pode ser assumido como sendo uma função de X e da arquitetura do polímero:⁶³

$$\frac{\bar{M}_w Kc}{R_{\theta=0^\circ}} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_{ap}} = f(X, \text{arquitetura}). \quad (3.2.27)$$

Uma curva comum é obtida através de um gráfico do módulo osmótico versus X . O fator g , pode ser determinado experimentalmente, utilizando para tal $R_{\theta=0^\circ}$, junto com as equações (3.2.25) e (3.2.26), obtendo-se então:

$$\frac{A_2 R_{\theta=0^\circ}}{K} = \frac{X}{(1 + 2X + 3gX^2)}. \quad (3.2.28)$$

Esta função caracteriza-se por apresentar um máximo, e um gráfico de $A_2 R_{\theta=0^\circ}/K$ em função de X , fornecerá este valor máximo ($y_{máx}$) podendo-se obter o valor do parâmetro de estrutura g .⁷²

$$g = \frac{1}{3} \left[\frac{(1 - 2y_{máx})}{(2y_{máx})} \right]^2, \quad (3.2.29)$$

onde:

$$y_{máx} = \left(\frac{A_2 R_{\theta=0^\circ}}{K} \right)_{máx}. \quad (3.2.30)$$

3.3. Espectroscopia de correlação de fótons (PCS)

A espectroscopia de correlação de fótons (PCS) analisa as flutuações de intensidade da luz espalhada, originadas na flutuação do índice de refração da solução dentro do volume de espalhamento (região do espaço, dentro da amostra, sensível à ótica de detecção). Esta flutuação no índice de refração é originada, por sua vez, pela difusão translacional das moléculas em solução (movimento browniano).⁷³

A técnica de PCS consiste em medir as flutuações do sinal da luz espalhada e autocorrelacioná-lo no tempo. Desta função de correlação temporal (FCT) é obtida a taxa de relaxação Γ (s^{-1}) que pode ser posteriormente relacionado com o coeficiente de difusão translacional das moléculas espalhantes. Para que esta relação seja válida, é necessário que a condição $\vec{q}L < 1$ seja respeitada. Desta forma garante-se que os resultados não contenham informações referentes às relaxações intramoleculares.

3.3.1. Função de correlação temporal⁷³

Sendo x_1 e x_2 duas variáveis randômicas referentes a valores que podem ser assumidos em instantes t_1 e t_2 respectivamente, a função que descreve este processo randômico é do tipo $x(r, t)$. Podem ser feitas medidas em N instantes de tempo, como por exemplo, t_1-t_N , originando x_1-x_N variáveis randômicas e, obtendo uma medida da densidade de probabilidade $w(x_1, x_2, \dots, x_N)$. Um processo randômico contínuo é definido pela especificação de todo o conjunto de variáveis randômicas e também da medida da densidade de probabilidade de todos os N valores.

No caso do PCS, a intensidade de luz espalhada detectada pelo fotodetector em função do tempo é uma função de amostragem de um processo randômico contínuo, como mostrado na **Figura 3.3.1.1**.

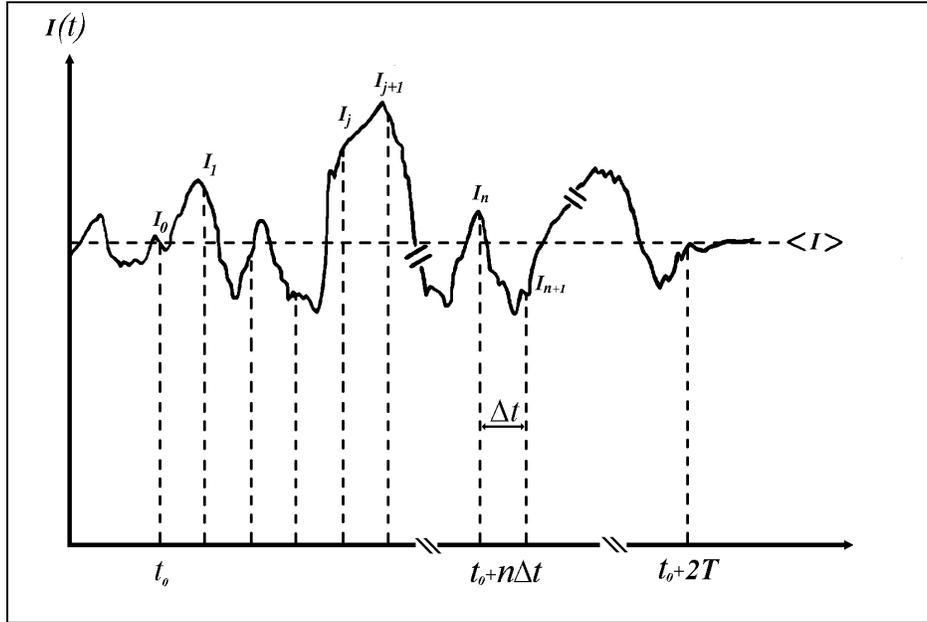


Figura 3.3.1.1: Função de amostragem de um processo aleatório de parâmetro contínuo em uma janela temporal de $2T$, onde $t_n = n\Delta t$ e I_n é o valor de I em $t_0 + n\Delta t$.

A medida da variável I no equilíbrio, é simplesmente uma média no tempo.

$$\bar{I}(r, t) = \frac{1}{2T} \int_{t_0}^{t_0+2T} I(r, t) dt, \quad (3.3.1.1)$$

onde t_0 é o tempo em que a medida é iniciada e $2T$ é o período de tempo sob o qual a medida é feita. Se $\langle I \rangle$ é estacionário:

$$\langle I \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T I(r, t) dt, \quad (3.3.1.2)$$

onde $\langle I \rangle$ é a média temporal de I , independente de t_0 . A integração pode ser de $-T$ a T ou de 0 a $2T$. A equação (3.3.1.2) está normalizada em um período de tempo $2T$. Uma função de correlação de intensidades é definida então como:

$$g_{(2)}(\tau) = \langle I(t)J(t + \tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T I(t)J(t + \tau) dt, \quad (3.3.1.3)$$

onde $I(t)$ e $J(t)$ são sinais que dependem do tempo. $g_{(2)}$ é chamada de função de autocorrelação de intensidades ou de correlação cruzada dependendo, se $I(t)$ e $J(t)$ são iguais ou diferentes, respectivamente. Esta função de correlação de intensidades $g_{(2)}(\tau)$ relaciona-se com a função de correlação de campo elétrico $g_{(1)}(\tau)$ pela relação de Siegert:⁷³

$$g_{(2)}(\tau) = 1 + \beta |g_{(1)}(\tau)|^2 \quad (3.3.1.4)$$

sendo β o fator de coerência ótica que depende da ótica de detecção.

Na equação (3.3.1.3) τ é o tempo entre uma medida de intensidade, também conhecido como *delay time*. $I(t)J(t+\tau) \equiv I(t_i)J(t_j)$ com $\tau = t_j - t_i$. A integral em (3.3.1.3) indica uma média temporal sobre todos os tempos t dentro da janela temporal total $2T$. Além disso, foi tomado como estacionário o processo randômico, então a distribuição de probabilidade de x_1 e x_2 depende somente da diferença de tempo e não dos valores particulares de t_i e t_j .

Para um processo invariante no tempo, a função de autocorrelação é independente de t :

$$g_{(2)}(\tau) = \langle I(t)I(t+\tau) \rangle = \langle I(0)I(\tau) \rangle \quad (3.3.1.5)$$

A função de autocorrelação de uma propriedade I decai do valor inicial $\langle |I(t)|^2 \rangle$ quando $\tau \rightarrow 0$ e se torna $\langle I(t) \rangle^2$ quando $\tau \rightarrow \infty$. A **Figura 3.3.1.2** é um gráfico esquemático de uma função de correlação temporal $\langle I(0)I(\tau) \rangle$.

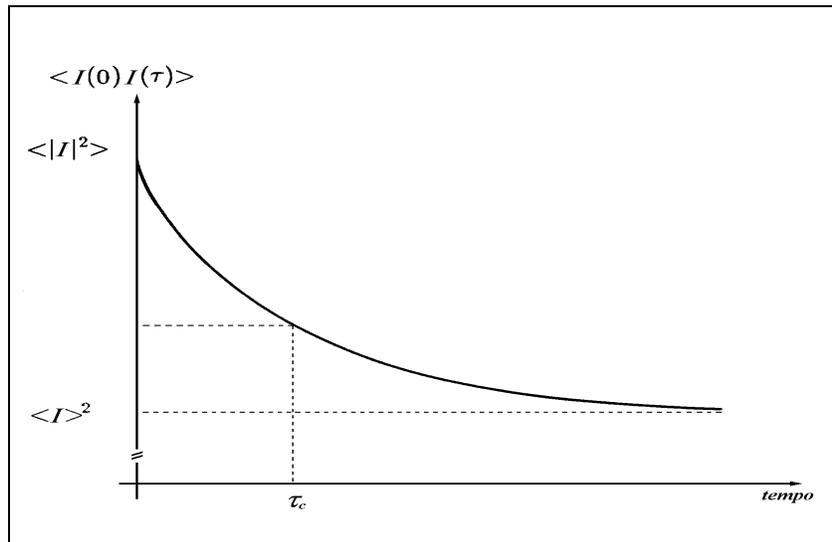


Figura 3.3.1.2: Função de correlação temporal $\langle I(0)I(\tau) \rangle$. O valor inicial da função é $\langle |I(t)|^2 \rangle$ a $\tau \rightarrow 0$ e decai a $\langle I(t) \rangle^2$ quando $\tau \gg \tau_c$, onde τ_c é o tempo de decaimento característico para I .

Se o eixo do tempo (eixo x) é dividido em intervalos discretos Δt , tais que $t_j = j\Delta t$, $t_n = n\Delta t$, $T = N\Delta t$ e $\tau_n = t_j + t_n - t_j = (j+n)\Delta t - j\Delta t$, as equações (3.3.1.2) e (3.3.1.3) podem ser aproximadas como:

$$\langle I \rangle \cong \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2N} \sum_{j=1}^{2N} I_j, \quad (3.3.1.6)$$

e

$$g_{(2)}(\tau) = \langle I(0)I(\tau) \rangle \cong \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2N} \sum_{j=1}^{2N} I_j I_{j+n}. \quad (3.3.1.7)$$

3.3.2. Correlador⁷⁴

A obtenção de uma função de correlação a partir de um sinal elétrico se dá por intermédio de um correlador. A operação e o tempo de amostragem do correlador são controlados por um gerador de amostragem temporal, que divide o tempo em intervalos de igual duração, $\Delta\tau$. O número de pulsos obtido durante o tempo de amostragem é contado por um contador-registrador de deslocamento, como pode ser visto na **Figura 3.3.2.1**. Os pulsos estão representados como $n_0, n_1, n_2, \dots, n_7$.

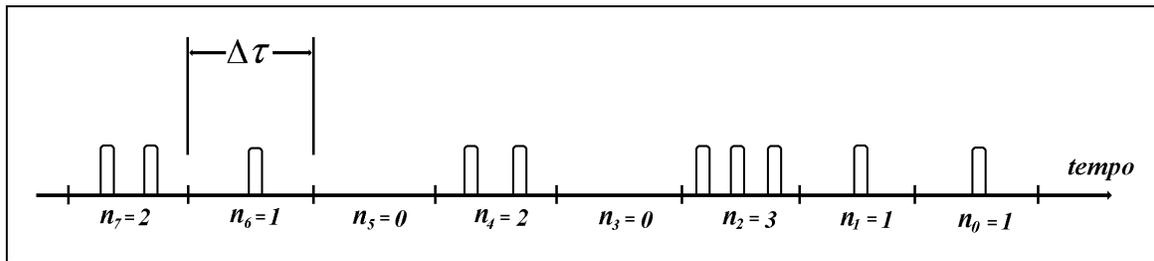


Figura 3.3.2.1: Trem de pulsos processados por um correlador. As linhas representam o tempo amostral que divide o tempo total em incrementos de $\Delta\tau$.

Ao final de cada tempo amostral o número de pulsos que o contador-registrador de deslocamento armazenou é computado no primeiro estágio do registrador de deslocamento. Este número de pulsos no primeiro estágio, é então deslocado a um segundo estágio e o número que estava no segundo estágio é deslocado a um terceiro e assim sucessivamente.

Como consequência, após o correlador ter estado em operação em um pequeno período de tempo, o primeiro estágio contém $I(t-\Delta\tau)$, o segundo $I(t-2\Delta\tau)$, o terceiro

$I(t-3\Delta\tau)$, e o k -ésimo estágio contém $I(t-k\Delta\tau)$. Durante o tempo de amostragem, cada pulso que chega na entrada é processado por um comando gerenciador de somas e informa a todos os somadores do correlador, que adicionam cada um dos números armazenados no registrador ao número armazenado no canal associado da memória da função de correlação.

Como exemplo, consideremos a sequência de pulsos da **Figura 3.3.2.1**. Durante um tempo amostral com intervalo 2, o produto $n_2 \cdot n_3 = 0$ é adicionado ao canal 1 da memória da função de correlação, o produto $n_2 \cdot n_4 = 6$ é adicionado ao canal 2, $n_2 \cdot n_5 = 0$ é adicionado ao canal 3, etc.

Então, o correlador irá acumular no primeiro canal:

$$C(\Delta\tau) = n_0 \cdot n_1 + n_1 \cdot n_2 + n_2 \cdot n_3 + \dots \sum_{i=0}^{N-1} n_i \cdot n_{i+1}, \quad (3.3.2.1)$$

e no segundo canal:

$$C(\Delta\tau) = n_0 \cdot n_2 + n_1 \cdot n_3 + n_2 \cdot n_4 + \dots \sum_{i=0}^{N-1} n_i \cdot n_{i+2}, \quad (3.3.2.2)$$

e em geral, para um k -ésimo canal, teremos:

$$C(k\Delta\tau) = n_0 \cdot n_k + n_1 \cdot n_{k+1} + n_2 \cdot n_{k+2} + \dots \sum_{i=0}^{N-1} n_i \cdot n_{i+k}, \quad (3.3.2.3)$$

que é uma boa aproximação da verdadeira função de correlação quando $\Delta\tau$ se torna pequeno em cada uma destas relações. Os números n_i representam o número de vezes que o conteúdo de cada estágio do registrador de deslocamentos é adicionado ao seu respectivo canal de memória da função de correlação, e os números n_{i+k} são os números armazenados no registrador de deslocamentos.

3.3.3. Análise da função de correlação temporal (FCT)⁷³

Se uma função de correlação $g_x(\tau)$ existe e é integrável, a inversa da transformada de Fourier desta dará o espectro da distribuição de frequências $S_x(w)$:

$$S_x(w) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle x(t+\tau)x^*(t) \rangle e^{iwt} d\tau, \quad (3.3.3.1)$$

onde:

$$\langle x(t+\tau)x^*(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} S_x(w) e^{-iwt} dw \quad (3.3.3.2)$$

Com uma aproximação do tipo Lorenziana deste espectro de distribuição de frequências obtém-se o valor da taxa de relaxação (Γ), que consiste na meia largura a meia altura deste espectro. A taxa de relaxação do processo dinâmico em questão contribui na realidade para a largura da função que descreve $S_x(\omega)$, como mostrado na **Figura 3.3.3.1**.

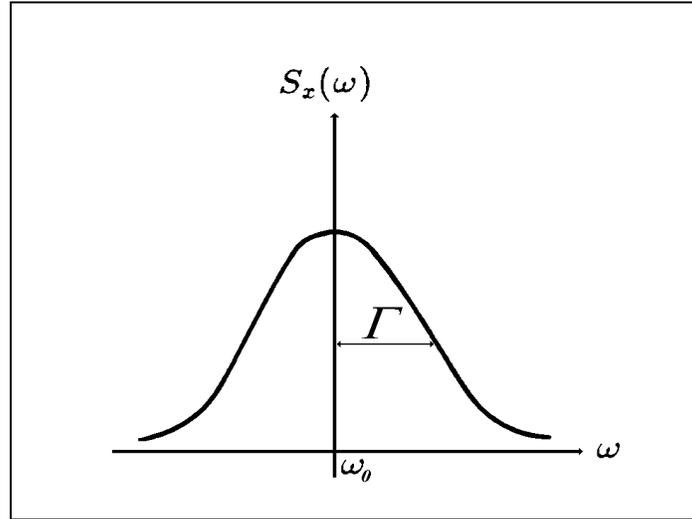


Figura 3.3.3.1: Gráfico da densidade espectral $S_x(\omega)$, onde ω_0 é a frequência incidente do laser e Γ é a taxa de relaxação.

A taxa de relaxação é relacionada com o quadrado do vetor espalhamento pela relação:

$$\Gamma = D_T \vec{q}^2, \quad (3.3.3.3)$$

onde D_T é o coeficiente de difusão translacional. Este coeficiente de difusão translacional pode ser usado para determinar algumas propriedades moleculares de soluções ou dispersões. Em geral tem-se que:⁸⁴

$$D_o = \frac{k_B T}{f_c}, \quad (3.3.3.4)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, f_c é o coeficiente de fricção molecular, que para partículas esféricas, não-interativas tem um valor de $f_c = 3\pi\eta D_h$, com η sendo a viscosidade do fluido, T a temperatura e D_h o diâmetro hidrodinâmico.

Na relação (3.3.3.4), D_o é o coeficiente de difusão translacional à diluição infinita, obtido por extrapolação dos dados de espalhamento de luz dinâmico a $\theta=0^\circ$ para diluição infinita ($c \rightarrow 0$). A dependência da concentração com o coeficiente de difusão translacional é devida as interações hidrodinâmicas entre as diferentes macromoléculas

em solução e às interações termodinâmicas. Temos então um coeficiente de difusão translacional dependente da concentração, $(D_T)_c$ descrito pela equação abaixo:

$$(D_T)_c = D_o(1 + k_D c), \quad (3.3.3.5)$$

onde k_D é relacionado pela termodinâmica irreversível ao segundo coeficiente virial, sendo assim também relacionado com a qualidade do solvente. Este parâmetro descreve também a dependência da concentração com o coeficiente de difusão translacional. Para aplicação da relação (3.3.3.5) $(D_T)_c$ é determinado à baixos valores do vetor de espalhamento (extrapolação à ângulo zero), tais que $\bar{q}L < 1$.⁵⁶

Nestas condições, o diâmetro hidrodinâmico será uma medida da dimensão da partícula e pode ser calculado, através da relação de Stokes-Einstein:⁶⁰

$$D_o = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h}, \quad (3.3.3.6)$$

com R_h sendo o raio hidrodinâmico do polímero em solução, o qual é equivalente ao raio de uma esfera que tenha no mesmo solvente, o mesmo coeficiente de fricção da molécula.

Quando a concentração do polímero aumenta na solução, as fracas interações hidrodinâmicas entre as moléculas são superadas por fortes interações cooperativas, que ocorrem quando os entrelaçamentos entre as cadeias poliméricas se tornam mais efetivos.

Neste modelo, é assumido que os novelos poliméricos não interagem e que o tamanho destes entrelaçamentos não depende da massa molar do polímero, dependendo somente da concentração, sendo que quanto maior a concentração menor o comprimento de correlação (ξ). O comprimento de correlação em uma solução polimérica está exemplificado na **Figura 3.3.3.2**.

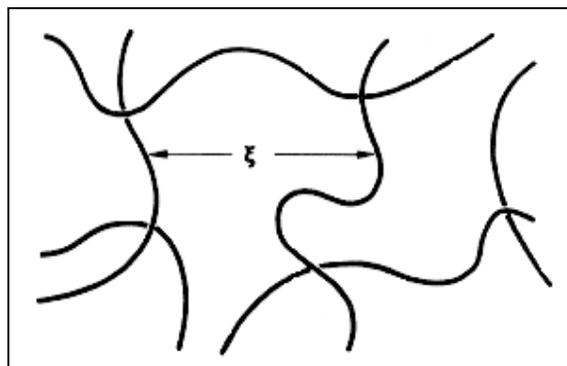


Figura 3.3.3.2: Comprimento de correlação (ξ) das cadeias poliméricas em solução.

No regime semi-diluído, o novelo polimérico se desloca dentro de uma rede, com um coeficiente de difusão cooperativo D_g . Este relaciona-se com o movimento dos pontos de entrelaçamento do polímero através da relação:⁶⁰

$$D_g = \frac{k_B T}{6\pi\eta\xi}. \quad (3.3.3.7)$$

3.4. SLS e PCS combinados

A dependência da concentração na equação (3.3.3.4) contém fatores termodinâmicos e hidrodinâmicos:⁷⁵

$$(D_T)_c = \left(\frac{k_B T}{f_c} \right) \left[\left(\frac{\bar{M}_w}{RT} \right) \left(\frac{\delta\pi}{\delta c} \right) \right], \quad (3.4.1)$$

onde f_c é o coeficiente de fricção da cadeia, fortemente dependente da concentração.

O termo entre colchetes da expressão (3.4.1) é o módulo osmótico reduzido obtido por SLS (Seção 3.2). Combinando-se então SLS e PCS, pode-se determinar o coeficiente de fricção pela relação:

$$f_c = \left(\frac{k_B T}{(D_T)_c} \right) \left[\bar{M}_w \left(\frac{Kc}{R_{\theta=0^\circ}} \right) \right]. \quad (3.4.2)$$

Em uma solução diluída, a dependência da concentração com relação ao coeficiente de fricção é dado por:

$$f_c = f_o (1 + k_f c), \quad (3.4.3)$$

onde k_f descreve a dependência da concentração com o coeficiente de fricção. Esta dependência está relacionada com a dependência do coeficiente de difusão translacional pela relação:

$$k_D = 2A_2 \bar{M}_w - k_f - \bar{v}, \quad (3.4.4)$$

onde \bar{v} é o volume específico parcial do polímero.

Existem muitas teorias sobre k_f que diferem em detalhes mas coincidem na medida experimental do k_f reduzido:^{76,77}

$$k_{f_o} = \frac{\bar{M}_w}{N_A V_h} k_f \quad (3.4.5)$$

onde V_h é o volume hidrodinâmico de uma esfera dado pelo raio hidrodinâmico (R_h). Deste mesmo modo, pode-se obter experimentalmente o parâmetro k_D reduzido (k_{D_o}) através da relação:⁷⁸

$$k_{D_o} = \frac{\overline{M}_w}{N_A V_h} k_D \quad (3.4.6)$$

Através de parâmetros estáticos da cadeia polimérica em solução, teorias podem ser feitas para os valores reduzidos de k_f e k_D . Pela teoria de Yamakawa temos:⁷⁰

$$k_{f_o} = 4,8X_e^3 + 1 \text{ e } k_{D_o} = 3,2X_e^3 - 1. \quad (3.4.7) \text{ e } (3.4.8)$$

Pela teoria de Akcasu-Benmouna:⁷⁷

$$k_{f_o} = 6X_e^2 \text{ e } k_{D_o} = 8X_e^3 - 6X_e^2, \quad (3.4.9) \text{ e } (3.4.10)$$

e por Selser-Cotts:⁷⁹

$$k_{f_o} = 3,2X_e^3 + 2 \text{ e } k_{D_o} = 4,8X_e^3 - 2, \quad (3.4.11) \text{ e } (3.4.12)$$

com X_e sendo:

$$X_e = \frac{r_e}{R_h}, \quad (3.4.13)$$

onde r_e é o raio de uma esfera dura equivalente (dado pela equação 3.3.20).

