

Carolina Montanheiro Noronha

**AUTO-ORGANIZAÇÃO DE COPOLÍMEROS HÍBRIDOS EM
BLOCO A BASE DE OLIGOSSACARÍDEO EM FILMES FINOS
E APLICAÇÃO COMO DISPOSITIVOS EMISSORES DE LUZ**

Tese submetida ao Programa de Pós-
graduação em Ciência dos Alimentos
da Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau de
Doutor em Ciência dos Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Luiz
Manique Barreto

Coorientador: Prof. Dr. Redouane
Borsali

Florianópolis
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Noronha, Carolina Montanheiro
AUTO-ORGANIZAÇÃO DE COPOLÍMEROS HÍBRIDOS EM
BLOCO A BASE DE OLIGOSSACARÍDEO EM FILMES FINOS E
APLICAÇÃO COMO DISPOSITIVOS EMISSORES DE LUZ /
Carolina Montanheiro Noronha ; orientador, Pedro
Luiz Manique Barreto, coorientador, Redouane
Borsali, 2017.
200 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de
Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, Florianópolis,
2017.

Inclui referências.

1. Ciência dos Alimentos. 2. Auto-organização. 3.
Filmes finos. 4. Copolímeros em bloco. 5.
Nanotecnologia. I. Barreto, Pedro Luiz Manique. II.
Borsali, Redouane. III. Universidade Federal de
Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência
dos Alimentos. IV. Título.

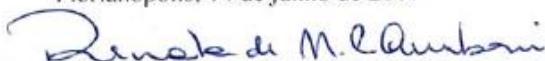
AUTO-ORGANIZAÇÃO DE COPOLÍMEROS HÍBRIDOS EM BLOCO A BASE DE OLIGOSSACARÍDEO EM FILMES FINOS E APLICAÇÃO COMO DISPOSITIVOS EMISSORES DE LUZ

Por

Carolina Montanheiro Noronha

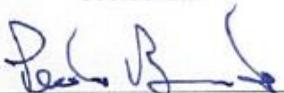
Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutorado em Ciência dos Alimentos”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós Graduação em Ciência dos Alimentos.

Florianópolis, 14 de junho de 2017

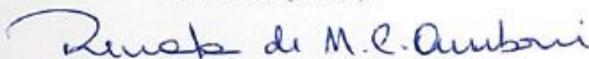


Prof. (a). Dr. (a). Renata Dias de Mello Castanho Amboni
Coordenador

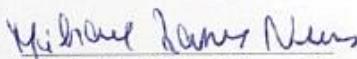
Banca Examinadora:



Prof.(a) Dr.(a). Pedro Luiz Manique Barreto,
Orientador (UFSC)



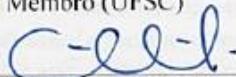
Prof.(a) Dr.(a). Silvia Maria Martelli,
Membro (UFGD)



Prof.(a) Dr.(a). Micheal Ramos Nunes,
Membro (IFSC/Lages)



Prof.(a) Dr.(a). Marcos Antônio Segatto Silva,
Membro (UFSC)



Prof.(a) Dr.(a). Edna Regina Amante,
Membro (UFSC)



Prof.(a) Dr.(a). Wildes Maria Scussel,
Membro (UFSC)

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Fernando e Rosanna, cujo amor
incondicional e incentivo, me encorajou nos
períodos mais difíceis. Obrigada por
acreditarem em mim e, principalmente pela
compreensão dos momentos de minha
ausência.*

AGRADECIMENTOS

Ao orientador Prof. Dr. Pedro Luiz Manique Barreto, por mais uma vez ter me aceito como sua aluna orientada. Agradeço pela oportunidade, aprendizados, paciência, orientação e confiança no desenvolvimento deste trabalho;

Ao orientador do doutorado no exterior Dr. Redouane Borsali, pela oportunidade da realização deste trabalho no CERMAV e por ter me acolhido em sua equipe Physicochimie des Glycopolymères;

Aos membros da Banca Examinadora, pelas sugestões e contribuições neste trabalho;

Ao pesquisador Dr. Issei Otsuka, por todo auxílio na parte experimental, conhecimento transmitido, orientação e incentivo;

Ao pesquisador Dr. Cyrille Rochas, pela assistência nos experimentos de SAXS e pelas madrugadas em claro passadas no ESRF em Grenoble;

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), por ter disponibilizado toda sua infraestrutura e ter possibilitado minha formação acadêmica;

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos (PGCAL) e a todos os (as) professores (as), funcionários e ao secretário Sérgio de Souza;

Aos demais pesquisadores e funcionários do CERMAV, Drs. Sami Halila, Frederic Dubreil, Christine Lancelon-Pin e Christophe Travelet, pela contribuição para a realização dos experimentos.

Aos queridos amigos e colegas do Laboratório de Reologia e Polímeros Naturais, Sabrina M. De Carvalho, Cleonice da Rosa, Matheus Maciel, Aline Rosa, Bianca Gasparin, Daniele Ziglia, Ana Paula Melo, Michelle Heck, Bruna Jummes, Ana Paula Zapelini, Giovana Basso, Tiago da Silva, que estiveram ao meu lado e partilharam das minhas alegrias e dificuldades durante a realização deste trabalho.

Ao querido amigo “das antigas” Ângelo Matos, pela amizade, conversas e descontrações durante os períodos de tensão.

Aos grandes amigos que foram minha família na França, Karine, Nivea, Soraia, Thalita e Eder, em especial ao Luis Costa Silva, que me auxiliou, desde a minha chegada em Grenoble, e em todos os momentos em que mais precisei.

Aos colegas e amigos do CERMAV Yoko Otsuka, Djamilia Ouhab e Laurent Goujon. Obrigada pelas conversas e ensinamentos. E também

às sempre simpáticas polonesas Anna Wolnik e Anna Szarpak-Jankowska,.

Ao European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) pela realização dos experimentos de SAXS.

Ao Instituto de Química Molecular de Grenoble (NanoBio-ICMG) e ao seu responsável, Hugues Bonet

Juliana Dreyer, pela auxílio nas análises de fluorescência;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro e ao Programa Ciência sem Fronteiras por ter me proporcionado a experiência de realizar o estágio de doutorado sanduiche no exterior.

Ao Benjamin Rochas, pelo companheirismo, motivação e paciência. Obrigada por todo auxílio prestado. Minha estadia na França não seria a mesma sem você.

Existem fatos que a Ciência ainda não consegue explicar. Por isso, agradeço a Deus por ter me guiado da melhor maneira possível e por ter colocado pessoas maravilhosas na hora certa durante toda esta trajetória.

Por fim, agradeço ao meu bem mais precioso: minha Família, Fernando, Rosanna e Bê, que mesmo distantes, sempre se fizeram presentes. Obrigada pelo carinho, apoio e compreensão.

Muito obrigada!!

RESUMO

Este estudo descreve a auto-organização de um copolímero híbrido em bloco a base de um oligossacarídeo, constituído por maltoheptaose (MH), como bloco natural, e polimetilmetacrilato (PMMA), como bloco sintético, na escala de 10 nm. A aplicabilidade desse copolímero como *template* para dispositivos nanoestruturados emissores de luz foi também explorada. O copolímero previamente sintetizado pela reação de *click chemistry* foi caracterizado pelas análises de RMN ^1H , FT-IR e SEC. Foram obtidos quatro diferentes copolímeros, MH-*b*-PMMA $_{3k}$, MH-*b*-PMMA $_{5k}$, MH-*b*-PMMA $_{9k}$ e MH-*b*-PMMA $_{19k}$, nos quais o bloco flexível sintético (PMMA) possui as respectivas massas molares de 2680, 5080, 9480 e 19380 g mol $^{-1}$, e o bloco rígido (MH) possui massa molar constante ($M_n = 1153$ g mol $^{-1}$). As morfologias dos copolímeros nos filmes finos e no estado de *bulk* foram caracterizadas utilizando a microscopia de força atômica (AFM) e espalhamento de raio-X a baixo ângulo (SAXS). O estudo de SAXS, determinado pelo tempo das amostras dos copolímeros em *bulk* durante o processo de *annealing* térmico, indicou uma separação de fases em estruturas periódicas na escala de 10 nm através do aquecimento acima de suas temperaturas de transição vítrea (T_g s). No entanto, uma pobre organização foi obtida, uma vez que as T_g s dos copolímeros são muito próximas das suas temperaturas de degradação (T_d s). Por esse motivo, o *annealing* sob o vapor de solventes (SVA) foi utilizado para alcançar a segregação da microfase sem a utilização da temperatura. Copolímeros tratados com um sistema simples de solventes apresentaram uma organização micelar. Para o SVA com misturas binárias, foi primeiramente utilizada uma mistura de solventes de THF, um bom solvente para o bloco de PMMA, e H $_2$ O, um bom solvente para o bloco de MH. O SVA induziu a auto-organização nas amostras dos copolímeros em diferentes fases dependendo da fração em volume (ϕ_{MH}) do copolímero e da fração em massa de THF e H $_2$ O no *annealing*. Por exemplo, os copolímeros com ϕ_{MH} relativamente maiores MH-*b*-PMMA $_{3k}$ ($\phi_{MH} = 0,27$) e MH-*b*-PMMA $_{5k}$ ($\phi_{MH} = 0,16$), se auto-organizaram em fases lamelares, enquanto que a amostra de copolímero com fração em volume relativamente menor ($\phi_{MH} = 0,10$), MH-*b*-PMMA $_{9k}$, se auto-organizou em fase cilíndrica quando foi utilizado o sistema THF/H $_2$ O = 20/80 (m/m) no *annealing*. Por outro lado, o *annealing* com vapor de solvente com uma fração maior de THF, *i.e.* THF/H $_2$ O = 40/60 (m/m), induziu a auto-organização em fases cilíndricas para o MH-*b*-PMMA $_{3k}$ e MH-*b*-PMMA $_{5k}$. Outros sistemas de SVA de misturas binárias de solventes,

THF/MeOH e EA/MeOH, foram utilizados para melhorar a auto-organização, de acordo com o diagrama de fases de equilíbrio vapor-líquido. Foram obtidas estruturas tipo cilíndricas bem organizadas, revelando tamanhos de domínio inferiores a 10 nm. Esta dimensão de escala de 10 nm encontrada para a auto-organização do MH-*b*-PMMA está abaixo do comprimento de difusão de éxcitons, cerca de 10 nm. Esta característica foi explorada para realizar filmes emissores de luz ajustáveis, em que moléculas de 4,4'-bipiridina ativas são confinadas no domínio sacarídico organizado devido à formação de múltiplas interações de ligação de hidrogênio entre grupos hidroxilas dos blocos de carboidratos e as moléculas pequenas. As ligações de hidrogênio das moléculas “*guest*” foram confirmadas pela espectroscopia de infravermelho (FT-IR) e análises de SAXS. As imagens de AFM mostraram uma melhora na qualidade da auto-organização após a dopagem do copolímero com menor cadeia “*coil*” (MH-*b*-PMMA_{3k}). A espectroscopia de fluorescência mostrou propriedades emissoras de luz do copolímero e das moléculas 4,4'-bipiridina, possibilitando as aplicações em nanoeletrônicos, biossensores, dispositivos fotônicos e de memória.

Palavras-chave: Copolímeros híbridos em bloco. Auto-organização. Filmes finos.

ABSTRACT

This study describes the self-assembly of oligosaccharide-based hybrid block copolymer consisting of maltoheptaose (MH), as a natural block, and poly(methyl methacrylate) (PMMA), as the synthetic block, into 10 nm scale. The applicability of this copolymer as a template for light-emitting nanostructured devices was also explored. The copolymer previously synthesized by the click chemistry reaction, was further characterized by ^1H NMR, FT-IR and SEC analysis. Four different copolymers have been obtained, MH-*b*-PMMA_{3k}, MH-*b*-PMMA_{5k}, MH-*b*-PMMA_{9k} and MH-*b*-PMMA_{19k}, in which synthetic coil blocks (PMMA) have different molar masses of 2680, 5080, 9480 e 19380 g mol⁻¹, respectively, and rod blocks (MH) have constant molar mass ($M_w = 1153$ g mol⁻¹). The morphologies of copolymers thin film and bulk samples were characterized by using atomic force microscope (AFM) and small-angle X-ray scattering (SAXS). The time resolved SAXS study of the copolymer bulk samples during thermal annealing process indicated that the copolymers phase separate into 10 nm scale periodical structures by heating above their glass transition temperatures (T_g s). However, a poorly organization was obtained since the T_g s of copolymers are very close to their degradation temperatures (T_d s). For this reason, solvent vapor annealing (SVA) was used to reach the microphase segregation without using the temperature. Copolymers annealed with a simple solvent system presented a micellar organization. For SVA with binary mixtures, it was firstly used mixed solvent of THF, a good solvent for PMMA block, and H₂O, a good solvent for MH block. The SVA induced self-organizations of the copolymers samples into different phases depending on the volume fraction ϕ_{MH} and the weight fraction of THF and H₂O in the annealing solvent. For instance, the copolymers with relatively higher ϕ_{MH} , MH-*b*-PMMA_{3k} ($\phi_{\text{MH}} = 0.27$) and MH-*b*-PMMA_{5k} ($\phi_{\text{MH}} = 0.16$) self-organized into lamellar phases while the copolymer sample with relatively lower ϕ_{MH} , MH-*b*-PMMA_{9k} ($\phi_{\text{MH}} = 0.10$), self-organized into cylindrical phase by using THF/H₂O = 20/80 (w/w) as the annealing solvent. On the other hand, the solvent vapor annealing with larger fraction of THF, *i.e.* THF/H₂O = 40/60 (w/w), induced cylindrical phases for MH-*b*-PMMA_{3k} and MH-*b*-PMMA_{5k}. Another SVA system of binary mixture of solvents, THF/MeOH and EA/MeOH, were used to improve the self-organization, according to the phase diagram vapor-liquid equilibrium. Well organized cylindrical-like structures were reached revealing domain sizes below 10 nm. This 10 nm scale

dimension found for the self-assembly MH-*b*-PMMA is below the exciton diffusion length about 10 nm. This feature has been exploited to realize tunable-light-emitting films in which active 4,4'-bipyridine molecules are confined in organized saccharidic domain due to the formation of multiple hydrogen-bonding interactions between hydroxyl groups of carbohydrate blocks and small molecules. The hydrogen-bond of the guest molecules was confirmed by infrared spectroscopy (FT-IR) and SAXS analyses. AFM images showed an improvement in the self-organization quality after doping the low coil copolymer (MH-*b*-PMMA_{3k}). Fluorescence spectroscopy showed the light emitting properties of copolymers and 4,4'-bipyridine molecules, enabling the applications in nanoelectronic, biosensors, photonic and memory devices.

Keywords: Hybrid block copolymer. Self-assembly. Thin films.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I

- Figura 1 - Diferentes tipos de copolímeros de acordo com a distribuição dos monômeros a) estatístico (ou aleatório), b) alternado, c) em bloco e d) enxertado. 37
- Figura 2 - Diferentes tipos de copolímeros de acordo com a disposição dos blocos (a) dibloco, (b) tribloco, (c) multibloco e (d) estrela. 37
- Figura 3 - Representação esquemática das principais morfologias possíveis a partir de um copolímero em bloco. Em solução: micelas, micelas cilíndricas e vesículas; em estado sólido: esferas cúbicas, cilindros, estruturas cúbicas bicontínuas (giróide), lamelas. 38
- Figura 4 - Diferentes tipos de copolímeros em bloco do tipo *rod-coil*: AB dibloco, ABA tribloco e A_2B estrela, constituídos de maltoheptaose ($A = rod$) e poliestireno ($B = coil$). 39
- Figura 5 - Equilíbrio termodinâmico das morfologias em um copolímero dibloco dependente da fração em volume do componente A (ϕ_A). E: esferas, com estruturas cúbicas de corpo centrado; C: cilindros, com estrutura hexagonal; G: giróide, fase bicontínua; L: estrutura lamelar. 44
- Figura 6 - Ilustração dos cinco regimes de segregação das cadeias dos copolímeros dibloco: a) Perfis da função de densidade dos segmentos A, $\phi_A(r)$ em função da distância r na direção perpendicular aos nanodomínios formados, b) Estruturas formadas no sistema e c) Definições dos diferentes regimes e de diferentes transições em função de $\chi_{AB}N$ 45
- Figura 7 - Diagramas de fases (a) obtido experimentalmente através do sistema PS-*b*-PI e (b) teórico, calculado a partir da teoria do campo médio. 46
- Figura 8 - Ilustração da auto-organização de copolímeros em bloco do tipo *rod-coil* em estruturas: a) nemática, b) bicamada esmética A, c) monocamada esmética A, d) monocamada esmética C e e) disco de *hockey*. 48
- Figura 9 - Diagrama de fase universal de um copolímero *rod-coil* de fraca segregação e representação esquemática da transição de fase com o aumento da temperatura. O diagrama mostra que aumentando μN (a) ou χN (b) resulta na organização líquido cristalina e na formação de nanoestruturas, respectivamente. As fases podem ser identificadas como lamelar (L), nemática (N) e isotrópica (I). 49

Figura 10 - Esquema do processo de enchimento de poros pela força capilar dirigida: (a) filme fino de PS-PLLA; (b) molde nanoporoso de PS a partir da remoção hidrolítica do bloco de PLLA; (c) molde de nanoporoso de PS flutuado na superfície da solução para o preenchimento dos poros com sirolimus; (d) filme fino com nanoarranjos de sirolimus modeladas a partir de preenchimento dos poros..... 52

Figura 11 - Esquema representando mudança de cor do filme de copolímero. Inicialmente, o filme está em água deionizada. A carga positiva sobre a piridina permite o bloco de P2VP expandir na água. Isto faz com que o filme fino tenha espessura suficiente para refletir a luz visível, neste caso, a luz verde. Quando a D-glicose é introduzida ligando-se à função do ácido fenilborônico, que reduz o pKa do ácido borônico formando o complexo boronato carregado negativamente, a carga negativa adicional expande o filme de copolímero fazendo-o refletir a luz no comprimento de onda de laranja..... 54

Figura 12 - Processo de fabricação de filmes finos a partir de copolímeros em bloco a base de açúcar com nanodomínios de 5-10 nm. 56

Figura 13 - Imagens de AFM da fase do filme fino do copolímero MH-*b*-PTMSS auto-organizada em domínios de 5 nm..... 57

Figura 14 - Imagem de fase de AFM dos filmes finos de MH-*b*-PS com espessura de 35 nm após o *annealing* com vapor de solventes contendo (a) H₂O pura, (b) H₂O-THF = 1/1, (c) H₂O-THF = 1/2, (d) H₂O-THF = 1/3, (e) H₂O-THF = 1/4, e (f) THF puro. 58

Figura 15 - Representação da estrutura química do polímero polimetilmetacrilato (PMMA). 60

Figura 16 - Esquema representando a clivagem da ligação α -1,4 glicose da (a) β -ciclodextrina em meio ácido e a abertura do anel em (b) maltoheptaose. 61

Figura 17 - Reação de *click chemistry* para a síntese do copolímero híbrido maltoheptaose-*b*-polimetilmetacrilato (MH-*b*-PMMA) a partir dos blocos de construção funcionalizados com grupos azida e alcino terminais..... 63

Figura 18 - Espectros de Infravermelho do PMMA-N₃ (linha preta) e do MH-*b*-PMMA (linha azul). 64

Figura 19 - Espectro de RMN (400 MHz; DMSO-*d*⁶) do MH-*b*-PMMA. 65

Figura 20 - GPC/SEC do PMMA-N₃ (linha preta pontilhada) e do MH-*b*-PMMA (linha azul). 65

Figura 21 - Representação estrutural da incorporação da 4,4'-bipiridina nos copolímeros Mal ₁₈ - <i>b</i> -PS ₃₇ e Mal ₇ - <i>b</i> -PS ₃₇ e suas respectivas imagens de AFM dos filmes finos produzidos.	67
Figura 22 - Configuração geral de um experimento de espalhamento de raio-X.....	68
Figura 23 - Esquema de funcionamento do AFM. O movimento horizontal e vertical do <i>cantilever</i> é medido através da incidência de um laser na parte superior da ponteira que é refletido para um detector. A diferença (A+B)-(C+D) na intensidade de luz é proporcional a deflexão normal do <i>cantilever</i> , enquanto a diferença (A+C)- (B+D) é proporcional a torção do <i>cantilever</i>	73

CAPÍTULO II

Figura 1 - Representação esquemática do processo de <i>spin-coating</i> para a preparação dos filmes finos de MH- <i>b</i> -PMMA.	92
Figura 2 - Medidas da espessura utilizando a AFM: (a) amostra e <i>cantilever</i> , (b) secção transversal da imagem de AFM de topografia, (c) desnível formado entre o substrato e filme, (d) medida do desnível formado.	94
Figura 3 - Curvas de TGA para os copolímeros: a)MH- <i>b</i> -PMMA _{3k} , b) MH- <i>b</i> -PMMA _{5k} , c) MH- <i>b</i> -PMMA _{9k} e d) MH- <i>b</i> -PMMA _{19k} , com razão de aquecimento 10 °C min ⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio. ..	96
Figura 4 - Curvas de DSC para os copolímeros com razão de aquecimento 10 °C min ⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio, para o ultimo ciclo de aquecimento.	98
Figura 5 - Variação dos perfis de SAXS de (a) MH- <i>b</i> -PMMA _{3k} , (b) MH- <i>b</i> -PMMA _{5k} , (c) MH- <i>b</i> -PMMA _{9k} , (d) MH- <i>b</i> -PMMA _{19k} no estado de <i>bulk</i> , durante o aquecimento de 25 a 260 °C.	100
Figura 6 - Imagens de fase de AFM (1,0 x 1,0 μm) dos filmes finos em diferentes concentrações dos copolímeros, MH- <i>b</i> -PMMA _{3k} : a) 0,5 % (m/m) b) 1,0 % (m/m) c) 2,0 % (m/m), e MH- <i>b</i> -PMMA _{5k} : d) 0,5 % (m/m) e) 1,0 % (m/m) f) 2,0 (m/m).....	103
Figura 7 - Imagens de AFM da topografia em 3-D (1,0 x 1,0 μm) de superfícies dos filmes finos de copolímeros, MH- <i>b</i> -PMMA _{3k} : a) 0,5 % (m/m) b) 1,0 % (m/m) c) 2,0 % (m/m), e MH- <i>b</i> -PMMA _{5k} : d) 0,5 % (m/m) e) 1,0 % (m/m) f) 2,0 (m/m).....	104
Figura8 - Perfis de SAXS dos copolímeros em <i>bulk</i> realizados à temperatura ambiente.	106
Figura 9 - Imagens de fase de AFM (1,0 x 1,0 μm) dos filmes finos sem tratamento dos copolímeros preparados com anisol (0,5 %	

(m/m)): a) MH- <i>b</i> -PMMA _{3k} , b) MH- <i>b</i> -PMMA _{5k} , e c) MH- <i>b</i> -PMMA _{9k}	107
Figura 10 - Imagens de fase de AFM dos filmes finos sem tratamento dos copolímeros preparados com MEK (0,5 % (m/m)): a) MH- <i>b</i> -PMMA _{3k} , b) MH- <i>b</i> -PMMA _{5k} , c) MH- <i>b</i> -PMMA _{9k} e d) MH- <i>b</i> - PMMA _{19k}	108
Figura 11 - Imagens de topografia de AFM dos filmes finos sem tratamento dos copolímeros preparados com MEK (0,5 % (m/m)): a) MH- <i>b</i> -PMMA _{3k} , b) MH- <i>b</i> -PMMA _{5k}	109
Figura 12 - Imagens de topografia de AFM dos filmes finos sem tratamento dos copolímeros preparados com PGMEA: (a) MH- <i>b</i> - PMMA _{3k} , (c) MH- <i>b</i> -PMMA _{5k} , (e) MH- <i>b</i> -PMMA _{9k} , (g) MH- <i>b</i> - PMMA _{19k} , e imagens de fase de AFM dos copolímeros (b) MH- <i>b</i> - PMMA _{3k} , (d) MH- <i>b</i> -PMMA _{5k} , (f) MH- <i>b</i> -PMMA _{9k} , (h) MH- <i>b</i> -PMMA _{19k}	110
Figura 13 - Imagens de topografia de AFM dos filmes finos de (a) MH- <i>b</i> -PMMA _{3k} , (c) MH- <i>b</i> -PMMA _{5k} , (e) MH- <i>b</i> -PMMA _{9k} , (g) MH- <i>b</i> - PMMA _{19k} , e imagens de fase dos copolímeros (b) MH- <i>b</i> -PMMA _{3k} , (d) MH- <i>b</i> -PMMA _{5k} , (f) MH- <i>b</i> -PMMA _{9k} , (h) MH- <i>b</i> -PMMA _{19k} . Todos os filmes foram submetidos ao <i>annealing</i> a 160 °C durante 30 min.	112
Figura 14 - Perfis de SAXS dos copolímeros MH- <i>b</i> -PMMA _{3k} e MH- <i>b</i> -PMMA _{9k} em <i>bulk</i> submetidos ao <i>annealing</i> a 160 °C durante 30 min.	115
Figura 15 - Espectros de FT-IR dos filmes finos do homopolímero PMMA na temperatura ambiente e aquecidos de 100 a 200 °C.	116
Figura 16 - Espectros de FT-IR dos filmes finos do copolímero MH- <i>b</i> -PMMA _{3k} na temperatura ambiente e aquecidos de 100 a 200 °C.	117

CAPÍTULO III

Figura 1 - Dispositivo experimental utilizado para o <i>annealing</i> com solvente.	127
Figura 2 - Representação esquemática da medida de ângulo de contato.....	130
Figura 3 - Perfis de SAXS obtidos dos copolímeros em <i>bulk</i> MH- <i>b</i> -PMMA _{3k} (linha roxa), MH- <i>b</i> -PMMA _{5k} (linha verde), MH- <i>b</i> -PMMA _{9k} (linha laranja), MH- <i>b</i> -PMMA _{19k} (linha vermelha), após o <i>annealing</i> com clorofórmio, a temperatura ambiente.	133