Pode-se também obter a função de interpenetração dada pela relação:⁷⁰

$$\psi(z) = \frac{A_2 \overline{M}^2}{4\pi^{3/2} N_A R_g^3}. \quad (3.4.14)$$

A variação dos valores do parâmetro de interpenetração em um mesmo solvente indica que existe uma associação intramolecular, e que valores teóricos limites de $\psi(z)$ são dependentes da estrutura polimérica.⁸⁰ Estes valores são de $\psi(z) = 1,61$ para esferas rígidas e $\psi(z) = 0,269$ para cadeias lineares flexíveis.⁸¹

Um outro parâmetro que pode ser obtido pela combinação das técnicas de SLS e PCS é o ρ , uma relação entre o raio de giro da molécula e o seu raio hidrodinâmico:⁶⁴

$$\rho = \frac{R_g}{R_h} \cdot \quad (3.4.15)$$

Este parâmetro é sensível à conformação da cadeia do polímero em solução e tem sido calculado para diferentes arquiteturas poliméricas e polidispersões. Na **Figura 3.4.1**, pode-se ver conformações distintas para uma cadeia polimérica linear e um microgel com valores de ρ iguais a 1,5 e 0,6 respectivamente, apesar destes polímeros apresentarem um mesmo valor para o R_g .⁵⁷

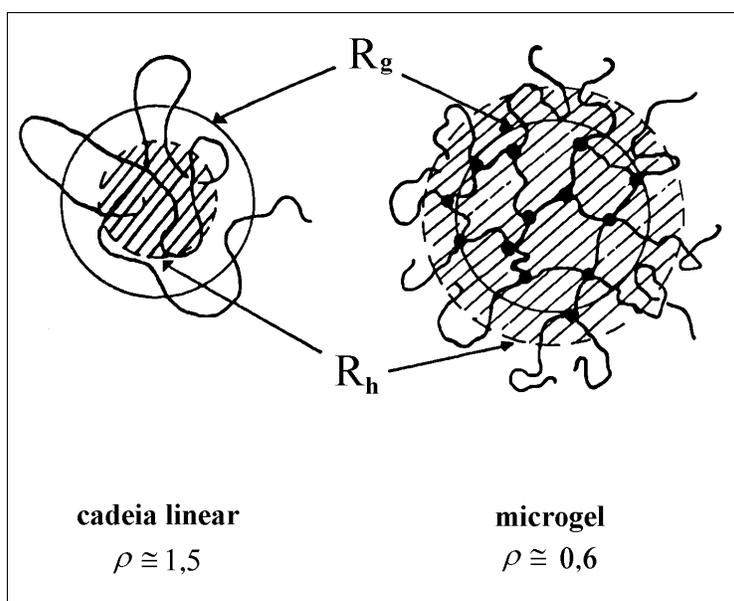


Figura 3.4.1: Valores de ρ (R_g/R_h) para diferentes arquiteturas poliméricas.

4. Metodologia

4.1. Equipamento

As medidas de espalhamento de luz foram feitas utilizando-se uma fonte de luz laser He-Ne 35mW Spectra Physics (modelo 127) com $\lambda_o = 632,8$ nm (1). Os demais componentes do equipamento estão indicados na **Figura 4.1.1**.

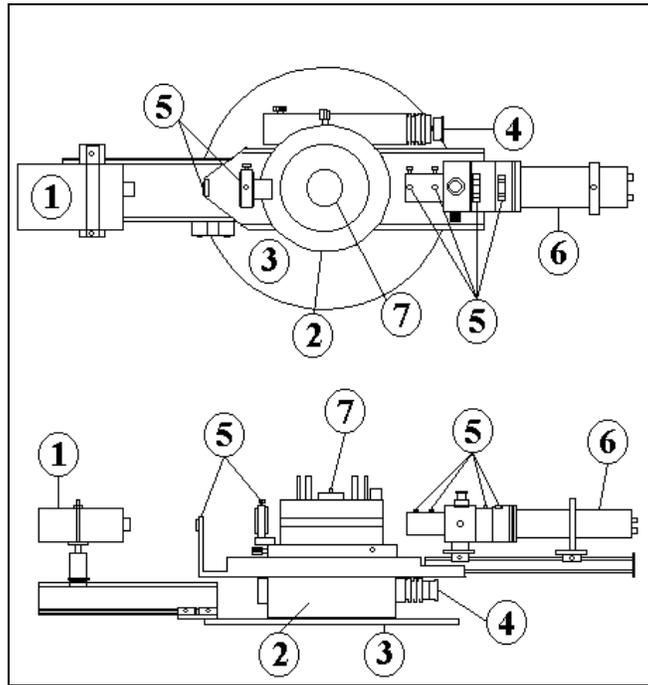


Figura 4.1.1: Equipamento de espalhamento de luz.

Tem-se: um goniômetro (BI-200SM/Brookhaven Instruments Corporation/v2.0) de 200mm (2) montado sobre uma base circular (3), acoplado a um motor (4) que permite a seleção automática de ângulos; ótica de detecção (5), que consiste de fendas e lentes colimadoras para coletar a luz incidente sobre a amostra e dirigir a luz espalhada ao sistema de detecção; uma fotomultiplicadora (PMT type: EMI 9863/350b04) ligada a um sistema discriminador e amplificador do sinal (6) e um porta-amostras apropriado às cubetas óticas (7), o qual está devidamente centrado em uma cuba ótica contendo decalina.

Os dados coletados no espalhamento de luz estático foram analisados por um processador de sinais BI-9025 AT que consiste de um *hardware* para contagem, armazenagem e manipulação dos pulsos provenientes da luz espalhada e um *software* (BI-ZP versão 4.0) que coleta, analisa, armazena e trata os dados obtidos. Para as medidas de PCS, um processador analógico multicanal, ou correlador, modelo BI9000AT, é utilizado para a obtenção de funções de correlação temporal (FCT). O correlador está acoplado a um computador 486, que dispõe de rotinas computacionais capazes de analisar, com base em alguns modelos analíticos bem estabelecidos, as FCT obtidas.

Neste trabalho, todos os dados foram tratados pelo *software* CONTIN (ver seção 4.4).⁸²

4.2. Polimerização

Os copolímeros e o PMMA estudados neste trabalho foram obtidos pela polimerização do metil-metacrilato (MMA) na presença dos corantes orgânicos do tipo benzazolas (**Figura 2.2**) no caso dos copolímeros e do monômero metil-metacrilato no caso do polímero puro (PMMA). Estes corantes utilizados na polimerização possuem em sua estrutura substituintes do tipo vinila e que podem copolimerizar com o metil-metacrilato.

As copolimerizações foram realizadas através do preparo inicial de soluções contendo as benzazolas (10^{-5} mols), o monômero metil-metacrilato (0,065 mols) e o iniciador 2,2' - azo (bis) isobutironitrila (6 mg) em tubos de ensaio, os quais foram vedados com septos de borracha e mantidos sob fluxo de argônio por 15 minutos. Os tubos foram aquecidos a 40 °C durante 2 dias e a temperatura foi gradualmente elevada ao longo de cinco dias até atingir 60 °C. Por último realizou-se um aquecimento por 2 horas a 70 °C e 8 horas a 80 °C para eliminar restos do iniciador (**Tabela 4.2.1**).⁸³

Após o término da polimerização o PMMA e os copolímeros obtidos foram purificados por solubilização sob agitação em clorofórmio. Depois de 24 horas, esta solução foi gotejada em cicloexano numa proporção de 1:20 ml de solvente/não-solvente. O polímero precipitado era colocado em um dessecador e o solvente evaporado sob vácuo. Um acompanhamento diário da massa do polímero foi feito, e quando esta não apresentava mais variação, considerava-se que todo o solvente havia evaporado.

Tabela 4.2.1: Esquema de controle de temperatura na polimerização do MMA com o corante orgânico.

Dia	Temperatura (°C)
1°, 2° e 3°	40 °C
4°	44 °C
5°	48 °C
6°	52 °C
7°	56 °C
8°	60 °C
9°	2 horas a 70 °C e 8 horas a 80 °C

4.3. Preparação das amostras

Foram preparadas soluções dos copolímeros e do PMMA em THF e clorofórmio em diferentes concentrações (0,10 a 60 gL⁻¹). Todas as amostras permaneceram 24 horas em repouso para garantir total solubilização.

As soluções nas concentrações de 0,10 a 10 gL⁻¹ foram filtradas para cubetas óticas isentas de poeira. A limpeza das cubetas foi realizada com a utilização de uma fonte de acetona que por intermédio de esguichos de acetona no interior da cubeta, remove qualquer poeira ou impureza da mesma. Para a garantia de uma remoção eficaz, estas permaneciam por aproximadamente 30 minutos na fonte. A filtração foi feita utilizando-se filtros Millipore (Durapore[®]), porosidade 0,22 µm, 13 mm de diâmetro, hidrofóbico. Todas as medidas de espalhamento de luz foram realizadas a temperatura ambiente (20°C). As medidas de espalhamento de luz estático e dinâmico foram realizadas variando-se o ângulo de observação de 25° a 145° para cada concentração, em intervalos de 15°.

As soluções de concentração acima de 10 gL⁻¹ foram obtidas por evaporação do solvente, devido a sua grande viscosidade. Durante a evaporação, as amostras tiveram suas massas controladas com o objetivo de se obter as concentrações desejadas (15, 20, 30 e 60 gL⁻¹).

Desde que os copolímeros a serem estudados são excitáveis com radiação *UV*, descartou-se a possibilidade de que emitissem fluorescência por excitação com o Laser He-Ne empregado. Medidas de espalhamento de luz estático e dinâmico foram realizadas na presença de uma fonte de luz *UV* e nenhuma diferença de intensidade de luz espalhada foi detectada com relação às medidas sem a fonte de luz *UV*.

4.4. Tratamento dos dados

Em um caso simples, de um conjunto de partículas rígidas, esféricas, não-interatuantes e monodispersas movendo-se em um fluido; a função de correlação é relacionada com a taxa de relaxação (Γ) pela aproximação de uma exponencial simples dada pela relação:⁸⁴

$$g_{(2)}(\tau) = A_o + Ae^{-\Gamma t}. \quad (3.3.4.1)$$

Na maioria dos casos porém, as soluções e dispersões de partículas espalhantes não são monodispersas. A função de correlação em geral é dada então por uma distribuição de exponenciais, que podem ser representadas como uma integral de Laplace:

$$g_{(2)}(\tau) = \int_0^{\infty} G(\Gamma)e^{-\Gamma t} d\Gamma. \quad (3.3.4.2)$$

Vários métodos matemáticos foram desenvolvidos para a solução da equação (3.3.4.2) e conseqüentemente para a obtenção da função de distribuição da taxa de relaxação $G(\Gamma)$. Uma das mais úteis aproximações no PCS para sistemas polidispersos é o método dos cumulantes.^{85,86} O atrativo desta técnica é que pode ser feita rapidamente por um programa simples de computador, onde a aquisição e o processamento dos dados podem ser feitos automaticamente fornecendo rapidamente os resultados.

Outras duas aproximações (que são mais elaboradas que a aproximação dos cumulantes) usuais para o problema da polidispersão são: a) assumir uma forma específica para $G(\Gamma)$ e obter uma solução e b) a inversão da integral de Laplace, com o objetivo de se obter $G(\Gamma)$. Este último tem sido bastante utilizado através da análise de histograma⁸⁷ e pelo método da amostragem exponencial, método este utilizado neste trabalho através do programa CONTIN.^{84,88}

5. Resultados e discussão

Calculou-se primeiramente o percentual de corante incorporado na cadeia polimérica, pois acredita-se que se o copolímero formado apresenta características e

propriedades diferentes daquelas do polímero puro, estas são dependentes da porcentagem do corante incorporado à cadeia polimérica.

O percentual de corante incorporado no polímero pode ser calculado através de seus espectros de absorção no *UV-vis*. Os copolímeros purificados foram dissolvidos em um volume conhecido de dioxano e registrado o espectro de absorção da solução. Conhecido o valor do ϵ_c do corante a um comprimento de onda determinado (supondo que este não muda quando o corante encontra-se ligado ao polímero) e as quantidades iniciais deste corante e de MMA empregados na polimerização, a porcentagem de corante ligado covalentemente ao polímero pode ser calculada:

$$\% = \frac{A_b \cdot M_c \cdot V_s \cdot (m_{MMA} + m_c)}{\epsilon_c \cdot m_p \cdot m_c} \cdot 100, \quad (5.1)$$

onde A_b é a absorbância do copolímero no comprimento de onda do máximo da solução em dioxano, M_c é a massa molar ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) do corante, V_s (mL) é o volume da solução polimérica em dioxano, m_{MMA} é a massa (g) de MMA empregada na polimerização, m_c é a massa (g) de corante empregada na polimerização, ϵ_c é o coeficiente de absorvidade do corante, m_p a massa (g) de polímero usada na preparação da solução em dioxano e m_c a massa (g) de corante empregada na polimerização.

Os cálculos foram realizados considerando a linearidade da lei de Lambert-Beer para concentrações muito pequenas. Se o ϵ_c do corante não muda, então o valor de absorbância encontrado para o polímero dividido por ϵ_c resulta na concentração de corante ancorado no polímero que foi usada na medida de absorção.

Para os cálculos da incorporação do corante na cadeia polimérica foram utilizados os dados mostrados na **Tabela 5.1**. Com estes dados foi possível calcular a porcentagem de incorporação dos corantes no polímero, como também pode ser visto na mesma tabela. O cálculo dos valores de incorporação é feito com relação à massa inicial de benzazola utilizada na copolimerização. Considerou-se uma conversão de 100% para a reação de polimerização.

Tabela 5.1: Valores obtidos da incorporação do corante na cadeia polimérica e valores utilizados para este cálculo.

Propriedade	Copolímero					
	Cop.1	Cop.2	Cop.3	Cop.4	Cop.5	Cop.6
A_b	0,052	0,066	0,065	0,071	0,043	0,157
M_c (g·mol ⁻¹)	396	349	381	412	397	395
V_s (ml)	3,2	3,0	2,2	2,1	3,6	3,2
m_{MMA} (g)	3,744	3,744	3,744	3,744	3,744	3,744
m_c (mg)	10,0	8,0	8,0	8,0	11,0	9,0
ϵ_c	9767,4	15628,4	9550,6	8262,9	11378,2	19130,4
m_p (g)	0,07	0,07	0,10	0,07	0,07	0,07
Incorporação (%)	36,0	29,5	24,3	49,7	26,3	61,7

Uma análise por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) fez-se necessária para uma melhor caracterização dos copolímeros e do PMMA obtidos quanto à massa molar ponderal média (\overline{M}_w). Estes valores são importantes pois dão uma idéia do tamanho da cadeia e conseqüentemente da faixa de concentrações em que devem ser preparadas as soluções para o espalhamento de luz estático, garantindo assim que as amostras encontram-se em regime diluído. O poliestireno foi utilizado como padrão de referência. Além de \overline{M}_w , pode-se determinar a massa molar numérica média (\overline{M}_n) e a polidispersão ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$), os quais estão listados na **Tabela 5.2**.

Tabela 5.2: Valores de \overline{M}_w (g·mol⁻¹), \overline{M}_n (g·mol⁻¹) e $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ obtidos por SEC para os copolímeros e para o PMMA.

Sistema	$\overline{M}_w \times 10^{-3}$ (g·mol ⁻¹)	$\overline{M}_n \times 10^{-3}$ (g·mol ⁻¹)	Polidispersão
PMMA	849	617	1,4
Cop.1	652	470	1,4
Cop.2	999	756	1,3
Cop.3	964	723	1,3
Cop.4	855	587	1,4
Cop.5	1060	829	1,3
Cop.6	887	637	1,4

5.1. Espalhamento de luz estático

Foram determinados valores de incremento do índice de refração (dn/dc) para os copolímeros e para o PMMA em THF e CHCl₃ utilizando um refratômetro absoluto Abbe adaptado para o uso de uma fonte laser He-Ne ($\lambda_0 = 632,8$ nm). Valores similares são encontrados na literatura para soluções de PMMA.^{78,89,90} O valor obtido para o copolímero com maior incorporação de corante (Cop.6) foi considerado como válido para todos os copolímeros. Os valores de dn/dc encontram-se na **Tabela 5.1.1**.

Tabela 5.1.1: Incremento do índice de refração para soluções de PMMA e Cop.6 em THF e CHCl₃.

Sistema	dn/dc	
	THF	CHCl ₃
PMMA	0,094	0,073
Cop.6	0,096	0,074

Os resultados do espalhamento de luz estático (SLS) foram obtidos pelo método de Zimm, aplicando-se a equação de Berry (Eq. 3.2.21). As **Figuras 5.1.1** e **5.1.2** mostram os gráficos de Berry obtidos para o polímero puro (PMMA) e para o copolímero 5 (Cop.5) respectivamente, usando THF como solvente. Na **Tabela 5.1.2** encontram-se os parâmetros obtidos por SLS, como a massa molar ponderal média

(\overline{M}_w), o raio de giro (R_g), o segundo coeficiente virial (A_2), bem como a concentração crítica (c^*) calculada.

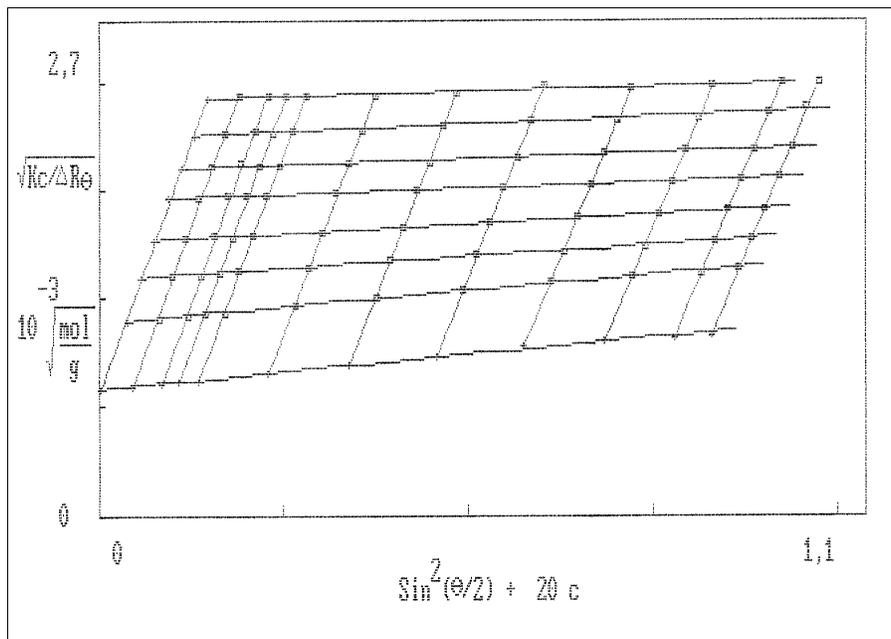


Figura 5.1.1: Gráfico de Berry para o sistema PMMA/THF.

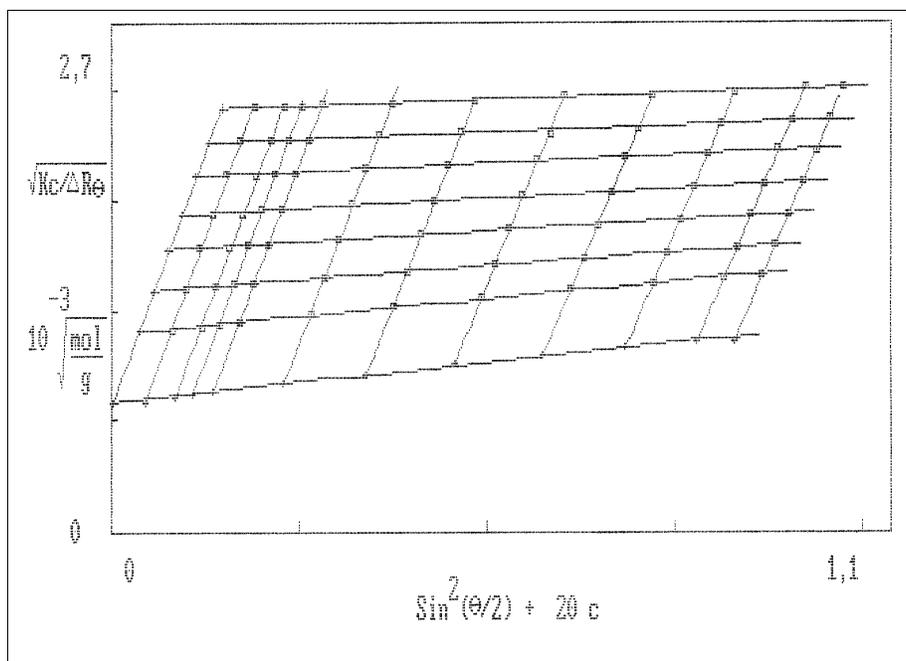


Figura 5.1.2: Gráfico de Berry para o sistema Cop.5/THF.

Tabela 5.1.2: Valores de \overline{M}_w ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), A_2 ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}\cdot\text{g}^{-2}$), R_g (nm) e c^* ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) obtidos por SLS para o PMMA e copolímeros utilizando THF e CHCl_3 como solventes.

Sistema	THF				CHCl_3			
	\overline{M}_w (x 10^{-6})	A_2 (x 10^4)	R_g (nm)	c^* ^{a)} ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	\overline{M}_w (x 10^{-6})	A_2 (x 10^4)	R_g (nm)	c^* ^{a)} ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
PMMA	1,66	1,79	62,3	3,4	1,71	2,49	69,8	2,3
Cop.1	1,71	1,70	66,1	3,4	1,73	2,54	67,0	2,3
Cop.2	1,64	1,91	63,3	3,2	1,75	2,52	66,9	2,3
Cop.3	1,66	1,79	66,2	3,4	1,77	2,48	67,2	2,3
Cop.4	1,69	1,77	67,4	3,3	1,78	2,40	73,2	2,3
Cop.5	1,63	1,79	65,4	3,4	1,78	2,67	65,5	2,1
Cop.6	1,79	1,78	66,7	3,1	1,75	2,69	67,5	2,1

a) $c^* = 1/A_2\overline{M}_w$

Os valores de \overline{M}_w obtidos por SLS revelaram-se maiores do que aqueles obtidos por SEC. Isto ocorre porque a técnica de SEC é uma técnica relativa de determinação de massa molar, já que necessita de um padrão de referência, sendo utilizado nestas medidas o poliestireno. As estruturas dos copolímeros, bem como do PMMA puro obtidos neste trabalho são consideravelmente diferentes da estrutura do poliestireno, o que justifica os diferentes valores obtidos entre as duas técnicas. O SLS mostra-se portanto mais adequada para a medida da massa molar, já que é um método absoluto de determinação, não necessitando de um padrão e nem de curvas de calibração.

As diferenças entre os valores de \overline{M}_w obtidos através de SLS para as amostras em THF e CHCl_3 podem ser entendidas devido ao pequeno valor de dn/dc , principalmente para as soluções em clorofórmio. Considera-se que um erro de 1% nas medidas acarreta erros de 2% na massa molar ponderal média medida. Os valores do segundo coeficiente virial (A_2) nas duas soluções são positivos, indicando uma boa interação entre os polímeros e os solventes. Desde que os valores de A_2 nas soluções com CHCl_3 são maiores do que em THF, podemos afirmar que o clorofórmio é melhor solvente do que o THF para os polímeros estudados.

Valores de literatura para o sistema PMMA/THF à 25 °C estão na mesma ordem de grandeza dos obtidos neste trabalho, onde para um valor de massa molar ponderal

média de $1,2 \times 10^5$ e $9,6 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ temos valores para o segundo coeficiente virial de $4,9 \times 10^{-4}$ e $2,4 \times 10^{-4} \text{ cm}^3\cdot\text{mol}\cdot\text{g}^{-2}$, respectivamente.⁹¹ Para o sistema PIMA/THF valores na ordem de $1,30 \times 10^{-4} \text{ cm}^3\cdot\text{mol}\cdot\text{g}^{-2}$ são encontrados para um polímero de massa molar ponderal média de $1,20 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.⁷⁸

Usualmente um polímero apresenta diferentes valores de R_g para diferentes solventes.⁶⁵ A cadeia polimérica estará mais estendida, isto é, apresentará um R_g maior em um melhor solvente. O PMMA e os copolímeros mostraram valores de R_g muito próximos em ambos os solventes, devido ao fato destes copolímeros apresentarem massas molares elevadas e deste modo, interações polímero-polímero mais efetivas que interações polímero-solvente para qualquer solvente utilizado.

Foram encontrados para o sistema PMMA/THF valores de R_g de 11,5 e 47 nm para um polímero de massa molar ponderal média de $1,2 \times 10^5$ e $9,6 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente.⁹¹ Os valores obtidos neste trabalho estão coerentes com os da literatura, já que polímeros de massa molar menor apresentam valores menores de R_g para um mesmo solvente.

Encontraram-se também, para o sistema PMMA/THF valores de raio de giro de 55 e 77 nm para valores de massa molar ponderal média de $1,3 \times 10^6$ e $2,1 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente.⁹² Novamente estes valores são coerentes com os obtidos neste trabalho, pois obtivemos em THF um valor médio de massa molar ponderal média de $1,68 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, com um raio de giro médio de 65 nm, valores estes que se encontram entre aqueles da literatura.

Para o sistema PIMA/THF um raio de giro de 40 nm para uma massa molar ponderal média de $1,2 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ é conhecido.⁷⁸ Este encontra-se na mesma ordem de grandeza dos valores obtidos neste trabalho. Tem-se para o sistema PMMA/acetonitrila à 44 °C um valor de $R_g = 35 \text{ nm}$ para uma massa molar ponderal média de $1,90 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.⁹³

Através de parâmetros obtidos pelo SLS pôde-se determinar a concentração crítica dos sistemas (c^*). A obtenção deste parâmetro possibilitou que fossem feitos estudos em diferentes regimes de diluição, relacionando-se Kc/R_θ versus \bar{q}^2 . Com isso, foram feitos gráficos de Zimm no regime diluído e semi-diluído para o polímero e os copolímeros em THF. As **Figuras 5.1.3** e **5.1.4** trazem os gráficos para o PMMA e Cop.6 no regime diluído, enquanto nas **Figuras 5.1.5** e **5.1.6** estão os gráficos para o PMMA e Cop.6 no regime semi-diluído.

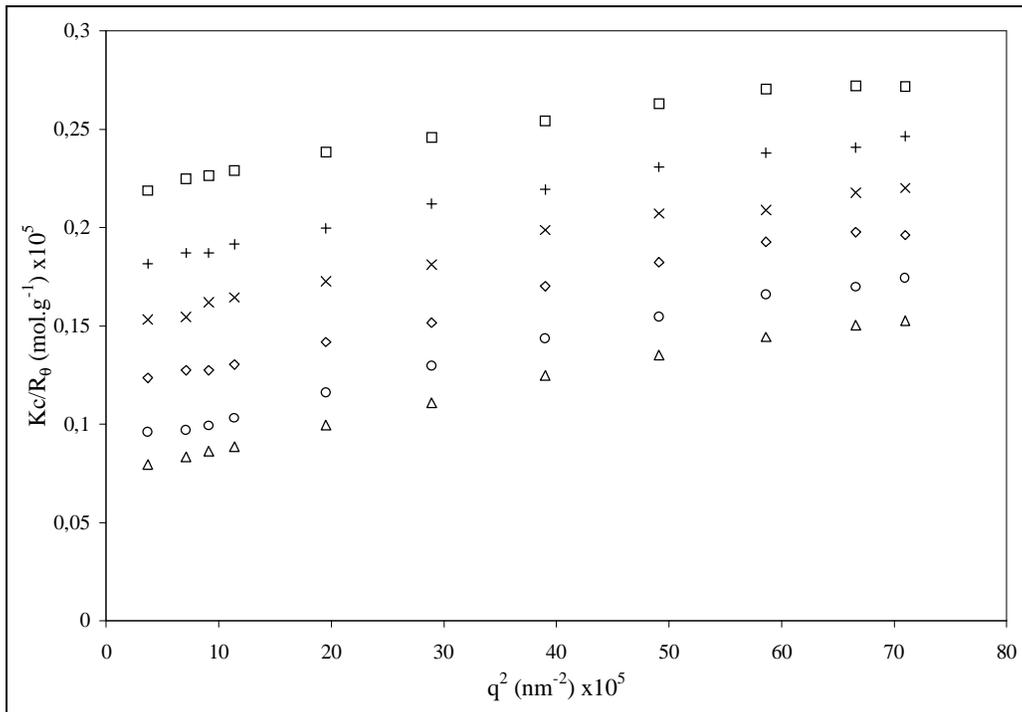


Figura 5.1.3: Gráfico de Zimm para o sistema PMMA/THF no regime diluído, onde Δ : 0,75 g·L⁻¹, o: 1,0 g·L⁻¹, \diamond : 1,5 g·L⁻¹, \times : 2,0 g·L⁻¹, +: 2,5 g·L⁻¹ e \square : 3,0 g·L⁻¹.

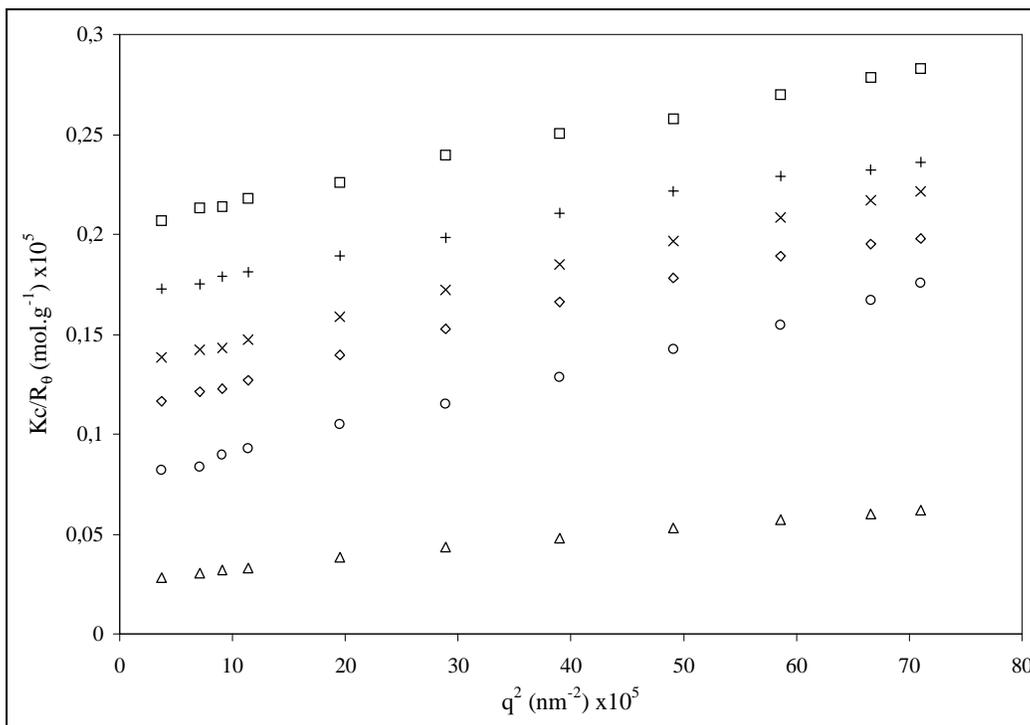


Figura 5.1.4: Gráfico de Zimm para o sistema Cop.6/THF no regime diluído, onde Δ : 0,10 g·L⁻¹, o: 1,0 g·L⁻¹, \diamond : 1,5 g·L⁻¹, \times : 2,0 g·L⁻¹, +: 2,5 g·L⁻¹ e \square : 3,0 g·L⁻¹.

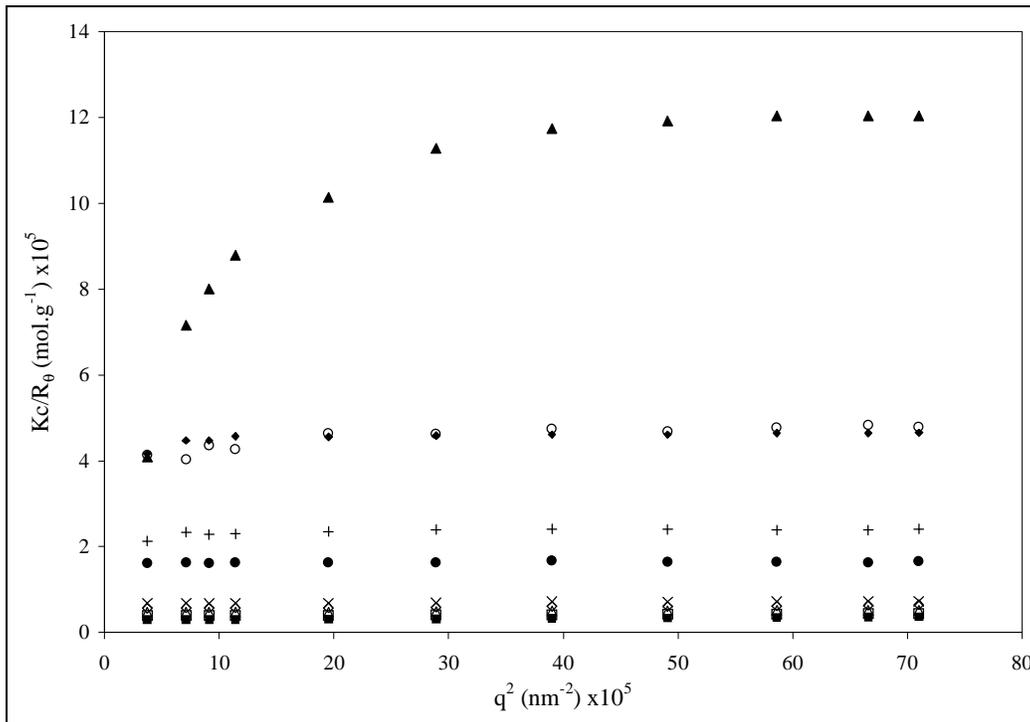


Figura 5.1.5: Gráfico de Zimm para o sistema PMMA/THF no regime semi-diluído, onde ■: 4,0 g·L⁻¹, ◻: 5,0 g·L⁻¹, Δ: 6,0 g·L⁻¹, ◊: 7,0 g·L⁻¹, ×: 8,0 g·L⁻¹, ●: 15 g·L⁻¹, +: 20 g·L⁻¹, ○: 25 g·L⁻¹, ◆: 30 g·L⁻¹ e ▲: 60 g·L⁻¹.

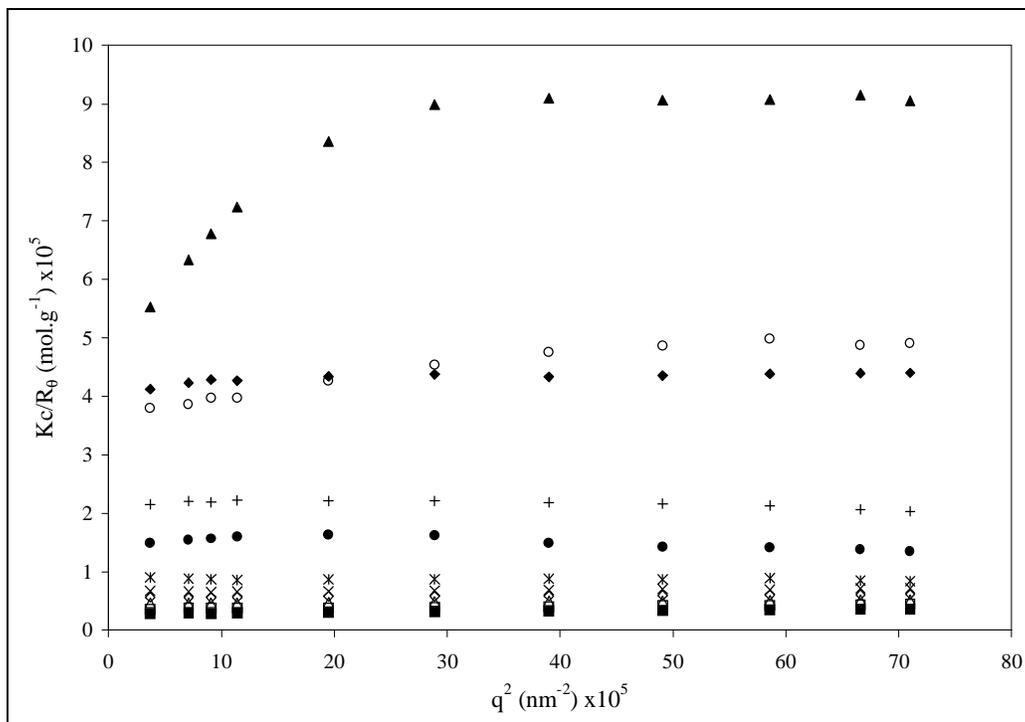


Figura 5.1.6: Gráfico de Zimm para o sistema Cop.6/THF no regime semi-diluído, onde ■: 4,0 g·L⁻¹, ◻: 5,0 g·L⁻¹, Δ: 6,0 g·L⁻¹, ◊: 7,0 g·L⁻¹, ×: 8,0 g·L⁻¹, ✱: 10 g·L⁻¹, ●: 15 g·L⁻¹, +: 20 g·L⁻¹, ○: 25 g·L⁻¹, ◆: 30 g·L⁻¹ e ▲: 60 g·L⁻¹.

Observa-se que para $c < c^*$ (regime diluído), a intensidade da luz espalhada pelo PMMA e pelo Cop.6 é linear em relação ao vetor de espalhamento. O leve aumento dos valores de Kc/R_θ na medida que vamos para valores maiores de \bar{q}^2 é devido ao polímero apresentar uma grande massa molar, fazendo com que a luz espalhada por este polímero em diferentes partes da cadeia polimérica apresente diferentes caminhos óticos. Para ângulos menores o caminho é menor e conseqüentemente a interferência destrutiva é minimizada, logo, valores maiores de intensidade de luz espalhada são observados, e, conseqüentemente, maiores valores de R_θ . Já em ângulos mais altos, ocorre uma maior diferença de caminho ótico da luz espalhada, acarretando uma maior diferença de fase e conseqüentemente uma maior interferência destrutiva da luz espalhada, originando valores menores de intensidade, e conseqüentemente R_θ menores.

No regime semi-diluído, os gráficos do polímero (**Figura 5.1.5**) e do copolímero (**Figura 5.1.6**) mostram novamente a linearidade dos valores de Kc/R_θ em relação à \bar{q}^2 até a concentração de $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Um desvio da linearidade, causado por um aumento da luz espalhada pode ser observado nitidamente somente para a concentração de $60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Devido ao tamanho das cadeias poliméricas e a elevada concentração da solução ($c \cong 20c^*$) ocorre a formação de uma estrutura contínua que origina este efeito.⁹⁴

O mesmo estudo através dos gráficos de Zimm foi feito para os mesmos sistemas, nos mesmos regimes de diluição, usando agora CHCl_3 como solvente, onde temos nas **Figuras 5.1.7** e **5.1.8** o PMMA e Cop.6 no regime diluído e nas **Figuras 5.1.9** e **5.1.10** o PMMA e Cop.6 no regime semi-diluído.

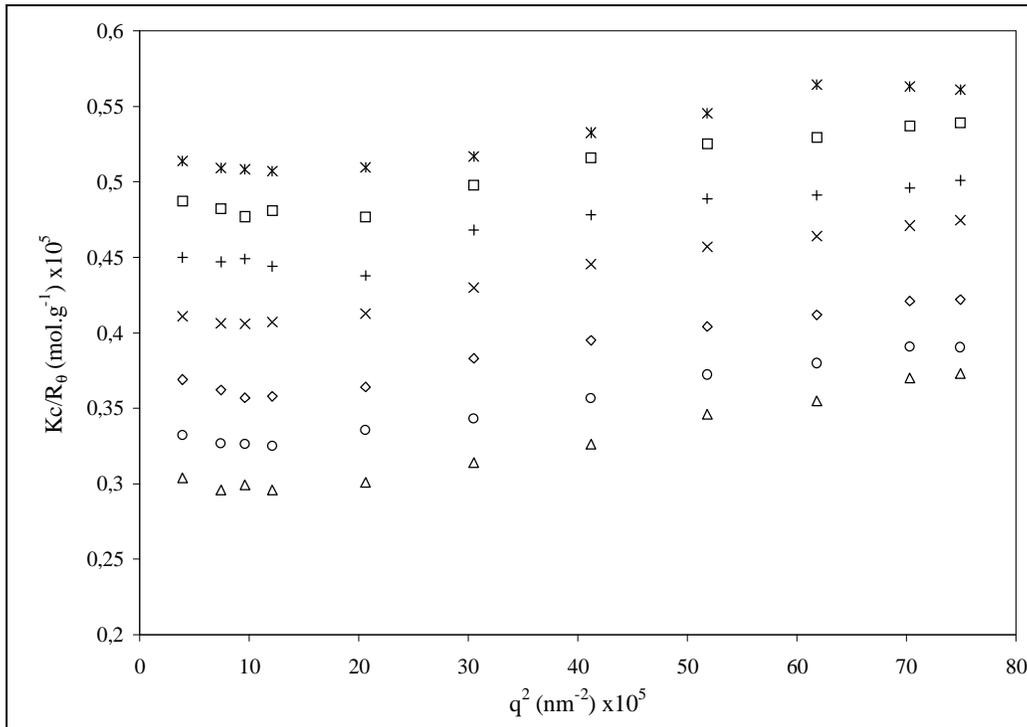


Figura 5.1.7: Gráfico de Zimm para o sistema PMMA/CHCl₃ no regime diluído, onde Δ: 0,50 g·L⁻¹, ○: 0,75 g·L⁻¹, ◇: 1,0 g·L⁻¹, ×: 1,25 g·L⁻¹, +: 1,5 g·L⁻¹, □: 1,75 g·L⁻¹ e *: 2,0 g·L⁻¹.

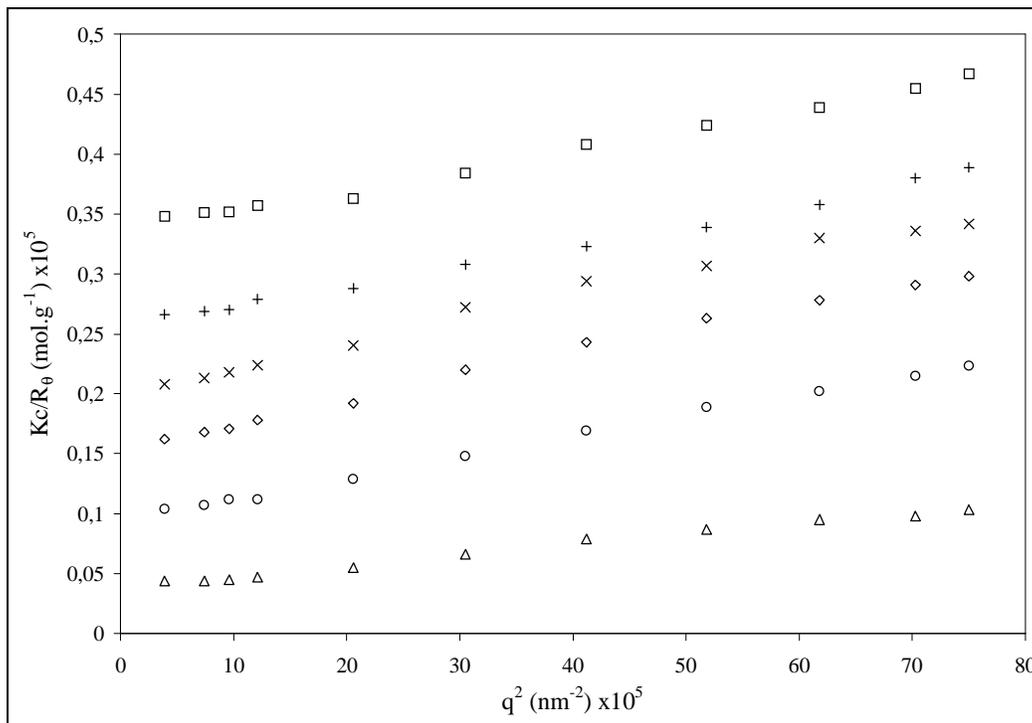


Figura 5.1.8: Gráfico de Zimm para o sistema Cop.6/CHCl₃ no regime diluído, onde Δ: 0,10 g·L⁻¹, ○: 0,50 g·L⁻¹, ◇: 0,75 g·L⁻¹, ×: 1,0 g·L⁻¹, +: 1,75 g·L⁻¹ e □: 2,0 g·L⁻¹.