Figura 4 - Imagens de fase de AFM dos filmes finos com o perfil de secção transversal correspondente aos nanodomínios dos copolímeros (a) MH- <i>b</i> -PMMA _{3k} (b) MH- <i>b</i> -PMMA _{5k} (c) MH- <i>b</i> -PMMA _{9k} submetidos ao SVA com clorofórmio, a temperatura ambiente. As imagens 2D da transformada de Fourier estão inseridas nas imagens de fase.	134
Figura 5 - Perfis de SAXS obtidos dos copolímeros em <i>bulk</i> MH- <i>b</i> -PMMA _{3k} (linha roxa), MH- <i>b</i> -PMMA _{5k} (linha verde), MH- <i>b</i> -PMMA _{9k} (linha laranja), MH- <i>b</i> -PMMA _{19k} (linha vermelha), após o <i>annealing</i> com MEK, a temperatura ambiente.....	136
Figura 6 - Imagens de fase de AFM dos filmes finos com o perfil de secção transversal correspondente aos nanodomínios dos copolímeros (a) MH- <i>b</i> -PMMA _{3k} (b) MH- <i>b</i> -PMMA _{5k} submetidos ao SVA com MEK, a temperatura ambiente. As imagens 2D da transformada de Fourier estão inseridas nas imagens de fase.....	137
Figura 7 - Perfis de SAXS para os copolímeros em <i>bulk</i> (a) MH- <i>b</i> -PMMA _{3k} , (b) MH- <i>b</i> -PMMA _{5k} , (c) MH- <i>b</i> -PMMA _{9k} e (d) MH- <i>b</i> -PMMA _{19k} após o SVA com diferentes frações de THF/H ₂ O (m/m)...	139
Figura 8 - Perfis de SAXS dos copolímeros MH- <i>b</i> -PMMA em <i>bulk</i> após o SVA com THF/H ₂ O = 20/80 (m/m), a temperatura ambiente.	142
Figura 9 - Perfis de SAXS dos copolímeros MH- <i>b</i> -PMMA _{3k} e MH- <i>b</i> -PMMA _{5k} em <i>bulk</i> após o SVA com THF/H ₂ O = 40/60 (m/m), a temperatura ambiente.	145
Figura 10 - Representação esquemática da transição de fase do MH- <i>b</i> -PMMA _{3k} de acordo com as diferentes frações de solventes. ...	146
Figura 11 - Imagens de (a) topografia e de fase (b) de AFM do filme fino do copolímero MH- <i>b</i> -PMMA _{3k} tratado com THF/H ₂ O = 20/80 (m/m), a temperatura ambiente, e o perfil de secção transversal correspondente à linha vermelha na imagem de fase. As imagens da tranformada 2D de Fourier estão inseridas nas imagens.....	147
Figura 12 -Imagens de (a) topografia e de fase (b) de AFM do filme fino do copolímero MH- <i>b</i> -PMMA _{3k} tratado com THF/H ₂ O = 40/60 (m/m) e o perfil de secção transversal correspondente à linha vermelha na imagem de fase. As imagens da tranformada 2D de Fourier estão inseridas nas imagens.....	148
Figura 13 - Representação esquemática da auto-organização do MH- <i>b</i> -PMMA _{3k} de acordo com as diferentes frações de solventes. ...	149
Figura 14 - Imagens de (a) topografia e de fase (b) de AFM do filme fino do copolímero MH- <i>b</i> -PMMA _{5k} tratado com THF/H ₂ O = 20/80 (m/m) e o perfil de secção transversal correspondente à linha	

vermelha na imagem de fase. As imagens da transformada 2D de Fourier estão inseridas nas imagens.....	150
Figura 15 - Imagens de (a) topografia e de fase (b) de AFM do filme fino do copolímero MH- <i>b</i> -PMMA _{5k} tratado com THF/H ₂ O = 40/60 (m/m) e o perfil de secção transversal correspondente à linha vermelha na imagem de fase. As imagens da tranformada 2D de Fourier estão inseridas nas imagens.....	150
Figura 16 - Intensidade de espalhamento de luz normalizada (I_{SC}^N) vs. diferentes frações de misturas binárias de THF e água obtidas a partir de soluções (0.8 g L ⁻¹) de (a) MH- <i>b</i> -PMMA _{3k} , (b) MH- <i>b</i> -PMMA _{5k} , (c) MH- <i>b</i> -PMMA _{9k} , (d) MH- <i>b</i> -PMMA _{19k} , monitorada em $\theta = 90^\circ$	151
Figura 17 - Função de correlação temporal ($g(2) - 1$) e correspondente distribuição do raio hidrodinâmico ($A(q,t)$) monitorada em $\theta = 90^\circ$, das soluções de (a) MH- <i>b</i> -PMMA _{3k} , (b) MH- <i>b</i> -PMMA _{5k} , (c) MH- <i>b</i> -PMMA _{9k} , (d) MH- <i>b</i> -PMMA _{19k} , solubilizadas em THF/H ₂ O = 20/80 (m/m).	155
Figura 18 - Diagrama de equilíbrio líquido-vapor da mistura de solventes THF/H ₂ O a temperatura ambiente (25 °C).....	159
Figura 19 - Diagrama de equilíbrio líquido-vapor da mistura de solventes THF/MeOH a temperatura ambiente (25 °C).....	160
Figura 20 - Perfis de SAXS do copolímero MH- <i>b</i> -PMMA _{3k} em <i>bulk</i> após o SVA com diferentes frações de THF/MeOH, a temperatura ambiente (25 °C).	161
Figura 21 - Perfis de SAXS do copolímero MH- <i>b</i> -PMMA _{5k} em <i>bulk</i> após o SVA com diferentes frações de THF/MeOH, a temperatura ambiente (25 °C).	162
Figura 22 - Imagens de (a) topografia e de fase (b) de AFM do filme fino do copolímero MH- <i>b</i> -PMMA _{3k} tratado com THF/MeOH = 73/27 (m/m) e o perfil de secção transversal correspondente à linha vermelha na imagem de fase. As imagens da transformada 2D de Fourier estão inseridas nas imagens.....	163
Figura 23 - Imagens de (a) topografia e de fase (b) de AFM do filme fino do copolímero MH- <i>b</i> -PMMA _{5k} tratado com THF/MeOH = 84/16 (m/m) e o perfil de secção transversal correspondente à linha vermelha na imagem de fase. As imagens da transformada 2D de Fourier estão inseridas nas imagens.....	164
Figura 24 - Diagrama de equilíbrio líquido-vapor da mistura de solventes EA/MeOH a temperatura ambiente.....	165
Figura 25 - Perfis de SAXS do copolímeros MH- <i>b</i> -PMMA _{3k} em <i>bulk</i> após o SVA com diferentes frações de EA/MeOH.	166

Figura 26 - Perfis de SAXS do copolímeros MH- <i>b</i> -PMMA _{5k} em <i>bulk</i> após o SVA com diferentes frações de EA/MeOH.	166
Figura 27 - Imagens de (a) topografia e de fase (b) de AFM do filme fino do copolímero MH- <i>b</i> -PMMA _{3k} tratado com EA/MeOH = 73/27 (m/m) e o perfil de secção transversal correspondente à linha vermelha na imagem de fase. As imagens da transformada 2D de Fourier estão inseridas nas imagens.	168
Figura 28 - Imagens de (a) topografia e de fase (b) de AFM do filme fino do copolímero MH- <i>b</i> -PMMA _{5k} tratado com EA/MeOH = 84/16 (m/m) e o perfil de secção transversal correspondente à linha vermelha na imagem de fase. As imagens da transformada 2D de Fourier estão inseridas nas imagens.	168

CAPÍTULO IV

Figura 1- Imagens de fase de AFM dos filmes finos de MH <i>bipi</i> -PMMA _{3k} após o <i>spin-coating</i> , preparados com (a) DMF, (b) anisol e (c) THF 0,5 % (m/m).	185
Figura 2 - Imagens de fase de AFM dos filmes finos de MH <i>bipi</i> - <i>b</i> -PMMA _{3k} após o <i>spin-coating</i> , preparados com (a) DMF e (b) anisol 0,5 % (m/m) e submetidos ao SVA com THF/H ₂ O = 20/80 % (m/m).	185
Figura 3 - Imagens de fase de AFM dos filmes finos de MH <i>bipi</i> - <i>b</i> -PMMA _{3k} após o <i>spin-coating</i> , preparados com THF 0,5 % (m/m) e submetidos ao SVA com THF/H ₂ O = 20/80 % (m/m) (a) 1,0 x 1,0 μm e (b) 0,5 x 0,5 μm.	186
Figura 4 - Imagens de fase de AFM dos filmes finos de MH <i>bipi</i> - <i>b</i> -PMMA _{3k} após o <i>spin-coating</i> , preparados com (a) anisol e (b) THF 0,5 % (m/m), submetidos ao SVA com THF/H ₂ O = 80/20 %	187
Figura 5 - Imagem de fase de AFM dos filmes finos de MH <i>bipi</i> - <i>b</i> -PMMA _{3k} após o <i>spin-coating</i> , preparados com THF, 0,5 % (m/m), submetido ao SVA com clorofórmio.	188
Figura 6 - Imagem de fase de AFM dos filmes finos de MH- <i>b</i> -PMMA _{3k} + <i>bipi</i> (22 Eq) preparados com THF, 0,5 % (m/m): (a) após o <i>spin-coating</i> , (b) após SVA com THF/H ₂ O = 20/80 % (m/m) e (c) após SVA com THF/H ₂ O = 80/20 % (m/m).	189
Figura 7 - Perfis de SAXS do filme finos de MH <i>bipi</i> - <i>b</i> -PMMA _{3k} (linha contínua) e do copolímero MH- <i>b</i> -PMMA _{3k} (linha pontilhada) após o SVA com THF/H ₂ O = 20/80 % (m/m), a temperatura ambiente.	190

Figura 8 - (a) Espectros de FTIR para 4,4'-bipiridina pura (linha verde), solução de MH-*b*-PMMA_{3k} (linha azul) e MH*bipi-b*-PMMA_{3k} (b) espectros de FTIR na região de 1000 a 550 cm⁻¹. 192

Figura 9 - Espectros de fluorescência obtidos para: solução de bipi (verde); solução de MH-*b*-PMMA_{3k} (azul); solução de MH*bipi-b*-PMMA_{3k} (vermelho). 194

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I

Tabela 1 - Características moleculares dos copolímeros MH- <i>b</i> -PMMA sintetizados.....	63
Tabela 2 - Posições dos picos de Bragg em função da relação q/q^* para diferentes estruturas.....	71

CAPÍTULO II

Tabela 1 - Parâmetros de solubilidade de Hildebrand.....	92
Tabela 2 - Valores de espessura e rugosidade média dos filmes finos de MH- <i>b</i> -PMMA.....	105

CAPÍTULO III

Tabela 1 - Propriedades dos solventes utilizados no SVA.	127
Tabela 2 - Valores de R_H das soluções de MH- <i>b</i> -PMMA obtidas a partir da diluição direta em THF/H ₂ O.....	157
Tabela 3 - Ângulo de contato ($^\circ$), energia livre superficial (γ), componente dispersivo (γ_d) e componente polar (γ_p) dos filmes finos do copolímero MH- <i>b</i> -PMMA para os três diferentes líquidos.....	170

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- β -CD – Beta-ciclodextrina
 γ – Tensão superficial
 δ – Parâmetro de solubilidade do bloco A
 Δ – Diferença de fase
 η – Viscosidade
 θ – Ângulo de contato
 τ – Tempo de decaimento
 χ – Parâmetro de interação segmento-segmento de Flory-Huggins
AFM – *Atomic force microscopy* - Microscopia de força atômica
ATRP – *Atom transfer radical polymerization*
BCC – *Body centered cubic* - esferas em arranjo cúbico de corpo centrado
Bipi – 4,4'-bipiridina
D – Coeficiente de difusão translacional
DLS – *Dynamic light scattering* - Espalhamento de luz dinâmico
DSC – *Differential scanning calorimetry* - Calorimetria exploratória diferencial
 \emptyset – Fração em volume
 \emptyset_A – Fração em volume do componente A
GYR – Fase intermediária bicontínua giroidal
HPC – *Hexagonal packed cylinders* - Cilindros empacotados em forma hexagonal
I – Intensidade de luz espalhada
IR – *Infra-red* infra-vermelho
 L_0 – Período natural das estruturas separadas na microfase
LAM – Fase lamelar
MFT – *Mean Field Theory* – teoria do campo médio
MH – Maltoheptaose
MH-*b*-PMMA – Maltoheptaose-*b*-polimetilmetacrilato
MMA – Metilmetacrilato
 M_n – *Number average molecular weight* - Massa molecular numérica média
 M_w – *Molecular weight* - Massa molar ponderal média
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
 n_{ref} – Índice de refração
ODT – *Order-disorder transition* - transição ordem-desordem
PMMA – Polimetilmetacrilato)
PS-*b*-PMMA – Copolímero em bloco poli(estireno-*b*-metil metacrilato)
Rh – Raio hidrodinâmico

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

SAXS – *Small angle x-ray scattering* - Espalhamento de raios-X a baixo ângulo

t – Espessura do filme

T_g – Temperatura de transição vítrea

TGA – *Thermogravimetric Analysis* - Análise Termogravimétrica

THF – tetrahidrofurano

UV – Ultra-violeta

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	30
OBJETIVOS	34
OBJETIVO GERAL	34
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	34
CAPÍTULO I: REVISÃO DA LITERATURA	35
1 NANOCIÊNCIA E OS COPOLÍMEROS EM BLOCO	36
2 COMPORTAMENTO AUTO-ASSOCIATIVO DOS COPOLÍMEROS EM BLOCO EM ESTADO SÓLIDO	40
2.1 Origem da separação de fases	40
2.2 Origem da morfologia de fases.....	43
2.3 Copolímeros em bloco “ <i>rod-coil</i> ”	47
2.4 Mobilidade das cadeias	49
3 APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS EM FILMES FINOS	50
4 COPOLÍMEROS EM BLOCO CONTENDO POLISSACARÍDEOS COMO BLOCO HIDROFÍLICO	55
5 O COPOLÍMERO MALTOHEPTAOSE- <i>b</i> - POLIMETILMETACRILATO (MH- <i>b</i> -PMMA)	58
5.1 Descrição do sistema	58
5.2 Bloco Sintético – Polimetilmetacrilato (PMMA)	60
5.3 Bloco Natural – Maltoheptaose	61
5.4 Síntese do MH- <i>b</i> -PMMA	62
5 A UTILIZAÇÃO DE COPOLÍMEROS EM BLOCO PARA ROTAS SUPRAMOLECULARES	66
6 PRINCIPAIS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS COPOLÍMEROS EM BLOCO E FILMES FINOS	68
6.1 Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS)	68
6.2 Microscopia de força atômica (AFM).....	71
7 REFERÊNCIAS	74
CAPÍTULO II: ESTUDO DA AUTO-ORGANIZAÇÃO DO.....	87
MH-<i>b</i>-PMMA ATRAVÉS DO ANNEALING TÉRMICO.....	87

1 INTRODUÇÃO AO CAPÍTULO.....	89
2 MATERIAIS.....	90
3 CARACTERIZAÇÃO DOS COPOLÍMEROS EM BLOCO MH- <i>b</i> -PMMA EM ESTADO DE BULK	90
3.1 Análises térmicas.....	90
3.1.1 Análise termogravimétrica.....	90
3.1.2 Calorimetria exploratória diferencial	90
3.2 Espalhamento de raios-X a baixo ângulo.....	91
4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS DO COPOLÍMERO EM BLOCO MH- <i>b</i> -PMMA.....	91
4.1 Preparação dos filmes finos do copolímero MH-<i>b</i>-PMMA	91
4.2 Microscopia de Força Atômica	93
4.2.1 Espessura.....	93
4.3 Espectroscopia no infravermelho	94
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	94
5.1 Análises térmicas.....	94
5.2 Espalhamento de raios-X a baixo ângulo em função da temperatura.....	99
5.3 Efeito da concentração polimérica na espessura dos filmes finos	
102	
5.4 Efeito do solvente na solução polimérica	105
5.5 Caracterização dos filmes finos após o <i>annealing</i> térmico	112
5.6 Espectroscopia no infravermelho (FT-IR).....	115
6 CONCLUSÃO DO CAPITULO.....	118
7 REFERÊNCIAS.....	119
CAPÍTULO III: ESTUDO DA AUTO-ORGANIZAÇÃO DO.....	123
MH-<i>b</i>-PMMA ATRAVÉS DO ANNEALING SOB VAPOR DE SOLVENTES.....	123
1 INTRODUÇÃO AO CAPÍTULO.....	125
2 MATERIAIS.....	126

3 CARACTERIZAÇÃO DOS COPOLÍMEROS EM BLOCO MH- <i>b</i> -PMMA EM ESTADO DE BULK.....	126
3.1 Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS)	126
3.1.1 Preparação das amostras para análise de SAXS.....	126
3.2 Avaliação do comportamento de agregação e determinação do tamanho relativo dos copolímeros MH-<i>b</i>-PMMA em uma mistura binária THF/H₂O	128
4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS DO COPOLÍMERO EM BLOCO MH- <i>b</i> -PMMA	128
4.1 Preparação dos filmes finos	128
4.1.2 Annealing sob vapor de solventes	129
4.2 Microscopia de força atômica	129
4.3 Ângulo de contato.....	129
4.4 Determinação da energia livre superficial	130
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	131
5.1 Efeito do SVA utilizando um solvente simples.....	131
5.2 A auto-organização do MH-<i>b</i>-PMMA em mistura binária de THF/H₂O	138
5.2.1 Espalhamento de luz estático (SLS) e dinâmico (DLS) em diferentes misturas binárias de THF/H ₂ O	150
5.3 Efeito do SVA em função da composição de vapor de diferentes misturas binárias de solventes.....	158
5.4 Determinação do ângulo de contato e da energia livre superficial	169
6 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO	172
7 REFERÊNCIAS	173
CAPÍTULO IV: EFEITO DO ANNEALING NA MORFOLOGIA DOS FILMES FINOS DOPADOS COM 4,4'-BIPYRIDINA.....	179
1 INTRODUÇÃO AO CAPÍTULO	181
2 MATERIAIS	182
3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS DO COPOLÍMERO EM BLOCO MH- <i>b</i> -PMMA _{3k} DOPADO COM 4,4'-BIPYRIDINA....	182

3.1 Preparação dos filmes finos.....	182
3.1.1 Annealing sob vapor de solventes.....	182
3.2 Microscopia de força atômica	183
3.3 Espalhamento de Raios-X a Baixos Ângulos (SAXS)	183
4 CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES DO COPOLÍMERO EM BLOCO MH- <i>b</i> -PMMA _{3k} DOPADO COM 4,4'-BIPYRIDINA	184
4.1 Espectroscopia no Infravermelho	184
4.2 Espectroscopia de Fluorescência	184
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	184
5.1 Caracterização dos filmes finos	184
5.2 Espalhamento de Raio-X a Baixo Ângulo (SAXS).....	189
5.3 Infravermelho (FTIR).....	191
5.4 Análise de Fluorescência	192
6 CONCLUSÃO DO CAPITULO	195
7 REFERÊNCIAS.....	196
CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	199

INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Tendo em vista o grande crescimento nos estudos relacionados à nanotecnologia, a microseparação de fases de copolímeros em bloco tem sido extensivamente investigada e tornou-se na última década um dos principais tópicos na ciência de polímeros, sobretudo quanto se trata do desenvolvimento de nanomateriais ou materiais com controle morfológico na escala nanométrica (HAMLEY, 2003; KIM et al., 2003; RUIZ et al., 2008).

Uma das propriedades mais fascinantes dos copolímeros em bloco é a de auto-organização, que pode originar uma grande variedade de estruturas periódicas ordenadas em escala nanométrica de 10 a 100 nm. Copolímeros em bloco, compostos por duas cadeias poliméricas imiscíveis e ligadas covalentemente, são capazes de se auto-associar espontaneamente em nanopartículas em solventes seletivos para um dos blocos, com uma variedade de morfologias, como por exemplo, micelas, vesículas, *rod*, etc. (FÖRSTER; PLANTENBERG, 2002; KIM et al., 2010; SU et al., 2014), devido à repulsão mútua dos blocos quimicamente distintos. Essa incompatibilidade termodinâmica entre ambos os blocos pode também promover a microseparação de fases no estado de *bulk* e em filmes finos, e produzir uma grande variedade de nanoestruturas, tais como, lamelares, cilíndricas, giroidais ou esféricas. No caso dos copolímeros dibloco com cadeias flexíveis, essas morfologias são governadas e predeterminadas por três principais variáveis: o grau de polimerização (N), a fração em volume de cada bloco (ϕ) o parâmetro de interação Flory-Huggins (χ), que mede a repulsão local entre os blocos (BATES; FREDRICKSON, 1999; DARLING, 2007).

Devido aos recentes avanços na síntese de polímeros, como a reação de *click chemistry*, esses três parâmetros podem ser sinteticamente controlados, permitindo projetar com precisão a composição dos blocos, a massa molar e arquitetura dos copolímeros, para se obter funcionalidades promissoras para aplicações nanotecnológicas em diferentes áreas de pesquisa (ISONO et al., 2013)

Neste sentido, há um crescente interesse no desenvolvimento de filmes finos nano-organizados a partir destes copolímeros em bloco, que podem ter sua morfologia, tamanho e orientação de seus nanodomínios controlada, conferindo grande versatilidade em diversas aplicações como, materiais nanoporosos (HILLMYER, 2005; YANG et al., 2006), moldes para liberação de substâncias (LO et al., 2009), biossensores (XU et al., 2006; AYYUBA et al., 2011), revestimentos antincrustantes

e antimicrobianos (ALEXANDRIDIS; LINDMAN, 2000), dispositivos eletrônicos, óticos e fotovoltaicos (KIM; PARK; HINSBERG, 2010; YASSARA et al., 2013), etc.

Copolímeros do tipo *rod-coil*, compostos por um bloco rígido e outro bloco flexível, representam uma nova classe de moléculas híbridas que têm atraído recentes interesses na geração de várias aplicações, como materiais semicondutores (SIVULA et al., 2006; SEGALMAN et al., 2009; CHIU et al., 2014), polímeros fotovoltaicos (YU et al., 1995; SEGALMAN et al., 2009; TAO et al., 2009) e novos tipos de materiais biomiméticos (AKIYOSHI et al., 1999; LOOS; MÜLLER, 2002; KLOK, 2005; van HEST, 2007). Em contraste aos copolímeros *coil-coil*, que obedecem ao modelo de cadeia Gaussiana, a auto-organização dos *rod-coil* é muito mais complexa por causa das interações líquido cristalinas dos segmentos rígidos (*rod*) (CHEN et al., 1996; ALSUNAIDI; OTTER; CLARKE, 2009). Assim, além do parâmetro de interação Flory-Huggins (χ) e da fração em volume dos blocos (ϕ), a auto-organização dos sistemas *rod-coil* é também governada pela assimetria dimensional entre os blocos rígidos e os blocos flexíveis (v) e pelo parâmetro de alinhamento para pequenas moléculas de cristal líquido, representado pelo parâmetro de Maier-Saupe (ω) (SEMENOV; VASILEENKO, 1986; WILLIAMS; FREDRICKSON, 1992; MATSEN; BARRETT, 1998; PRYAMITSYN; GANESAN, 2004).

Nos últimos anos, baseado no conceito da busca pelo desenvolvimento sustentável, materiais biocompatíveis e biodegradáveis têm impulsionado pesquisadores a substituir materiais sintéticos derivados do petróleo. A utilização de carboidratos como um dos blocos de construção dos copolímeros em bloco tem sido muito promissora. Recentemente uma nova classe de copolímeros em bloco híbridos natural-sintético foi desenvolvida por pesquisadores, em que um dos blocos é constituído por poli- ou oligossacarídeos (HADDLETON; OHNO, 2000; BOSKER et al. 2003; AISSOU et al., 2011; LOOS; MÜLLER, 2002; CUSHEN et al., 2012; OTSUKA et al., 2013a; OTSUKA et al., 2013b; ISONO et al., 2013a; ISONO et al., 2013b; RACHMAWATI et al., 2015; TANAKA et al., 2015; ZEPON et al., 2015). De fato, esses novos materiais, além do respeito pelo meio-ambiente, oferecem muitas vantagens graças às suas características únicas. A incompatibilidade química inerente entre os blocos natural e sintético do seu desequilíbrio hidrofílico-hidrofóbico, que é reforçada estericamente pela estrutura *rod*, em haste, de poli-/oligossacarídeos, representando maior parâmetro de interação Flory-Huggins (χ) do que copolímeros em blocos convencionais, permite uma microseparação de

fases característica extremamente pequenas (na escala sub-10 nm), o que abre novas expectativas para nova geração nanolitográfica. A grande quantidade de grupos hidroxilas nos blocos de poli-/oligossacarídeos permite uma interação supramolecular com moléculas “*guest*” (doadora de portadores de cargas), como a 4,4'-bipiridina e 1-aminopireno, através da ligação de hidrogênio, permitindo as aplicações para dispositivos fotônicos e de memória (AISSOU et al., 2011; CHIU et al., 2014).

Muito recentemente, foi reportada uma nova classe de copolímero em bloco híbrido, constituída pelo oligossacarídeo maltoheptaose (MH), como bloco *rod*, e polimetil(metacrilato) (PMMA) como bloco *coil*, denominado MH-*b*-PMMA. Foram investigadas a auto-associação do MH-*b*-PMMA em solução, que levou a formação de micelas normais e reversas, e a reticulação do bloco de MH, seguida da fotodegradação por UV do bloco de PMMA para a preparação de gliconanopartículas porosas (ZEPON et al. 2015; ZEPON et al. 2016). No entanto, a microseparação de fase em *bulk* e em filmes finos deste novo tipo de copolímero *rod-coil* permanece como uma tarefa que ainda precisa ser abordada.

Até o momento, existem poucos estudos na literatura que descrevem a utilização de copolímeros em bloco híbridos no desenvolvimento de filmes finos. Neste âmbito, o presente estudo investigou a auto-organização de uma série de MH-*b*-PMMA com diferentes frações em volume *rod/coil* através dos tratamentos térmicos e com vapor de solventes das amostras no estado de *bulk* e em filmes finos, e sua potencial aplicação em biossensores fluorescentes através da dopagem com a molécula 4,4'-bipiridina. Os efeitos da fração em volume, temperatura do *annealing* e do *annealing* com solventes na morfologia em *bulk* e nos filmes finos foi investigada pela combinação das análises termogravimétricas (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), espalhamento de raio-X a baixo ângulo (SAXS) e microscopia de força atômica (AFM).

Para a obtenção dos resultados iniciais apresentados neste trabalho, uma parceria foi formada entre o Laboratório de Reologia e Biopolímeros da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e a equipe de Físico-química de Glicopolímeros do Centro de Pesquisa em Macromoléculas Vegetais (CERMAV-CNRS), da *Université Joseph Fourier* em Grenoble - França, um centro de pesquisa de alta tecnologia na síntese e caracterização de polímeros naturais e sintéticos.

Na primeira parte deste trabalho de tese, foi avaliado o comportamento do copolímero frente ao tratamento térmico, e a

definição dos melhores parâmetros para o desenvolvimento dos filmes finos.

Na segunda parte, foi possível comparar a eficácia do *annealing* térmico com o *annealing* sob vapor de solventes, e de compreender o seu modo de ação sobre o MH-*b*-PMMA. A variedade da massa molar e do comprimento das cadeias de PMMA permitiu uma investigação da relação estrutura-propriedade desses novos copolímeros *rod-coil* híbridos.

Na terceira e última etapa, foi investigada a utilização dos filmes finos como modelo para a obtenção de sensores luminescentes através da dopagem com a molécula 4,4'-bipiridina.

OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é estudo da auto-organização do sistema de copolímero dibloco híbrido, maltoheptaose-*b*-polimetilmetacrilato (MH-*b*-PMMA) no estado sólido, através do desenvolvimento e caracterização de filmes finos, submetidos a diferentes tipos de tratamentos, sejam eles térmicos ou com solventes. Além disso, investigar a capacidade do MH-*b*-PMMA em formar supramoléculas com propriedades luminescentes, para possíveis aplicações como biossensores na área de Ciência dos Alimentos.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Detectar a temperatura de transição vítrea e temperatura de degradação dos copolímeros MH-*b*-PMMA através das análises térmicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA), respectivamente.
- ✓ Investigar o comportamento dos copolímeros MH-*b*-PMMA e sua capacidade de auto-organização com o tratamento térmico através da técnica de SAXS, AFM e FT-IR.
- ✓ Estudar o efeito da concentração polimérica na espessura dos filmes finos e determinar o melhor solvente para o seu desenvolvimento após o *spin-coating*.
- ✓ Avaliar a capacidade de auto-organização dos copolímeros através do tratamento com vapor de solventes, bem como os efeitos dos parâmetros moleculares sobre suas características estruturais.
- ✓ Estudar as interações polímero-solvente utilizando a técnica de espalhamento de luz dinâmico (DLS).
- ✓ Determinar a molhabilidade e a energia livre superficial dos filmes finos através das medidas de ângulo de contato após os diferentes tratamentos com solventes.
- ✓ Incorporar as moléculas 4,4'-bipiridina na estrutura do copolímero para investigar a possibilidade de aplicação dos filmes finos como biossensores fluorescentes.

CAPÍTULO I: REVISÃO DA LITERATURA

1 NANOCIÊNCIA E OS COPOLÍMEROS EM BLOCO

A nanotecnologia é um dos grandes temas da atualidade e tem atraído a atenção de muitos grupos de pesquisa em todo o mundo devido ao seu potencial de aplicação nos mais variados setores industriais e ao impacto que seus resultados podem causar no desenvolvimento tecnológico e econômico (DOWLING et al., 2004). Materiais nanoestruturados, com características particulares, determinadas pelas suas dimensões atômicas, estruturas internas e superficiais, compõem um ramo fascinante da ciência dos materiais. A redução de padrões para o desenvolvimento de novos dispositivos fez surgir a necessidade de se buscar novos materiais com propriedades diferenciadas que pudessem ser manipulados em escalas cada vez menores, dando ênfase ao estudo de fenômenos e manipulação de materiais em escalas atômicas, moleculares e macromoleculares, cujas propriedades diferem significativamente daqueles em escala macroscópica. A descoberta de novos materiais ou sistemas nanoestruturados em escalas de tamanho reduzidas, abaixo de 100 nm, é uma tarefa atribuída a essa nova área de estudo: a nanociência. Nesse domínio, novos efeitos são levados em conta, alterando drasticamente as propriedades do material ou sistema quando comparado com seu tamanho macro. O aumento relativo na área superficial e os efeitos quânticos são dois principais fatores que fazem os nanomateriais diferirem significativamente dos outros materiais. Quando uma estrutura diminui em tamanho, uma proporção maior de átomos é encontrada em sua superfície, dessa forma, uma nanoestrutura possui área superficial maior por unidade de massa quando comparada com estruturas maiores. Dentre os materiais encontrados nesta área de pesquisa, podem ser destacados os copolímeros em bloco, utilizados para a fabricação de nanoestruturas nos mais diversos ramos de aplicação (LAZZARI; LOPEZ-QUINTELA, 2003; PARK et al., 2009).

Polímeros são substâncias de alta massa molecular constituídas de unidades repetitivas ligadas covalentemente (monômeros). Quando os polímeros são formados por uma repetição de um mesmo monômero, são classificados como homopolímeros (KUMAR; RAVIKUMAR; DOMB, 2001). Os polímeros compostos por diferentes tipos de unidades ou sequências monoméricas são classificados como copolímeros. São muito interessantes por possuírem propriedades mecânicas, ópticas e estruturais que os diferem dos outros materiais, destacando-os por seu grande potencial de aplicação em diferentes setores da nanotecnologia (SUN et al., 2004).

A associação por ligação covalente, formada por, no mínimo, dois tipos de homopolímeros de natureza química diferente, ocasiona diferentes configurações de acordo com a disposição de seus monômeros: estatístico (ou aleatório), alternado, em bloco e enxertado (Figura 1); ou ainda, podem ser classificados de acordo com a disposição de seus blocos (Figura 2), dependendo do processo de polimerização e das frações relativas de cada um ao longo da estrutura (CALLISTER, 2003).