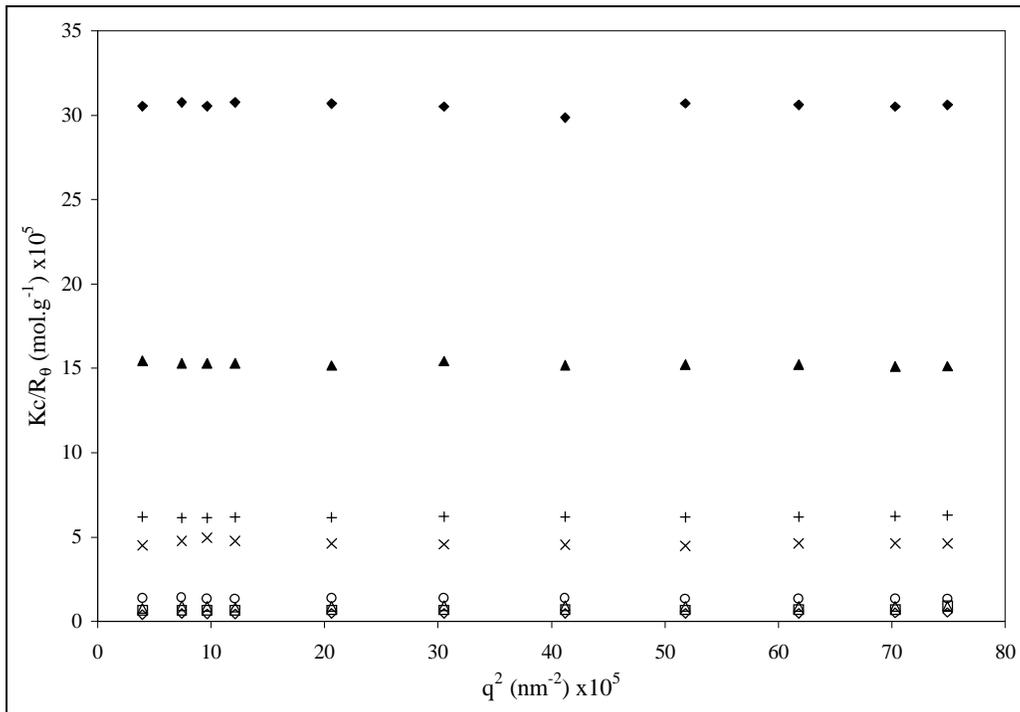


Figura 5.1.9: Gráfico de Zimm para o sistema PMMA/CHCl₃ no regime semi-diluído, onde \diamond : 3,0 g·L⁻¹, \star : 4,0 g·L⁻¹, Δ : 5,0 g·L⁻¹, \circ : 7,0 g·L⁻¹, \times : 15 g·L⁻¹, $+$: 20 g·L⁻¹, \blacktriangle : 30 g·L⁻¹ e \blacklozenge : 60 g·L⁻¹.

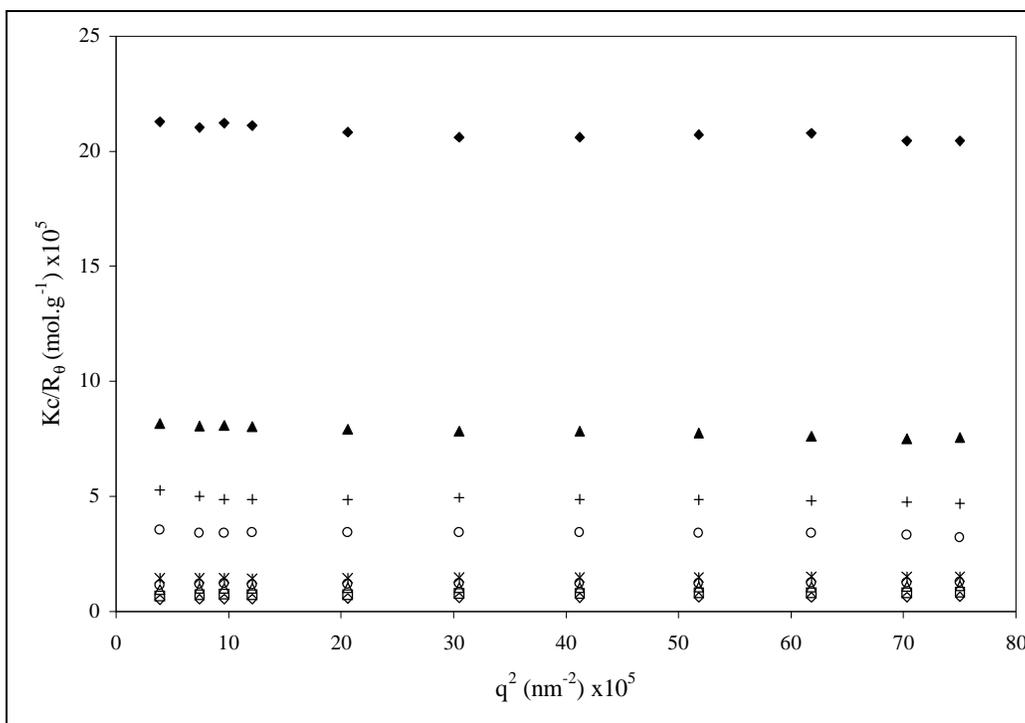


Figura 5.1.10: Gráfico de Zimm para o sistema Cop.6/CHCl₃ no regime semi-diluído, onde \diamond : 3,0 g·L⁻¹, \star : 4,0 g·L⁻¹, Δ : 5,0 g·L⁻¹, \star : 6,0 g·L⁻¹, \circ : 7,0 g·L⁻¹, \times : 15 g·L⁻¹, $+$: 20 g·L⁻¹, \blacktriangle : 30 g·L⁻¹ e \blacklozenge : 60 g·L⁻¹.

Comportamento idêntico foi observado para as amostras de PMMA em clorofórmio quando $c < c^*$. Neste sistema, observa-se também uma linearidade de Kc/R_θ em função de \bar{q}^2 , bem como um leve aumento dos valores de Kc/R_θ para valores maiores de \bar{q}^2 . No regime semi-diluído esta linearidade também é mantida. Devido ao clorofórmio ser melhor solvente que o THF, para a amostra de $60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ não observou-se dependência angular. Acredita-se que neste caso a dependência angular poderia ser observada para $c > 60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. No entanto, não foi possível preparar tais soluções devido à dificuldade de solubilização tanto do PMMA quanto do Cop.6.

A técnica de SLS mostrou através dos gráficos de Zimm e independentemente do solvente empregado, que o copolímero apresenta as mesmas características do polímero puro, isto é, a incorporação do corante na cadeia polimérica não fez com que o copolímero apresentasse propriedades diferentes daquelas características do PMMA.

Uma análise do comportamento do polímero puro (PMMA) e do Cop.6 foi feita em relação ao módulo osmótico reduzido (Eq. 3.2.23) das soluções em THF e clorofórmio. A **Figura 5.1.11** mostra o módulo osmótico reduzido $(M_w/RT)(\delta\pi/\delta c)$ em função do parâmetro $X(A_2M_w/c)$ para o PMMA em THF, onde as curvas teóricas para esferas rígidas e cadeias flexíveis^{71,95} também são apresentadas.

Nota-se que até um valor de $X=1$, isto é, em regime diluído, ambos os sistemas apresentam o comportamento de cadeias flexíveis. Acima deste valor, a forma da curva é mantida mas ocorre um aumento no valor do módulo osmótico devido a uma maior repulsão das cadeias poliméricas do que o esperado para cadeias flexíveis ideais, já que neste caso, as soluções encontram-se no regime semi-diluído.

Observa-se uma queda no valor do módulo osmótico, para um valor de $X \gg 1$, referente à concentração de $60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, devido à formação da rede contínua neste sistema, tanto para o PMMA como para o Cop.6. Esta análise foi feita na condição de $\bar{q}\cdot L < 1$ (ângulos baixos). Em uma condição de $\bar{q}\cdot L > 1$ (ângulos altos) as propriedades locais em solução continuam se comportando como o previsto teoricamente.⁹⁶

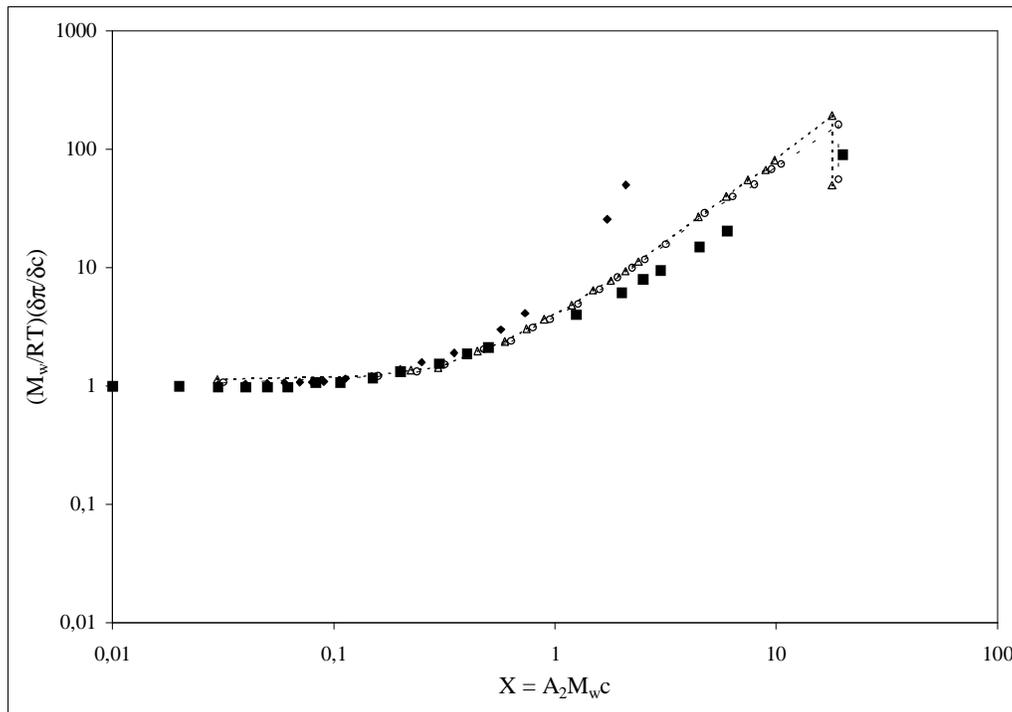


Figura 5.1.11: Módulo osmótico reduzido para o polímero puro e o Cop.6 em THF, onde \blacklozenge : curva teórica para esferas rígidas, $<$: curva teórica para cadeias flexíveis, Δ : PMMA e \circ : Cop.6.

O mesmo estudo foi feito para os sistemas utilizando-se clorofórmio como solvente (**Figura 5.1.12**), na condição de $X = 1$ temos que as cadeias apresentam valores próximo dos valores teóricos para esferas. Neste caso deve-se analisar a forma da curva do módulo osmótico reduzido para o polímero puro e para o Cop.6. Tanto para o PMMA como para o Cop.6 observa-se um crescimento polinomial e não exponencial, como previsto teoricamente para esferas. Por isso, mesmo que estes sistemas apresentem valores do módulo osmótico reduzido semelhantes aos valores típicos para uma esfera, podemos afirmar que estas cadeias comportam-se como cadeias flexíveis. A diferença dos valores obtidos em relação aos valores previstos para cadeias flexíveis deve-se ao fato do contraste ótico das soluções de PMMA e dos copolímeros em clorofórmio ser muito pequena.

Nota-se também que o módulo osmótico reduzido aumenta com o parâmetro X , não apresentando uma queda nos valores mesmo para elevadas concentrações. Isto indica que na concentração de $60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ não existe a formação de uma rede contínua. Acredita-se que uma concentração mais elevada acarretaria na queda do módulo osmótico nesta solução.

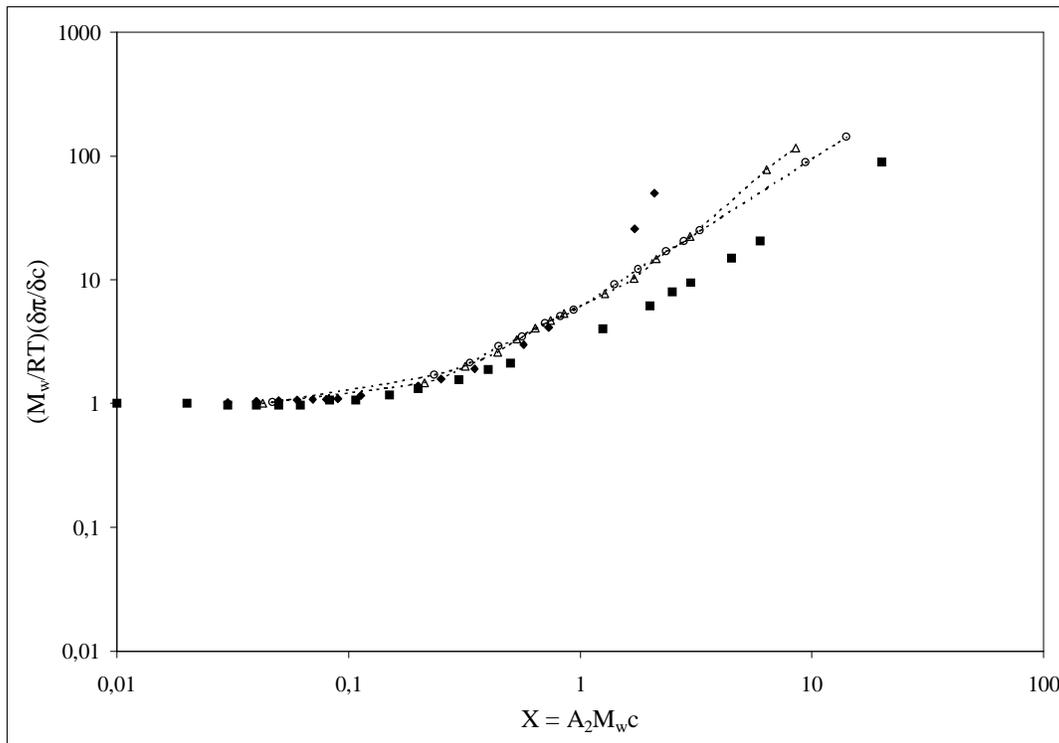


Figura 5.1.12: Módulo osmótico reduzido para o polímero puro e o Cop.6 em CHCl_3 , onde ♦: curva teórica para esferas, <: curva teórica para cadeias flexíveis, Δ : PMMA e \circ : Cop.6.

Analisou-se também a arquitetura do polímero e do copolímero em solução através do parâmetro de estrutura g . Na **Figura 5.1.13** estão representadas as curvas de $A_2R_{\theta=0^\circ}/K$ versus X . No mesmo gráfico são apresentadas as curvas para esferas, cadeias flexíveis e cadeias rígidas.⁹⁶ Foi possível, conhecendo-se o valor máximo de $A_2R_{\theta=0^\circ}/K$ calcular para cada curva os valores de g através das equações 3.2.29 e 3.2.30. Os valores para o PMMA e para o Cop.6 em THF foram de 0,34 e 0,30 respectivamente, que são valores próximos do valor teórico para cadeias lineares flexíveis (0,29).⁹⁶

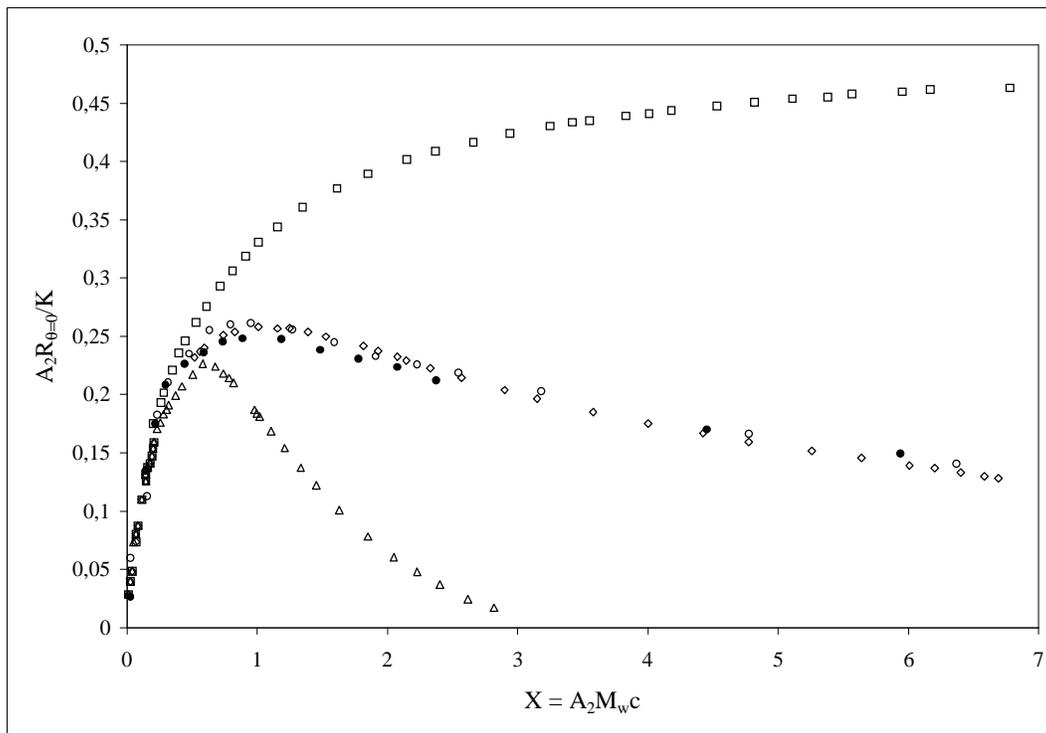


Figura 5.1.13: $A_2R_{\theta=0}/K$ em função de X para o polímero puro e o Cop.6 em THF, onde Δ : curva teórica para esferas, \diamond : curva teórica para cadeias flexíveis, \square : curva teórica para cadeias rígidas, \bullet : PMMA e \circ : Cop.6.

Já para os sistemas em clorofórmio (**Figura 5.1.14**) nota-se que as curvas obtidas apresentam o mesmo comportamento para cadeias poliméricas flexíveis, apesar dos valores serem inferiores daqueles calculados teoricamente. Isto também é consequência do baixo valor no contraste óptico das soluções em clorofórmio. Os valores de g para o PMMA e para o Cop.6 foram de 1,53 e 1,45 respectivamente, sendo que para esferas rígidas tem-se um valor teórico de 0,625.⁹⁶

É importante notar novamente que os valores e comportamentos obtidos nestes experimentos podem ser um pouco diferentes dos esperados teoricamente, devido ao tamanho da cadeia polimérica e das fortes interações que existem entre elas, mas que, novamente observou-se que o copolímero apresenta o mesmo comportamento do polímero puro para um mesmo solvente, evidenciando mais uma vez que a incorporação do corante na cadeia polimérica não altera o módulo osmótico e nem a estrutura do polímero nos respectivos solventes.

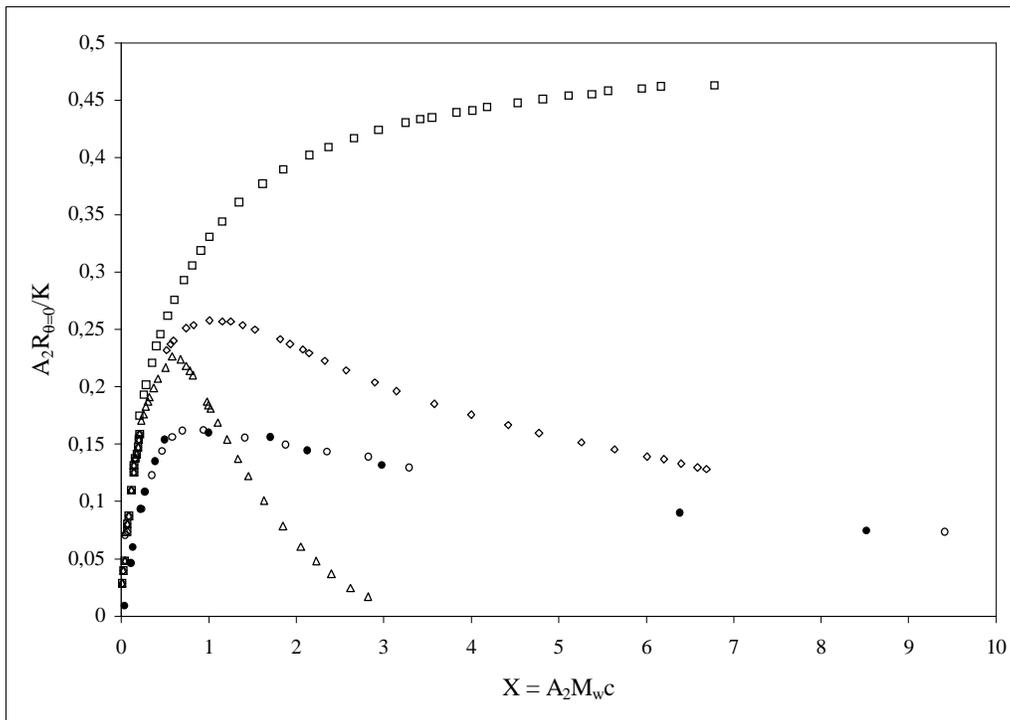


Figura 5.1.14 : $A_2 R_{\theta=0} / K$ em função de X para o polímero puro e o Cop.6 em CHCl_3 , onde Δ : curva teórica para esferas, \diamond : curva teórica para cadeias flexíveis, \bullet : curva teórica para cadeias rígidas, \bullet : PMMA e \circ : Cop.6.

5.2. Espectroscopia de correlação de fótons

As funções de correlação temporal de intensidade normalizadas (FCTs) obtidas através da espectroscopia de correlação de fótons (PCS) no regime diluído ($2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) para o PMMA e o Cop.6 em THF podem ser vistas nas **Figuras 5.2.1 e 5.2.2**, para diferentes ângulos de espalhamento θ .

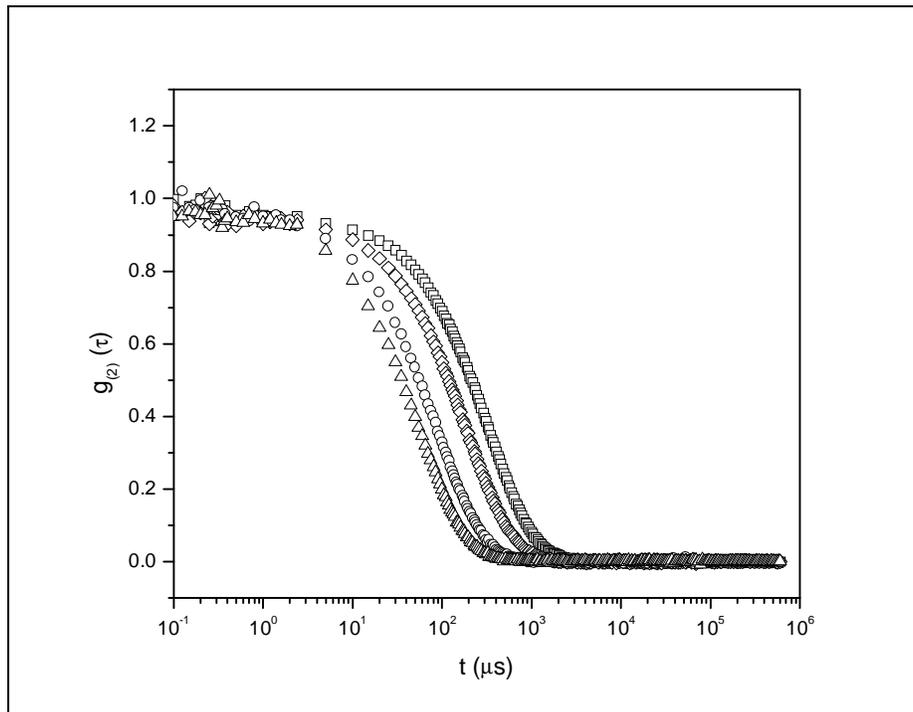


Figura 5.2.1: FCTs normalizadas para o sistema PMMA/THF ($2,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) para diferentes ângulos de observação θ , onde \square : 45° , \diamond : 60° , \circ : 90° e Δ : 120° .

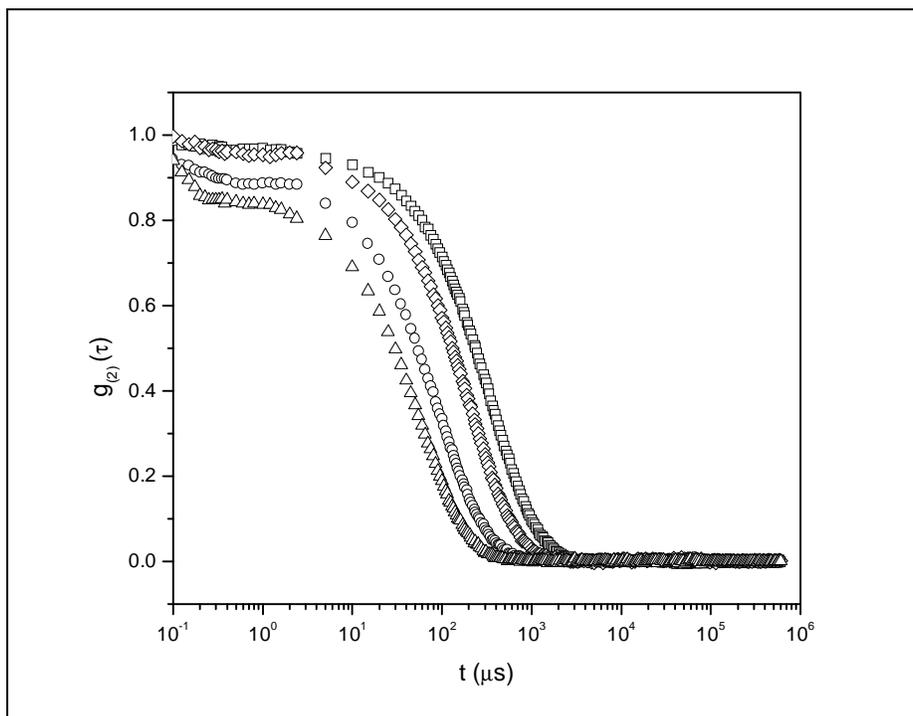


Figura 5.2.2: FCTs normalizadas para o sistema Cop.6/THF ($2,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) para diferentes ângulos de observação θ , onde \square : 45° , \diamond : 60° , \circ : 90° e Δ : 120° .

Independentemente do ângulo de observação, as FCTs no regime diluído, tanto para o polímero quanto para o copolímero, apresentam um decaimento exponencial

simples, indicando assim que a dinâmica observada neste caso é relativa à difusão das cadeias poliméricas em solução. O mesmo comportamento também foi observado para todas as concentrações estudadas neste regime em clorofórmio.

Com os resultados obtidos pelo CONTIN para as soluções em regime diluído, pôde-se calcular o coeficiente de difusão translacional à diluição infinita (D_0) e consequentemente o raio hidrodinâmico (R_h) dos polímeros em solução, através da relação de Stokes-Einstein (Eq. 3.2.7), bem como obter-se o parâmetro de interação dinâmico, k_D . Estes dados estão mostrados na **Tabela 5.2.1**.

Tabela 5.2.1: Coeficiente de difusão translacional à diluição infinita (D_0), raio hidrodinâmico (R_h) e parâmetro de interação (k_D) obtidos para o PMMA e copolímeros em THF e CHCl_3 no regime diluído.

Sistema	THF			CHCl_3		
	$D_0 \times 10^8$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	R_h (nm)	k_D ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$D_0 \times 10^8$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	R_h (nm)	k_D ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
PMMA	6,04	64,6	397,4	4,15	89,1	851,6
Cop.1	5,78	67,5	354,7	3,73	99,2	878,8
Cop.2	5,83	66,9	418,5	4,22	87,6	882,0
Cop.3	5,79	67,4	394,6	4,10	90,2	877,9
Cop.4	5,67	68,8	370,4	3,87	95,6	854,4
Cop.5	5,53	70,5	409,1	3,50	105,7	950,5
Cop.6	6,04	64,6	372,5	4,13	89,5	941,5

Valores positivos de k_D indicam soluções poliméricas com bons solventes.⁸⁰ Pode-se dizer então que tanto o THF como o clorofórmio são bons solventes para os sistemas em estudo. Valores maiores de k_D , utilizando-se CHCl_3 como solvente, foram encontrados, indicando novamente que o clorofórmio é um melhor solvente em relação ao THF.

Valores para o coeficiente de difusão translacional à diluição infinita (D_0) encontrados na literatura para o sistema PMMA/acetona, para um polímero de massa molar ponderal média de $1,98 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, à 20 °C são de $1,88 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.⁹⁷ A diferença deste valor com o encontrado neste trabalho é devido as diferentes viscosidades dos solventes. A acetona (0,30 mPa) apresentará um maior valor de D_0 em relação ao THF (0,55 mPa) e ao clorofórmio (0,58 mPa) por serem estes mais viscosos.

Para o referido valor de D_o , o sistema PMMA/acetona apresenta um valor de 35 nm para o raio hidrodinâmico.⁹⁷

Para o mesmo sistema PMMA/acetona, porém com PMMA de 8×10^5 g·mol⁻¹, à 30 °C, tem-se um valor para o D_o de $3,6 \times 10^{-7}$ cm²·s⁻¹ e, conseqüentemente, um $R_h = 19,78$ nm.⁹⁸ Este valor de R_h é menor do que o encontrado neste trabalho, não só pela diferença de viscosidades dos solventes, mas também por que o PMMA estudado em acetona possui uma massa molar menor do que os polímeros deste trabalho. Isto acarreta uma maior mobilidade em solução, conseqüência também da temperatura em que foi feita a medida. Para o sistema PMMA/acetona as medidas foram feitas à 30 °C enquanto que as medidas realizadas neste trabalho foram feitas à 20 °C.

Através dos valores de Gamma obtidos pelo *software* CONTIN, foi possível construir os gráficos de Zimm dinâmico, relacionando Γ/\bar{q}^2 versus \bar{q}^2 , representados nas **Figuras 5.2.3 a 5.2.6**.

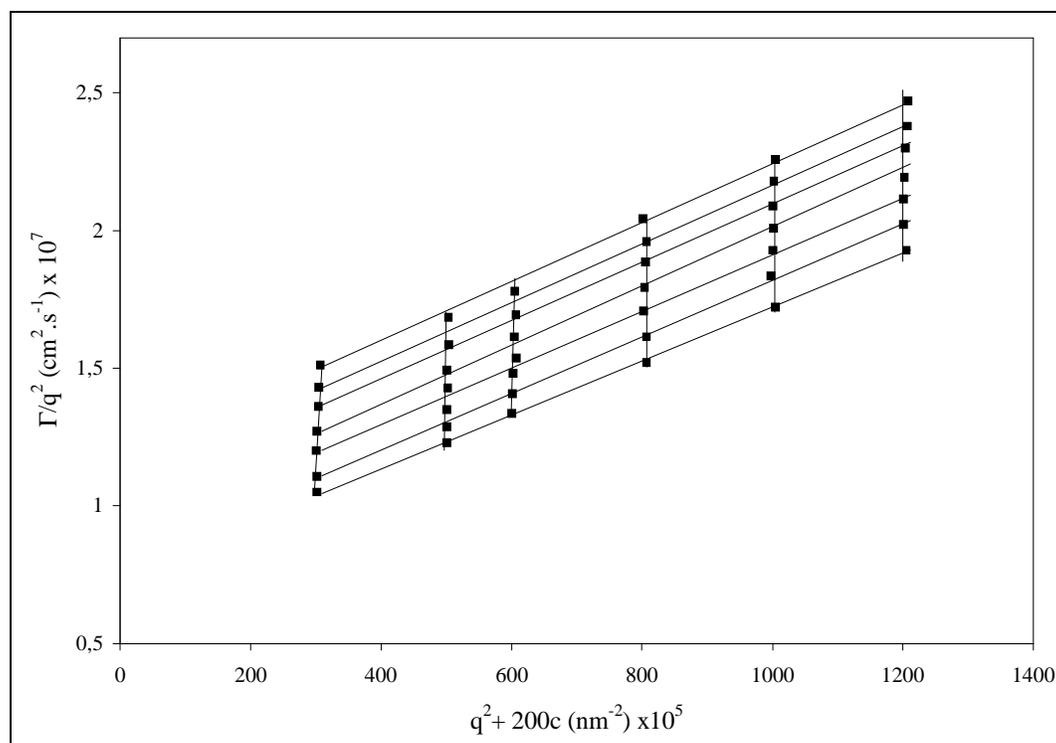


Figura 5.2.3: Gráfico de Zimm dinâmico do sistema PMMA/THF.

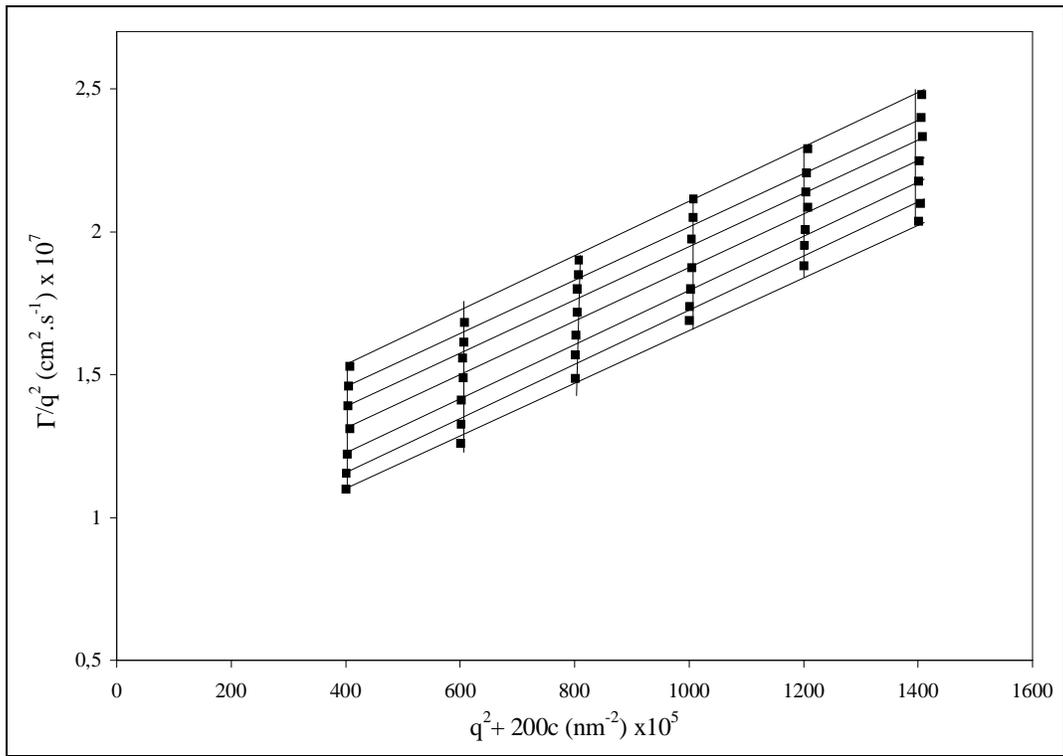


Figura 5.2.4: Gráfico de Zimm dinâmico do sistema Cop.5/THF.

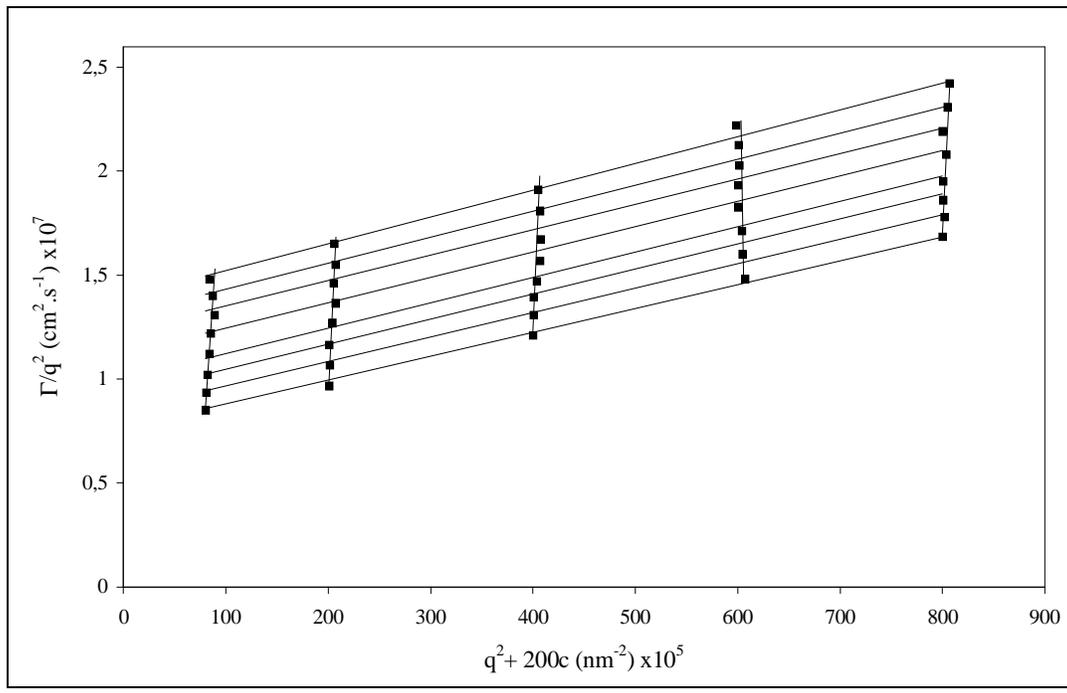


Figura 5.2.5: Gráfico de Zimm dinâmico do sistema PMMA/CHCl₃.

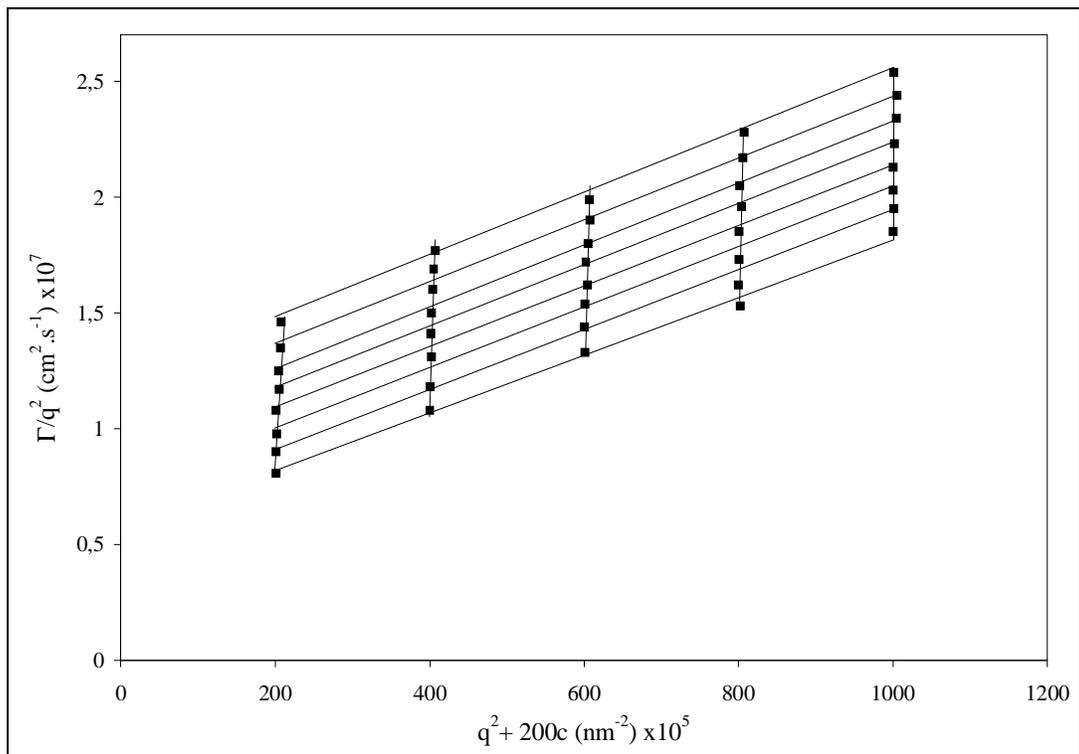


Figura 5.2.6: Gráfico de Zimm dinâmico do sistema Cop.3/CHCl₃.

A importância na construção de gráficos de Zimm dinâmicos consiste em uma obtenção direta do coeficiente de difusão translacional à diluição infinita, por uma extrapolação dos valores para ângulo e concentração zero no mesmo gráfico. Os resultados obtidos através deste método estão na mesma ordem de grandeza dos obtidos pelo método de extrapolação para ângulo e concentração zero em diferentes gráficos, método este que foi utilizado para a obtenção dos dados listados na **Tabela 5.2.1**.

Foram analisadas também, as FCTs normalizadas no regime semi-diluído (30 g·L⁻¹) para o PMMA e o Cop.6 em THF (**Figuras 5.2.7 e 5.2.8**, respectivamente) onde observa-se novamente um único decaimento exponencial para estas soluções. No entanto, considerando-se que o tempo de decaimento do processo dinâmico observado é bem menor, este deve estar associado a uma difusão cooperativa, relativa ao entrelaçamento entre as cadeias poliméricas.

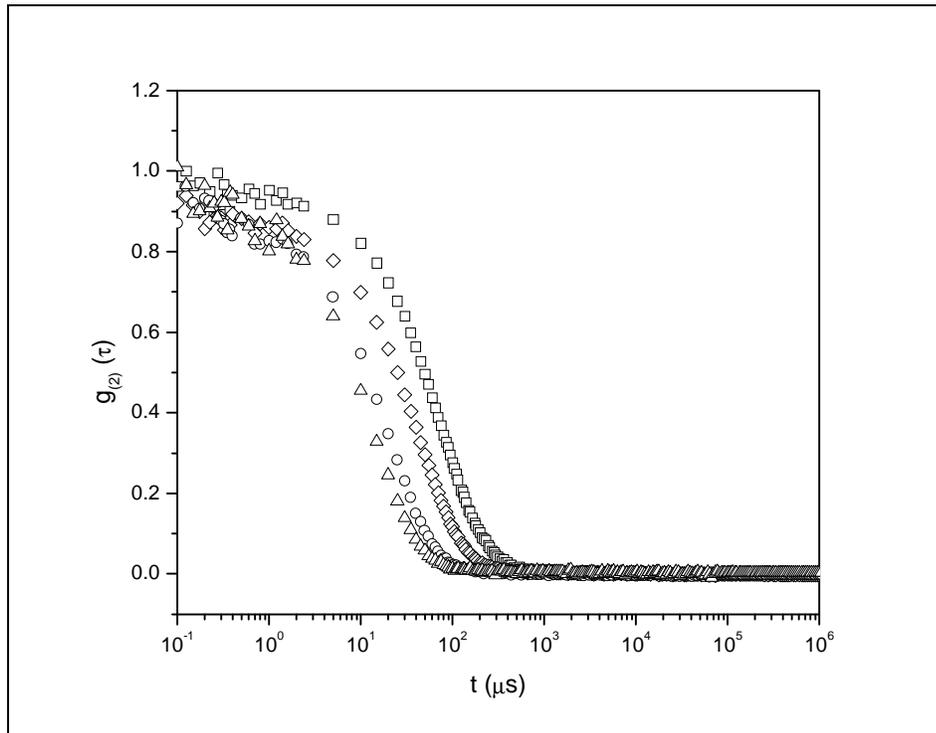


Figura 5.2.7: FCTs normalizadas para o sistema PMMA/THF ($30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) para diferentes ângulos de observação θ , onde \square : 45° , \diamond : 60° , \circ : 90° e Δ : 120° .

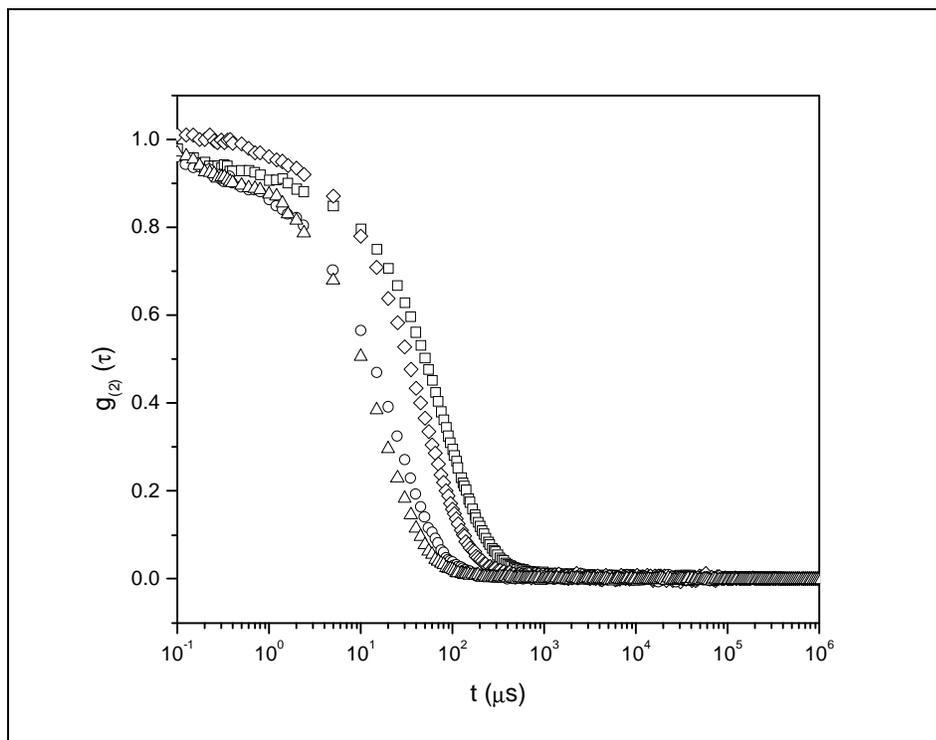


Figura 5.2.8: FCTs normalizadas para o sistema Cop.6/THF ($30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) para diferentes ângulos de observação θ , onde \square : 45° , \diamond : 60° , \circ : 90° e Δ : 120° .