Figura 1 - Diferentes tipos de copolímeros de acordo com a distribuição dos monômeros a) estatístico (ou aleatório), b) alternado, c) em bloco e d) enxertado.

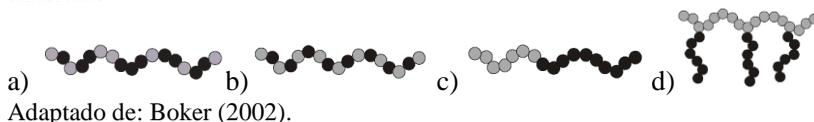
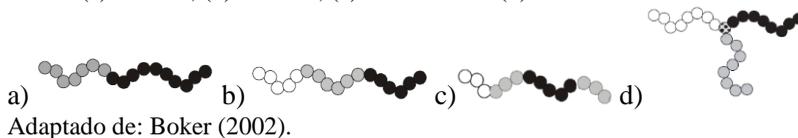


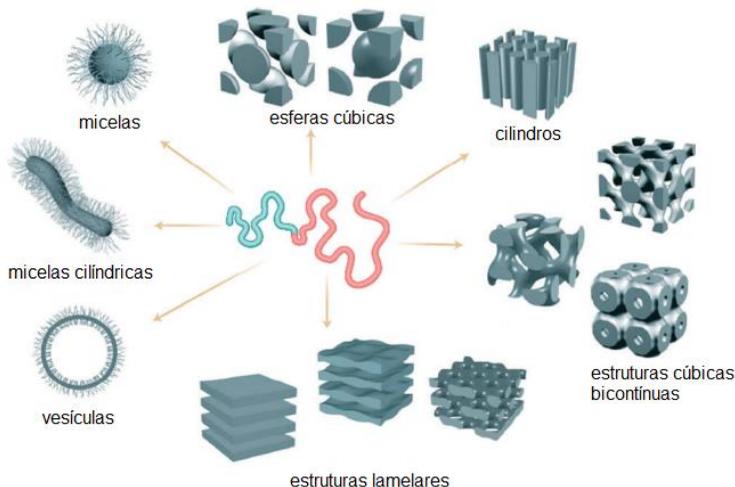
Figura 2 - Diferentes tipos de copolímeros de acordo com a disposição dos blocos (a) dibloco, (b) tribloco, (c) multibloco e (d) estrela.



Tais modos de distribuição dos diferentes monômeros dentro da cadeia polimérica permitem obter polímeros com diferentes propriedades, baseadas em suas estruturas (CANEVAROLO, 2001). Os copolímeros em bloco representam uma classe única de nanomateriais, em razão de sua capacidade de auto-organização, e têm chamado a atenção pela sua arquitetura molecular simples, mas que permite uma variedade de possíveis arranjos em escala nanométrica. No caso dos copolímeros anfifílicos em bloco, homopolímeros de natureza distinta e com grande diferença de solubilidade, sendo um bloco hidrofílico e outro hidrofóbico, são covalentemente ligados. Quando submetidos a solventes seletivos para cada um dos blocos, são capazes de se auto-associarem em escalas nanométricas (BATES; FREDRICKSON, 1999; BORSALI et al., 2003). Esses sistemas copoliméricos podem apresentar diferentes comportamentos de fase no estado de *bulk*, solução e filmes finos (Figura 3). No estado de *bulk*, encontram-se padrões nanoestruturais com morfologias uniformes em formas de cilindros, esferas, lamelas ou giróides. Tais estruturas podem ser controladas

através da variação da massa molecular, da arquitetura molecular e da fração em volume de cada bloco (MATSEN; SCHICK, 1994; ABETZ, 2005).

Figura 3 - Representação esquemática das principais morfologias possíveis a partir de um copolímero em bloco. Em solução: micelas, micelas cilíndricas e vesículas; em estado sólido: esferas cúbicas, cilindros, estruturas cúbicas bicontínuas (giróide), lamelas.

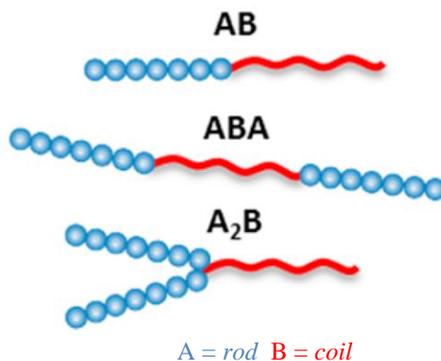


Adaptado de: Förster e Plantenberg (2002).

Nessa variedade de sistema copoliméricos, os copolímeros em bloco podem ser ainda categorizados como *coil-coil*, *rod-coil* e *rod-rod*, caracterizando a rigidez de cada bloco constituinte (Figura 4). Essas combinações, que vêm despertando grande interesse na área química, permitem aos cientistas criarem moléculas sob medida, ou seja, com composição, arquitetura e funcionalidades bem definidas. As moléculas conhecidas como *rod-coil*, possuem em sua estrutura duas partes distintas, uma rígida como um bastão e outra flexível como uma bobina. Estas moléculas do tipo *rod-coil* oferecem amplas oportunidades para construir uma variedade definida de nanoestruturas com diferentes morfologias quando dissolvidos em solventes seletivos ou em estado sólido (CHAN et al., 2007). Este estudo terá foco em um copolímero em bloco linear, formado por apenas dois blocos distintos do tipo A e B, convencionalmente denominados A-b-B, sendo o bloco A constituído

por um bloco rígido (*rod*) e B pelo bloco flexível (*coil*) assim chamados de copolímeros dibloco do tipo *rod-coil*.

Figura 4 - Diferentes tipos de copolímeros em bloco do tipo *rod-coil*: AB dibloco, ABA tribloco e A_2B estrela, constituídos de maltoheptaose (A = *rod*) e poliestireno (B = *coil*).



Adaptado de: Otsuka et al. (2015).

Neste contexto, a auto-organização em nanoescala de copolímeros anfifílicos em bloco no estado sólido e a procura por materiais em escala cada vez mais reduzida, com propriedades específicas e padrões de organização regulares, tem sido o foco de estudos de diversos grupos de pesquisa (BATES et al., 2013; KOO et al., 2013). A utilização de copolímeros em bloco como moldes litográficos foi proposta pela primeira vez em 1995 e hoje é empregada para substituir a litografia convencional (MANSKY; CHAIKIN; THOMAS, 1995). Além de moldes para a nanolitografia, outras aplicações nanotecnológicas estão se prevalecendo das características dos copolímeros em bloco, como células de combustível, baterias e dispositivos eletrônicos, substratos para deposição controlada de nanomateriais, membranas de separação e filtração, sistemas de liberação controlada de drogas, estabilizantes em reações inorgânicas e moldes morfológicos, biossensores, funcionalização de superfícies, etc (HILLMYER, 2005; SEGALMAN, 2005; PUTAUX et al., 2005; IBRAHIM; ITO, 2010; LI et al., 2013).

2 COMPORTAMENTO AUTO-ASSOCIATIVO DOS COPOLÍMEROS EM BLOCO EM ESTADO SÓLIDO

2.1 Origem da separação de fases

Devido à incompatibilidade química existente entre os blocos, esses copolímeros anfífilicos possuem a capacidade de se auto-organizar em uma variedade de nanoestruturas ordenadas através da segregação de fases resultante de um balanço entre as forças de atração e repulsão dentre os segmentos, sendo que este processo depende do tipo de ligação entre os blocos, e também de sua quantidade existente no copolímero. Uma vez que estes blocos são ligados covalentemente, estas ligações são suficientemente fortes para superar a repulsão existente na interface e manter os monômeros conectados. Como resultado, cada bloco residirá sobre sua própria fase enquanto permanece covalentemente ligado a outro, conduzindo à formação de domínios ordenados. Esta separação de fase é chamada separação de microfase (HAJDUK et al., 1998; YU et al., 2005 ; SMART et al., 2008; FARRELL et al., 2009).

O comportamento de fase dos copolímeros dibloco do tipo AB no estado sólido é governado primeiramente pela repulsão mútua entre os blocos de composição química distinta, a fim de minimizar a entalpia livre do sistema. O tamanho dos nanodomínios é o resultado da minimização de energia livre do sistema que deve levar em consideração dois efeitos antagonistas: (i) a minimização da entalpia livre, que tende a criar domínios cujo tamanho é o maior possível a fim de reduzir o contato entre os dois blocos A e B de natureza química distinta, enquanto que (ii) a maximização da entropia do sistema que tende a aumentar a desordem do sistema, formando os menores domínios possíveis.

A solução formada pelo copolímero dibloco A-*b*-B pode ser vista termodinamicamente como a mistura de dois blocos de natureza química distinta, o bloco A e o bloco B. A estabilidade termodinâmica da mistura é determinada pela variação da energia livre de Gibbs de mistura ΔG_m , que caracterizará o sentido da evolução privilegiada da reação, seja de segregação ou de mistura. Em outras palavras, ΔG_m representa a diferença de estabilidade entre o sistema homogêneo (a mistura) e o sistema heterogêneo (a separação de fases) em condições específicas.

Todo sistema livre evolui espontaneamente para a minimização de sua energia, ou seja, para a minimização de sua energia livre de

Gibbs. Mas também, todo sistema termodinâmico evolui espontaneamente para um estado máximo de desordem, ou seja, para a maximização de sua entropia S (BOWER, 2002).

O estudo termodinâmico da estabilidade da mistura de copolímeros em bloco *A-b-B* necessita da análise de variação da energia livre ΔG_m com auxílio da Equação 1:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (1)$$

Onde “m” representa a mistura, “d” a fase de segregação e T a temperatura absoluta.

Em que, $\Delta G_m = G_m - G_d$, é a variação de energia livre,
 $\Delta H_m = H_m - H_d$, é a variação de entalpia livre e
 $\Delta S_m = S_m - S_d$, é a variação da entropia.

Desta forma, para que ocorra segregação, a ΔG_m entre os componentes de um copolímero dibloco anfifílico deve ser positivo. Assim, as possibilidades de evolução da ΔG_m e as consequências na estabilidade da mistura de copolímeros podem ser definidas como:

- se $\Delta G_m < 0$, o sistema evolui para a mistura de fases, ou seja, será miscível com a presença de uma única fase;
- se $\Delta G_m = 0$, a mistura está em equilíbrio;
- se $\Delta G_m > 0$, o sistema evolui para a segregação de fases, ou seja, é imiscível, podendo apresentar duas ou mais fases.

Ou então, conforme o segundo princípio da termodinâmica, ΔS_m deve ser positivo. Portanto, de acordo com a Equação 1, a ΔG_m conferindo o estado de evolução do sistema (mistura ou segregação) será determinado pela ΔH_m e seu valor comparado a $T \Delta S_m$. Desta forma, dois casos podem ser considerados:

- se $\Delta H_m < 0$: o sistema evolui para a mistura de fases;
- se $\Delta H_m > 0$: - e $\Delta H_m < T \Delta S_m$ então $G_m - G_d < 0$, portanto, será favorecida a mistura de fases.
 - e $\Delta H_m > T \Delta S_m$ então $G_m - G_d > 0$, portanto, será favorecida a segregação de fases.

Deste modo, a entalpia e a entropia exercem um papel importante na separação de microfase. A variação da entalpia livre da mistura ΔH_m ,

é proporcional ao parâmetro de Flory-Huggins, χ_{AB} . Este último representa a variação de energia do sistema causado pela interação dipolar, do tipo Van der Waals, entre os dois segmentos A e B de natureza química distinta (MUELLER; BINDER, 1995). A reação é dada pela Equação 2.

$$\chi_{AB} = \frac{1}{k_B T} \left[\epsilon_{AB} - \frac{(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})}{2} \right] \quad (2)$$

Onde k_B é a constante de Boltzmann, ϵ_{AA} e ϵ_{BB} as energias de interação dipolares entre os respectivos monômeros A e B, e ϵ_{AB} a energia de interação dipolar entre o monômero A e o monômero B. O parâmetro de Flory-Huggins χ_{AB} evolui em função da temperatura conforme: $\chi_{AB} = \chi_S + \chi_H/T$, onde χ_S e χ_H são, respectivamente, as contribuições entrópica e entálpica de χ_{AB} . A entropia da mistura é inversamente proporcional ao grau de polimerização das cadeias N definido conforme a Equação 3.

$$N = N_A + N_B \quad (3)$$

Onde N_A e N_B são, respectivamente, os graus de polimerização dos blocos A e B, e o produto $\chi_{AB}N$ exprime a incompatibilidade dos blocos (MATSEN; BATES, 1996).

Essa relação mostra que o grau de separação de fases do sistema é proporcional ao parâmetro Flory-Huggins que caracteriza a força de repulsão entre os diferentes blocos, e também ao comprimento das cadeias poliméricas, que quanto mais longas, mais a entropia do sistema diminui.

Dependendo do grau de incompatibilidade, o produto χN define o regime de baixa segregação ($\chi N \leq 10$), segregação intermediária, e forte segregação ($\chi N \geq 10$). No caso de χN ser significativamente inferior a 10, os efeitos entrópicos predominam em relação à entalpia entre os diferentes segmentos. Consequentemente, a formação de uma fase desordenada pode ser observada com cadeias poliméricas de ambos os blocos entranhando-se umas às outras. No entanto, com o aumento do produto χN , tanto pela alta incompatibilidade ou pelo amplo grau de polimerização, ocorre a formação da separação de fases, causando uma transição do tipo ordem-desordem (ODT), em que os diferentes segmentos segregam-se em uma variedade de estruturas periodicamente ordenadas (LEIBLER, 1980).

2.2 Origem da morfologia de fases

Visto que o parâmetro $\chi_{AB}N$ determina o princípio da separação de dois blocos de copolímeros, existe outro parâmetro que determina a morfologia das fases. Trata-se da fração em volume \emptyset do bloco de copolímero (Equação 4).

$$\emptyset = \frac{N_A v_A}{N_A v_A + N_B v_B} \quad (4)$$

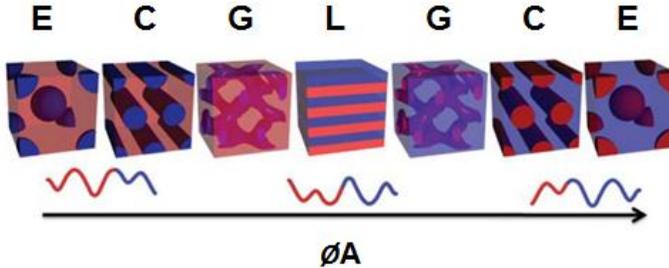
onde N_i é o grau de polimerização da cadeia i ($i = A$ ou B) e v_i o volume do monômero i ($i = A$ e B) (Equação 5).

$$v_i = \frac{M_i}{dN_i} \quad (5)$$

M_i é a massa molecular de uma cadeia composta do monômero i , e d representa a densidade do monômero i .

A morfologia de fases organizadas é uma consequência do princípio de minimização de energia do sistema. Assim, quanto mais a fração em volume se afasta de 0,5 (valor de equilíbrio em volume entre os dois blocos), mais a interface entre as duas fases deve se curvar para minimizar a energia de tensão superficial entre os blocos A e B. Essas considerações energéticas explicam a transição sucessiva entre as 4 principais morfologias: fases esféricas (E) organizadas em arranjo cúbico de corpo centrado, fases cilíndricas (C) organizadas em cilindros empacotados em forma hexagonal, fase intermediária bicontínua giroidal (G) e fase lamelar (L). As morfologias das diferentes microfases para um copolímero dibloco estão representadas esquematicamente na Figura 5 em função do parâmetro \emptyset . Note-se que quando o valor for superior a 0,5, são obtidas morfologias com "inversão" das duas fases.

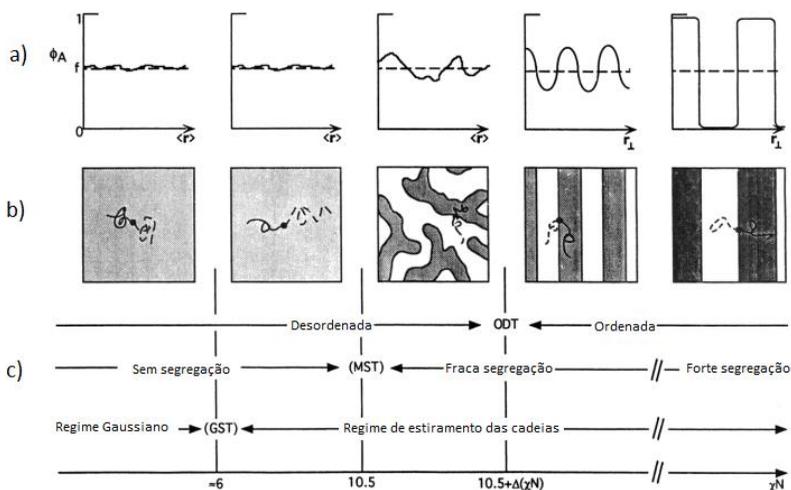
Figura 5 - Equilíbrio termodinâmico das morfologias em um copolímero dibloco dependente da fração em volume do componente A (ϕ_A). E: esferas, com estruturas cúbicas de corpo centrado; C: cilindros, com estrutura hexagonal; G: giróide, fase bicontínua; L: estrutura lamelar.



Adaptado de: Topham et al. (2011).

As cadeias de copolímeros podem ser consideradas como flexíveis ou rígidas. Quando o bloco é do tipo “coil” flexível, a molécula segue uma conformação do modelo de cadeia Gaussiana e tende a evoluir espontaneamente para seu estado máximo de entropia. Inversamente, se o bloco é rígido do tipo “rod”, a molécula se comporta como um bastão unidirecional de superfície rígida, cristalina. O mecanismo de auto-organização estabelecido para um copolímero do tipo *coil-coil* é baseado na segregação progressiva das cadeias do copolímero dibloco em função do valor do grau de incompatibilidade $\chi_{AB}N$. Os regimes sucessivos que conduzem à organização do copolímero estão apresentados na Figura 6 (ROSEDALE et al., 1995).

Figura 6 - Ilustração dos cinco regimes de segregação das cadeias dos copolímeros dibloco: a) Perfis da função de densidade dos segmentos A, $\phi_A(r)$ em função da distância r na direção perpendicular aos nanodomínios formados, b) Estruturas formadas no sistema e c) Definições dos diferentes regimes e de diferentes transições em função de $\chi_{AB}N$.



Adaptado de: Rosendale et al. (1995).

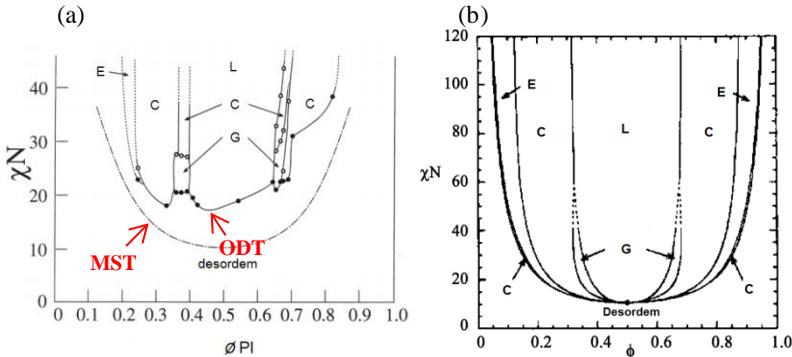
O estudo das condições energéticas que conduzem à segregação e, por conseguinte a organização de fases mostrou que a separação de fases por um copolímero *coil-coil* é obtida quando $\chi_{AB} \geq 10,5$ (no caso onde $\phi = 0,5$), valor esse estimado como sendo o limite da segregação requerido para transformar a mistura de copolímeros em nanodomínios separados (LEIBLER, 1980). Quando $\chi_{AB} \ll 10,5$, o sistema se encontra em um estado desordenado de composição uniforme, a função de densidade é constante em todo ponto do sistema. Esse estado é estável uma vez que a repulsão entre os blocos de natureza distinta é fraca. Nessa condição, o raio de giração das cadeias segue uma estatística Gaussiana. Em seguida, o aumento de $\chi_{AB}N$ provoca uma primeira transição no sistema denominada GST (*Gaussian-to-Stretched Transition*). Essa transição corresponde a um estiramento das cadeias sob o efeito da repulsão, e foi observada experimentalmente por Rosendale et al. (1995) (Figura 6). Nesse estado, a função de densidade continua sempre uniforme. Com o aumento contínuo de $\chi_{AB}N$, a incompatibilidade entre os blocos torna-se suficiente para provocar uma

microseparação de fase para o valor $\chi_{AB}N = 10,5$ (no caso de $\phi = 0,5$). Essa transição de fase, a MST (*Micro Separation Transition*) marca o início das flutuações da função da densidade.

Do ponto de vista teórico, foram desenvolvidos modelos em duas dimensões de configurações adquiridas pelo copolímero do tipo AB para representar a separação da microfase, em que alguns fatores como, o valor do parâmetro de incompatibilidade e sua fração em volume devem ser levados em consideração (BATES; FREDRICKSON, 1999).

Matsen e Bates (1996) juntaram dois casos de copolímeros dibloco, pertencentes ao regime de forte e de baixo limite de segregação, utilizando a teoria do campo médio (*MFT – Mean Field Theory*) descoberta por Helfand e Wasserman. A partir de seus cálculos, estabeleceram um diagrama de fases para os copolímeros dibloco. A Figura 7 apresenta o diagrama de fase experimental e teórico de um sistema do tipo *coil-coil* (MATSEN; BATES, 1996).

Figura 7 - Diagramas de fases (a) obtido experimentalmente através do sistema PS-*b*-PI e (b) teórico, calculado a partir da teoria do campo médio.



Adaptado de: (a) Khandpur et al. (1995) e (b) Matsen e Bates (1996).

No diagrama de fase experimental (Figura 7 a), podem ser distinguidos os diferentes tipos de organização. A linha mais baixa representa a MST que marca a transição entre o sistema desordenado homogêneo e o desordenado onde se operam as flutuações de concentração. A linha superior marca a transição ordem-desordem (ODT) e assim, o limite com os sistemas ordenados cuja morfologia evolui com a fração em volume. Como se pode observar no diagrama de fases teórico (Figura 7 b), com o aumento do produto χN , ocorre a transição do estado desordenado para o estado ordenado, aumentando o grau de segregação, enquanto que as alterações de ϕ_A promovem a

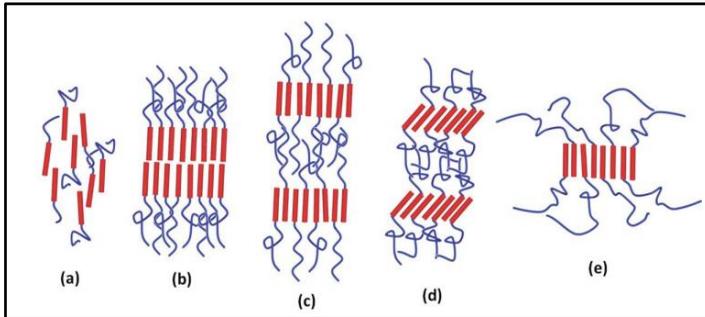
transição dos nanodomínios formados. Desta forma, copolímeros dibloco simétricos ($\phi_A = 0,5$) se arranjam em fase L, com camadas alternadas dos blocos constituintes. O aumento da fração em volume de um dos componentes leva à formação de copolímeros mais assimétricos, em que uma fase G é observada. As fases cilíndricas (C) e arranjo cúbico de corpo centrado (E) ocorrem com o aumento da fração em volume do componente que forma a matriz. Simultaneamente, a curvatura interfacial aumenta, alterando a morfologia de L a E.

2.3 Copolímeros em bloco “rod-coil”

Este trabalho objetiva o estudo de um copolímero em bloco do tipo “rod-coil”, que possui um bloco rígido e outro flexível. Esses copolímeros contêm blocos cristalinos e, por esse motivo, possuem um diagrama de fases mais complexo em comparação aos copolímeros em bloco clássicos do tipo “coil-coil”. Isso ocorre devido à adição de uma força motriz suplementar à transição ordem-desordem (separação de microfase) proveniente da cristalização dos blocos rígidos. Essas forças motrizes estão em concorrência umas com as outras; a mais dominante, governada pela força de segregação (χN), as frações em volume relativas dos blocos (ϕ), a propensão à cristalização (ligada à constante Maier-Saupe, ω , que determina o alinhamento entre os blocos *rod*, onde a repulsão estérica favorece a formação de uma estrutura cristal líquido) e a história térmica do polímero.

Os blocos rígidos possuem uma maior propensão para formar domínios planares do que morfologias circulares. Conseqüentemente, há mais espaço coberto para fases lamelares ou estruturas cristal-líquido, o que torna mais difícil de atingir as morfologias do tipo não lamelar (TOPHAM et al., 2011). A relação ω/χ possui um papel importante para determinar qual microestrutura é então adotada. Essa razão permite determinar se é separação de microfase ou o comportamento de um cristal líquido que dominará. Uma vez que $\omega/\chi > 1$, ou seja, $\omega > \chi$, o alinhamento dos blocos *rod* vai dominar e as morfologias observadas serão aquelas de cristais líquidos, enquanto que $\omega/\chi < 1$ são mais propensos a produzir nanoestruturas semelhantes aos copolímeros dibloco “coil-coil”. Portanto, o diagrama de fase do copolímero “rod-coil” será mais ocupado pela fase lamelar do que pelas morfologias esféricas ou cilíndricas. Quando ocorre o aumento das cadeias “rod” ($\omega/\chi > 1$), o regime se torna lamelar submerso por uma fase esmética. As fases cristal-líquido mais frequentemente observadas estão ilustradas na Figura 8.

Figura 8 - Ilustração da auto-organização de copolímeros em bloco do tipo *rod-coil* em estruturas: a) nemática, b) bicamada esmética A, c) monocamada esmética A, d) monocamada esmética C e e) disco de *hockey*.

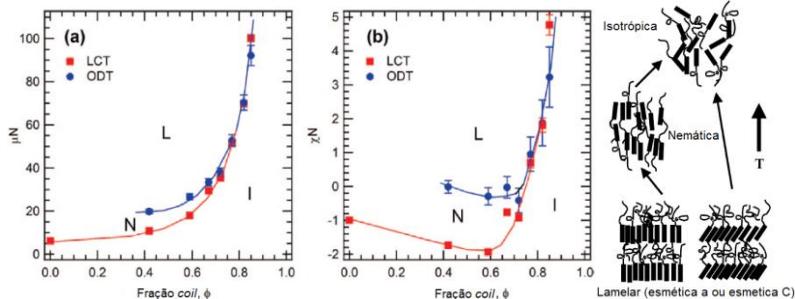


Adaptado de: Topham et al. (2011).

As estruturas adotadas por um sistema do tipo *rod-coil* não podem ser totalmente definidas apenas em um diagrama de fase de quatro dimensões. Deve ser considerada também a dependência à temperatura de dois termos de interação χN e ωN , e de dois termos geométricos (a fração em volume (ϕ) do bloco *coil* e a assimetria geométrica v). v é definido como a relação entre o raio de giração da cadeia *coil* e do comprimento da cadeia *rod* (OLSEN et al., 2005)

O primeiro sistema de copolímero de fraca segregação com transições de fase acessíveis, que permitiu a construção do primeiro diagrama de fase por auto-associação de copolímeros em bloco *rod-coil*, foi o poli-(2,5-di(2'-etilhexilóxi)-1,4-fenilenevinileno)-*b*-polisopreno (PPV-PI), reportado por Olsen et al. (2006) (Figura 9). Nesse diagrama, que é qualitativamente diferente àqueles clássicos utilizados para os copolímeros *coil-coil* em razão das interações promovidas pelas cadeias *rod*, foram observadas as estruturas lamelares, nemáticas e as fases isotrópicas. Por exemplo, as estruturas lamelares se formam a baixa temperatura e são observadas através de uma grande gama de frações em volume do bloco *coil* em comparação aos copolímeros clássicos. Fases cilíndricas são igualmente observadas em sistemas muito assimétricos. Quanto maior a temperatura, mais os blocos *coil* e *rod* se misturam na escala molecular, mas uma fase nemática é estabelecida pelas interações predominantes *rod-rod*. Em altas temperaturas, como previsto, uma fase isotrópica é observada. As fases cilíndricas são observadas nos sistemas ligados aos parâmetros de Flory-Huggins elevados.

Figura 9 - Diagrama de fase universal de um copolímero *rod-coil* de fraca segregação e representação esquemática da transição de fase com o aumento da temperatura. O diagrama mostra que aumentando μN (a) ou χN (b) resulta na organização líquido cristalina e na formação de nanoestruturas, respectivamente. As fases podem ser identificadas como lamelar (L), nemática (N) e isotrópica (I).



Adaptado de: Olsen et al. (2006) e Olsen et al.(2008).

2.4 Mobilidade das cadeias

A fim de realizar a auto-organização das cadeias do copolímero, é necessário que as condições energéticas sejam reunidas, mas que também tenham uma mobilidade suficiente para assumir sua organização. O termo genérico de “*annealing*”, traduzido por “recozimento” em português, é utilizado para caracterizar a etapa em que a mobilidade é fornecida às cadeias a fim de permitir sua reorganização.

A maneira mais comum é o aumento da temperatura do copolímero para aumentar a sua plasticidade. A temperatura utilizada para o *annealing* deve atender certas condições:

De acordo com a Equação 6, o produto $\chi_{AB}N$ depende da temperatura seguinte:

$$\chi_{AB}N \propto \frac{1}{T} \quad (6)$$

Para um dado sistema, a temperatura é então o parâmetro que vai fixar os limites termodinâmicos permitindo a estruturação dos filmes de copolímeros. Consequentemente, a auto-organização do copolímero deve ocorrer a uma temperatura superior à temperatura de transição vítrea (T_g), na qual o material possui uma capacidade de deformação

elevada, e inferior à temperatura de ordem-desordem (T_{ODT}) para não destruir por agitação térmica a organização estabelecida:

$$T_g < T < T_{ODT}$$

Ou seja, em prática, a temperatura de degradação do copolímero (T_d) é normalmente inferior à T_{ODT} . Portanto:

$$T_g < T < T_d$$

Recentemente, outro tipo de *annealing* foi desenvolvido. Trata-se do *annealing* sob vapor de solventes (SVA: *solvent vapor annealing*) que possui a vantagem de poder ser realizado à temperatura ambiente. Durante este tratamento, o copolímero é submetido aos vapores de solventes e, ao absorver esses vapores, o copolímero adquire mobilidade suficiente que permite a reorganização das cadeias. Após atingir a reorganização, o copolímero é exposto ao ar causando a evaporação do solvente absorvido e a estabilização da fase organizada. Para o copolímero, constituído por dois ou mais blocos de natureza química diferente, a escolha do solvente é um elemento essencial no resultado da auto-organização, uma vez que cada bloco irá interagir diferentemente com o solvente.

3 APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS EM FILMES FINOS

Os copolímeros em bloco no estado sólido (sob forma de filmes finos com espessura nanométrica), em contato com uma superfície, geralmente um substrato de silício, apresentam comportamentos específicos. Os microdomínios no estado de *bulk* possuem partículas na escala sub-micrométrica com orientação randômica, e para filmes finos, a orientação natural de seus nanodomínios geralmente não são desejáveis, e as estruturas previstas no diagrama de fases são raramente encontradas logo após sua preparação. Diante disso, varias estratégias têm sido empregadas para induzir orientações sobre grandes áreas dos microdomínios dos copolímeros, favorecendo a formação morfológica e organização do equilíbrio termodinâmico. Quando um filme inicialmente desordenado é submetido à alta temperatura (superior à sua T_g) ou a uma atmosfera de vapor de solventes seletivos, os nanodomínios podem se orientar em paralelo ou perpendicular ao substrato. Portanto, tais estruturas demonstradas no diagrama de fase podem ser transmitidas para filmes finos de copolímeros em bloco. No

entanto, dois fatores devem ser levados em consideração no estudo do comportamento de fase: as energias superficial/interfacial, e a relação entre a espessura do filme t e o período natural L_0 das estruturas separadas na microfase (FASOLKA et al., 2000).

A ciência e a tecnologia dos filmes finos têm um papel decisivo nas indústrias de alta tecnologia e no mundo moderno em geral. A formação de estruturas auto-organizadas e sub-micrométricas através da segregação de fase dos copolímeros em bloco possibilitou grandes avanços na fabricação de nanomateriais. Desse modo, surge a necessidade de se buscar novos materiais com propriedades diferenciadas que possam ser manipulados em escalas cada vez menores.

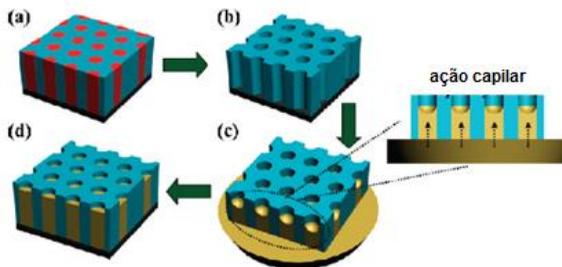
O início do uso sistemático de filmes finos ocorreu na indústria microeletrônica basicamente por meio de transistores semicondutores, que, decorrente da grande evolução tecnológica, estimulou a produção de dispositivos cada vez menores, mais rápidos, com menor consumo de energia e maior eficiência (BLACK et al., 2007). No início dos anos 90, Manky et al. (1995) e Park et al. (1997), propuseram pela primeira vez, explorar a capacidade de auto-organização dos copolímeros em bloco em filmes finos para aplicações tecnológicas. Entretanto, o interesse em filmes nano-organizados a base de copolímeros em bloco tem atraído grande atenção nos últimos anos e inspirado uma variedade de aplicações em diferentes áreas de pesquisa, como, na fabricação de nanoestruturas para padronização de superfícies e eletrodos, dispositivos eletrocromicos, fotovoltaicos, fotoluminescentes, sensores, baterias de estado sólido, células solares, células a combustível, gravadores e leitores magneto-ópticos, sistemas de armazenamento de memória, membranas de filtração, revestimentos protetores, entre outros (PUTAUX et al., 2005; LI; ITO, 2008; LO et al., 2009; IBRAHIM; ITO, 2010; LI et al., 2013).

Os filmes finos de copolímeros podem ser produzidos por técnicas como o *spin-coating*, *dip-coating*, *casting* ou deposição por feixe de elétrons a partir de soluções poliméricas, podendo apresentar espessura igual ou menor que 1 μm . É importante que a deposição permita controlar simultaneamente a uniformidade e espessura dos filmes, as quais terão consequências diretas sobre as propriedades dos materiais. Alguns métodos são comumente requeridos após a preparação dos filmes finos a fim de se alcançar o estado de equilíbrio termodinâmico, fazendo com que orientação de certos domínios seja favorecida para a obtenção da nanoestrutura desejada. Tais métodos consistem no controle da topografia do substrato, portanto, a espessura

do filme; na modificação química da superfície para alterar as interações substrato-copolímero; e na aplicação de campos externos (elétrico, *annealing* térmico ou com vapor de solventes), com o objetivo de aumentar a mobilidade das cadeias poliméricas, modificar os parâmetros de interação entre os blocos e modificar as energias superficiais (KIM; MISNER; RUSSEL, 2004; SEGALMAN et al., 2005).

Devido ao custo relativamente baixo e à sua grande versatilidade em aplicações nanotecnológicas, a área de ciência dos alimentos também pode se favorecer, empregando de forma vantajosa as diversas propriedades dos copolímeros em bloco na forma de filmes finos auto-organizáveis. Através da simples manipulação da massa molar, das frações volumétricas ou da natureza química de cada bloco, pode-se controlar a morfologia, o tamanho e a orientação de seus nanodomínios. Por exemplo, a utilização de filmes finos nanoporosos fabricados a partir do copolímero em bloco poliestireno-*b*-poli(L-láctico) (PS-PLLA) para a liberação controlada de um composto ativo foi descrita por Lo et al. (2009). O sistema com arranjos cilíndricos bem orientados permitiu a formação de nanocanais, obtidos pela remoção de um dos blocos por hidrólise, que foram preenchidos posteriormente com a substância ativa, que apresentou uma liberação sustentada com maior duração em comparação aos sistemas em macroescala (Figura 10).

Figura 10 - Esquema do processo de enchimento de poros pela força capilar dirigida: (a) filme fino de PS-PLLA; (b) molde nanoporoso de PS a partir da remoção hidrolítica do bloco de PLLA; (c) molde de nanoporoso de PS flutuado na superfície da solução para o preenchimento dos poros com sirolimus; (d) filme fino com nanoarranjos de sirolimus modeladas a partir de preenchimento dos poros.



Adaptado de Lo et al. (2009).

Yang e colaboradores (2006) desenvolveram uma membrana de ultrafiltração a partir de um filme fino de uma mistura de um copolímero em bloco de poliestireno e poli(metacrilato de metila) PS-*b*-PMMA e um homopolímero PMMA para a captura do vírus HRV14. Os arranjos cilíndricos orientados perpendicularmente ao substrato, seguida da remoção do homopolímero de PMMA por ácido acético induziu a formação dos nanoporos de 15 nm de diâmetro. De acordo com autores, essa membrana também pode ser aplicada para a investigação do cultivo e morfologia de outros vírus desconhecidos (YANG et al., 2006).

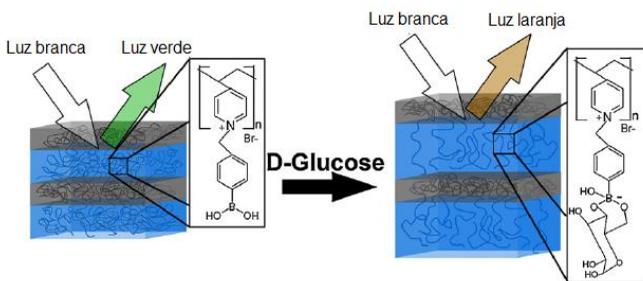
Hsieh et al. (2003) descreveram sobre o desenvolvimento de filmes finos de nanocompósitos, com a incorporação apropriada de Cu-Ag, devidamente tratados termicamente, como uma nova alternativa de materiais resistentes e anti-desgaste com propriedades antibacterianas para serem utilizados como revestimentos protetores (HSIEH et al., 2013).

Eventualmente, a degradação de uma fase polimérica dos filmes finos torna a outra quimicamente reativa, com grupos funcionais reativos na interface, possibilitando a modificação química da superfície dos nanoporos formados. Isto torna viável a inclusão de biomoléculas como proteínas e anticorpos, pois possibilita a simulação de interações específicas do tipo enzima-substrato e antígeno-anticorpo, permitindo o desenvolvimento de nanossensores biológicos específicos às respectivas moléculas alvo. Fayad (2014) desenvolveu filmes finos de poli(estireno-*b*-metilmetacrilato) (PS-*b*-PMMA) para obtenção de biossensores capazes de reconhecimento de biomoléculas como a estreptavidina e a L-tirosinamida. Após remoção do bloco PMMA via radiação UV, as paredes dos nanoporos obtidos foram funcionalizadas com diferentes moléculas e caracterizadas pelas técnicas de voltametria cíclica, microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura (FAYAD, 2014).

A aplicação de filmes finos como biossensores tem sido muito estudada nos últimos anos. Ayyub e colaboradores (2011), por exemplo, desenvolveram filmes finos a partir do copolímero poliestireno-*b*-poli(2-vinilpiridina) para detecção de açúcares simples. Para a obtenção da estrutura lamelar pretendida, os filmes finos foram submetidos a *annealing* sob o vapor de clorofórmio durante 24 horas. Após a auto-organização, os filmes finos foram funcionalizados com ácido 2-(bromometil) fenilborônico que se liga aos açúcares na função 1,3-diol quando submetido a uma solução de glicose. Como mostra a Figura 11, quando ocorre esta interação, o filme altera sua coloração, em

resposta seletiva à exposição dos diferentes açúcares como, frutose, manose ou galactose (AYYUB et al., 2011).

Figura 11 - Esquema representando mudança de cor do filme de copolímero. Inicialmente, o filme está em água deionizada. A carga positiva sobre a piridina permite o bloco de P2VP expandir na água. Isto faz com que o filme fino tenha espessura suficiente para refletir a luz visível, neste caso, a luz verde. Quando a D-glicose é introduzida ligando-se à função do ácido fenilborônico, que reduz o pKa do ácido borônico formando o complexo boronato carregado negativamente, a carga negativa adicional expande o filme de copolímero fazendo-o refletir a luz no comprimento de onda de laranja.



Adaptado de: Ayyuba et al. (2011).

Os filmes de copolímeros em bloco possibilitam a gravação de objetos de pequenas dimensões e organizados em redes com grande densidade de poros regularmente espaçados, superando assim as dificuldades intrínsecas à litografia convencional. Dessa forma, a técnica da litografia e o desenvolvimento de novos materiais e ferramentas para a microfabricação podem ter um papel crucial no estudo de micro-organismos e de várias outras áreas da microbiologia. Weibel e colaboradores (2007) relataram métodos para a produção de sistema e estruturas em escalas micro e submicrométricas para aplicações na microbiologia, demonstrando como essas ferramentas tornam possível a manipulação individual de células e seu ambiente extracelular (WEIBEL; DILUZIO; WHITESIDES, 2007).

Haja vista as potenciais aplicações e o considerável número de contribuições na literatura, esta área de macromoléculas auto-organizáveis amplia a possibilidade de desenvolvimento de uma nova geração de filmes finos nanoestruturados, produzidos a partir de copolímeros em bloco anfífilos com origem natural, em busca da concepção de estruturas supramoleculares versáteis biodegradáveis e biocompatíveis, descritas a seguir.

4 COPOLÍMEROS EM BLOCO CONTENDO POLISSACARÍDEOS COMO BLOCO HIDROFÍLICO

Nos últimos anos, o interesse na área de polímeros biodegradáveis vem ganhando grande importância devido às preocupações ambientais. Novos materiais poliméricos derivados de fontes renováveis, como os carboidratos, que são as biomoléculas mais abundantes na natureza, tornam-se atrativos especialmente por suas vantagens, como biocompatibilidade, biodegradabilidade e capacidade de bioreconhecimento. Uma vez que as fontes de petróleo são limitadas e seus derivados poliméricos têm causado grandes problemas ambientais, esses novos materiais oferecem uma nova alternativa para os materiais poliméricos não-biodegradáveis (STEFAN et al., 2013).

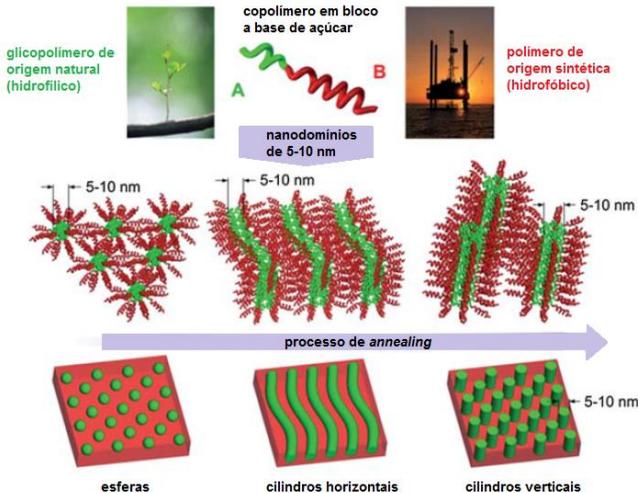
Inspirados por suas estruturas química e física, os sacarídeos tem sido extensivamente utilizados como fonte de materiais poliméricos, apresentando biofunções (KOBAYASHI et al., 1988; SUN et al., 2002), enquanto que possuem um importante papel como moléculas naturais para produzir materiais orgânico/poliméricos, que contribuirão para o desenvolvimento da química sustentável.

Ziegast e Pfannemüller (1984) reportaram pela primeira vez a síntese de copolímeros híbridos, utilizando oligo- ou polissacarídeos como um dos blocos. Desde então, diversos grupos de pesquisa têm investigado a síntese e a auto-organização desta nova classe de copolímeros. Os copolímeros em bloco híbridos são formados a partir de um bloco natural hidrofílico e um bloco sintético hidrofóbico, ligados covalentemente. Os mono-, di- e oligossacarídeos têm sido utilizados como blocos de construção para esses materiais biofuncionais com o desenvolvimento da conjugação química, por exemplo. Além de propriedades físico-químicas próximas aos copolímeros totalmente sintéticos, estes copolímeros trazem um valor adicional referente à biodegradabilidade, biocompatibilidade e, em alguns casos, atividade biológica. Neste sentido, a utilização de polissacarídeos é uma tecnologia promissora, e como exemplo, podem ser citados numerosos estudos para aplicações médicas, óticas, materiais químicos, e outros, envolvendo a modificação de celulose, quitina, quitosana, dextranos e amiloses (YADAV; KUMARI; YADAV, 2011; TOGASHI et al., 2014).

Os copolímeros em bloco híbridos a base de carboidratos podem apresentar propriedades e aplicações semelhantes aos copolímeros em bloco sintéticos devido à incompatibilidade entre o bloco hidrofílico de sacarídeo e o bloco hidrofóbico sintético. Possuem capacidade em induzir a separação de fases em solventes seletivos e de se auto-

associarem em arranjos periódicos bem ordenados. Desta forma, estes novos materiais formados por um bloco a base de sacarídeos sobrevivem como uma nova alternativa para substituir os copolímeros em bloco totalmente sintéticos, motivando o desenvolvimento de materiais funcionais “verdes” (Figura 12) (OTSUKA et al., 2013b).

Figura 12 - Processo de fabricação de filmes finos a partir de copolímeros em bloco a base de açúcar com nanodomínios de 5-10 nm.



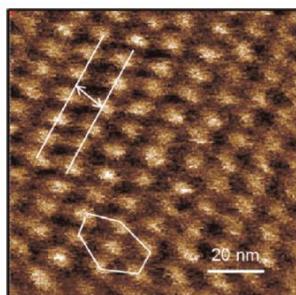
Adaptado de: Otsuka et al. (2013b).

Algumas rotas sintéticas têm sido sugeridas para o desenvolvimento de copolímeros híbridos a base de carboidratos, tais como, o acoplamento do grupo amino terminal de um polímero sintético ao grupo aldeído terminal de um oligossacarídeo, ou então através da modificação química das extremidades reductoras seguida da polimerização radical controlada do bloco hidrofílico (LOOS; STADLER, 1997). Outra estratégia, que vem sendo empregada nos últimos anos, é o desenvolvimento de copolímeros híbridos via cicloadição 1,3-dipolar catalisada por cobre (“*click chemistry*”), apresentando vantagens em relação às outras por contornar os problemas de incompatibilidade entre os sacarídeos e outros blocos em relação à baixa reação de acoplamento (LOOS; MÜLLER, 2002).

A auto-associação de copolímeros em bloco híbridos à base de carboidratos tem sido descrita recentemente na literatura em diferentes aplicações. Cushen et al. (2012) relataram a síntese e a auto-

organização de filmes finos a partir de diferentes copolímeros em bloco compostos por oligossacarídeos (maltoheptaose, xiloglucana e β -ciclodextrina) acoplados ao poli(para-trimetilsililestireno) (PTMSS) via *click chemistry*, para potencial uso em moldes para litografia. Os copolímeros, tanto no estado de *bulk*, como em filmes finos, foram submetidos ao *annealing* com solventes e ao *annealing* térmico. Após posterior caracterização por SAXS e AFM, os copolímeros e filmes finos exibiram um arranjo de cilindros hexagonalmente empacotados, com a formação de nanodomínios na escala de 5 nm, exibidos na Figura 13, considerados um dos menores já reportados até a presente data.

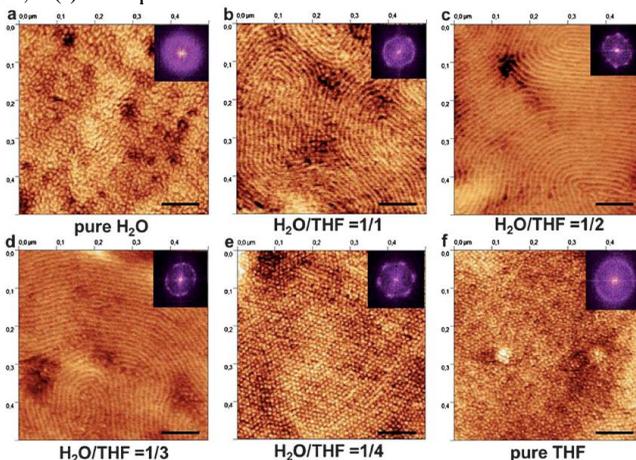
Figura 13 - Imagens de AFM da fase do filme fino do copolímero MH-*b*-PTMSS auto-organizada em domínios de 5 nm.



Adaptado de: Cushen et al. (2012).

Trabalhos recentes relatam a utilização do oligossacarídeo maltoheptaose (MH) como bloco hidrofílico na síntese de copolímeros em bloco híbridos. Otsuka et al. (2013b) desenvolveram filmes finos compostos por um copolímero constituído de um bloco de maltoheptaose (MH) e outro segmento de poliestireno (PS) (MH-*b*-PS). Nesse estudo, foi demonstrada uma simples estratégia para controlar a orientação de nanodomínios cilíndricos na escala de 10 nm utilizando a técnica de *annealing* por vapor de solventes. A orientação dos cilindros de MH organizados no sentido horizontal ou perpendicular à superfície dos filmes finos pode ser controlada pela variação da fração de solventes em uma mistura contendo tetrahydrofurano (THF) e água (Figura 14).

Figura 14 - Imagem de fase de AFM dos filmes finos de MH-*b*-PS com espessura de 35 nm após o *annealing* com vapor de solventes contendo (a) H₂O pura, (b) H₂O-THF = 1/1, (c) H₂O-THF = 1/2, (d) H₂O-THF = 1/3, (e) H₂O-THF = 1/4, e (f) THF puro.



Adaptado de: Otsuka et al. (2013b).

Desta forma, a escolha dos blocos dos copolímeros poderá ser definida de acordo com sua finalidade, ou seja, poderão apresentar propriedades de fotodegradação, biodegradabilidade, biocompatibilidade, pH responsivas, etc.

5 O COPOLÍMERO MALTOHEPTAOSE-*b*-POLIMETILMETACRILATO (MH-*b*-PMMA)

5.1 Descrição do sistema

Os copolímeros mais frequentemente utilizados, do tipo *coil-coil*, são compostos por dois blocos a partir de derivados da química do petróleo e possuem esqueletos hidrocarbonados. No entanto, mesmo que permitam a separação de fases, esses homopolímeros, como por ex. PS, PMMA, PE, permanecem quimicamente muito próximos e não permitem a separação de fases nos casos de cadeias mais curtas.

Desta forma, novos tipos de copolímeros baseados na associação de um bloco sintético (PS, PMMA, etc.) e um bloco natural a partir de oligossacarídeos estão sendo sintetizados. De fato, a incompatibilidade entre o oligossacarídeo e um polímero sintético é muito maior do que entre dois polímeros sintéticos devido à forte repulsão existente entre o

bloco hidrofóbico (sintético) e o bloco hidrofílico (oligossacarídeo). Além disso, a natureza mais rígida da cadeia *rod* de oligossacarídeo deve favorecer a incompatibilidade entre os blocos. A fabricação deste copolímero natural-*b*-sintético, ou seja, híbrido de estrutura *rod-coil*, deve permitir a obtenção de um copolímero fortemente incompatível no qual será esperado uma periodicidade de arranjos auto-organizados na escala de dezenas de nanômetros.

Os homopolímeros escolhidos para fabricar o copolímero híbrido neste presente estudo são o polimetilmetacrilato (PMMA), como bloco sintético e hidrofóbico flexível do tipo *coil*, e a maltoheptaose (MH), como bloco natural hidrofílico rígido do tipo *rod*. Através do acoplamento entre os dois blocos via *click chemistry*, foi sintetizado um novo copolímero híbrido em bloco maltoheptaose-*b*-polimetilmetacrilato (MH-*b*-PMMA). A síntese deste copolímero híbrido natural-*b*-sintético do tipo *rod-coil* deve permitir a obtenção de um copolímero incompatível, capaz de formar estruturas de auto-associação em solução ou fases nano-organizadas no estado sólido na escala de 10 nanômetros.

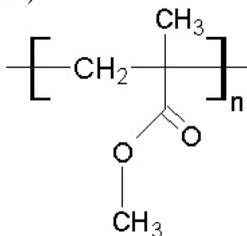
Recentemente, foi reportada a síntese e o comportamento do copolímero MH-*b*-PMMA em solução. Foi demonstrado que este novo copolímero é capaz de se auto-associar em solução em nanopartículas do tipo micelas e micelas-reversa através da dissolução direta em água e acetona, respectivamente (ZEPON et al., 2015). Além disso, este novo tipo de *rod-coil* permite a preparação de glico-nanopartículas porosas, através da reticulação do bloco de MH seguida da degradação do bloco de PMMA por UV, para aplicação como *template*. (ZEPON et al., 2016).

Segundo a perspectiva de formação de filmes finos, o copolímero em bloco MH-*b*-PMMA é funcional e atrativo, visto que copolímeros híbridos a base de carboidratos tem despertado a atenção de muitos grupos de pesquisa no mundo todo, devido ao seu enorme potencial de aplicação nos mais variados setores industriais e ao impacto que seus resultados podem causar no desenvolvimento tecnológico e econômico. No entanto, trabalhos relacionados a estes sistemas ainda são poucos descritos na literatura, e, no que concerne ao copolímero MH-*b*-PMMA, este é o primeiro estudo que pesquisa sua capacidade de auto-organização na forma de filmes finos, evidenciando o caráter inovador deste trabalho.

5.2 Bloco Sintético – Polimetilmetacrilato (PMMA)

O polimetilmetacrilato (PMMA) é um é um poliéster alifático derivado do monômero éster metil propenoato de metila (Figura 15). Por ser um material termoplástico, transparente e incolor, pode ser considerado um dos polímeros mais modernos e com maior qualidade do mercado, por sua facilidade de adquirir formas, por sua leveza e alta resistência às intempéries e à abrasão, além de excelentes propriedades mecânicas, apresentando diversas possibilidades de aplicações tecnológicas. É também chamado vidro acrílico ou simplesmente acrílico, comumente empregado como o componente principal para a fotolitografia por feixe de elétrons ou por UV, bem como material utilizado para a fabricação de fibras ópticas, discos e lentes. Devido à sua excelente transparência na região do visível do espectro eletromagnético, o PMMA é amplamente utilizado em aplicações ópticas, bem como no campo da microeletrônica, embalagens de alimentos, odontologia e cosméticos (PATRA et al., 2011). Por ser considerado um polímero não-tóxico, biocompatível e de baixo custo, o PMMA também tem sido amplamente utilizado na área médica e farmacêutica (CAPUTO et al., 2009; BETTENCOURT; ALMEIDA, 2012).

Figura 15 - Representação da estrutura química do polímero polimetilmetacrilato (PMMA).



Um considerável número de publicações tem relatado sobre as reações fotoquímicas do PMMA através da irradiação por UV. As mudanças na matriz polimérica produzidas pela irradiação são decorrentes de cisões na cadeia principal com conseqüente redução da massa molar, juntamente com decomposição da cadeia lateral. Devido a esta propriedade de fotodegradação, o PMMA tem sido extensivamente utilizado na litografia para a fabricação de *templates* nanoporosos, convencionalmente criados pela remoção do bloco PMMA, para

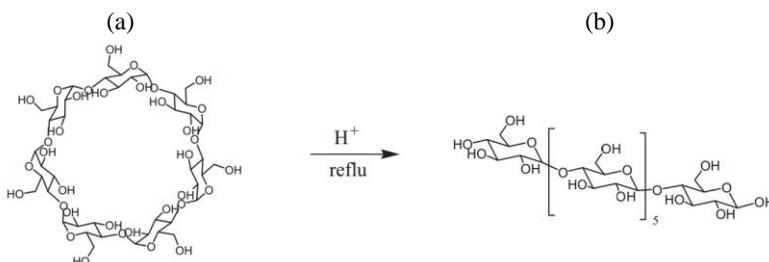
subsequente preenchimento com proteínas, partículas e nanofios metálicos, materiais precursores inorgânicos ou catalisadores (WOCHNOWSKIA; SHAMS ELDIN; METEV, 2005; IBRAHIM; ITO, 2010).

Alguns estudos reportam a utilização do PMMA acoplado a diferentes polímeros naturais para a construção de copolímeros híbridos na preparação de micelas (ZHU; LI, 2003; LIU et al., 2011). Recentemente, Togashi e colaboradores (2014) relataram a síntese de um novo copolímero híbrido constituído por PMMA conjugado ao oligossacarídeo maltopentaose, capaz de se auto-organizar em estado sólido em estruturas periódicas com tamanho na escala de 1 nm (TOGASHI et al., 2014).

5.3 Bloco Natural – Maltoheptaose

A maltoheptaose é um oligossacarídeo linear da família das amiloses. Apesar de seu preço ser elevado, sua escolha como um dos blocos de construção do copolímero pode ser justificada pela facilidade em se obter moléculas monodispersas. Por ser um oligossacarídeo constituído por sete unidades de glicose, a maltoheptaose pode ser obtida através da clivagem da ligação glicosídica α -1,4 da β -ciclodextrina. Com a abertura do anel da β -ciclodextrina, a estrutura cíclica torna-se uma cadeia linear com mais dois outros grupamentos hidrofílicos (Figura 16) (XIONGYING et al., 2011).

Figura 16 - Esquema representando a clivagem da ligação α -1,4 glicose da (a) β -ciclodextrina em meio ácido e a abertura do anel em (b) maltoheptaose.