Os sistemas contendo clorofórmio como solvente apresentaram o mesmo comportamento dos sistemas com THF nos regimes diluído e semi-diluído até a concentração de $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

O tratamento das FCTs através do método da inversão da transformada de Laplace com a utilização do *software* CONTIN permitiu o cálculo da taxa de relaxação dos polímeros em solução (Γ). Este valor em função de \vec{q}^2 nos regimes diluído (**Figura 5.2.9**) e semi-diluído (**Figura 5.2.10**) apresentam um comportamento linear. Desta forma, pode-se afirmar que o processo de relaxação em questão é difusivo.⁶⁰

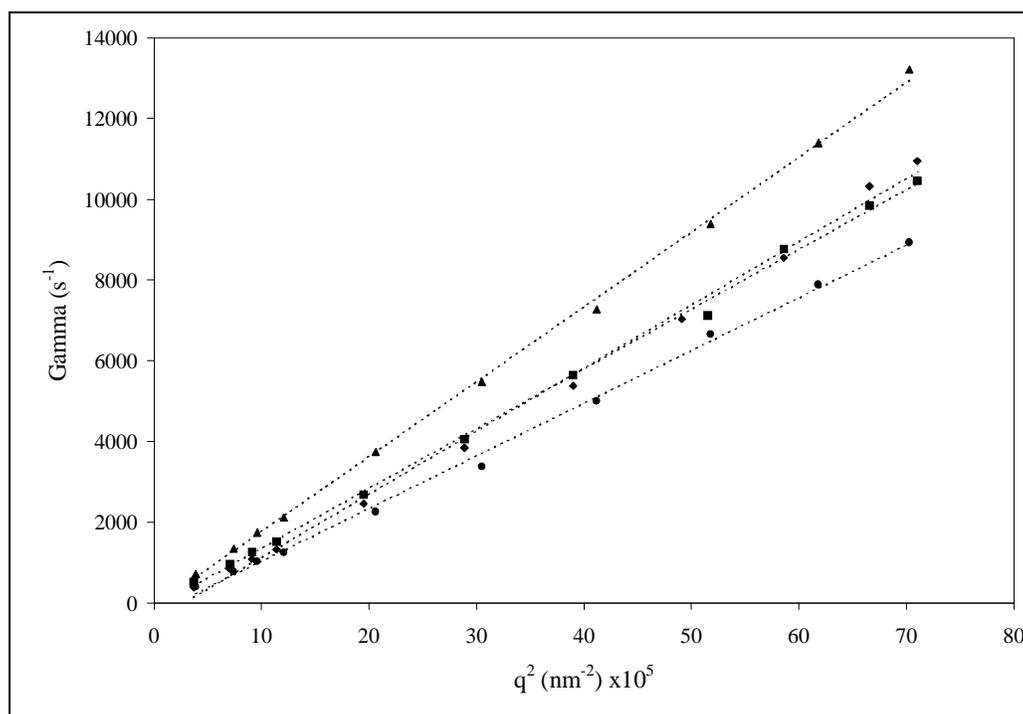


Figura 5.2.9: Taxa de relaxação (Γ) em função de \vec{q}^2 no regime diluído para os sistemas PMMA/THF (■) e Cop.6/THF (◆) na concentração de $2,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e dos sistemas PMMA/CHCl₃ (▲) e Cop.6/CHCl₃ (●) na concentração de $1,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

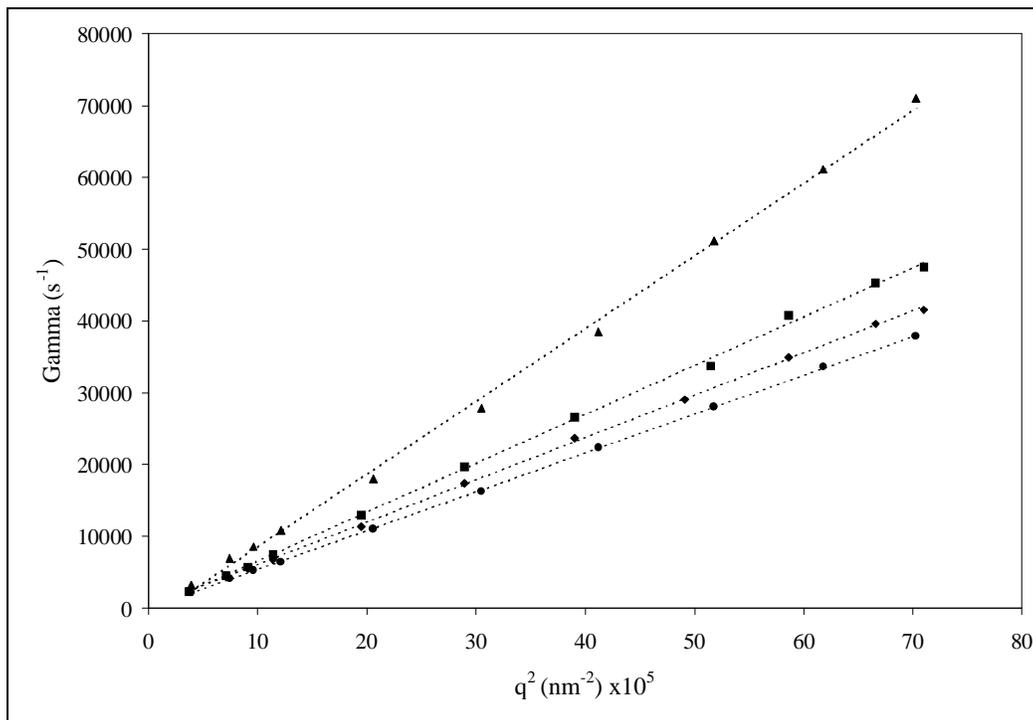


Figura 5.2.10 : Taxa de relaxação (Γ) em função de \bar{q}^2 no regime semi-diluído para os sistemas PMMA/THF (\blacksquare), Cop.6/THF (\blacklozenge), PMMA/CHCl₃ (\blacktriangle) e Cop.6/CHCl₃ (\bullet) na concentração de 30 g·L⁻¹.

Nota-se uma dependência linear de Γ com \bar{q}^2 para o PMMA e o Cop.6 em THF e CHCl₃ nos regimes diluído e semi-diluído até a concentração de 30 g·L⁻¹. Sendo que no regime diluído em ambos os solventes a dinâmica das cadeias poliméricas em solução é de natureza difusional. Já no regime semi-diluído, até uma concentração de 30 g·L⁻¹ em ambos os solventes a natureza difusional é devida aos entrelaçamentos entre as cadeias poliméricas em solução.

Uma segunda análise foi feita nas FCTs através de um ajuste exponencial pelo *software* ORIGIN[®] 6.0, obtendo-se assim o tempo de relaxação característico τ ($1/e$). Os valores de τ para o PMMA e o Cop.6 em THF e clorofórmio são mostrados nas **Figuras 5.2.11** e **5.2.12**, respectivamente.

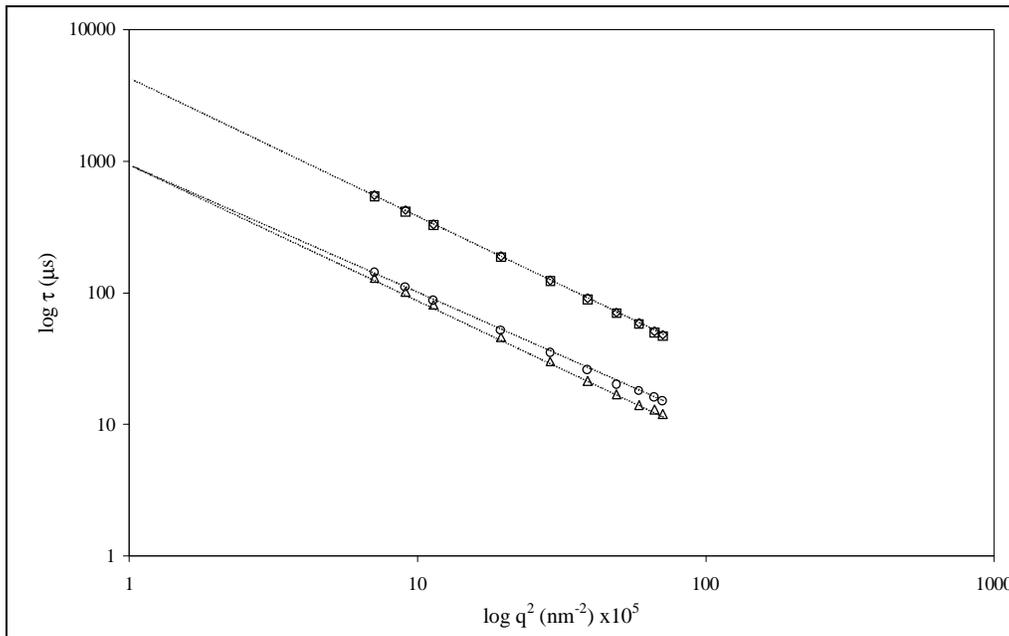


Figura 5.2.11: Gráfico do tipo duplo logaritmo, relacionando τ versus θ , onde \square : Cop.6/THF (2,0 g·L⁻¹), \diamond : PMMA/THF (2,0 g·L⁻¹), Δ : PMMA/THF (30 g·L⁻¹) e \circ : Cop.6/THF (30 g·L⁻¹).

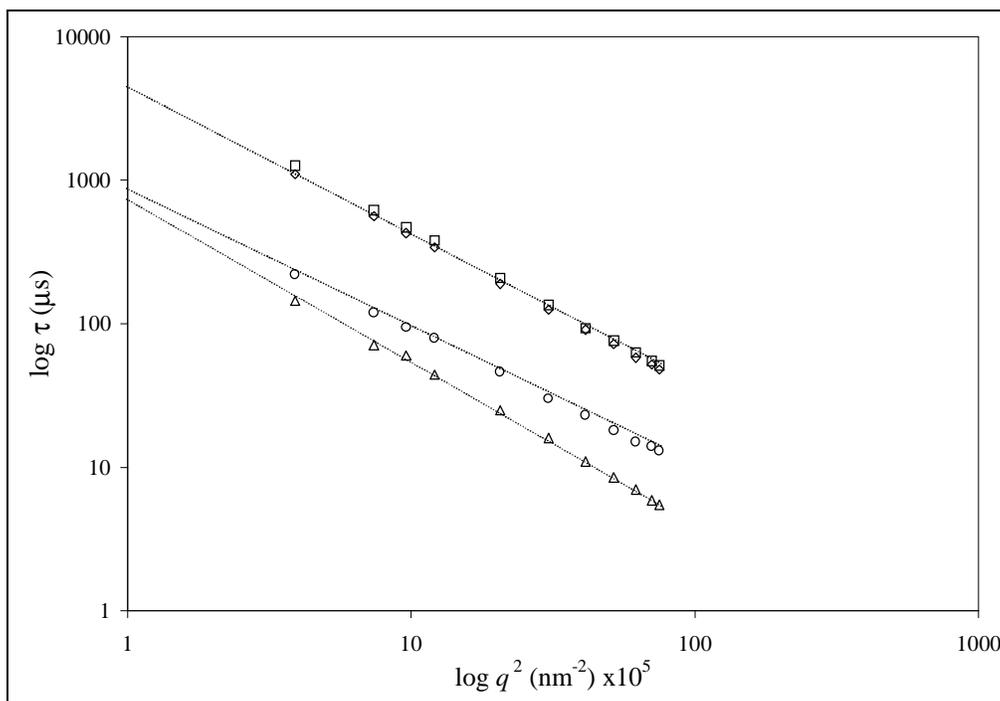


Figura 5.2.12: Gráfico do tipo duplo logaritmo, relacionando τ versus θ , onde \square : Cop.6/CHCl₃ (1,5 g·L⁻¹), \diamond : PMMA/CHCl₃ (1,5 g·L⁻¹), Δ : PMMA/CHCl₃ (30 g·L⁻¹) e \circ : Cop.6/CHCl₃ (30 g·L⁻¹).

Observa-se, nos dois regimes de diluição e nos dois solventes, uma diminuição de τ com o aumento do ângulo de observação. O aumento de θ faz com que porções

cada vez menores da cadeia polimérica sejam acessadas, as quais relaxam mais rapidamente em relação a todo o novelo polimérico. Os tempos de relaxação no regime semi-diluído apresentaram valores menores do que no regime diluído nos dois solventes, pois estão associados a uma difusão cooperativa dos entrelaçamentos entre as cadeias poliméricas, os quais possuem uma dinâmica mais rápida do que toda a cadeia polimérica.

Além disso, no regime diluído, a dinâmica das cadeias é mais rápida em CHCl_3 do que em THF. Uma consequência do fato do clorofórmio ser um melhor solvente para estes sistemas. Para as soluções em regime semi-diluído, a ângulos finitos, uma leve diferença nos tempos de relaxação podem ser constatada, considerando-se PMMA e Cop.6 em um mesmo solvente. Observa-se também que as retas convergem para $\vec{q} = 0$, isto é, à medida que diminui o ângulo de observação. Este resultado leva-nos a propor que, em regime semi-diluído ou concentrado, a modificação estrutural imposta pela incorporação do corante ao PMMA interfere apenas na dinâmica local do sistema. Aparentemente, não há interferência na dinâmica global da cadeia, pois observa-se igual τ também para $\vec{q}^2 = 0$.

Os dados do CONTIN para as amostras onde $c > c^*$ foram utilizados para o cálculo do coeficiente de difusão cooperativo (D_g), relacionado aos pontos de entrelaçamento das cadeias poliméricas em solução bem como do comprimento de correlação (ξ). As dependências do coeficiente de difusão cooperativo (D_g) e do comprimento de correlação em função da concentração são mostradas nas **Figuras 5.2.13 e 5.2.14**, para as soluções com THF e clorofórmio, respectivamente.

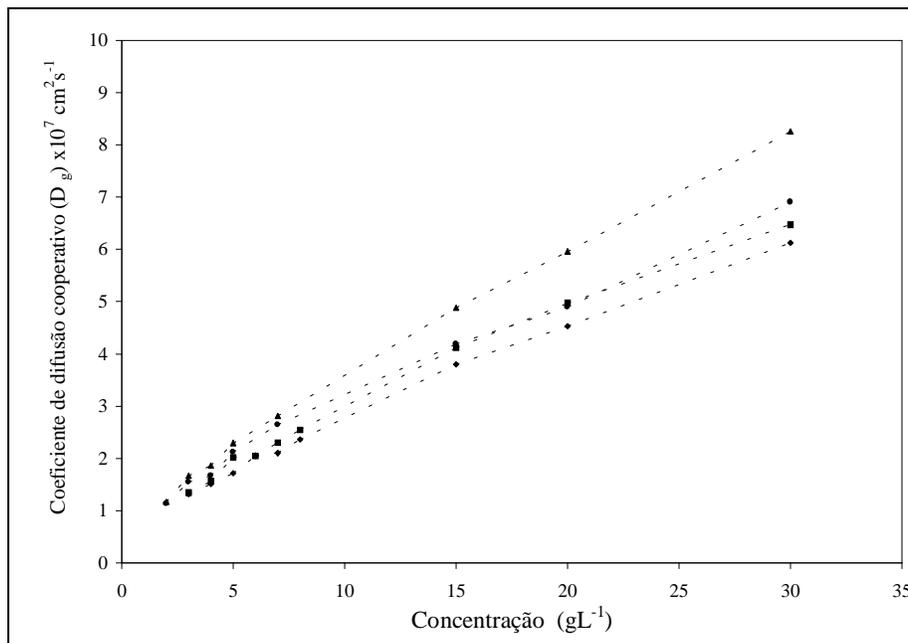


Figura 5.2.13: Coeficiente de difusão cooperativo (D_g) em função da concentração ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), onde \circ : PMMA/THF, \diamond : Cop.6/THF, \blacktriangle : PMMA/CHCl₃ e \square : Cop.6/CHCl₃.

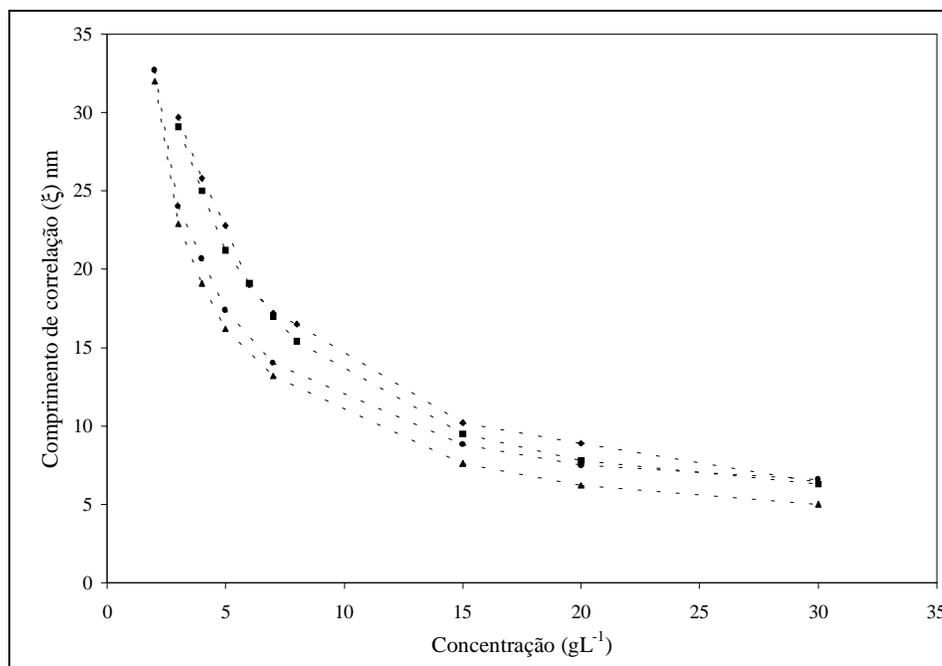


Figura 5.2.14: Variação do comprimento de correlação (ξ) em função da concentração ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), onde \circ : PMMA/THF, \diamond : Cop.6/THF, \blacktriangle : PMMA/CHCl₃ e \square : Cop.6/CHCl₃.

Pode-se observar em ambos os solventes, que à medida que a concentração aumenta, o coeficiente de difusão cooperativo também aumenta, indicando um aumento no número de pontos de entrelaçamento entre as cadeias poliméricas. Este aumento do número de entrelaçamentos acarreta conseqüentemente uma diminuição no seu tamanho (diminuição do valor de ξ).

Nota-se também que há uma tendência de “saturação” dos valores de ξ para $c \geq 20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. A partir destas concentrações, o comprimento de correlação permanecerá constante, o que explica em parte a baixa solubilidade das amostras para $c > 30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

As **Figuras 5.2.15, 5.2.16, 5.2.17 e 5.2.18** apresentam as FCTs normalizadas em diferentes ângulos para os sistemas em THF e clorofórmio na concentração de $60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ respectivamente.

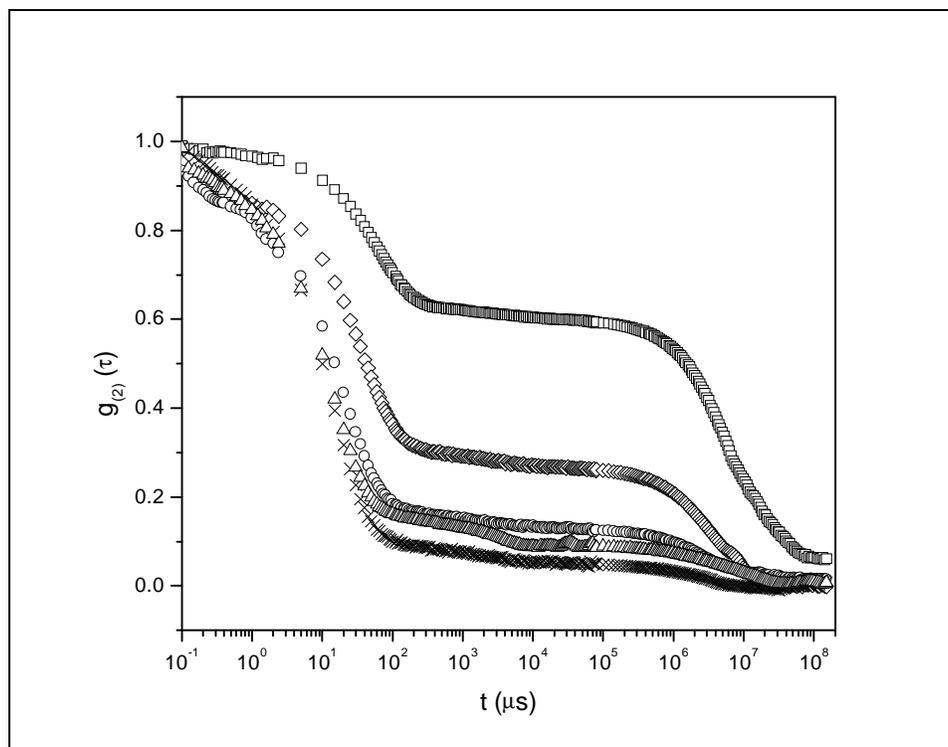


Figura 5.2.15: FCTs normalizadas para o sistema PMMA/THF ($60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) para diferentes ângulos de observação θ , onde \square : 45° , \diamond : 60° , \circ : 90° , Δ : 120° e \times : 135° .

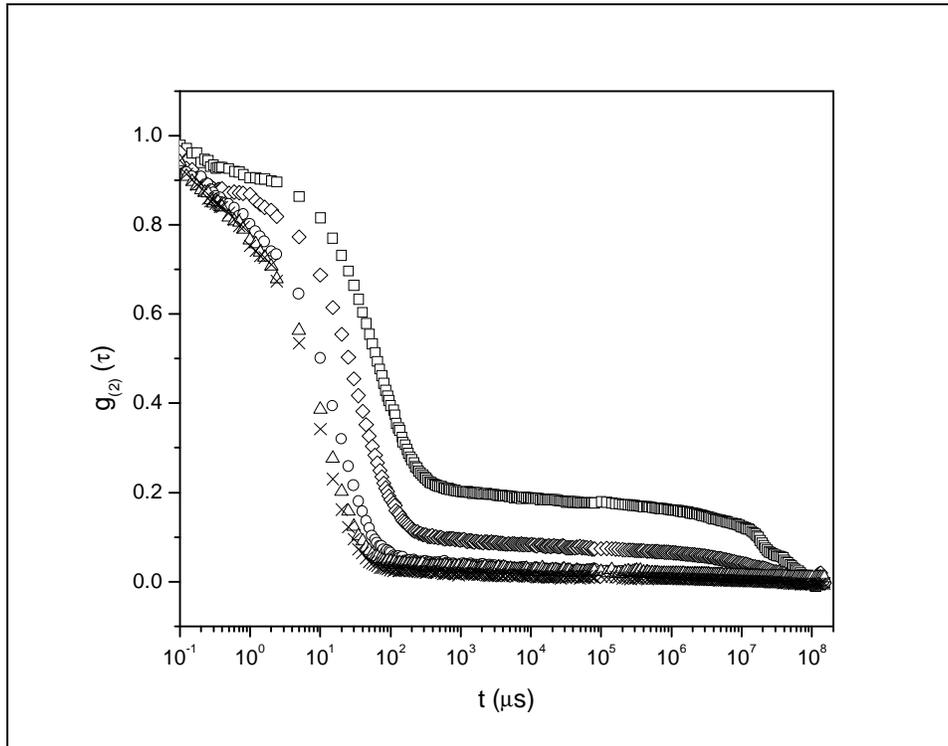


Figura 5.2.16: FCTs normalizadas para o sistema Cop.6/THF ($60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) para diferentes ângulos de observação θ , onde \square : 45° , \diamond : 60° , \circ : 90° , \triangle : 120° e \times : 135° .