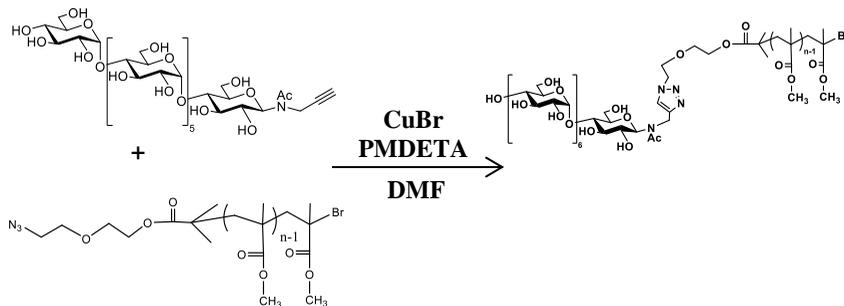
A auto-organização de copolímeros híbridos utilizando a maltoheptaose como um dos blocos de construção tem sido discutida por muitos autores. Trabalhos recentes descrevem a síntese e caracterização de copolímeros constituídos de um bloco hidrofílico

composto por segmentos de maltoheptaose e o bloco hidrofóbico composto por homopolímeros sintéticos como poli (ϵ -caprolactona) (ISONO et al., 2013a; OTSUKA et al., 2013a), ou poliestireno (PS) (AISSOU et al., 2011; OTSUKA et al., 2013b; CHIU et al., 2014). Nestes trabalhos foram demonstradas, por meio das técnicas de SAXS e AFM as relações entre as diversas transições de fase obtidas através da variação da fração em volume de um dos blocos, temperaturas utilizadas no *annealing* térmico e diferentes frações de solventes utilizadas no *annealing*. A utilização da MH como bloco do tipo *rod* oferece vantagens adicionais; entre elas, a produção de *templates* nanoporosos através da remoção seletiva por hidrólise ácida dos segmentos de carboidratos da matriz composta pela bloco sintético. Outra vantagem reside no fato de que o bloco *rod* de MH possui numerosos grupamentos hidroxílicos que permitem a preparação de supramoléculas em que ligações por pontes de hidrogênio possibilitam a criação de filmes finos com propriedades adicionais (AISSOU et al., 2011; ISONO et al., 2013a; OTSUKA et al., 2013a; CHIU et al., 2014)

5.4 Síntese do MH-*b*-PMMA

A síntese do copolímero em bloco MH-*b*-PMMA foi realizada no Centro de Pesquisas de Macromoléculas Vegetais (CERMAV). O polímero PMMA foi sintetizado através da polimerização dos monômeros MMA via ATRP e funcionalizado com um grupo azida em uma das extremidades. O oligossacarídeo MH foi funcionalizado com um grupo alcino e, em seguida, os dois blocos foram acoplados através da reação de cicloadição azido-alcino catalisada por cobre (I) (CuAAC), “*click chemistry*” em solução de dimetilformamida (DMF) mantida a 60° (Figura 17) (Zepon et al., 2015). A química “click” tem crescido nos últimos anos com a descoberta dos copolímeros em bloco fortemente incompatíveis. Essa via de síntese apresenta muitas vantagens em comparação à via clássica de síntese de um polímero, pois permite resolver o problema de fraco acoplamento existente entre os dois blocos, hidrofílico e hidrofóbico.

Figura 17 - Reação de *click chemistry* para a síntese do copolímero híbrido maltoheptaose-b-polimetilmetacrilato (MH-*b*-PMMA) a partir dos blocos de construção funcionalizados com grupos azida e alcino terminais.



Fonte: Zepon et al. (2015).

A sintetização do MH-*b*-PMMA foi realizada a partir do bloco de PMMA apresentando diferentes graus de polimerização e variadas massas molares de 2680, 5080, 9480 e 19380 g/mol. A maltoheptaose de grau de polimerização 7, apresenta uma massa molar constante de 1100 g mol⁻¹. A Tabela 1 mostra as características moleculares dos quatro copolímeros sintetizados. De acordo com a densidade do PMMA ($d_{\text{PMMA}} = 1.18 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) e da maltoheptaose ($d_{\text{MH}} = 1.36 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (ISONO, et al., 2013)) os copolímeros apresentam diferentes frações em volume (ϕ_{MH}) de 0,27; 0,16; 0,10 e 0,05. Desta forma, diferentes morfologias são esperadas conforme previsto no diagrama de fases.

Tabela 1 - Características moleculares dos copolímeros MH-*b*-PMMA sintetizados.

Copolímero	$M_n^{\text{PMMA}^a}$ (g mol ⁻¹)	M_w/M_n^b	ϕ_{MH}^c
MH- <i>b</i> -PMMA _{3k}	2680	1,24	0,27
MH- <i>b</i> -PMMA _{5k}	5080	1,24	0,16
MH- <i>b</i> -PMMA _{9k}	9480	1,16	0,10
MH- <i>b</i> -PMMA _{19k}	19380	1,10	0,05

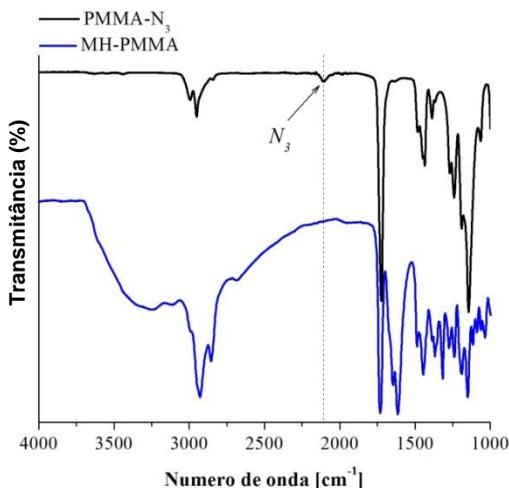
^a Valor estimado pelo espectro de ¹H RMN. ^b Valor estimado por análise de SEC. ^c Fração em volume dos blocos de PMMA e MH calculados utilizando $d_{\text{MH}} = 1.36 \text{ g/cm}^3$ (ISONO et al., 2013) e $d_{\text{PMMA}} = 1.18 \text{ g/cm}^3$.

Os subscritos indicam a massa molar em kDa (g mol⁻¹) correspondente a cada bloco de PMMA.

Fonte: Zepon et al. (2015).

Primeiramente, o produto sintetizado foi caracterizado pela espectroscopia de infravermelho a fim de identificar o final da reação. A Figura 18 apresenta os espectros de infravermelho do PMMA- N_3 e do produto da síntese, em que o desaparecimento do grupamento azida, $-N_3$ no espectro do produto de reação indica que a reação foi bem finalizada uma vez que todo PMMA- N_3 foi consumido.

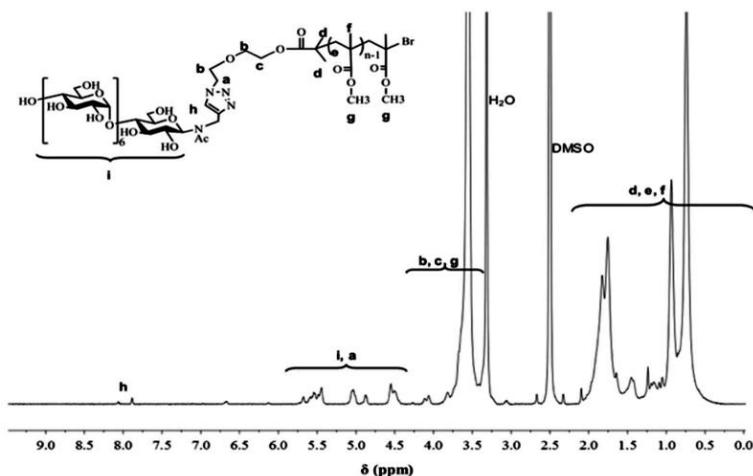
Figura 18 - Espectros de Infravermelho do PMMA- N_3 (linha preta) e do MH-*b*-PMMA (linha azul).



Fonte: Zepon et al. (2015).

Para a determinação da natureza do produto sintetizado, o copolímero foi caracterizado pela espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), indicada pela Figura 19. O espectro de RMN do copolímero MH-*b*-PMMA mostrou a presença de prótons característicos do grupo que compõe o PMMA ($\delta = 4,5$ a $0,5$ ppm) e aqueles característicos do grupo que compõe a maltoheptaose ($\delta = 6,0$ a $4,5$), juntamente com os sinais de próton do grupo metino do anel triazol de $8,1$ a $7,9$ ppm, que efetua a ligação entre os dois blocos.

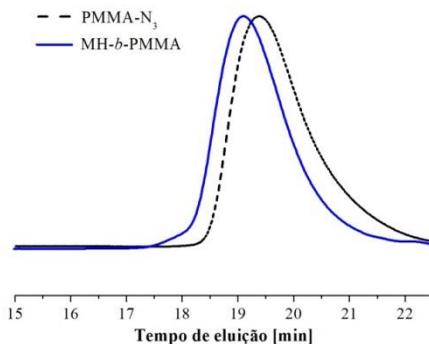
Figura 19 - Espectro de RMN (400 MHz; DMSO- d^6) do MH-*b*-PMMA.



Fonte: Zepon et al. (2015).

Por último, a análise por cromatografia de permeação em gel (GPC/SEC) confirmou que a reação “click” entre os dois blocos foi obtida com sucesso, uma vez que o volume de eluição do produto sintetizado (Figura 20) é inferior ao do PMMA- N_3 .

Figura 20 - GPC/SEC do PMMA- N_3 (linha preta pontilhada) e do MH-*b*-PMMA (linha azul).



Fonte: Zepon et al. (2015).

5 A UTILIZAÇÃO DE COPOLÍMEROS EM BLOCO PARA ROTAS SUPRAMOLECULARES

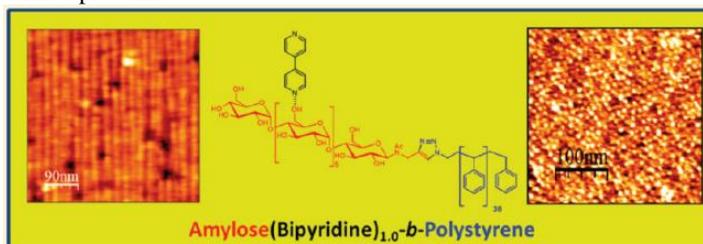
A auto-organização de copolímeros em blocos fornece uma rota elegante para a fabricação de filmes funcionais para aplicações em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, como, células fotovoltaicas, biossensores, diodos emissores de luz (LEDs) e materiais orgânicos emissores de luz (OLEDs). Recentemente, tem-se estudado materiais funcionais com propriedades de auto-organização, com a finalidade de aplicá-los em dispositivos eletroluminescentes (LEHN, 2002; ELEMANS; ROWAN; NOLTE, 2003). A tecnologia da dopagem de copolímeros com moléculas emissoras de luz tem sido utilizada nos casos em que a matriz polimérica serve apenas pelas suas propriedades mecânicas e vantagens de produção (TUNG; XU, 2009). Essas supramoléculas preparadas a partir de copolímeros em bloco são produzidas através da incorporação de pequenas moléculas na cadeia lateral de um dos blocos via ligação de hidrogênio, interações eletrostáticas ou ligação de metal (RUOKOLAINEN; SAARIAHO; IKKALA, 1999; VALKAMA et al., 2006). Uma grande variedade de morfologias pode ser obtida com um copolímero em bloco incorporado com diferentes frações em volume dessas pequenas moléculas. Portanto, além de conferirem propriedades extras aos copolímeros, a inclusão de moléculas pode induzir a transição de fases através da alteração da fração em volume (ϕ) de um dos blocos (TUNG; XU, 2009; HUANG; CHEN; TUNG, 2012).

Ikkala e colaboradores (2004) abriram novas perspectivas para a realização de filmes finos com propriedades óticas, quando moléculas emissoras de luz são empregadas (RUOKOLAINEN et al., 1998; RUOKOLAINEN; BRINKE; IKKALA et al. 1999). Assim, a utilização do copolímero poliestireno-*b*-poli(vinilpiridina) (PS-*b*-P4VP) para a fabricação de supramoléculas e nano-objetos tem sido tópico de estudo de muitos autores, devido à habilidade do bloco P4VP em interagir com moléculas ativas através de ligações múltiplas de hidrogênio (IKKALA; BRINKE, 2004).

Uma das técnicas para melhorar as propriedades óticas das camadas ativas, consiste em aumentar a densidade dos nanodomínios luminescentes no filme fino a fim de criar uma área de interface mais larga para uma separação eficiente dos éxcitons. Aissou e colaboradores (2011) foram os pioneiros em utilizar um copolímero a base de carboidratos para a fabricação de uma nova classe de filmes funcionais, provenientes de fontes naturais, no qual o espaço entre domínios após a

separação de fases pode ser controlado na escala de 10 nm. Nesse estudo, foi utilizado um copolímero constituído por um bloco de poliestireno (PS) e outro bloco natural derivado da amilose. Após a dopagem do Mal-*b*-PS com moléculas pequenas de 4,4'-bipiridina, com a finalidade de fabricar filmes finos emissores de luz, foi observado uma transição morfológica causada pelo aumento da fração em volume dos blocos rígidos de amilose (ϕ_{rod}) (Figura 21) (AISSOU et al., 2011).

Figura 21 - Representação estrutural da incorporação da 4,4'-bipiridina nos copolímeros Mal₁₈-*b*-PS₃₇ e Mal₇-*b*-PS₃₇ e suas respectivas imagens de AFM dos filmes finos produzidos.



Adaptado de: Aissou et al. (2011).

Mais tarde, utilizando o mesmo sistema Mal-*b*-PS, Chiu et al. (2014) reportaram pela primeira vez a fabricação de supramoléculas através da ligação da molécula 1-aminopireno por ligações de hidrogênio no copolímero para a obtenção de dispositivos de memória a partir de transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs).

Neste sentido, blocos altamente hidrofílicos e polihidroxilados, como a maltoheptaose, servem também como um sítio de ancoragem de pequenas moléculas. A bipyridina é uma molécula candidata para a dopagem do copolímero MH-*b*-PMMA através de ligações de hidrogênio. Essa molécula tem sido amplamente empregada como ligante na complexação de metais iônicos e moléculas que contém interações metal-ligante (KAES; KATZ; HOSSEINI, 2000). Sua utilização tem sido relatada na literatura como ligantes precursores para montagem helicoidal (PIGUET; BERNARDINELLI; HOPFGARTNER, 1997), reconhecimento molecular quirais (BELSER et al., 1997), dispositivos luminescentes (BALZANI et al., 1996; WARD et al., 1998) e outras aplicações em fotônicas, optoeletrônicas (BAXTER et al., 1991; KALYANASUNDARAM; GRATZEL, 1998) e eletroquímicas (BALZANI; CREDI; VENTURI, 1999). Portanto, a dopagem do copolímero MH-*b*-PMMA com a molécula 4,4'-bipiridina

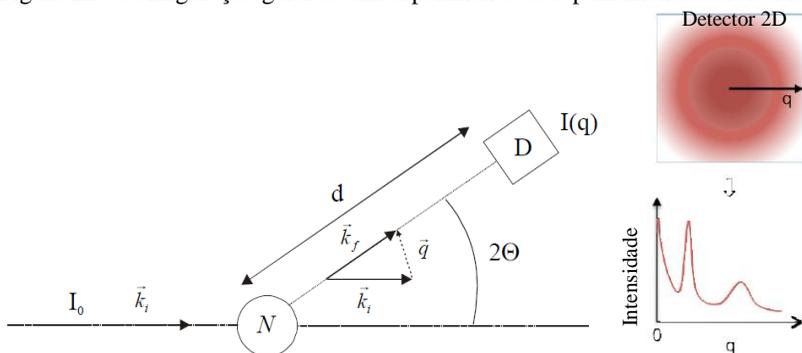
para o desenvolvimento de filmes finos com propriedades luminescentes, tem importante interesse na área de fabricação de biossensores que podem ser aplicados na área de alimentos. A utilização desses dispositivos vem sendo cada vez mais empregada devido à sua facilidade e agilidade no reconhecimento molecular, detecção e análises de substâncias específicas, enzimas, células, DNA, toxinas, patógenos, antígenos, etc., em comparação aos métodos convencionais (SHARMA; MUTHARASAN, 2013).

6 PRINCIPAIS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS COPOLÍMEROS EM BLOCO E FILMES FINOS

6.1 Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS)

O espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) é uma das técnicas amplamente utilizadas no estudo das estruturas de polímero em uma escala de 2-200 nm. Enquanto que a microscopia eletrônica de transmissão permite a investigação da microfase em áreas locais de alguns micrômetros, a técnica de SAXS fornece uma informação média sobre as propriedades no estado de *bulk* dos microdomínios segregados dentro da amostra (BOKER, 2002; HAMLEY; CASTELLETTO, 2004). A interação dos fótons provenientes da radiação X com os elétrons da amostra provoca a difusão do feixe incidente. Esse desvio, que é característico das flutuações de densidade eletrônica da amostra, permite então obter informações sobre a estruturação do material na escala de nanômetros na condição em que as variações de densidades eletrônicas sejam suficientes. A Figura 22 apresenta a configuração geral de um experimento espalhamento:

Figura 22 - Configuração geral de um experimento de espalhamento de raio-X.



I_0 : intensidade do feixe incidente
 $I(q)$: intensidade do feixe incidente em função de q
 k : vetor de onda [nm^{-1}]
 d : distância entre o objeto espalhador e o detector [nm]
 q : vetor de espalhamento [nm^{-1}]
 D : detector
 N : número total de partículas
 Θ : ângulo de espalhamento de Bragg [$^\circ$]

Um feixe incidente de radiação monocromática com um comprimento de onda λ e uma intensidade I_0 é parcialmente absorvido ou disperso por uma amostra colocada em um capilar, enquanto que o resto é transmitido inalterado. A intensidade de onda espalhada $I(q)$ desviada em um ângulo Θ , é registrada por um detector D , a uma distância d , em duas dimensões a fim de obter a figura de difusão do sistema. O vetor de espalhamento, q , é igual à diferença entre os vetores de onda incidente, k_i , e o espalhado, k_f (Equação 7). A radiação é dispersa elasticamente e, por conseguinte, os vetores de onda são iguais na sua magnitude.

$$|\vec{k}_f| \approx |\vec{k}_i| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (7)$$

k_f : vetor de onda do feixe espalhado [nm^{-1}]
 k_i : vetor de onda do feixe incidente [nm^{-1}]
 λ : comprimento de onda [nm]

No caso de amostras não orientadas, em que a difusão é isotrópica, a figura de difusão apresenta uma única variação radial de intensidade traduzida pela presença de anéis circulares mais ou menos definidos a diferentes distâncias do centro. Nesse caso, a intensidade dispersa em um dos eixos radiais é equivalente aos outros. No decorrer deste estudo, devido às amostras ou ao dispositivo experimental, as imagens de difusão serão todas isotrópicas. Consequentemente, os resultados obtidos pelas medidas de SAXS serão sistematicamente representados por um gráfico $I(q)$. Com o objetivo de aumentar a resolução, o gráfico $I(q)$ apresentado é na verdade o resultado da soma da intensidade de todos os pixels da imagem de difusão 2D situadas da mesma distância do centro.

No caso das amostras que apresentam uma ordem cristalográfica, a figura de difusão é caracterizada pelas difusões múltiplas do feixe incidente situadas nas distâncias específicas em relação ao centro da figura. Esses picos são chamados de picos de Bragg e suas posições caracterizam o tipo de organização cristalográfica do sistema. A relação entre as posições de diferentes picos (q^*) com relação ao pico principal (q) no espaço recíproco é o reflexo das dimensões da rede cristalina do sistema. A existência de uma relação particular entre os picos permite discriminar a rede cristalográfica do sistema.

Materiais isotrópicos são descritos com a norma do vetor de espalhamento, q , sendo uma função do ângulo de Bragg, Θ , como mostrada na Equação 8.

$$\sin \Theta = \frac{|\vec{q}|/2}{|\vec{k}_i|} = \frac{|\vec{q}|/2}{2\pi/\lambda} \quad q = |\vec{q}| = \frac{4\pi \sin \Theta}{\lambda} \quad (8)$$

Θ : ângulo de Bragg [°]

q : vetor de espalhamento

Dependendo do tipo de estrutura, apenas certos picos podem ser encontrados correspondentes aos reflexos permitidos da estrutura particular. A equação de Bragg descreve a condição para a interferência do feixe espalhado em dois planos diferentes no cristal (Equação 9).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \Theta \quad (9)$$

Θ : ângulo de Bragg [°]

n : ordem da reflexão

d_{hkl} : distancia entre dois planos (hkl) [nm]

A Equação 8, juntamente com a definição do tamanho do vetor de espalhamento (Equação 7) determina o espaçamento d_{hkl} (Equação 10) a partir do padrão de difração do cristal.

$$d_{hkl} = \frac{2\pi n}{q} \quad (10)$$

Os sistemas de copolímeros são conhecidos por adotar 4 tipo de organizações: lamelar, giroidal, hexagonal cilíndrica, esferas cúbicas de corpo centrado. As relações entre os espaçamentos de Bragg para diferentes arranjos espaciais que caracterizam essas organizações estão apresentadas na Tabela 2. Quanto mais nítidos e em maior quantidade são os picos, uma organização de maior ordem de qualidade à grande distância estará presente.

Tabela 2 - Posições dos picos de Bragg em função da relação q/q^* para diferentes estruturas.

Estrutura	Relação q/q^*
Lamelar	1, 2, 3, 4, 5, 6,...
Hexagonal cilíndrica	$1, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \sqrt{7}, \sqrt{9}, \sqrt{12}, \dots$
Cúbica centrada	$1, \sqrt{2}, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \sqrt{5}, \sqrt{6}, \dots$
Giroidal	$1, \frac{\sqrt{4}}{3}, \frac{\sqrt{7}}{3}, \frac{\sqrt{8}}{3}, \frac{\sqrt{10}}{3}, \frac{\sqrt{11}}{3}, \dots$

Adaptado de Hamley e Castelletto (2004).

O método de SAXS possui a desvantagem de não permitir a caracterização de filmes finos realizados sobre o substrato de silício. Essa técnica pode apenas fornecer informações do copolímero no estado de *bulk*, sem levar em consideração a morfologia da superfície dos filmes finos sobre o qual o copolímero interage com o substrato. As análises das estruturas nos filmes finos seriam mais fidedignas através da técnica de GISAXS (*Grazing-incidence small-angle scattering*), na qual podem ser obtidas informações sobre a superfície. No entanto, as medidas de SAXS foram implementadas como parte deste estudo, pois é muito mais acessível do que a realização das medidas de GISAXS. Apesar do inconveniente, a medição por SAXS permitirá obter informações sobre a capacidade de auto-organização do copolímero que será complementada pela análise de AFM. No entanto, é necessário adotar uma visão crítica dos resultados, uma vez que os experimentos de SAXS são realizados em um volume muito maior de copolímero em estado de *bulk* do que em filmes finos.

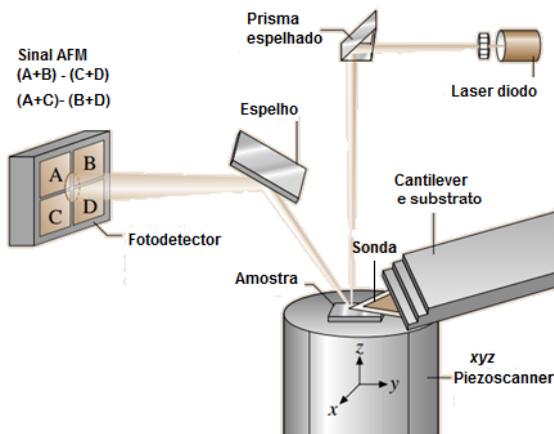
6.2 Microscopia de força atômica (AFM)

A microscopia de força atômica (AFM) é uma técnica que fornece informações importantes sobre a morfologia da superfície da amostra. Permite obter imagens reais, em três dimensões, da topografia

da superfície, com uma resolução espacial que se aproxima das dimensões atômicas (BONNELL; HUEY, 2001).

O microscópio de força atômica é composto por três partes principais: o bloco ótico, um scanner contendo um cristal piezoelétrico e a base, que suporta o bloco ótico, o scanner e circuitos para deflexão do sinal. O bloco ótico, demonstrando na Figura 23, é uma das partes principais do AFM, consistindo de uma janela de abertura no topo, onde é inserida a objetiva do microscópio, um laser diodo, espelhos, lente para focagem do feixe, fotodetector e manípulos de ajuste na direção $-X$ e $-Y$, utilizados para posicionar o laser sobre a sonda, integrada sobre um braço em movimento (*cantilever*) que atua como uma mola. O fotodetector é composto de quatro elementos, cujo posicionamento é ajustável em relação ao feixe refletido. A partir da diferença na intensidade de luz entre os quadrantes do fotodetector, determinam-se as variações verticais e horizontais de posição do *cantilever*. Essa diferença de sinal é usada diretamente no modo de contato do AFM. A sonda, responsável pelo processo de interação com a amostra, consiste numa ponta de dimensões atômicas que varre a superfície da amostra em estudo. À medida que a sonda se aproxima da superfície, seus átomos interagem com os átomos e moléculas da superfície da amostra, causando a deflexão do *cantilever*. A grandes distâncias entre sonda e superfície, a interação é predominantemente atrativa, devida principalmente à força de Van der Waals. Com a diminuição da distância, os orbitais eletrônicos dos átomos da sonda e da superfície ficam próximos e começam a se repelir. Dependendo da distância entre sonda e superfície a interação resultante pode ser atrativa ou repulsiva. A força que a amostra exerce sobre a sonda é determinada através da deflexão, que é medida através da mudança de direção (angular) de um feixe de laser emitido por um diodo de estado sólido e refletido pelo *cantilever*, sendo este feixe de laser captado por um fotodetector de fendas. A sonda de AFM segue os contornos da superfície e, durante seu deslocamento, o sensor eletrônico registra, em cada posição da superfície, a força de interação entre a ponta do microscópio e a amostra, traçando a topografia das amostras. Para um funcionamento uniforme devem-se levar em conta fatores como umidade, temperatura e vibrações externas que podem causar distorções na imagem (BRUSHAN, 2004).

Figura 23 - Esquema de funcionamento do AFM. O movimento horizontal e vertical do *cantilever* é medido através da incidência de um laser na parte superior da ponteira que é refletido para um detector. A diferença $(A+B)-(C+D)$ na intensidade de luz é proporcional a deflexão normal do *cantilever*, enquanto a diferença $(A+C)-(B+D)$ é proporcional a torção do *cantilever*.



Adaptado de: Brushan (2004).

O AFM pode ser operado em três regimes diferentes de acordo com a força de interação resultante entre a ponta e a superfície: modo não-contato, em que o regime de forças é atrativo e o *cantilever* é mantido a grandes distâncias da superfície; modo contato, onde as forças são predominantemente repulsivas; e modo contato intermitente (*tapping mode*) que faz a sonda oscilar com uma frequência determinada pelo sistema de realimentação fazendo-a tocar periodicamente a superfície, ou seja, o microscópio trabalha em um regime de forças ora atrativa, ora repulsiva (BRUSHAN, 2004).

Através de análises de AFM, vários tipos de imagens podem ser obtidas em *tapping mode*, tais como, topografia e fase, que permitem estudar desde a morfologia da superfície dos polímeros até sua nanoestrutura, empacotamento e conformação das cadeias, além da distribuição de fases por topografia ou por diferença em módulo de elasticidade, porosidade, rugosidade, mapeamento da distribuição de cargas elétricas e perfil de força de interação química específica, entre outras (AMER; MEYER, 1988).

7 REFERÊNCIAS

ABETZ, V. **Advances in Polymer Science - Block Copolymers II**. Springer, p. 190-192, 2005.

AISSOU, K.; OTSUKA, I.; ROCHAS, C.; FORT, S.; HALILA, S.; BORSALI, R. Nano-organization of amylose-b-polystyrene block copolymer films doped with bipyridine. **Langmuir**, v. 7, p. 4098-103, 2011.

AKIYOSHI, K.; KOHARA, M.; ITO, K.; KITAMURA, S.; SUNAMOTO, J. Enzymatic synthesis and characterization of amphiphilic block copolymers of poly(ethylene oxide) and amylose. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 20, p. 112-115. 1999.

ALEXANDRIDIS, P.; LINDMAN, B. **Amphiphilic Block Copolymers: Self-Assembly and Applications**, 1a. ed. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science B. V., 2000.

ALSUNAIIDI, A.; DEN OTTER, W. K.; CLARKE, J. H. R. Microphase separation and liquid-crystalline ordering. **The Journal of Chemical Physics**, v. 130, p. 124910. 2009.

AMER, G. M.; MEYER, N.M. Novel optical approach to atomic force microscopy. **Applied Physics Letters**, v. 53, p. 1045, 1988.

AYYUBA, O. B.; SEKOWSKIB, J. W.; YANGA, T.-I.; ZHANGC, X.; BRIBERC, R. M.; KOFINASA, P. Color changing block copolymer films for chemical sensing of simple sugars. **Biosensors and Bioelectronics**, v.28, p. 349– 354, 2011.

BALZANI, V.; CREDI, A.; VENTURI, M. Electrochemistry of coordination compounds: an extended view. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 186, p. 233-256, 1999.

BALZANI, V.; JURIS, A.; VENTURI, M.; CAMPAGNA, S.; SERRONI, S. Luminescent and Redox-Active Polynuclear Transition Metal Complexes. **Chemical Reviews**, v. 96, p. 759-834, 1996.

BATES, C. M.; MAHER, M. J.; JANES, D. W.; ELLISON, C. J.; WILSON, C. G. Block Copolymer Lithography. **Macromolecules**, v. 47, p. 2–12, 2013.

BATES, F. S.; FREDRICKSON, G. H. Block copolymers-designer soft materials. **Physics Today**, v. 52, n. 2, p. 32-38, 1999.

BAXTER, S. M.; JONES, W. E.; DANIELSON, E.; WORL, L.; STROUSE, G.; YOUNATHAN, J.; MEYER, T. J. Photoinduced electron and energy transfer in soluble polymers. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 111, p. 47-71, 1991.

BELSER, P.; BERNHARD, S.; JANDRASICS, E.; VON ZELEWSKY, A. Synthesis and photophysical properties of chiral, binuclear metal complexes. **Coordination Chemistry**, v. 159, p. 1, 1997.

BETTENCOURT, A.; ALMEIDA, A. J. Poly (methyl methacrylate) particulate carriers in drug delivery. **Journal of Microencapsulation**, v. 29, p. 353–367. 2012.

BLACK, C. T.; GUARINI, K. W.; RUIZ, R.; SIKORSKI, E. M.; BABICH, I. V.; SANDSTROM, R. L. Polymer Self-Assembly in semiconductor microelectronics. **IBM Journal of Research and Development**, v. 51, p. 605-633, 2007.

BOKER, A. **Self-Assembly of Block Copolymers in External Fields**. 2002. Dissertação (Doutorado em Química) - Departamento de Química e Biologia da Universidade de Bayreuth, 2002.

BONNELL, D. A. **Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy. Theory, Techniques, and Applications**. New York: Wiley-VCH, 2001.

BORSALI, R.; et al. From “Sunflower-like” Assemblies toward Giant Wormlike Micelles. **Langmuir**, v. 19, n. 1, p. 6-9, 2003.

BOSKER, W. T. E.; ÁGOSTON, K.; COHEN STUART, M. A.; NORDE, W.; TIMMERMANS, J. W.; SLAGHEK, T. M. Synthesis and interfacial behavior of polystyrene–polysaccharide diblock copolymers. **Macromolecules**, v. 36, n. 6, p. 1982–1987, 2003.

BOWER, D. I. **An Introduction to Polymer Physics**. New York: Cambridge University Press, 2002.

BRUSHAN, B. **Handbook of Nanotechnology**. Cap. 11. Columbus, USA: Springer, 2004.

CALLISTER, W. **Materials Science and Engineering: an introduction**. 6 ed. New York: John Wiley & Sons, 1997.

CANEVAROLO, S. V. In: **Ciências dos polímeros**. 10 ed. São Paulo: Artliber, 2001.

CAPUTO, A. et al. Induction of humoral and enhanced cellular immune responses by novel core-shell nanosphere- and microsphere-based vaccine formulations following systemic and mucosal administration. **Vaccine**, v. 27, n. 27, p. 3605–15. 2009.

CHAN, S. C.; KUO, S. W.; LEE, H. F.; CHANG, F. C. Synthesis and characterizations of the multiple morphologies formed by the self-assemble of the semicrystalline P4VP-b-PCL diblock copolymers. **Polymer**, v. 48, p. 5059-5068, 2007.

CHEN, J. T.; THOMAS, E. L.; OBER, C. K.; MAO, G.-P. Self-Assembled Smectic Phases in Rod-Coil. **Science**, v. 273, p. 343-346, 1996.

CHIU, Y.-C.; OTSUKA, I.; HALILA, S.; BORSALI, R.; CHEN, W.-C. High-Performance Nonvolatile Transistor Memories of Pentacene Using the Green Electrets of Sugar-based Block Copolymers and Their Supramolecules. **Advanced Functional Material**, v. 24, p. 4240–4249, 2014.

CUSHEN, J. D.; OTSUKA, I.; BATES, C. M.; HALILA, S.; FORT, S.; ROCHAS, C.; EASLEY, J. A.; RAUSCH, E. L.; THIO, A.; BORSALI, R.; WILLSON, C. G.; ELLISON, C. J. Oligosaccharide/Silicon-Containing Block Copolymers with 5 nm Features for Lithographic Applications. **ACS Nano**, v. 6, p. 3424 -3433, 2012.

DARLING, S. B. Directing the self-assembly of block copolymers. **Progress in Polymer Science**, v. 32, p. 1152–1204, 2007.

DOWLING, A.; CLIFT, R.; GROBERT, N.; HUTTON, D.; OLIVER, R.; et al. **Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and**

uncertainties. London: The Royal Society & The Royal Academy of Engineering Report. p. 61–64, 2004.

ELEMANS, J. A. A. W.; ROWAN, A. E.; NOLTE, R. J. M. Mastering molecular matter. Supramolecular architectures by hierarchical self-assembly. **Journal of Material Chemistry**, v.13, p. 2661-2670, 2003.

FARRELL, R. A.; FITZGERALD, T. G.; BORAH, D.; HOLMES, J. D.; MORRIS, M. A. Chemical Interactions and Their Role in the Microphase Separation of Block Copolymer Thin Films. **International Journal of Molecular Science**, v. 10, p. 3671-3712, 2009.

FASOLKA, M. J. Morphology of ultrathin supported diblock copolymer films: Theory and experiment. **Macromolecules**, v. 33, p. 5702-5712, 2000.

FAYAD, S. J. **Nano-organização do copolímero anfílico PS-b-PMMA para obtenção de micelas e filmes finos para reconhecimento de estreptavidina e L-tirosinamida.** 2014. Dissertação (Doutorado em Química) - Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.

FÖRSTER, S.; PLANTENBERG, T. From self-organizing polymers to nanohybrid and biomaterials. **Angewandte Chemie (International ed. In English)**, v. 41, p. 689-714, 2002.

HADDLETON, D. M.; OHNO, E. K.. Well-defined oligosaccharideterminated polymers from living radical polymerization. **Biomacromolecules**, v. 1, p. 152–156, 2000.

HAJDUK, D. A. Transition Mechanisms for Complex Ordered Phases in Block Copolymer Melts. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 8, p. 1356-1363, 1998.

HAMLEY, I.W. Nanotechnology with Soft Materials. **Angewandte Chemie**, v. 42, p. 1692–1712, 2003.

HAMLEY, I. W.; CASTELLETTO, V. Small-angle scattering of block copolymers: in the melt, solution and crystal states. **Progress in Polymer Science**, v. 29, p. 909–948, 2004.

HILLMYER, M. A. Nanoporous Materials from Block Copolymer Precursors. **Advances in Polymer Science**, v. 190, p. 137–181, 2005.

HSIEH, J.; CHIU, C.; LI, C.; WUF, W. Development of anti-wear and anti-bacteria TaN-(Ag,Cu) Development of anti-wear and anti-bacteria TaN-(Ag,Cu) thin films - a review. **Surface & Coatings Technology**, p. 159–168, 2013.

HUANG, W-H.; CHEN, P-Y.; TUNG, S-H. Effects of Annealing Solvents on the Morphology of Block Copolymer-Based Supramolecular Thin Films. **Macromolecules**, v. 45, p. 1562-1569, 2012.

IBRAHIM, S.; ITO, T. Surface Chemical Properties of Nanoscale Domains on UV-Treated Polystyrene-Poly(methyl methacrylate) Diblock Copolymer Films Studied Using Scanning Force Microscopy. **Langmuir**, v. 26, n. 3, p. 2119-2123, 2010.

IKKALA, O.; BRINKE, G. T. Hierarchical self-assembly in polymeric complexes: Towards functional materials. **Chemical Communications**, v. 60, p.2131 – 2137, 2004.

ISONO, T.; OTSUKA, I.; KONDO, Y.; HALILA, S.; FORT, S.; ROCHAS, C.; SATOH, T.; BORSALI, R.; KAKUCHI, T. Sub-10 nm Nano-Organization in AB₂- and AB₃-Type Miktoarm Star Copolymers Consist of Maltoheptaose and Polycaprolactone.” **Macromolecules**, p. 1461 – 1469, 2013.

ISONO, T.; OTSUKA, I.; SUEMASA, D.; ROCHAS, C.; SATOH, T.; BORSALI, R.; KAKUCHI, T. Synthesis, Self-Assembly, and Thermal Caramelization of Maltoheptaose-Conjugated Polycaprolactones Leading to Spherical, Cylindrical, and Lamellar Morphologies. **Macromolecules**, p. 8932–8940, 2013.

KALYANASUNDARAM, K.; GRATZEL, M. Applications of Functionalized Transition Metal Complexes in Photonic and Optoelectronic Devices. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 77, p. 347, 1998.

KAES, C.; KATZ, A.; HOSSEINI, M. W. Bipyridine: The most Widely used ligant. A review of molecules comprising at least two 2,2'-bipyridine units. **Chemical Reviews**, v. 100, p. 3553-3590. 2000.

KHANDPUR, A. K.; FORSTER, S.; BATES, F. S.; HAMLEY, I. W.; RYAN, A. J.; BRAS, W. Polyisoprene-Polystyrene Diblock Copolymer Phase Diagram near the Order-Disorder Transition . **Macromolecules**, v. 28, p. 8796-8806, 1995.

KIM, H.-C.; PARK, S.-M.; HINSBERG, E W. D. Block Copolymer Based Nanostructures: Materials, Processes, and Applications to Electronics. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 146–177. 2010.

KIM, J. K.; YANG, S. Y.; LEE, Y.; KIM, Y. Functional nanomaterials based on block copolymer self-assembly. **Progress in Polymer Science**, v. 35, p. 1325–1349, 2010.

KIM, S. H.; MISNER, M. J.; RUSSEL, T. P. Solvent-induced ordering in thin film diblock copolymer/homopolymer mixtures. **Advanced Materials**, v. 16; p. 2119-1223, 2004.

KIM, S. O.; SOLAK, H. H.; STOYKOVICH, M. P.; FERRIER, N. J.; DE PABLO, J.J.; NEALEY, P.F. Epitaxial self-assembly of block copolymers on lithographically defined nanopatterned substrates. *Nature*, v. 424, p. 411-414, 2003.

KLOK, H-. A. Biological–synthetic hybrid block copolymers: Combining the best from two worlds. **Journal of Polymer Science Part A. Polymer Chemistry**, v. 43, p. 1-17. 2005.

KOBAYASHI, K.; SUMITOMO, H.; KOBAYASHI, A.; AKAIKE, T. Oligosaccharide-Carrying Styrene-Type Macromers. Polymerization and Specific Interactions Between the Polymers and Liver Cells. **Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry**, v. 25, p. 655–667, 1988.

KOO, K.; AHN, H.; KIM, S.-W.; RYU, D. Y.; RUSSELL, T. P. Directed self-assembly of block copolymers in the extreme: guiding microdomains from the small to the large. **Soft Matter**, v.9, p. 9059–9071, 2013.

KUMAR, N. M.; DOMB, A. Biodegradable block copolymers. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 53, p. 23-44, 2001.

LAZZARI, M.; LOPEZ-QUINTELA, M. A. Block copolymer as a tool for nanomaterial fabrication. **Advanced Material**, v. 15, p. 1583-1594, 2003.

LEHN, JM. Toward self-organization and complex matter. **Science**, v. 29, p. 2400-2403, 2002.

LEIBLER, L. Theory of Microphase Separation in Block Copolymers. **Macromolecules**, v. 13, p. 1602-1617, 1980.

LI, J. Synthesis of amphiphilic block copolymers via ARGET ATRP using an inexpensive ligand of PMDETA. **Reactive and Functional Polymers**, v. 73, p. 1517-1522, 2013.

LI, Y.; ITO, T. Surface Chemical Functionalization of Cylindrical Nanopores Derived from a Polystyrene–Poly(methylmethacrylate) Diblock Copolymer via Amidation. **Langmuir**, v. 24, n. 16, p.8959-8963, 2008.

LIU, Z. et al. Preparation and properties of chitosan-graft-poly(methylmethacrylate) nanoparticles using potassium diperiodatocuprate (III) as an initiator. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 120, p. 2707–2715, 2011.

LO, K.-H.; CHEN, M.-C.; HO, R.-M.; SUNG, H.-W. Pore-Filling Nanoporous Templates from Degradable Block Copolymers for Nanoscale Drug Delivery. **ACS Nano**, v. 3, 2660-2666, 2009.

LOOS, K.; MÜLLER, A. H. New routes to the synthesis of amylose-block polystyrene rod-coil block copolymers. **Biomacromolecules**, v.3, p. 368-373, 2002.

LOOS, K.; STADLER, R. Synthesis of amylose-block polystyrene rod-coil block copolymers. **Macromolecules**, v. 30, p. 7641-7643, 1997.

MANSKY, P.; CHAIKIN, P.; THOMAS, L. Monolayer films of Diblock Copolymer Microdomains for Nanolithographic Applications. **Journal of Materials Science**, v. 30, p. 1987-1992, 1995.

MATSEN, M. W.; SCHICK, M. Stable and unstable phases of a diblock copolymer melt. **Physical Review Letters**, v. 72, n.16, p.2660-2663, 1994.

MATSEN, M. W.; BARRETT, C. Liquid-crystalline behavior of rod-coil diblock copolymers. **Journal of Chemical Physics**, v. 109, p. 4108-4118, 1998.

MATSEN, M. W.; BATES, F. Origins of Complex Self-Assembly in Block Copolymers. **Macromolecules**, v. 13, p. 1091, 1996.

MUELLER, M.; BINDER, K. Computer Simulation of Asymmetric Polymer Mixtures. **Macromolecules**, v. 28, p.1825–1834. 1995.

OLSEN, B. D.; SEGALMAN, R. A. Phase Transitions in Asymmetric Rod-Coil Block Copolymers. **Macromolecules**, v. 39, p. 7078-7083. 2006.

OLSEN, B.D.; SHAH, M.; GANESAN, V.; SEGALMAN, R.A. Universalization of the Phase Diagram for a Model Rod-Coil Diblock Copolymer. **Macromolecules**, v. 41, p. 6809-6817. 2008.

OTSUKA, I., et al. Sub-10 nm Scale Nanostructures in Self-Organized Linear Di- and Triblock Copolymers and Miktoarm Star Copolymers Consisting of Maltoheptaose and Polystyrene. **Macromolecules**, v. 48, p. 1509-1517, 2015.

OTSUKA, I.; ISONO, T.; ROCHAS, C.; HALILA, S.; FORT, S.; SATOH, T.; KAKUCHI, T.; BORSALI, R. 10 nm scale cylinder–cubic phase transition induced by caramelization in sugar-based block copolymers. **ACS Macro Letters**, v. 1, p. 1379–1382, 2013a.

OTSUKA, I. ; TALLEGAS, S.; SAKAI, I.; ROCHAS, R.; HALILA, S.; Fort, S., et al. Control of 10 nm scale cylinder orientation in self-organized sugar-based block copolymer thin films. **Nanoscale**, v. 5, p. 2637-2641, 2013b.

PARK, M.; HARRISON, C.; CHAIKIN, P.M.; REGISTER, R.A.; ADAMSON, D.H. Block Copolymer Lithography: Periodic Arrays of

~1011 Holes in 1 Square Centimeter. **Science**, v. 276, p. 1401-1404, 1997.

PARK, S.; LEE, D. H.; XU, J.; KIM, B.; HONG, S. W.; JEONG, U., et al. Macroscopic 10-terebit-per-square-inch arrays from block copolymers with lateral order. **Science**, v. 323, p. 1030-1033, 2009.

PATRA, N. Improvement of thermal stability of poly(methylmethacrylate) by incorporation of colloidal TiO₂ nanorods. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 7, p. 1377-1381, 2011.

FIGUET, C.; BERNARDINELLI, G.; HOPFGARTNER, G. Helicates as Versatile Supramolecular Complexes. **Chemical Reviews**, v. 97, p. 2005-2006. 1997.

PRYAMITSYN, V., GANESAN, V. J. Self-assembly of rod-coil block copolymers. **The Journal of Chemical Physics**, v. 120, p. 5824-5838, 2004.

PUTAUX, J.-L. et al. Vesicles made of PS-PI cyclic diblock copolymers: In situ freeze-drying cryo-TEM and dynamic light scattering experiments. **Faraday Discuss**, v. 128, p. 163-78, 2005.

RACHMAWATI, R.; WOORTMAN, A. J. J.; KUMAR, K.; LOOS, K.. Inclusion complexes between polytetrahydrofuran-b-amylose block copolymers and polytetrahydrofuran chains. **Macromolecular Bioscience**, v. 15, p. 812-28, 2015.

ROSEDALE, J. H.; BATES, F. S.; ALMDAL, K.; MORTENSEN, K.; WIGNALL, G. D. Order and Disorder in Symmetric Diblock Copolymer Melts. **Macromolecules**, v. 28, p. 1429-1443, 1995.

RUIZ, R.; KANG, H.; DETCHEVERRY, F.A.; DOBISZ, E.; KERCHER, D.S.; ALBRECHT, T.R.; DE PABLO, J.J.; NEALEY, P.F. Density multiplication and improved lithography by directed block copolymer assembly. **Science**, v. 321, p. 936-939, 2008.

RUOKOLAINEN, J.; MAKINEN, R.; TORKKELI, M.; MAKELA, T.; SERIMA, R.; BRINKE, G.; IKKALA, O. Switching supramolecular

polymeric materials with multiple length scales. **Science**, v. 280, p. 557-60, 1998.

RUOKOLAINEN, J.; SAARIAHO, M.; IKKALA, O. Supramolecular Routes to Hierarchical Structures: Comb-Coil Diblock Copolymers Organized with Two Length Scales. **Macromolecules**, v. 32, p. 1152-1158, 1999.

RUOKOLAINEN, J.; TEN BRINKE, G.; IKKALA, O. Supramolecular Polymeric Materials with Hierarchical Structure-Within-Structure Morphologies. **Advanced Materials**, v.11, p. 777-780, 1999.

SEGALMAN, R. A., et al. Patterning with block copolymer thin films. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 48, p. 191-226, 2005.

SEGALMAN, R. A.; MCCULLOCH, B.; KIRMAYER, S.; URBAN, E J. J. Block Copolymers for Organic Optoelectronics. **Macromolecules**, v. 42, p. 9205-9216. 2009.

SEMENOV, A. N.; VASILENKO, S. V. Theory of the nematic-smectic-A transition in a melt of macromolecules consisting of a rigid and a flexible block. **Journal of Experimental and Theoretical Physics**, v. 90, p. 124-140. 1986.

SIVULA, K.; BALL, Z. T.; WATANABE, N.; FRECHET, J. M. J. Amphiphilic Diblock Copolymer Compatibilizers and Their Effect on the Morphology and Performance of Polythiophene:Fullerene Solar Cells. **Advanced Materials**, v. 18, p. 206-210, 2006.

SHARMA, H.; MUTHARASAN, R. Review of biosensors for foodborne pathogens and toxins. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.183, p. 535- 549. 2013.

SMART, T.; LOMAS, H.; MASSIGNANI, M.; FLORES-MERINO, M. V.; PEREZ, L. R.; BATTAGLIA, G. Block copolymer nanostructures. **Nanotoday**, v. 3, p. 38-46, 2008.

STEFAN, L.-M.; PANA, A.-M.; BANDUR, G.; MARTIN, P.; POPA, M.; RUSNAC, L.-M. Thermal analysis of new glycopolymers derived

from monosaccharides. **Journal of Thermal Analytical Calorimetry**, v. 111, p. 789–797, 2013.

SUN, L. Pathway-Dependent Melting in a Low-Molecular-Weight Polyethylene-block-Poly(ethylene oxide) Diblock. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 25, p. 853-857, 2004.

SUN, X. L.; FAUCHER, K. M.; HOUSTON, M.; GRANDE, D.; CHAIKOF, E. L. Design and synthesis of biotin chain-terminated glycopolymers for surface glycoengineering. **Journal of American Chemical Society**, v. 124, p. 7258–7259, 2002.

SU, L.; WANG, C.; POLZER, F.; LU, Y.; CHEN, G.; JIANG, M. Glyco-Inside Micelles and Vesicles Directed by Protection–Deprotection Chemistry. **ACS Macro Letters**, v. 3, p. 534–539, 2014.

TANAKA, T.; SASAYAMA, S.; YAMAMOTO, K.; KIMURA, Y.; KADOKAWA, J. Evaluating relative chain orientation of amylose and poly(L-lactide) in inclusion complexes formed by vine-twining polymerization using primer-guest conjugates. ” **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 216, p. 794–800. 2015.

TAO, Y. F.; MCCULLOCH, B.; KIM, S.; SEGALMAN, R. A. The relationship between morphology and performance of donor–acceptor rod–coil block copolymer solar cell. **Soft Matter**, v. 5, p. 4219- 4230, 2009.

TOGASHI, D.; OTSUKA, I.; BORSALI, R.; TAKEDA, K.; ENOMOTO, K.; KAWAGUCHI, S.; et al. Maltopentaose-Conjugated CTa for RAFT Polymerization Generating Nanostructure Bioresource-Block Copolymer. **Biomacromolecules**, v. 15, p. 4509–4519, 2014.

TOPHAM, P. D.; Parnell, A. J.; Hiorns, R. C. Block Copolymer Strategies for Solar Cell Technology. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 49, p. 1131–1156. 2011.

TUNG, S-H.; XU, T.. Templated Assembly of Block Copolymer toward Nonequilibrium Nanostructures in Thin Films. **Macromolecules**, v. 42, p. 5761-5765, 2009.

VALKAMA, S.; et al. Self-Assembled Structures in Diblock Copolymers with Hydrogen-Bonded Amphiphilic Plasticizing Compounds. **Macromolecules**, v. 39, p. 9327-9336, 2006.

VAN HEST, J. C. M. Biosynthetic-Synthetic Polymer Conjugates. **Polymer Reviews**, 47, p. 63-92, 2007.

WARD, M. D.; WHITE, C. M.; BARIGELLETTI, F.; ARMAROLI, N.; CALOGERO, G.; FLAMIGNI, L. Assemblies of luminescent ruthenium(II)— and osmium(II)—polypyridyl complexes based on hydrogen bonding. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 171, p.481-488, 1998.

WEIBEL, D. B.; DILUZIO, W. R., WHITESIDES; G. M. Microfabrication meets microbiology. **Nature**, v.5, p. 209-218, 2007.

WILLIAMS, D. R. M.; FREDRICKSON, G. H. Cylindrical Micelles in Rigid-Flexible Diblock Copolymers. **Macromolecules**, v. 25, p. 3561-3568, 1992.

WOCHNOWSKIA, C.; ELDIN, S.; METEV, S. UV-laser-assisted degradation of poly(methyl methacrylate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 89, p. 252-264, 2005.

XIONGYING, Q.; CAIQI, W.; JUAN, S.; MINGWEI, J. Controlled synthesis of amphiphilic rod-coil biodegradable maltoheptaose-graft-poly(-caprolactone) copolymers. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 1723-1729, 2011.

XU, C.; WAYLAND, B. B.; FRYD, M.; WINEY, K. I.; COMPOSTO, R. J. pH-Responsive Nanostructures Assembled from Amphiphilic Block Copolymers. **Macromolecules**, v. 39, p. 6063-6070, 2006.

YADAV, S. C.; KUMARI, A.; YADAV, R. Development of peptide and protein nanotherapeutics by nanoencapsulation and nanobioconjugation. **Peptides**, 173-187, 2011.

YANG, S. Y.; RYU, I.; KIM, H. Y.; KIM, J. K.; JANG, S. K.; RUSSELL, T. P. Nanoporous Membranes with Ultrahigh Selectivity

and Flux for Filtration of Viruses. **Advanced Materials**, v.18, p. 709-712, 2006.

YASSARA, A.; MIOZZOA, L.; GIRONDA, R.; HOROWITZA, G. Rod-coil and all-conjugated block copolymers for photovoltaic applications. **Progress in Polymer Science**, v. 38, p. 791– 844, 2013.

YU, B.; et al. Cylinder-gyroid-lamella transitions in diblock copolymer solutions: A simulated annealing study. **Journal of Chemical Physics**, v. 123, p. 234902-234910, 2005.

YU, G.; GAO, J.; HUMMELEN, J. C.; WUDL, F.; HEEGER, A. J. Polymer photovoltaic cells - enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. **Science**, v. 270, p. 1789-1791. 1995.

ZEPON, K. M.; OTSUKA, I.; BOUILHAC, C.; MUNIZ, E. C.; SOLDI, V.; BORSALI, R. Glyco-Nanoparticles made from self-assembly of maltoheptaose-block-poly(methyl methacrylate): micelle, reverse micelle and encapsulation. **Biomacromolecules**, v. 16, p. 2012–2024, 2015.

ZEPON, K. M.; OTSUKA, I.; BOUILHAC, C.; MUNIZ, E. C.; SOLDI, V.; BORSALI, R. Self-Assembly of Oligosaccharide-*b*-PMMA Block Copolymer Systems: Glyco-Nanoparticles and Their Degradation under UV Exposure. **Langmuir**, v. 32, p. 4538–4545. 2016.

ZHU, J.; LI, P. Synthesis and characterization of poly(methylmethacrylate)/casein nanoparticles with a well-defined core-shell structure. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 41, p. 3346-3353, 2003.

ZIEGAST, G.; PFANNEMÜLLER, B.. Linear and starshaped hybrid polymers, 2 Coupling of mono- and oligosaccharides to α,ω -diamino substituted poly(oxyethylene) and multifunctional amines by amide linkage. **Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications**, v. 5, p. 373-379. 1984.

**CAPÍTULO II: ESTUDO DA AUTO-
ORGANIZAÇÃO DO
MH-*b*-PMMA ATRAVÉS DO ANNEALING
TÉRMICO**

1 INTRODUÇÃO AO CAPÍTULO

A obtenção de filmes finos auto-organizados na escala de 10 nanômetros é um grande desafio para expandir o campo de aplicação dos copolímeros em bloco e demonstrar seu potencial na área de Ciência dos Alimentos, como por exemplo, para o desenvolvimento de biossensores.

Neste capítulo, serão apresentados os estudos experimentais da auto-organização dos filmes finos de MH-*b*-PMMA obtidos por um tipo de tratamento que envolve o aquecimento do copolímero, denominado *annealing* térmico. O tratamento mais comumente utilizado para permitir a auto-organização dos copolímeros em bloco é o *annealing* térmico, que permite que as cadeias dos copolímeros alcancem a temperatura de transição vítrea, a fim de adquirir a mobilidade suficiente para se organizar. Esse tratamento pode ser particularmente eficaz para se atingir a auto-organização em curtos períodos de tempos, na ordem de minutos (WELANDER et al., 2013). No entanto, para alguns sistemas de copolímeros, o *annealing* térmico não mostrou ser uma técnica de organização apropriada ou então necessitou de tempos maiores para se atingir a auto-organização (HAN et al., 2009). Por essas razões, o tratamento alternativo de *annealing* sob vapor de solvente foi desenvolvido.

No experimento deste capítulo, o *annealing* térmico permitiu compreender o comportamento de fase do MH-*b*-PMMA em função da temperatura e comparar a eficácia desse tipo de tratamento ao *annealing* sob vapor de solventes.

Após identificar as temperaturas de transição vítrea e de degradação por meio das análises térmicas, bem como o tamanho dos nanodomínios auto-organizados do copolímero MH-*b*-PMMA em seu estado de *bulk* através das análises de SAXS, foi também estudado o fenômeno da auto-organização dos filmes finos de MH-*b*-PMMA. Uma vez depositados nos substratos de silício, esses filmes são submetidos a um tratamento que permite que as cadeias poliméricas adquiram mobilidade suficiente para evoluir para uma fase organizada. Antes de efetuar o *annealing* térmico, a concentração e o solvente da solução polimérica foram selecionados criteriosamente a fim de se obter filmes finos homogêneos e com uma menor espessura. As análises de infravermelho também foram empregadas para avaliar o comportamento dos grupamentos químicos frente à temperatura.

2 MATERIAIS

Os copolímeros MH-*b*-PMMA utilizados neste estudo foram previamente sintetizados e descritos por Zepon et al., 2015. Para a síntese, o metilmetacrilato (MMA, 99%) foi adquirido da Aldrich e a maltoheptaose (96,2 %) da Hayashibara Co. O ácido sulfúrico (H₂SO₄) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) utilizados para a solução piranha foram adquiridos da Carlo Erba Reagents. A água foi purificada através de um sistema Milli-Q® (18,2 mW cm⁻¹) (Purelab, ELGA). Tetra-hidrofurano (THF, pureza > 99,5 %) foi adquirido a partir de Acros Organics. Propileno glicol monometil éter acetato (PGMEA, pureza > 99,5 %) foi adquirido da Sigma-Aldrich. Acetona PA (99 % pureza) foi adquirida da Carlos Erba. Os demais reagentes, acetato de etila, anisol e metil etil cetona (MEK) foram obtidos da Sigma-Aldrich.

3 CARACTERIZAÇÃO DOS COPOLÍMEROS EM BLOCO MH-*b*-PMMA EM ESTADO DE BULK

3.1 Análises térmicas

3.1.1 *Análise termogravimétrica*

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada para determinar a temperatura de degradação do MH-*b*-PMMA utilizando o equipamento 92-12 TGA (Setaram Instrumentation, França). A curva termogravimétrica foi obtida através de uma rampa de temperatura de 20 até 440 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio.