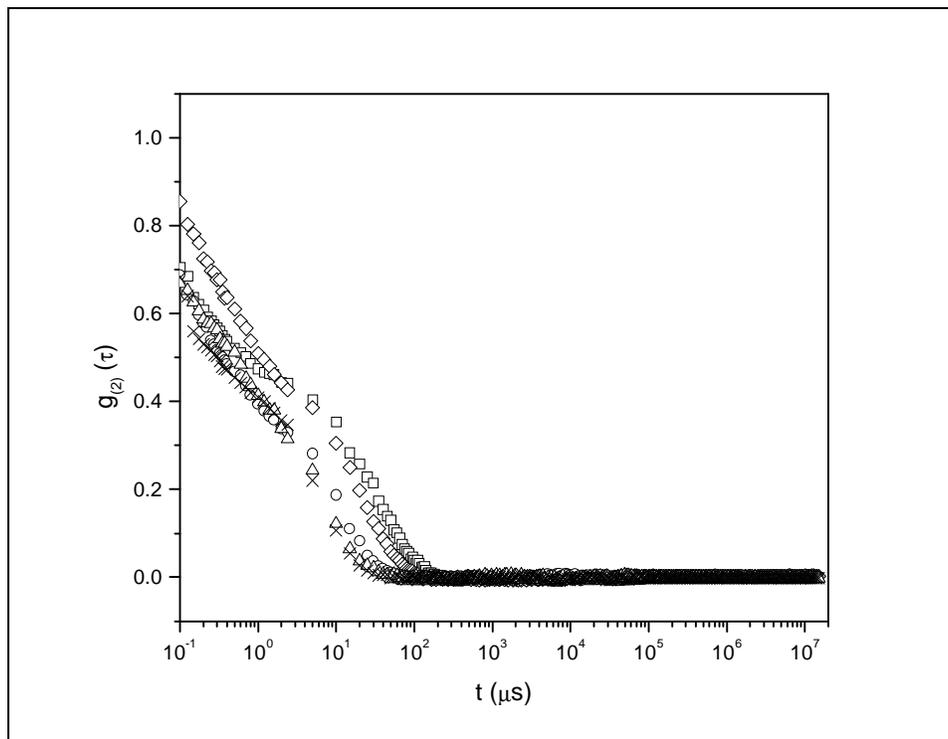


Figura 5.2.17: FCTs normalizadas para o sistema PMMA/ CHCl_3 ($60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) para diferentes ângulos de observação θ , onde \square : 45° , \diamond : 60° , \circ : 90° , \triangle : 120° e \times : 135° .

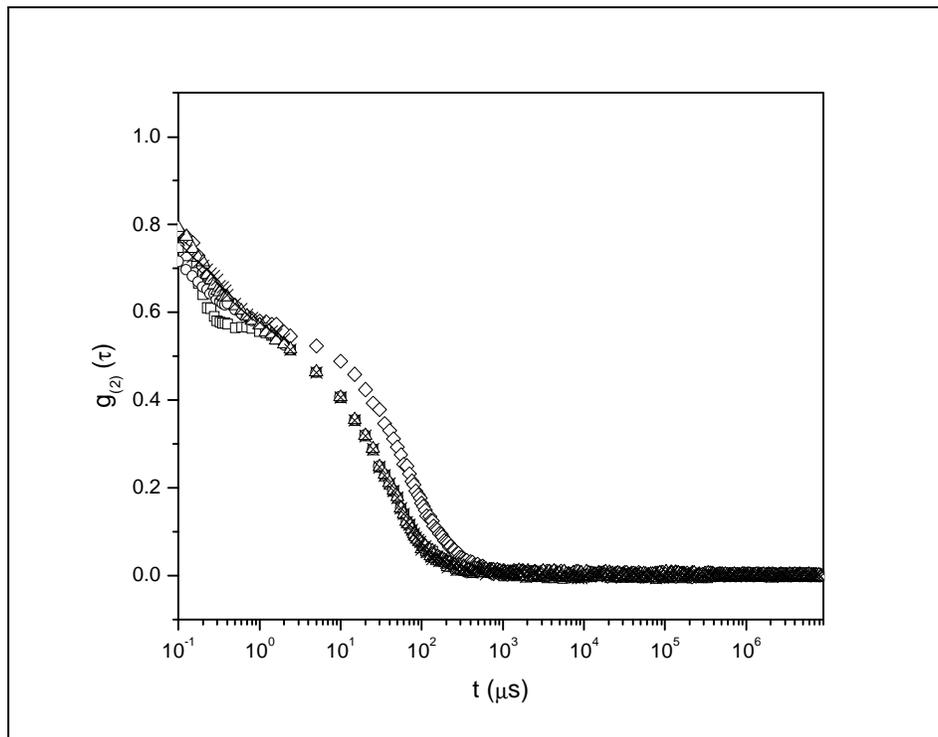


Figura 5.2.18: FCTs normalizadas para o sistema Cop.6/ CHCl_3 ($60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) para diferentes ângulos de observação θ , onde \square : 45° , \diamond : 60° , \circ : 90° , \triangle : 120° e \times : 135° .

Observam-se dois decaimentos exponenciais para as FCTs obtidas em THF, o que não é constatado nas FCTs em clorofórmio.

Como as soluções em clorofórmio não espalham muita luz, um artefato experimental pode ser observado nas FCTs para tempos de relaxação muito pequenos ($\cong 10^{-1}$ a $10^0 \mu\text{s}$). Mesmo assim, as FCTs continuam apresentando um decaimento exponencial simples, correspondendo a uma dinâmica cooperativa referente aos entrelaçamentos das cadeias poliméricas em solução.

A forma da FCT para as soluções em THF sugere dois processos dinâmicos, sendo que o processo mais lento (tempos maiores) é dependente do ângulo de observação tanto para o PMMA quanto para o Cop.6. Esta dependência mostra que em ângulos baixos, a dinâmica da rede domina a dinâmica do sistema. A esta dinâmica está associada a auto-difusão da rede formada (D_s). Mesmo em ângulos altos (60° e 90°) a presença deste movimento mais lento pode ser constatada.

A medida que vamos para valores maiores do ângulo de observação, a dinâmica predominante no sistema passa a ser a do modo rápido, relacionado a um processo de equilíbrio, relativo a um movimento característico de expansão e contração da rede (*swelling-deswelling*), denominado de coeficiente de difusão do gel (D_{gel}).⁹⁹

Para sistemas com PMMA tem-se, sob certas condições de concentração ($c \gg c^*$) e de tamanho de cadeia, que a FCT do polímero apresenta um segundo modo a tempos maiores como constatado neste trabalho.⁹⁸

Utilizando-se clorofórmio como solvente, na concentração de $60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a dinâmica é ainda referente aos entrelaçamentos das cadeias poliméricas em solução.

Para uma interpretação do comportamento dinâmico das amostras em THF analisou-se a taxa de relaxação em função de \bar{q}^2 para o modo rápido (**Figura 5.2.19**) e para o modo lento (**Figura 5.2.20**) na concentração de $60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ em THF.

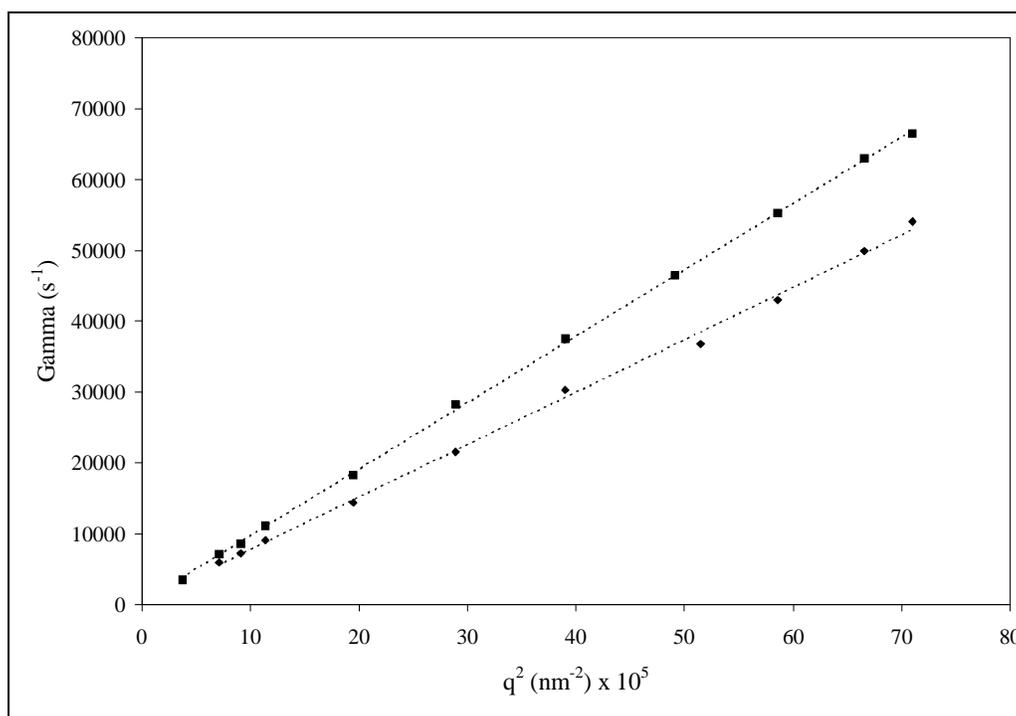


Figura 5.2.19: Taxa de relaxação (Γ) do modo rápido em função de \bar{q}^2 . Onde (\blacklozenge) PMMA/THF e (\blacksquare) Cop.6/THF na concentração de $60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

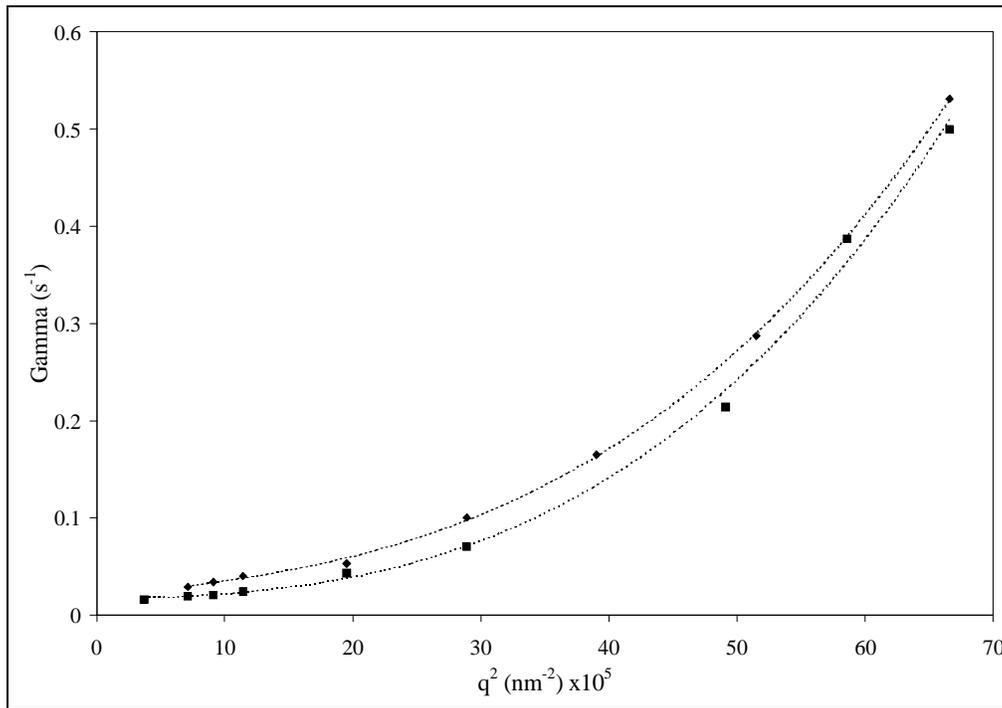


Figura 5.2.20: Taxa de relaxação (Γ) do modo lento em função de \vec{q}^2 . Onde (\blacklozenge) PMMA/THF e (\blacksquare) Cop.6/THF na concentração de $60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Nota-se que a dinâmica do modo rápido é difusional, isto é, a relação da taxa de relaxação em função de \vec{q}^2 é linear. Já para o modo lento, o movimento de auto-difusão da rede apresenta um desvio da linearidade, provavelmente devido a formação da estrutura contínua em solução.

O comportamento diferenciado do PMMA e do Cop.6 em THF na concentração de $60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ permitiram analisar a fração da amostra $a_2(\vec{q})$ que contribui para a estruturação da rede em cada solução, através de uma análise da altura dos *plateaus* do modo lento das FCTs normalizadas.⁹⁴ A **Figura 5.2.21** mostra os valores de $a_2(\vec{q})$ em função do quadrado do vetor de espalhamento.

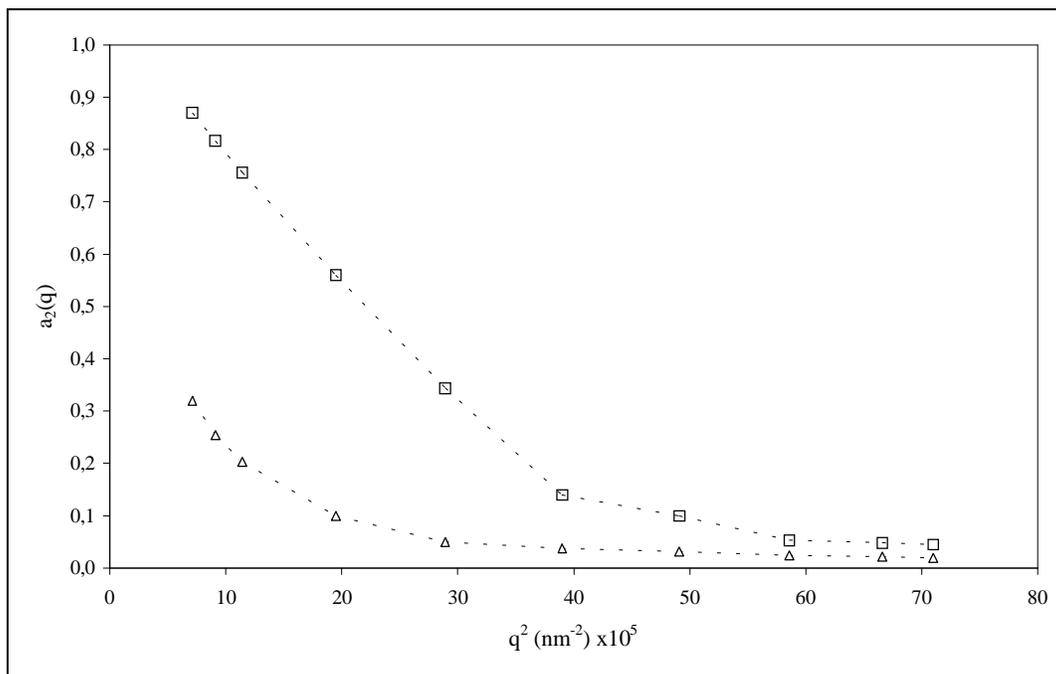


Figura 5.2.21: $a_2(\vec{q})$ para o polímero (□) e o Cop.6 (Δ) em solução de THF na concentração de $60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ em função do vetor de espalhamento \vec{q}^2 .

Nota-se para ambos os sistemas, PMMA/THF e Cop.6/THF, que o parâmetro $a_2(\vec{q})$ aumenta com a diminuição do ângulo de observação da luz espalhada. Assim, a dinâmica do modo lento domina a função de correlação em ângulos baixos. Pode-se ver também que a rede formada com o PMMA contribui mais para o modo lento na função de correlação do que a formada pelo copolímero.

Provavelmente a presença dos grupamentos benzazólicos, embora em pequena quantidade, contribui de forma decisiva nesta estruturação.

Como a análise das FCTs indicaram a presença de uma rede contínua em solução na concentração de $60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ tanto para o PMMA como para o Cop.6 em THF, calculou-se, além do coeficiente de difusão do gel (D_{gel}) e o coeficiente de auto-difusão da rede (D_s), os comprimentos de correlação relacionados ao modo rápido (ξ_{gel}) e ao modo lento (ξ_s) listados na **Tabela 5.2.2**.

Tabela 5.2.2: Coeficiente de difusão do gel (D_{gel}), coeficiente de auto difusão da rede (D_s) e seus respectivos comprimentos característicos do modo rápido (ξ_{gel}) e do modo lento (ξ_s) para o PMMA e Cop.6 em THF.

PMMA				Cop.6			
Modo Rápido		Modo Lento		Modo Rápido		Modo Lento	
$D_{gel} \times 10^7$	ξ_{gel}	$D_s \times 10^{12}$	$\xi_s \times 10^{-6}$	$D_{gel} \times 10^7$	ξ_{gel}	$D_s \times 10^{12}$	$\xi_s \times 10^{-6}$
($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	(nm)	($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	(nm)	($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	(nm)	($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	(nm)
7,9	4,9	5,5	7,1	9,5	4,1	5,4	7,2

Os valores de ξ_s indicam que na concentração de $60 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ em THF, o PMMA e o Cop.6 apresentam-se como uma única macroestrutura em solução. Visto o valor de ξ_s , pode-se dizer que trata-se de um gel, onde a estrutura responsável pela rede corresponde a uma macromolécula de massa molar infinitamente grande.

O movimento característico deste gel (D_{gel}) é uma ordem de grandeza mais rápido que o movimento dos entrelaçamentos (D_g) entre as cadeias poliméricas em solução no regime semi-diluído. Os valores de D_{gel} e ξ_{gel} referentes ao modo rápido para o PMMA e o Cop.6 diferem significativamente. O movimento de expansão e contração da rede é facilitado no Cop. 6 devido à incorporação da benzazola. Desta forma, o coeficiente de difusão apresentado pelo Cop. 6 (D_{gel}) é maior do que o apresentado pelo PMMA.

5.3. SLS e PCS combinados

Utilizando-se a Eq. 3.4.2 pôde-se analisar o coeficiente de fricção reduzido (f_c/f_o) em função do parâmetro k_{fc} , como mostra a **Figura 5.3.1**.

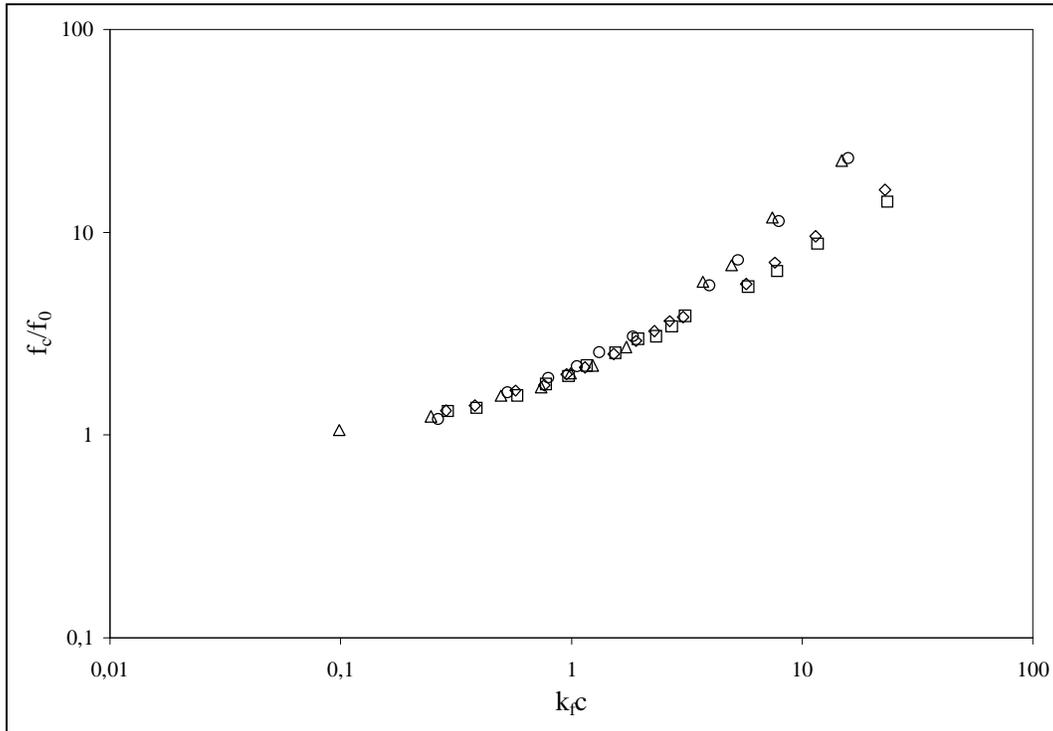


Figura 5.3.1: Coeficiente de fricção reduzido em função de $k_f c$, onde \circ : PMMA/THF, \diamond : Cop.6/THF, Δ : PMMA/CHCl₃ e \square : Cop.6/CHCl₃.

Observa-se em ambos os solventes, um comportamento linear do coeficiente de fricção reduzido em função do parâmetro $k_f c$ no regime diluído ($k_f c \leq 1$). Na região semi-diluída temos um desvio da linearidade, onde observa-se um aumento dos valores de f_c/f_0 para valores altos de $k_f c$. Nota-se também que utilizando-se clorofórmio como solvente, o aumento é mais acentuado. Este aumento de valores de f_c/f_0 no regime semi-diluído é devido ao fato das cadeias poliméricas apresentarem-se sobrepostas em solução, aumentando assim o coeficiente de fricção. O desvio é mais acentuado em clorofórmio, por ser melhor solvente que o THF, fazendo com que as cadeias poliméricas fiquem mais estendidas, proporcionando assim uma maior probabilidade de sobreposição e conseqüentemente um maior coeficiente de fricção.

Através dos valores de k_D (obtidos por PCS), A_2 e \overline{M}_w (obtidos por SLS) pôde-se determinar o parâmetro k_f para as amostras utilizando-se para tal a Eq. 3.4.4 e excluindo-se o volume específico parcial do polímero como pode ser visto na **Tabela 5.3.1**.

Tabela 5.3.1: Valores de k_D (mL·g⁻¹) e k_f (mL·g⁻¹) para o PMMA e copolímeros em THF e CHCl₃.

Sistema	THF		CHCl ₃	
	k_D	k_f	k_D	k_f
PMMA	397,4	196,9	851,6	660,9
Cop.1	354,7	226,7	878,8	659,0
Cop.2	418,5	207,9	882,0	609,6
Cop.3	394,6	199,7	877,9	599,0
Cop.4	370,4	227,9	854,4	663,6
Cop.5	409,1	174,4	950,5	613,6
Cop.6	372,5	264,7	941,5	621,4

Calculou-se também o k_D reduzido (k_{D_o}) e o k_f reduzido (k_{f_o}) através das equações (3.4.5) e (3.4.6). Estes valores, bem como os valores médios para estes parâmetros em cada solvente estão listados na **Tabela 5.3.2**.

Tabela 5.3.2: Valores experimentais de k_{D_o} e k_{f_o} para o PMMA e copolímeros em THF e CHCl₃.

Sistema	THF		CHCl ₃	
	k_{D_o}	k_{f_o}	k_{D_o}	k_{f_o}
PMMA	0,97	0,48	0,94	0,45
Cop.1	0,78	0,50	0,91	0,036
Cop.2	0,90	0,45	0,85	0,016
Cop.3	0,84	0,45	0,78	0,027
Cop.4	0,76	0,47	0,71	0,072
Cop.5	0,75	0,32	0,49	0,055
Cop.6	0,98	0,70	0,81	0,67
	$\bar{k}_{D_o} = 0,48$	$\bar{k}_{f_o} = 0,85$	$\bar{k}_{D_o} = 2,04$	$\bar{k}_{f_o} = 1,43$

Através dos parâmetros estáticos da cadeia polimérica em solução, pode-se calcular os valores teóricos esperados para os coeficientes reduzidos k_{D_o} e k_{f_o} , como mostrado na **Tabela 5.3.3**. Estes valores foram calculados com base na equação (3.4.13) para o PMMA e copolímeros. Valores médios de $\bar{X}_e = 0,55$ e $\bar{X}_e = 0,45$ foram encontrados em THF e clorofórmio, respectivamente.