3.1.2 *Calorimetria exploratória diferencial*

Os termogramas da análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram obtidos usando o equipamento DSC Q200 equipado com uma unidade resfriadora RCS 90 (TA Instruments, New Castle, EUA) utilizando uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio. As curvas DSC foram realizadas em três ciclos, sendo o primeiro de 25 a 150 °C, seguida de um resfriamento até 25 °C para apagar a história térmica, e posterior aquecimento até 160 °C. Os dados apresentados se referem ao segundo aquecimento.

3.2 Espalhamento de raios-X a baixo ângulo

As análises de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) foram conduzidas nas amostras do copolímero em estado de *bulk* utilizando uma fonte de luz síncrotron, a fim de examinar as morfologias e dimensões dos nanodomínios das fases ordenadas. Através desta técnica foi possível registrar a contribuição de todos os centros espalhadores em função do vetor de espalhamento q , que é definido como: $q = 4\pi \sin\theta / \lambda$ onde λ é o comprimento de onda incidente, o qual foi de 1,488 Å, e 2θ o ângulo de espalhamento.

Os experimentos foram realizados na linha BM02 do European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, França). As amostras dos copolímeros foram colocadas em capilares de borossilicato de 1,5 mm de diâmetro, posteriormente selados e inseridos em um porta amostras equipado com um sistema de aquecimento integrado. As medidas foram conduzidas a uma energia incidente de 16 keV ($\lambda = 0,0775$ nm) e as intensidades de espalhamento foram registradas durante 3-20 s de exposição utilizando um detector CCD bidimensional com uma área ativa de 44 cm² (Ropper Scientific) disposto a uma distância de cerca 80 cm da amostra. Um amostra padrão de behenato de prata foi utilizada para a calibração da escala q com o pico de reflexão primário a 1076 nm⁻¹. Os dados das amostras de copolímeros previamente submetidas à *annealing* térmico foram coletados a temperatura ambiente.

Para explorar a auto-associação dos copolímeros em função do aumento da temperatura, as medidas de SAXS foram realizadas nas amostras que não receberam nenhum tipo de tratamento prévio. Os dados foram registrados em diferentes temperaturas durante o processo gradual de aquecimento entre 25 a 260 °C, em intervalos de 5°C, mantendo as amostras aquecidas de 5 a 25 s, dependendo da temperatura.

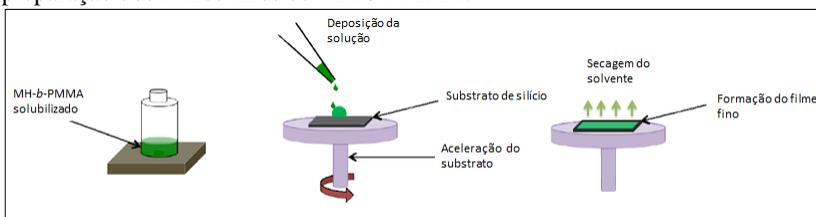
4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS DO COPOLÍMERO EM BLOCO MH-*b*-PMMA

4.1 Preparação dos filmes finos do copolímero MH-*b*-PMMA

Os filmes finos de MH-*b*-PMMA foram preparados pelo método do recobrimento por rotação (*spin-coating*) para deposição de 100 µL da solução de MH-*b*-PMMA sobre um substrato de silício. A solução utilizada é uma dissolução do copolímero em solvente orgânico

previamente agitada durante 24 horas até a completa solubilização. Este método consiste em depositar uma pequena quantidade da solução polimérica no centro do substrato e colocá-lo em uma alta velocidade de rotação. A força centrífuga faz a solução se espalhar para as bordas do substrato, formando um filme fino do fluido na superfície. A espessura final e outras propriedades do filme dependem da natureza da solução e do substrato (viscosidade, taxa de secagem, percentual sólido, tensão superficial, polaridade, etc.) e dos parâmetros escolhidos para o processo de rotação, tais como aceleração, velocidade de rotação e exaustão de vapores (Figura 1).

Figura 1 - Representação esquemática do processo de *spin-coating* para a preparação dos filmes finos de MH-*b*-PMMA.



Fonte: autor

Os parâmetros da velocidade e tempo de rotação foram de 2000 rpm durante 60 s no *spin-coater* (PolosTM, Modelo SPIN150 Spin Coater), mantidos constantes ao longo deste trabalho. A concentração da solução polimérica variou de 0,5, 1,0 e 2,0 % (m/m) a fim de investigar os efeitos da espessura dos filmes. Para a solubilização do MH-*b*-PMMA, diversos solventes orgânicos foram testados, utilizando como critério os parâmetros de solubilidade de Hildebrand (δ) (HILDEBRAND, 1936), com valores semelhantes ao do PMMA (Tabela 1).

Tabela 1 - Parâmetros de solubilidade de Hildebrand

Solvente	Parâmetros de solubilidade de Hildebrand $\delta(\text{MPa})^{1/2}$
Tetrahydrofurano	18,6
Anisol	17,8
Propileno glicol monometil éter acetato	18,2
Acetato de etila	18,6
Acetona	19,7
Metil etil cetona	19,3
PMMA	19,4

Os substratos de silício (Si/SiO₂, Siltronix) foram previamente tratados com solução piranha (80 % H₂SO₄, 20 % H₂O₂) por 60 min a 80 °C e extensamente rinsados com água Milli-Q, com a finalidade de remover os contaminantes orgânicos e criar uma alta densidade de grupamentos hidroxilas

4.2 Microscopia de Força Atômica

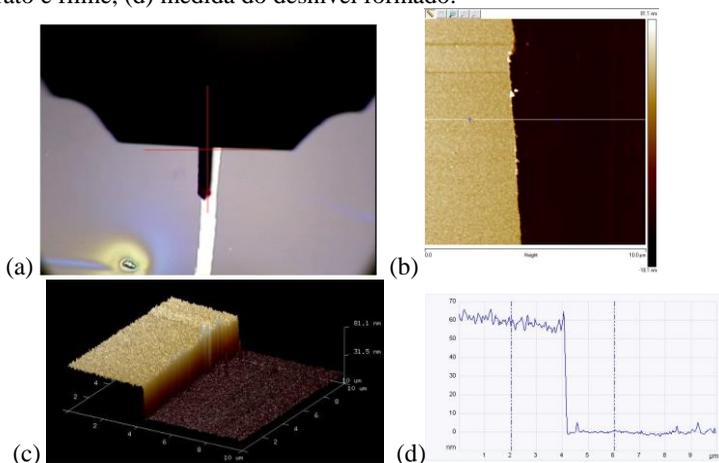
A Microscopia de Força Atômica (AFM) foi utilizada para a caracterização morfológica dos filmes finos de MH-*b*-PMMA. A aquisição das imagens de fase foi realizada através de um microscópio de força atômica PicoPlus (Molecular Imaging, Corp., Tempe, AZ, USA), no modo de contato intermitente (*tapping*), à temperatura ambiente, utilizando um cantilever de silício (Vista Probes, Nanoscience Instruments, Inc., AZ, USA) com ponta de prova (*tip*) < 10 nm, frequência de ressonância de 190 kHz e constante de mola máxima de 48 N/m. As imagens de topografia foram realizadas utilizando um microscópio de força atômica Dimension Icon (Bruker Corp., Billerica, MA, USA) no modo de contato *peak force tapping* e um cantilever de silício (SCANASYST-AIR, Bruker Corp.) com ponta de prova de 2 nm.

Após coletar os dados, as imagens de fase e topografia e transformada de Fourier foram tratadas no software Gwyddion 2.25.

4.2.1 Espessura

A calibração da espessura com relação à concentração da solução foi realizada por AFM. Para estimar a espessura, foram realizadas varreduras no modo de contato intermitente em uma região da amostra em que filme fino foi parcialmente removido por uma arranhadura, como mostra a Figura 2a. Uma secção transversal é traçada na imagem da topografia obtida (Figura 2b) a fim de se obter um desnível formado entre o substrato e o filme (Figura 2c). Dessa forma, é possível obter a média das espessuras através da diferença entre a superfície do filme e a superfície do substrato (Figura 2d).

Figura 2 - Medidas da espessura utilizando a AFM: (a) amostra e *cantilever*, (b) secção transversal da imagem de AFM de topografia, (c) desnível formado entre o substrato e filme, (d) medida do desnível formado.



4.3 Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho (IR-FT) foi realizada para observar o comportamento do MH-*b*-PMMA submetido ao *annealing* térmico e verificar se houve degradação de seus grupamentos químicos. Para isso, filmes finos de MH-*b*-PMMA foram preparados para cada temperatura, que variou a cada 20 °C. Os filmes finos foram colocados em estufa a vácuo na faixa de temperatura de 100 a 200 °C, durante 30 min para cada temperatura. Os espectros no infravermelho foram obtidos na região entre 1000 e 4000 cm^{-1} com resolução de 1 cm^{-1} utilizando um espectrofotômetro de infravermelho Perkin-Elmer Spectrum RXI, com 40 varreduras e precisão de 4 cm^{-1} . Todas as leituras foram realizadas a temperatura ambiente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análises térmicas

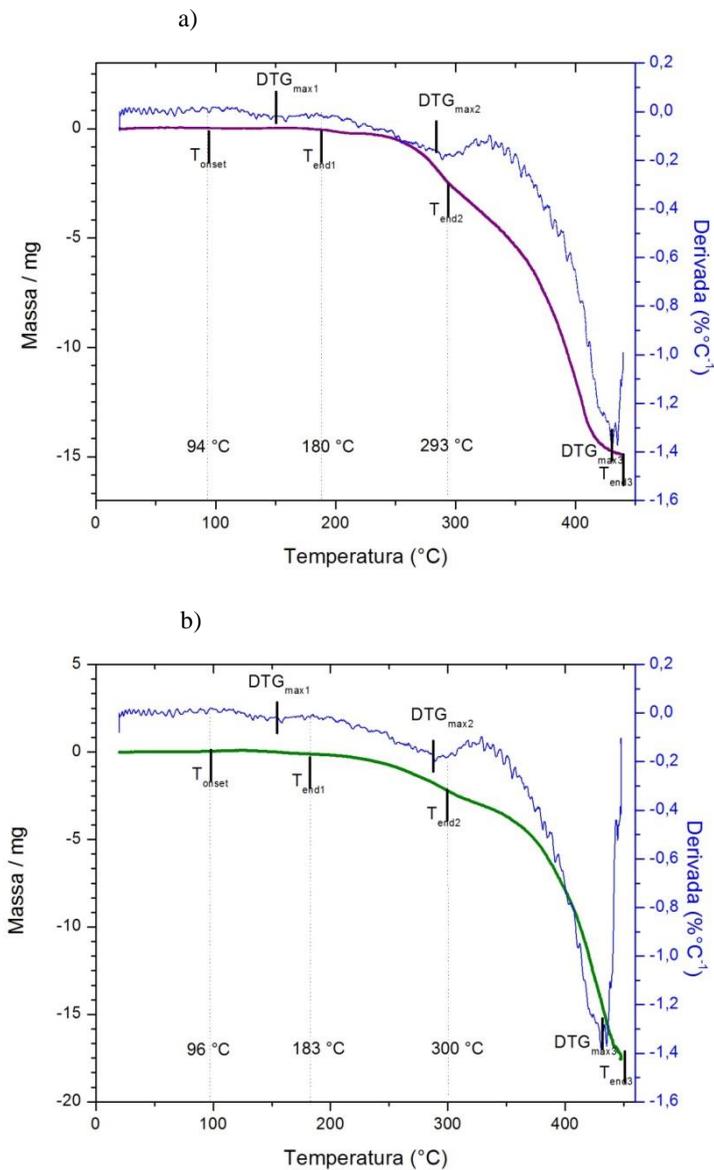
O termo análise térmica abrange um grupo de técnicas na qual uma propriedade física da substância é submetida a um sistema controlado de aquecimento ou de resfriamento. As técnicas termoanalíticas mais utilizadas são a análise termogravimétrica (TGA) e

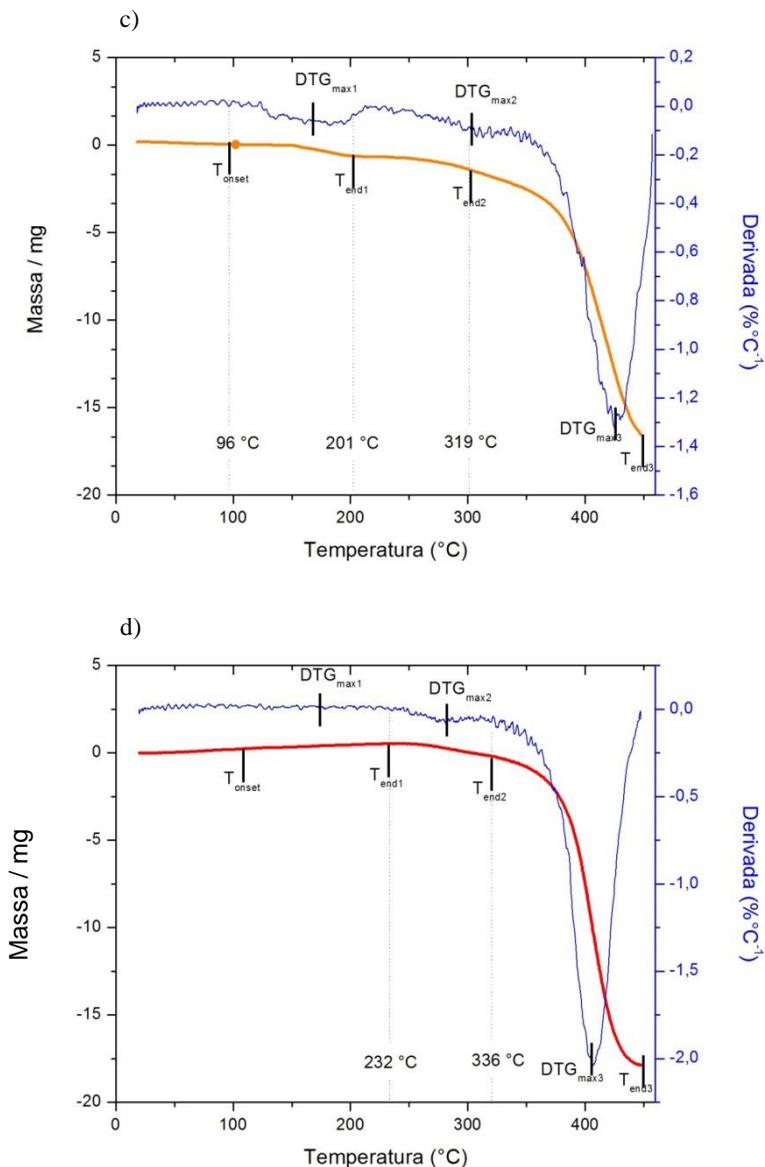
a calorimetria exploratória diferencial (DSC). Quando uma amostra é aquecida, podem ocorrer mudanças químicas ou físicas em sua estrutura, dependendo se o calor é menor ou maior que as energias de suas ligações.

As análises de TGA foram realizadas nos copolímeros MH-*b*-PMMA em *bulk* a fim de determinar suas cinéticas de degradação e estabilidade térmica. A TGA permite determinar a variação de massa de uma amostra em função da temperatura sob atmosfera controlada inerte. Os resultados das análises térmicas sob fluxo de N₂, representadas na Figura 3, mostram que em temperaturas mais elevadas ocorre a degradação do material, que pode ser separada em três grandes etapas. De modo geral, uma leve inclinação em torno de ca. 100 °C pode ser atribuída à perda de água adsorvida. Em seguida, a segunda variação na inclinação, mostra que a degradação do MH-*b*-PMMA se inicia em torno dos ca. 180 °C, para os copolímeros de maior ϕ_{MH} (Figuras a e b), e a ca. 200 °C e 230 °C, para os copolímeros de menor ϕ_{MH} (Figuras c e d). Por último, a partir de ca. 300 °C, a curva de variação de massa aponta uma forte ruptura na inclinação indicando a degradação final dos copolímeros MH-*b*-PMMA. É importante notar que quanto maior a cadeia de PMMA, maior é a sua estabilidade térmica.

De acordo com a literatura, essa degradação inicial ($T_{onset} = 110$ °C até $T_{end1} = 213$ °C) é geralmente decorrente das cisões das ligações (C-H) na cadeia terminal insaturada do bloco de PMMA. A perda de massa substancial ocorre a partir de ca. 270 °C (T_{end1} até $T_{end2} = 323$ °C), devido às cisões das cadeias insaturadas (resultante da terminação por dismutação) envolvendo a cisão homolítica β do grupamento vinílico do bloco de PMMA. A terceira e última etapa procede de T_{end2} a $T_{end3} = 455$ °C devido às cisões randômicas na cadeia polimérica. (KASHIWAGI et al., 1986; MANRING; SOGAN; COHEN, 1989; FERRIOLA et al., 2003; PATRA et al., 2011). Além do bloco de PMMA, é importante considerar que a zona de degradação da MH ocorre em torno de ca. 200 °C devido à sua caramelização. (ISONO et al., 2015)

Figura 3 - Curvas de TGA para os copolímeros: a) MH-b-PMMA_{3k}, b) MH-b-PMMA_{5k}, c) MH-b-PMMA_{9k} e d) MH-b-PMMA_{19k}, com razão de aquecimento 10 °C min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio.



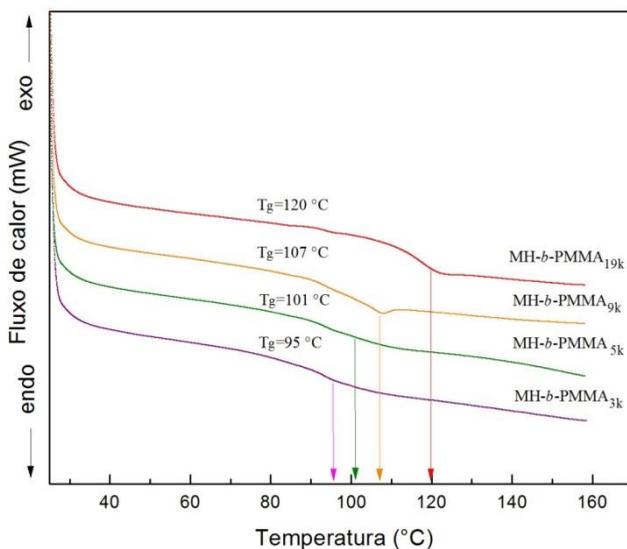


As análises de DSC dos copolímeros MH-*b*-PMMA foram realizadas a fim de determinar suas temperaturas de transição vítrea (T_g). Essa técnica permite mensurar as trocas de calor entre a amostra e

o meio durante a varredura em função da temperatura. Desta forma, é possível revelar as reações exotérmicas ou endotérmicas que podem ocorrer nas amostras, tais quais, transição de fase, cristalização, fusão ou transição vítrea.

Os resultados das análises de DSC do MH-*b*-PMMA, apresentados na Figura 4, mostram uma transição térmica com a presença de apenas uma transição de segunda ordem (T_g) para cada copolímero, cujos valores estão na faixa de 95 a 120 °C, ou seja, o valor da T_g aumenta de acordo com o aumento da massa molar do bloco de PMMA, pois cadeias poliméricas maiores necessitam de maior energia para ganhar mobilidade.

Figura 4 - Curvas de DSC para os copolímeros com razão de aquecimento 10 °C min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio, para o ultimo ciclo de aquecimento.



Os valores de T_g abaixo da temperatura de decomposição (T_d) indicam que a mobilidade das cadeias aumenta através do aquecimento antes de ocorrer a degradação inicial dos copolímeros. Esse fenômeno é importante para que o sistema possa se auto-organizar em fases termodinamicamente estáveis através do *annealing* térmico. No entanto, ainda não é possível estabelecer com clareza, através das análises de

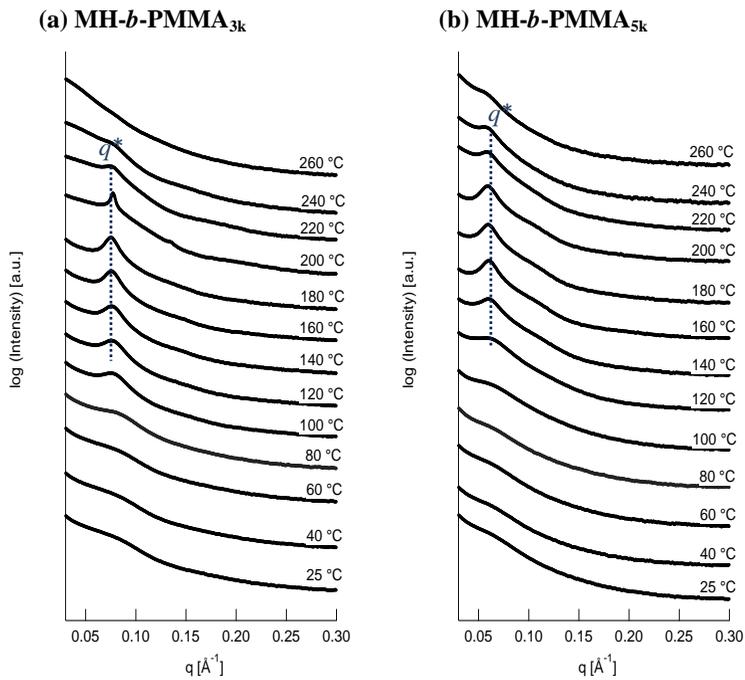
DSC, a existência de uma separação de fases. Portanto, a fim de determinar a temperatura máxima de mobilidade das cadeias, esses resultados foram completados pelas medidas de SAXS através do aquecimento, apresentadas a seguir.

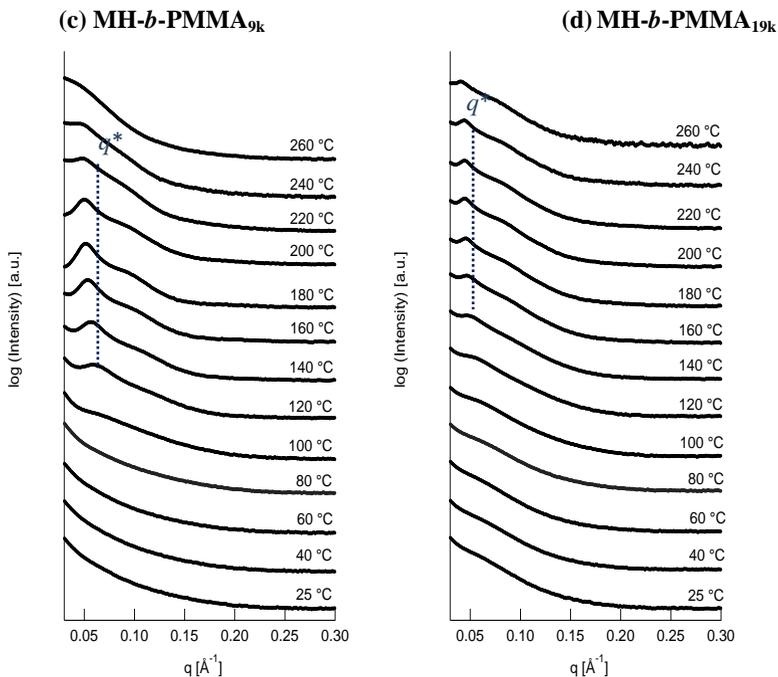
5.2 Espalhamento de raios-X a baixo ângulo em função da temperatura

Os estudos de espalhamento de raio-X a baixo ângulo (SAXS) nos fornecem informações sobre a estrutura de macromoléculas, tais como forma e tamanho do objeto espalhador, assim como as fases ordenadas originadas da auto-organização dos copolímeros. Esta técnica está relacionada com a heterogeneidade na densidade eletrônica entre diferentes partes de um sistema em estudo. Do ponto de vista cristalográfico, considera-se que o pico de espalhamento principal observado em espalhamento de raios-X a um valor de q corresponde à difusão dos planos reticulares. A presença de um pico de correlação em q^* (pico de intensidade máxima) prova que existe uma estruturação. A forma das curvas de correlação e a distribuição dos picos nos fornecem informações a respeito da simetria de estruturação do copolímero. De maneira simplificada, para estruturas lamelares a correlação entre os picos de espalhamento corresponde a números inteiros, ex: 1 : 2 : 3 : 4 : 5, para cilindros hexagonalmente empacotados a posição relativa dos picos é de 1 : $\sqrt{3}$: 2 : $\sqrt{7}$: 3, já para uma fase cúbica esta correlação é correspondente às posições 1 : $\sqrt{2}$: $\sqrt{3}$: 2 : $\sqrt{5}$ (HAMLEY; CASTELLETTO, 2004)

Inicialmente, os experimentos de SAXS foram conduzidos nos copolímeros MH-*b*-PMMA em estado de *bulk* utilizando uma fonte de luz síncrotron para investigar as morfologias e as dimensões características das fases ordenadas. A capacidade de auto-organização dos copolímeros foi explorada em função do aumento da temperatura, a fim de caracterizar as mudanças morfológicas através do *annealing* térmico. As medidas de SAXS foram registradas em diferentes temperaturas durante o processo de aquecimento de 25 a 260 °C, com intervalo de 5°C a cada 5 min. Os perfis de SAXS das amostras de MH-*b*-PMMA a várias temperaturas estão apresentados na Figura 5.

Figura 5 - Variação dos perfis de SAXS de (a) MH-*b*-PMMA_{3k}, (b) MH-*b*-PMMA_{5k}, (c) MH-*b*-PMMA_{9k}, (d) MH-*b*-PMMA_{19k} no estado de *bulk*, durante o aquecimento de 25 a 260 °C.





Para todos os sistemas de copolímeros, nenhum pico de reflexão foi observado abaixo de suas T_g s, verificadas nas curvas DSC. O aquecimento acima de suas T_g 's levou ao surgimento dos picos distintos primeira ordem (q^* s), enquanto que para os picos de ordem superior foram observados apenas o aparecimento de picos discretos, apresentando-se como ombros, o que dificultou a determinação da posição dos picos e da morfologia. De modo geral, o aumento da mobilidade das cadeias dos copolímeros foi verificado através de q^* acima de ca. 100 °C, que corresponde às suas respectivas T_g 's. O aparecimento de picos de intensidade máxima definidos ao longo do processo de aquecimento sugere uma maior correlação espacial entre os objetos espalhadores, porém sem uma periodicidade equivalente a um arranjo mais organizado, podendo assim indicar o começo de uma organização do sistema localizado em uma região de transição de fases.

Embora alguns autores tenham relatado o surgimento de picos de ordem superior após aquecimento em torno da T_g do bloco de oligossacarídeos e, conseqüentemente, a existência de nanoestruturas periódicas ordenadas (ISONO et al., 2013; OTSUKA et al., 2013a;

TOGASHI et al., 2014), tal fenômeno não foi observado no presente estudo. Isso ocorreu devido à T_g do bloco de MH, que ocorre em torno de 150 – 160 °C (IMAMURA et al., 2006; IMAMURA et al., 2008), ser próxima à temperatura de degradação inicial do sistema, e, portanto, os copolímeros não puderam se auto-organizar em estruturas ordenadas com fases completamente segregadas. Neste caso, a ausência de reflexões de ordem superiores nítidas impede uma atribuição morfológica conclusiva a partir dos dados de SAXS. Embora a morfologia das fases dos copolímeros não pôde ser determinada devido à ausência de picos de espalhamento de ordem superior, os espaçamentos entre domínios (d) a 160 °C foram calculados a partir da posição do pico de primeira ordem utilizando a equação de Bragg dada por $d = 2\pi / q^*$. Os valores d aumentaram de acordo com a massa molar do bloco de PMMA, i.e. $d = 8,3$ nm (MH-*b*-PMMA_{3k}), $10,4$ nm (MH-*b*-PMMA_{5k}), $11,7$ nm (MH-*b*-PMMA_{9k}), e $13,7$ nm (MH-*b*-PMMA_{19k}).

Através do aquecimento dos copolímeros, ocorre também um pequeno deslocamento dos picos primários para menores valores de q [Å]. De acordo com a literatura, o aumento da temperatura induz a caramelização do bloco de oligossacarídeo e a diminuição de sua fração em volume (\emptyset). Dessa forma, pode ocorrer também a diminuição do tamanho de seus nanodomínios e, em alguns casos, a transição morfológica dos copolímeros (ISONO et al., 2013; OTSUKA et al., 2013a).

Por último, uma transição de fase do tipo ordem-desordem foi observada através do desaparecimento dos picos de reflexão após o aquecimento a temperaturas superiores a ca. 240 °C. Essa característica pode ser atribuída à maior degradação térmica dos copolímeros e à carbonização da maltoheptaose, como observada nas análises de TGA.