Tabela 5.3.3: Valores teóricos de k_{D_o} e k_{f_o} para o PMMA e copolímeros em THF e CHCl_3 segundo Yamakawa⁷⁰, Akcasu-Benmona⁷⁷ e Selser-Cotts⁷⁹.

Teorias	THF		CHCl_3	
	k_{D_o}	k_{f_o}	k_{D_o}	k_{f_o}
Yamakawa^{a)}	-0,47	1,80	-0,71	1,44
Akcasu-Benmona^{b)}	-0,48	1,81	-0,49	1,21
Selser-Cotts^{c)}	-1,20	2,53	-1,56	2,29

a) eq 3.4.7 e eq 3.4.8.

b) eq 3.4.9 e eq 3.4.10.

c) eq 3.4.11 e eq 3.4.12.

Comparando os valores médios de k_{D_o} e k_{f_o} apresentados na **Tabela 5.3.2** com os valores teóricos mostrados na **Tabela 5.3.3**, podem-se notar diferenças significativas dos valores experimentais com os esperados teoricamente. Estas diferenças certamente são devidas ao PMMA e o Cop.6 não atingiram o limite de volume excluído na condição que foi realizado os experimentos.

Valores positivos de k_D de 0,17 e 12,23 $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ são encontrados para o PMMA em acetona, para uma massa molar ponderal média de 1×10^6 e $1,75 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente.⁹⁷ Para estas mesmas massas molares, valores de $k_f = 59,14$ e $79,66 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ são observados. Valores para o k_f reduzido foram de 8,75 para ambas massas molares. Neste mesmo trabalho, utilizando cloreto de *n*-butila como solvente os valores para o k_D foram de -14,70 e 20,40 $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$, $k_f = 13,88$ e $19,62 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ e valores de k_f reduzido de 2,76 e 2,84 para as mesmas massas molares de PMMA em acetona respectivamente.⁹⁷

Para o sistema PIMA/THF à 25 °C foi encontrado um valor médio de $2,6 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ para o k_D reduzido, para uma média de massa molar ponderal média de $1,2 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.⁷⁸ Valores negativos de k_D são encontrados também para os sistemas PMMA/acetona e PMMA/cloreto de *n*-butila, sendo estes $-13,2 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ (44 °C) e $-22,4 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ (40,8 °C) para um PMMA de massa molar ponderal média de $1,2 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Para um \bar{M}_w de $2,2 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ temos valores de $k_D = -24,2$ e $22,4 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ em acetona (44 °C) e cloreto de *n*-butila (40,8 °C) respectivamente.¹⁰⁰

Neste trabalho obtiveram-se também valores para a função de interpenetração $\psi(z)$ (Eq. 3.4.14), apresentados na **Tabela 5.3.4:**

Tabela 5.3.4: Valores do parâmetro de interpenetração, $\psi(z)$, para o PMMA e os copolímeros em ambos os solventes.

Sistema	$\psi(z)$	
	THF	CHCl ₃
PMMA	0,15	0,16
Cop.1	0,13	0,19
Cop.2	0,15	0,19
Cop.3	0,13	0,19
Cop.4	0,12	0,14
Cop.5	0,13	0,22
Cop.6	0,14	0,20

Através de uma análise nos dados apresentados na **Tabela 5.3.4** foi observado que em clorofórmio existe uma maior interpenetração das cadeias poliméricas, já que neste solvente as cadeias estão mais estendidas, aumentando assim a probabilidade de enrolamento da cadeia.

Observa-se também, através dos baixos valores do parâmetro de interpenetração, que o PMMA e o Cop.6 ainda não atingiram o limite de volume excluído, por isso uma análise quanto à estrutura polimérica não pode ser feita com base nos valores obtidos. Valores em torno de 0,25 foram publicados para $\psi(z)$ no sistema PIMA/THF para um polímero com massa molar ponderal média de $1,2 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. na temperatura de 25 °C.⁷⁸

Através da Eq. 3.2.9, utilizando-se o raio hidrodinâmico (R_h) como raio da esfera calcularam-se também os valores teóricos para o segundo coeficiente virial. Os mesmos são dados na **Tabela 5.3.5**.

Tabela 5.3.5: Valores experimentais e teóricos do segundo coeficiente virial A_2 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-2}$) para o PMMA e copolímeros em ambos os solventes.

Sistema	THF		CHCl_3	
	Exp. ($\times 10^4$)	Teor. ($\times 10^4$)	Exp. ($\times 10^4$)	Teor. ($\times 10^4$)
PMMA	1,79	9,9	2,49	24,4
Cop.1	1,70	10,6	2,54	33,0
Cop.2	1,91	11,3	2,52	22,6
Cop.3	1,79	11,3	2,48	23,7
Cop.4	1,77	11,5	2,40	27,9
Cop.5	1,79	13,3	2,67	37,7
Cop.6	1,78	8,5	2,69	23,7

Os valores teóricos obtidos para o A_2 mostram-se uma ordem de grandeza maiores do que os obtidos experimentalmente. Isto é devido aos polímeros apresentarem raios hidrodinâmicos maiores do que os esperados teoricamente. As cadeias poliméricas, por serem muito grandes e por estarem em soluções com dois bons solventes, encontram-se mais estendidas, fazendo com que ocorra uma maior probabilidade de interpenetração e conseqüentemente um coeficiente de fricção elevado. Nota-se no entanto que, teoricamente, o clorofórmio é esperado também ser melhor solvente para estes polímeros do que o THF.

Através da combinação do SLS e do PCS e utilizando-se os valores do raio de giro (R_g) e do raio hidrodinâmico (R_h) respectivamente, calculou-se o parâmetro ρ , sensível à conformação da cadeia polimérica em solução.¹⁰¹ Os valores do parâmetro ρ obtidos neste trabalho estão listados na **Tabela 5.3.6**.

Tabela 5.3.6: Valores do parâmetro para o PMMA e copolímeros em ambos solventes.

Sistema	ρ	
	THF	CHCl ₃
PMMA	0,964	0,783
Cop.1	0,979	0,675
Cop.2	0,946	0,764
Cop.3	0,982	0,745
Cop.4	0,980	0,766
Cop.5	0,928	0,620
Cop.6	1,03	0,754

Pode-se dizer, que as cadeias poliméricas tanto em THF como em clorofórmio estudadas neste trabalho comportam-se como esferas homogêneas, já que o valor teórico para tal é 0,778.¹⁰¹ Apesar da diferença dos valores para os polímeros em THF, diz-se que este ainda se apresenta em solução como uma esfera homogênea, já que para novos lineares monodispersos em bons solventes $\rho = 1,78$ e para conformações mais estendidas $\rho > 2,0$.¹⁰²

Valores de $\rho = 1,36$ são encontrados para um PMMA de $1 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ em acetona à 20 °C e em cloreto de n-butila tem-se que $\rho = 1,16$.⁹⁷ Para o sistema PIMA/THF um valor de 1,36 é encontrado para ρ .⁷⁸

6. Conclusões

Em regime diluído, a técnica de espalhamento de luz estático (SLS) mostrou-se mais adequada na determinação da massa molar ponderal média para o PMMA e para os copolímeros em relação a cromatografia por exclusão de tamanho (SEC). Obteve-se o raio de giro (R_g) e o segundo coeficiente virial (A_2) dos polímeros em solução.

O clorofórmio e THF são bons solventes para os polímeros e copolímeros estudados, sendo o CHCl_3 melhor solvente que o THF.

Em regime diluído, o PMMA e o Cop.6 em ambos os solventes mostram a ausência de heterogeneidade em solução. Uma estrutura de cadeias lineares flexíveis é encontrada para o polímero e copolímeros, com uma conformação de esfera homogênea. Em clorofórmio existe uma maior interpenetração das cadeias poliméricas do que em THF.

Em regime diluído tanto o PMMA como o Cop.6 em ambos os solventes apresentam um único movimento, com uma dinâmica referente às cadeias poliméricas em solução, sendo esta dinâmica de ordem difusional.

Obteve-se o coeficiente de difusão translacional à diluição infinita e o raio hidrodinâmico dos PMMA e copolímeros em ambos solventes. Valores maiores de R_h para o clorofórmio foram observados devido a este ser melhor solvente que o THF.

Em regime semi-diluído, na concentração de $60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ em THF, ocorre a formação de uma estrutura contínua tanto com o PMMA como com o Cop.6. Em clorofórmio na mesma concentração não ocorre a formação desta estrutura contínua.

No regime semi-diluído, o PMMA e o Cop.6 mostram um único decaimento exponencial em THF e em clorofórmio até a concentração de $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ com uma dinâmica associada a um movimento cooperativo, relativo ao entrelaçamento das cadeias poliméricas. A dinâmica deste movimento é difusional.

Em regime diluído e semi-diluído observou-se uma diminuição de τ para o PMMA e o Cop.6 com o aumento do ângulo de observação. Valores menores foram encontrados para τ no regime semi-diluído nos dois solventes a ângulo finito. Isto é devido a estes estarem associados a uma difusão cooperativa referentes aos entrelaçamentos entre as cadeias poliméricas, que possuem uma dinâmica mais rápida do que toda a cadeia polimérica. Notou-se também uma leve diferença nos tempos de relaxação considerando-se PMMA e Cop.6 em um mesmo solvente. Então, em regime semi-diluído, a modificação estrutural imposta pela incorporação do corante ao PMMA interfere apenas na dinâmica local do sistema.

O PMMA e o Cop.6 mostram uma aumento do coeficiente de difusão cooperativo no regime semi-diluído à medida que a concentração aumenta em ambos os solventes. Isto indica um aumento no número de pontos de entrelaçamento entre as cadeias poliméricas. Conseqüentemente uma diminuição no comprimento de correlação (ξ) é observada.

O PMMA e o Cop.6 na concentração de $60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ em THF apresentam dois decaimentos exponenciais, sendo o processo mais lento dependente do ângulo de observação, estando associado ao movimento de toda a rede formada. A auto-difusão desta rede apresenta um desvio da linearidade, devido à formação da estrutura contínua em solução. O segundo movimento é um processo mais rápido referente a um processo de equilíbrio, relativo a um movimento característico de expansão e contração da rede. A dinâmica deste modo rápido é difusional e a do modo lento apresenta um desvio da linearidade devido a formação da estrutura contínua.

Tanto para o PMMA como para o Cop.6 a fração da amostra que contribui para a estruturação da rede em solução aumenta com a diminuição do ângulo de observação da luz espalhada. Assim, a dinâmica do modo lento domina a função de correlação em ângulos baixos.

A rede formada com o PMMA na concentração de $60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ contribui mais para o modo lento na função de correlação do que a formada pelo copolímero. Provavelmente a presença dos grupamentos benzazólicos, embora em pequena quantidade, contribui de forma decisiva nesta estruturação.

Os sistemas PMMA/THF e Cop.6/THF na concentração de $60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ apresentam-se como uma única macroestrutura em solução e, visto o valor de ξ e do comportamento de $a_2(\vec{q} = 0)$ pode-se dizer que trata-se de um gel, onde a estrutura responsável pela rede corresponde a uma macromolécula de massa molar infinitamente grande.

O movimento característico deste gel (D_{gel}) é uma ordem de grandeza mais rápido que o movimento dos entrelaçamentos entre as cadeias poliméricas em solução no regime semi-diluído.

Na concentração de $60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ utilizando-se clorofórmio como solvente um único movimento é observado, com uma dinâmica referente à difusão cooperativa das cadeias poliméricas em solução.

O PMMA e o Cop.6 no regime diluído apresentam um comportamento linear do coeficiente de fricção reduzido em ambos os solventes em função do parâmetro $k_f c$. Na região semi-diluída observa-se um desvio da linearidade, sendo que em clorofórmio o desvio é mais acentuado devido a este ser melhor solvente que o THF, fazendo com que as cadeias poliméricas fiquem mais estendidas.

7. Referências

1. Soffer, B. H.; McFarland, B. B. *Appl. Phys. Lett.* **1967**, *10*, 266.
2. Catalán, J.; Del Valle, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4321.
3. Catalán, J.; Fabero, F.; Guijarro, M. S.; Claramunt, R. M.; Santa Maria, J. D.; Foces-Foces, M. C.; Cano, F. H.; Elguero, J. E.; Sastre, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 747.
4. O'Connor, D. B.; Scott, G. W. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10252.
5. Tarkka, R. M.; Jenekhe, S. A. *Mat. Res. Soc. Symp.* **1996**, *413*, 97.
6. Acuña, A. U.; Costela, A.; Muños, J. M. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2807.
7. Acuña, A. U.; Amat, F.; Catalán, J.; Costela, A.; Figueira, L. M.; Muños, J. M. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *132*, 567.
8. Costela, A.; Amat, F.; Catalán, J.; Douhal, A.; Figuera, J. M.; Muñoz, J. M.; Acuña, A. U. *Opt. Commun.* **1987**, *64*, 457.
9. Woolfe, G. J.; Melzig, M.; Schneider, S.; Dorr, F. *Chem. Phys.* **1983**, *77*, 127.
10. Stefani, V.; Souto, A. A. *Dyes and Pigments* **1992**, *20*, 97.
11. Arnaut, L. G.; Formosinho, S. J. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1993**, *75*, 1.
12. Formosinho, S. J., Arnaut, L. G., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1993**, *75*, 21.
13. Hergenrother, P. M. *Chemtech.* **1984**, *14*, 496.
14. Chou, P.; McMorrow, D.; Aartsma, T. J.; Kasha, M. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4596.
15. Acuña, A. U.; Amat-Guerri, F.; Costela, A.; Douhal, A.; Figueira, J. M.; Florido, F.; Sastre, R. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *187*, 98.
16. Krasovitskii, B. M.; Bolotin, B. M. *Organic Luminescent Materials*; Weinheim, VCH: Weinheim, **1988**.
17. Haugland, R. *Handbook of Fluorescent Probes and Research Chemicals*; 5^a Ed. Eugene: Molecular Probes, Inc., **1992**.
18. Lin, G. C.; Awad, E. S.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10442.
19. Nishiya, T.; Yamauchi, S.; Hirota, N.; Baba, M.; Hanazaki, I. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 5730.
20. Menzel, E. R.; Duff, J. M. *J. Forensic. Sci.* **1979**, *24*, 96.
21. Menzel, E. R.; *J. Forensic. Sci.* **1982**, *27*, 918.
22. Gibson, E. P. *J. Forensic. Sci.* **1978**, *23*, 680.
23. March, J. *Advanced Organic Chemistry*; 4^a. Ed. John Wiley and Sons: Inc., Nova Iorque, **1992**.

-
24. Frey, W.; Laermer, F.; Elsaesser, T. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10391.
 25. Engeland, T. A.; Bultmann, T.; Ernsting, N. P.; Rodriguez, M. A.; Thiel, W. *Chem. Phys.* **1992**, *163*, 43.
 26. Ríos, M. A.; Ríos, M. C. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1560.
 27. Domingues Jr., N. S.; Krug, C.; Livotto, P. R.; Stefani, V. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, *9*, 1861.
 28. Klöpffer, W. *Adv. Photochem.* **1977**, *30*, 311.
 29. Acuña, A. U.; Catalán, J.; Toribio, F. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 241.
 30. Campo, L. F. Dissertação de Mestrado; UFRGS, Porto Alegre, Brasil **1999**.
 31. de Gennes, P. G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*; 4^a Ed. Cornell University Press, **1991**.
 32. Burchard, W. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1498.
 33. Tyndall, J. *Phil. Mag.* **1869**, *37*, 384; *38*, 156.
 34. Rayleigh, Lord *Phil. Mag.* **1871**, *41*, 107, 274, 447.
 35. Rayleigh, Lord *Phil. Mag.* **1881**, *12*, 81.
 36. Rayleigh, Lord *Phil. Mag.* **1889**, *47*, 375.
 37. Rayleigh, Lord *Proc. Roy. Soc. A* **1910**, *84*, 25.
 38. Rayleigh, Lord *Proc. Roy. Soc. A* **1914**, *90*, 219.
 39. Rayleigh, Lord *Proc. Roy. Soc. A* **1918**, *94*, 296.
 40. Debye, P. *Ann. Phys.* **1915**, *46*, 809.
 41. Gans, R. *Ann. Phys.* **1925**, *76*, 29.
 42. Mie, G. *Ann. Phys.* **1908**, *25*, 377.
 43. Debye, P. *Ann. Phys.* **1909**, *30*, 755.
 44. Debye, P. Tese de Doutorado, Munique, Alemanha, **1909**.
 45. Smoluchowski, M. *Ann. Phys.* **1908**, *25*, 205.
 46. Einstein, A. *Ann. Phys.* **1910**, *33*, 1275.
 47. Zernike, F.; Prins, T. H. *Z. Physik.* **1927**, *41*, 184.
 48. Ornstein, L. S.; Zernike, F. *Proc. Acad. Sci. Amst.* **1914**, *17*, 793.
 49. Ornstein, L. S.; Zernike, F. *Proc. Acad. Sci. Amst.* **1916**, *19*, 1312, 1321.
 50. Ornstein, L. S.; Zernike, F. *Phys. Z.* **1926**, *27*, 761.
 51. Zimm, B. H. *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 1093.
 52. McIntyre, D.; Gornick, F. *Light Scattering from Dilute Polymer Solutions*; Gordon and Breach: Nova Iorque, **1964**.
 53. Brillouin, L. *Comptes Rendus* **1914**, *158*, 1331.

-
54. Brillouin, L. *Ann. Phys.* **1922**, *17*, 88.
55. Pecora, R. *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 1604.
56. Brown, W. *Dynamic Light Scattering. The Method and some Applications*; 1^a Ed. Clarendon Press: Oxford, **1993**.
57. Brown, W. *Light Scattering. Principles and Developments*; 1^a Ed. Clarendon Press: Oxford, **1996**.
58. Bodor, G. *Structural Investigation of Polymers*; Ellis Horwood Limited: Inglaterra, **1991**.
59. Tanford, C. *Physical Chemistry of Macromolecules*; John Wiley and Sons: Nova Iorque, **1961**.
60. Pecora, R.; Berne, B. J. *Dynamic Light Scattering with applications to Chemistry, Biology and Physics*; John Wiley and Sons: Nova Iorque, **1976**.
61. Huglin, M. B. *Light Scattering from Polymer Solution*; Academic Press Inc.: Londres, **1972**.
62. Kratochvil, P. *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*. Elsevier: Amsterdã, **1987**.
63. Burchard, W. *Makromol. Chem. Makromol. Symp.* **1988**, *18*, 1.
64. Burchard, W. *In Applied fiber Science*; Ed. F. Happey. Academic Press: Nova Iorque, **1978**.
65. Hiemenz, P. C. *Polymer Chemistry. The Basic Concepts*; Marcel Dekker Inc., **1984**.
66. Comprehensive Polymer Science. *The Synthesis, Characterization, Reactions & Applications of Polymers*. Vol 1. Pergamon Press. Scattering Properties and Photon Correlation Spectroscopy, **1989**.
67. Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, **1963**.
68. Berry, G. C.; Casassa, E. F. *Light Scattering from Solutions of Macromolecules*; Slade Ed.: Marcel Dekker, **1975**.
69. Friedman, H. L. *A course in Statistical Mechanics*; Prentice-Hall: Englewood Cliffs, Nova Iorque, **1985**.
70. Yamakawa, H. *Modern Theory of Polymer Solutions*; Harper & Row: Nova Iorque, **1971**.
71. Carnahan, N. F.; Starling, K. E. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 635.
72. Dautzenberg, H. *Faserforsch. Textil.* **1970**, *21*, 341.
73. Chu, B. *Laser Light Scattering. Basic Principles and Practice*. 2^a Ed. Academic Press Inc.: São Diego CA, **1991**.

-
74. Pecora, R. *Dynamic Light Scattering. Applications of Photon Correlation Spectroscopy*; Plenum Press: Nova Iorque, **1985**.
75. Richtering, W.; Gleim, W.; Burchard, W. *Macromolecules* **1992**, *25*, 3795.
76. Yamakawa, H. *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 2995.
77. Akcasu, A. Z.; Benmouna, M. *Macromolecules* **1978**, *11*, 1193.
78. Zhang, X. Q.; Wang, C. H. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **1994**, *32*, 1951.
79. Selser, J.; Cotts, P. *Macromolecules* **1990**, *23*, 2050.
80. Bica, C. I. D.; Burchard, W.; Stadler, R. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 3407.
81. Freed, K.; Douglas, F. *Macromolecules* **1984**, *17*, 1854.
82. *Software* adaptado, cedido pelo Grupo de Físico-Química I: Univ. de Bielefeld, Alemanha.
83. Campo, L. F.; Corrêa, D. S.; Araújo, M. A.; Stefani, V. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 832.
84. Flippen, R. B. *Photon Correlation Spectroscopy*. Em Barth, H. G.; Mays, J. W. *Modern Methods of Polymer Characterization*; John Wiley & Sons Inc. Vol. 113, **1991**.
85. Koppel, D. E. *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 4814.
86. Phillies, G. D. J. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 91.
87. Gulari, E.; Gulari, E.; Chu, B. *Polymer* **1982**, *23*, 649.
88. Provencher, S. W. *Comput. Phys. Commun.* **1982**, *27*, 213.
89. Bodmann, O. *Makromol. Chem.* **1969**, *122*, 196.
90. Giebel, L.; Benmouna, M.; Borsali, R.; Fischer, E. W. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2433.
91. Strazielle, C.; Duval, M.; Benmouna, M. *Macromolecules* **1994**, *27*, 4960.
92. Degoulet, C.; Nicolai, T.; Durand, D.; Busnel, J. P. *Macromolecules* **1995**, *28*, 6819.
93. Tomai, Y.; Konishi, T.; Einaga, Y.; Fujii, M.; Yamakawa, H. *Macromolecules* **1990**, *23*, 4067.
94. Bica, C. I. D.; Burchard, W.; Stadler, R. *Eur. Polym. J.* **1997**, *33*, 1759.
95. Otha, T.; Oono, Y. *Phys. Lett.* **1983**, *79*, 839.
96. Burchard, W. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1990**, *39*, 179.
97. ter Meer, H. U.; Burchard, W.; Wunderlich, W. *Colloid. & Polymer Sci.* **1980**, *258*, 675.
98. Faraone, A.; Magazù, S.; Maiasano, G.; Ponterio, R.; Villari, V. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1128.
99. Heckmeier, M.; Mix, M.; Strobl, G. *Macromolecules* **1997**, *30*, 4454.

-
100. Dehara, K.; Yoshizaki, T.; Yamakawa, H. *Macromolecules* **1993**, *26*, 5137.
101. Burchard, W.; Richtering, W. *Progr. Colloid & Polymer Sci.* **1989**, *80*, 151.
102. Burchard, W. *Adv. in Polymer Science* **1983**, *48*, 1.