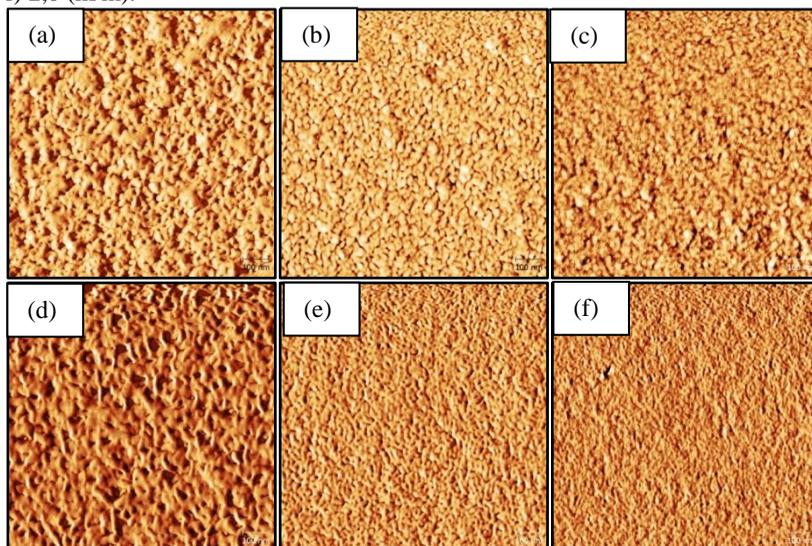
5.3 Efeito da concentração polimérica na espessura dos filmes finos

A fim de estudar o efeito da concentração polimérica na espessura dos filmes, foi selecionado o THF como solvente de primeira escolha para solubilizar o MH-*b*-PMMA. De acordo com os parâmetros de solubilidade de Hildebrand (HILDEBRAND, 1936), o THF ($\delta_{\text{THF}} = 18,6 \text{ MPa}^{-2}$) representa um bom solvente para o bloco de PMMA ($\delta_{\text{PMMA}} = 19,4 \text{ MPa}^{-2}$) devido à similaridade dos valores, além ser um solvente aprótico, podendo interagir com o bloco hidrofílico de MH por pontes de hidrogênio. A utilização do THF tem sido muito utilizada para a solubilização de copolímeros híbridos a base de maltoheptaose

(AISSOU et al., 2011; OTSUKA et al., 2013a; OTSUKA et al., 2013b; OTSUKA et al., 2015).

A Figura 6 ilustra a morfologia após a deposição dos copolímeros MH-*b*-PMMA_{3k} e MH-*b*-PMMA_{5k} nos substratos de silício a partir de soluções com diferentes concentrações (0,5, 1,0 e 2,0 % (m/m)), antes de serem submetidos a qualquer tipo de tratamento.

Figura 6 - Imagens de fase de AFM (1,0 x 1,0 μm) dos filmes finos em diferentes concentrações dos copolímeros, MH-*b*-PMMA_{3k}: a) 0,5 % (m/m) b) 1,0 % (m/m) c) 2,0 % (m/m), e MH-*b*-PMMA_{5k}: d) 0,5 % (m/m) e) 1,0 % (m/m) f) 2,0 (m/m).

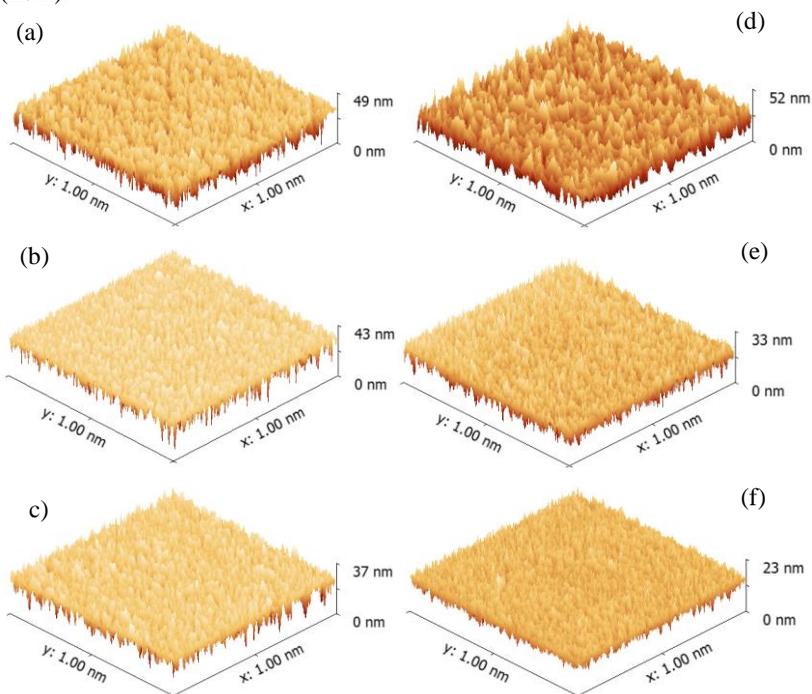


As imagens realizadas pela microscopia de força atômica (AFM) permitem concluir que a deposição realizada por *spin-coating* foi homogênea e sem defeitos, com estruturas pobremente organizadas. Embora não se tenha ainda determinado o valor do parâmetro de solubilidade de Hildebrand para a maltoheptaose, resultados experimentais revelaram que a água representa um bom solvente para maltoheptaose (OTSUKA et al., 2013b). Uma vez que a MH é altamente hidrofílica, é esperado que a dissolução do MH-*b*-PMMA em THF seja imperfeita devido à apolaridade desse solvente.

As imagens de fase de AFM dos filmes finos mostraram claramente que as características da superfície dos filmes foram afetadas pela espessura do mesmo. Visto que as forças que promovem a

segregação de fase em nanodomínios dependem da quantidade de moléculas envolvidas e também da massa molar do copolímero, em filmes muito espessos ou com copolímeros de grande massa molar pode ocorrer a diminuição do movimento das cadeias poliméricas, e em filmes pouco espessos estas forças não conseguem superar as forças adesivas de molhabilidade do filme sobre o substrato resultando em um filme com pobre organização (XU et al., 2001; WOCHNOWSKI; ELDIN; METEV, 2005).

Figura 7 - Imagens de AFM da topografia em 3-D ($1,0 \times 1,0 \mu\text{m}$) de superfícies dos filmes finos de copolímeros, MH-*b*-PMMA_{3k}: a) 0,5 % (m/m) b) 1,0 % (m/m) c) 2,0 % (m/m), e MH-*b*-PMMA_{5k}: d) 0,5 % (m/m) e) 1,0 % (m/m) f) 2,0 (m/m).



O aumento da concentração polimérica nas soluções produziu filmes mais compactos e menos rugosos, como pode ser observado nas imagens de topografia (Figura 7). Dependendo da aplicação dos filmes finos, o valor da rugosidade superficial é um parâmetro muito importante. No caso da aplicação em biossensores, um maior valor de

rugosidade implica também num aumento da área superficial e consequentemente dos sítios ativos, de modo a facilitar o ancoramento de biomoléculas, e com isso aumentar a interação da superfície com o analito (PAULI, 2014).

A Tabela 2 resume os dados obtidos para as medidas de AFM dos filmes finos de MH-*b*-PMMA. De acordo com os dados, observou-se que, como esperado, em menores concentrações poliméricas, os filmes apresentaram-se mais finos. Os valores da rugosidade média da superfície (RMS) sugerem que a menores concentrações poliméricas os filmes finos apresentam-se mais rugosos. Portanto, visando trabalhar com filmes com a menor espessura possível, todos os outros experimentos subsequentes foram realizados utilizando-se filmes preparados a partir da solução de 0,5 % (m/m).

Tabela 2 - Valores de espessura e rugosidade média dos filmes finos de MH-*b*-PMMA.

Copolímeros	[]solução % (m/m)	Espessura (nm)	Rugosidade (nm)
MH- <i>b</i> -PMMA3k	0,5	43,5	3,33
MH- <i>b</i> -PMMA5k		57,8	3,2
MH- <i>b</i> -PMMA9k		54,3	10,5
MH- <i>b</i> -PMMA19k		64,8	12
MH- <i>b</i> -PMMA3k	1,0	87	1,54
MH- <i>b</i> -PMMA5k		104	0,738
MH- <i>b</i> -PMMA9k		97	7,29
MH- <i>b</i> -PMMA19k		98	3,94
MH- <i>b</i> -PMMA3k	2,0	180,0	1,1
MH- <i>b</i> -PMMA5k		226,5	0,408
MH- <i>b</i> -PMMA9k		152,7	3,22
MH- <i>b</i> -PMMA19k		184,9	2,95

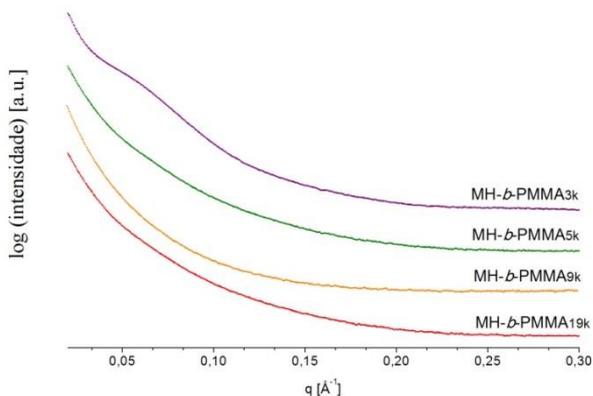
5.4 Efeito do solvente na solução polimérica

Com o objetivo de melhorar a dissolução do copolímero, outros solventes foram utilizados, baseados nos valores dos parâmetros de solubilidade (δ) próximos ao do bloco de PMMA. Solventes orgânicos como os ésteres, éteres, cetonas e glicol monoéteres, ao mesmo tempo em que são considerados substâncias apolares, apresentam também componentes polares em sua estruturas químicas. Além disso, são classificados como moderadamente capazes de realizar ligações de

hidrogênio, propriedade importante para interação com as hidroxilas do bloco de MH. Tais atributos são decisivos na seleção de solventes para a dissolução de copolímeros anfifílicos, pois deve ser considerada a solubilização apropriada para ambos os blocos. Baseado nessas características, os copolímeros foram solubilizados em diversos solventes, tais quais: acetona ($\delta_{AC} = 19,7 \text{ MPa}^{1/2}$), metiletilcetona ($\delta_{MEK} = 19,3 \text{ MPa}^{1/2}$), acetato de etila ($\delta_{AE} = 18,6 \text{ MPa}^{1/2}$), anisol ($\delta_{AN} = 17,8 \text{ MPa}^{1/2}$) e propileno glicol monometil éter acetato ($\delta_{PGMEA} = 18,2 \text{ MPa}^{1/2}$), na concentração polimérica de 0,5 % (m/m) e, em seguida, depositados nos substratos de silício por *spin-coating* a 2000 rpm / 60 s.

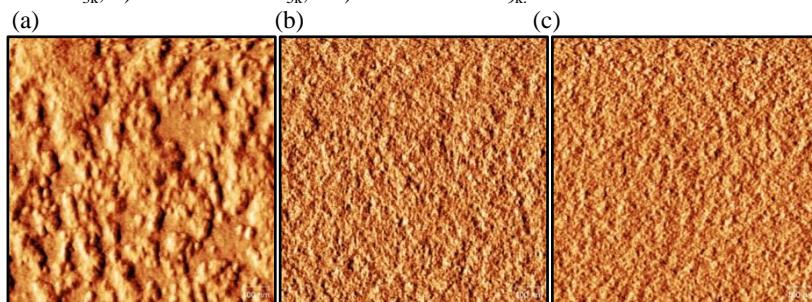
Filmes com depósitos no estado desordenado eram esperados, uma vez observado que os copolímeros não se auto-organizam à temperatura ambiente (Figura 8). Quando preparados com acetona e acetato de etila (imagens não apresentadas) o depósito dos filmes finos mostrou-se heterogêneo, com defeitos e estruturas amorfas contendo agregados, indicando que a dissolução do MH-*b*-PMMA não foi adequada para nenhum dos quatro copolímeros estudados.

Figura 8 - Perfis de SAXS dos copolímeros em *bulk* realizados à temperatura ambiente.



As soluções de MH-*b*-PMMA em anisol obtiveram dissoluções distintas, como pode ser observado nas imagens de fase de AFM (Figura 9). Os filmes dos copolímeros com menores ϕ_{MH} , como o MH-*b*-PMMA_{5k} e MH-*b*-PMMA_{9k}, exibiram-se homogêneos e sem defeitos. Já o filme de MH-*b*-PMMA_{3k}, que possui a maior ϕ_{MH} , apresentou-se heterogêneo e com evidente formação de agregados. Isso sugere que copolímeros com maiores cadeias hidrofóbicas de PMMA são mais bem solubilizados do que copolímeros com maior porcentagem hidrofílica do bloco de MH, devido à apolaridade desse solvente, o que dificulta seu emprego no desenvolvimento dos filmes finos de MH-*b*-PMMA.

Figura 9 - Imagens de fase de AFM (1,0 x 1,0 μm) dos filmes finos sem tratamento dos copolímeros preparados com anisol (0,5 % (m/m)): a) MH-*b*-PMMA_{3k}, b) MH-*b*-PMMA_{5k}, e c) MH-*b*-PMMA_{9k}.



Resultados semelhantes foram observados para os filmes solubilizados em metiletilcetona (MEK), em que a solubilidade dos copolímeros também foi distinta dependendo do tamanho da cadeia de PMMA. Como mostra a Figura 10, o filme do copolímero MH-*b*-PMMA_{3k} apresentou-se heterogêneo e com a presença de agregados que prejudicaram a realização da imagem de fase de AFM. Para isso, a imagem de topografia de AFM (Figura 11) pode confirmar a estrutura amorfa e heterogênea, contendo orifícios, produzida a partir do copolímero MH-*b*-PMMA_{3k}. Curiosamente, apesar dos defeitos causados pelos orifícios nos depósitos, os filmes dos copolímeros 5, 9 e 19k exibiram uma estruturação bem definida, arranjada em estruturas porosas, cujos tamanhos dos poros diminuem à medida que as cadeias de PMMA aumentam. Uma vez que os copolímeros MH-*b*-PMMA não apresentam organização sem algum tratamento prévio, tal morfologia sugere que não se trata propriamente de uma separação de fases, mas de estruturas que correspondem às características de micelas cilíndricas que podem se formar durante a dissolução dos copolímeros no solvente

(ARYA; PANAGIOTOPOULOS, 2005; CHANG *et al.*, 2011). Comparado a filmes que tem habilidade de formar estruturas nanoporosas obtidas a partir de sistemas convencionais, como a remoção de um dos blocos por degradação (HILLMYER, 2005; YANG *et al.*, 2006), o sistema MH-*b*-PMMA solubilizado em metiletilcetona oferece uma nova alternativa para a fabricação de membranas nanoporosas, que se organizam facilmente sem a necessidade de tratamentos posteriores.

Figura 10 - Imagens de fase de AFM dos filmes finos sem tratamento dos copolímeros preparados com MEK (0,5 % (m/m)): a) MH-*b*-PMMA_{3k}, b) MH-*b*-PMMA_{5k}, c) MH-*b*-PMMA_{9k} e d) MH-*b*-PMMA_{19k}

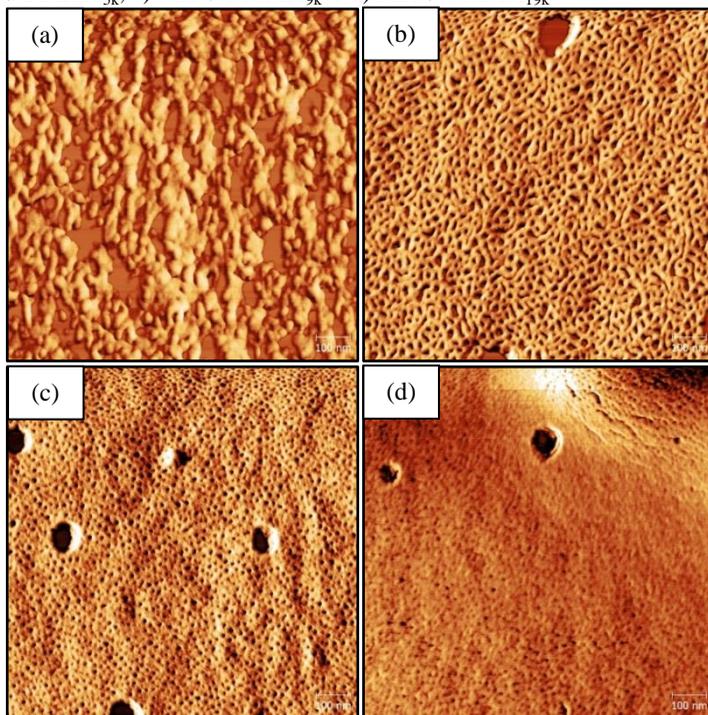
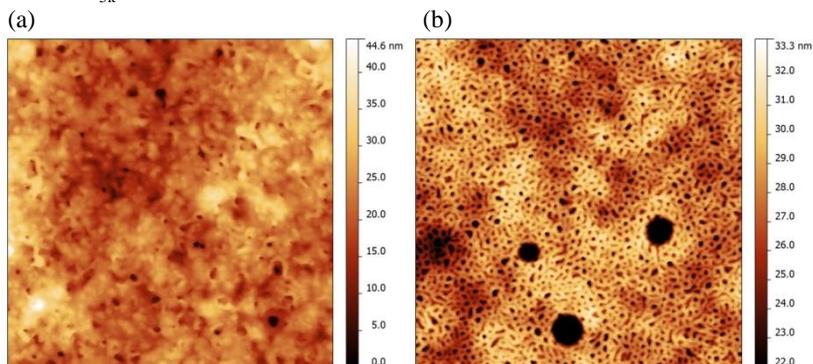
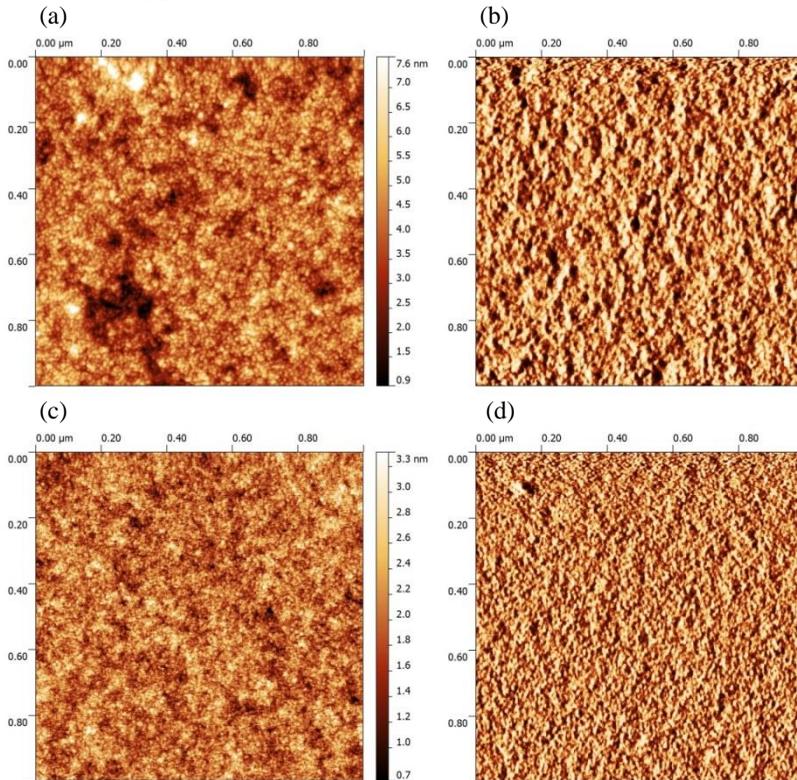


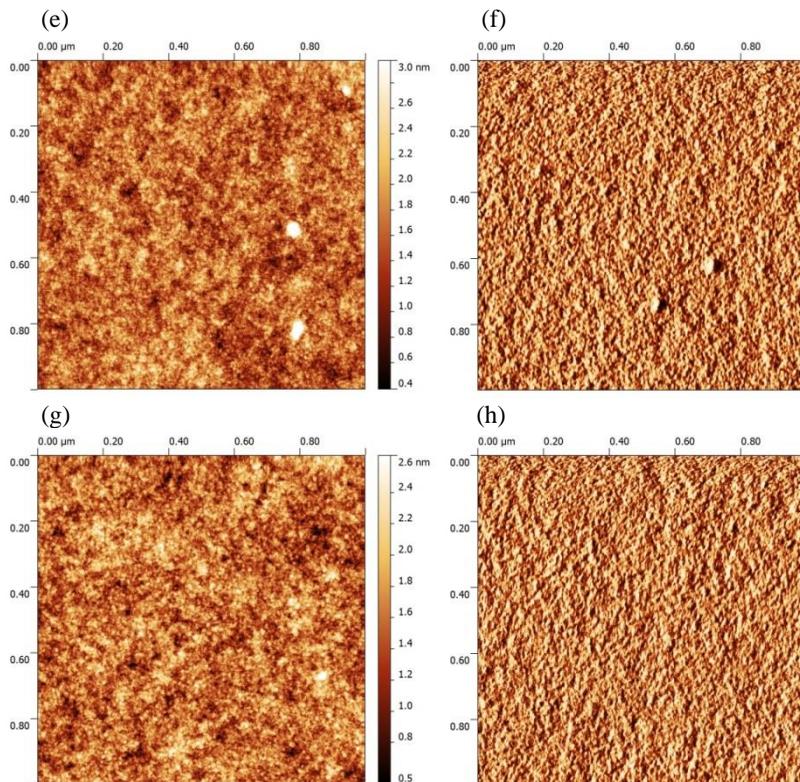
Figura 11 - Imagens de topografia de AFM dos filmes finos sem tratamento dos copolímeros preparados com MEK (0,5 % (m/m)): a) MH-*b*-PMMA_{3k}, b) MH-*b*-PMMA_{5k}



Diferentemente dos demais solventes utilizados, o PGMEA mostrou-se como a melhor escolha para a dissolução do MH-*b*-PMMA. De acordo com as imagens de fase e de topografia de AFM (Figura 12), o aspecto dos filmes se apresentou mais próximo uns dos outros, homogêneos e sem defeitos, indicando que a dissolução foi apropriada para os quatro tipos de copolímeros. O depósito é composto de estruturas micelares esféricas ausentes de organização, melhor visualizadas nas imagens de topografia, que podem favorecer a microseparação de fases durante o processo de *annealing* (CUSHEN et al., 2012; OTSUKA et al., 2013b).

Figura 12 - Imagens de topografia de AFM dos filmes finos sem tratamento dos copolímeros preparados com PGMEA: (a) MH-*b*-PMMA_{3k}, (c) MH-*b*-PMMA_{5k}, (e) MH-*b*-PMMA_{9k}, (g) MH-*b*-PMMA_{19k}, e imagens de fase de AFM dos copolímeros (b) MH-*b*-PMMA_{3k}, (d) MH-*b*-PMMA_{5k}, (f) MH-*b*-PMMA_{9k}, (h) MH-*b*-PMMA_{19k}.





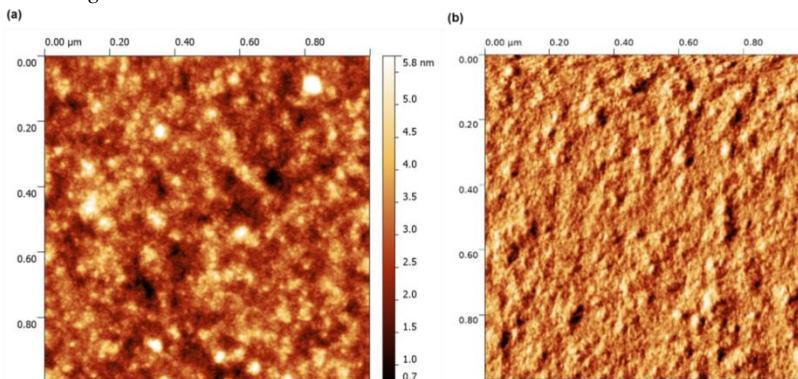
De acordo com os resultados, pode-se concluir que o solvente exerce importante influência na solubilização dos copolímeros e no desenvolvimento dos filmes finos. É notável que a morfologia dos filmes dos copolímeros depende fortemente da interação polímero-solvente, que pode interferir na auto-organização após o *annealing*, fenômeno já relatado por Porto e colaboradores (2011). Além disso, estruturas micelares podem existir quando solventes seletivos, ou seja, solventes que são termodinamicamente bons para um bloco, mas pobre para o outro bloco, são utilizados (SEGALMAN et al., 2005; SMART et al., 2008). Portanto, para continuar investigando o comportamento de fase dos filmes formados pelo MH-*b*-PMMA, os mesmos foram doravante preparados a partir do solvente PGMEA e submetidos ao processo de *annealing* que serão apresentados a seguir.

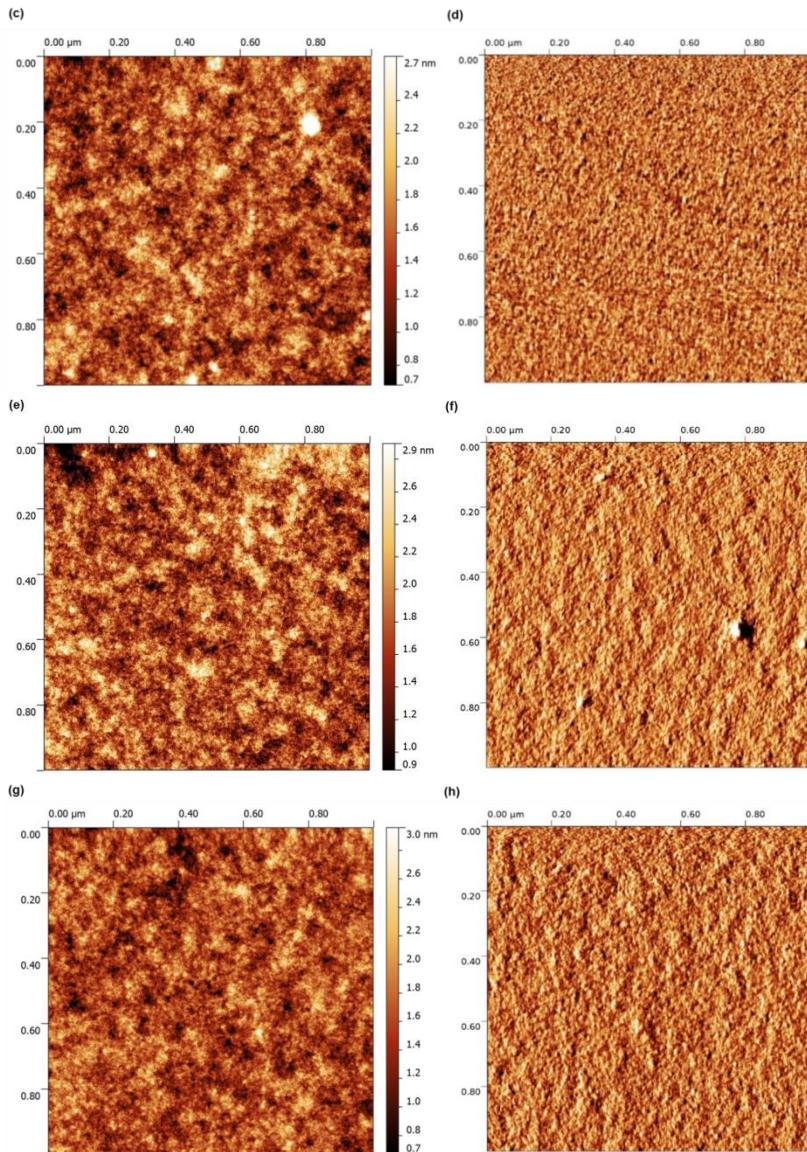
5.5 Caracterização dos filmes finos após o *annealing* térmico

O *annealing* térmico é utilizado com a finalidade de remover o solvente residual e minimizar os possíveis efeitos de não equilíbrio induzidos pela superfície do substrato, aumentando assim a probabilidade de se alcançar morfologias em equilíbrio termodinâmico. A temperatura deve estar acima da T_g do material, para que ocorra a mobilidade das cadeias poliméricas. No caso do MH-*b*-PMMA, o estudo em temperatura realizado por SAXS nas amostras em estado de *bulk* demonstrou que a faixa ideal de temperatura para a realização do *annealing* térmico é bastante limitada devido à temperatura de degradação inicial ocorrer próxima à T_g do bloco de MH. No entanto, os melhores resultados foram obtidos para a temperatura de 160 °C, pois pareceu ser o ponto de maior mobilidade das cadeias tanto para o MH-*b*-PMMA, cujas T_g s ocorrem em torno de 100 °C, quanto para o bloco de MH, em torno de 150 – 160 °C. Portanto, a temperatura de 160 °C foi selecionada para a realização do *annealing* térmico.

Os filmes finos de MH-*b*-PMMA, foram colocados em uma estufa a vácuo a 160 °C durante 30 min e, em seguida, caracterizados por AFM. As imagens de topografia e de fase obtidas estão apresentadas pela Figura 13.

Figura 13 - Imagens de topografia de AFM dos filmes finos de (a) MH-*b*-PMMA_{3k}, (c) MH-*b*-PMMA_{5k}, (e) MH-*b*-PMMA_{9k}, (g) MH-*b*-PMMA_{19k}, e imagens de fase dos copolímeros (b) MH-*b*-PMMA_{3k}, (d) MH-*b*-PMMA_{5k}, (f) MH-*b*-PMMA_{9k}, (h) MH-*b*-PMMA_{19k}. Todos os filmes foram submetidos ao *annealing* a 160 °C durante 30 min.



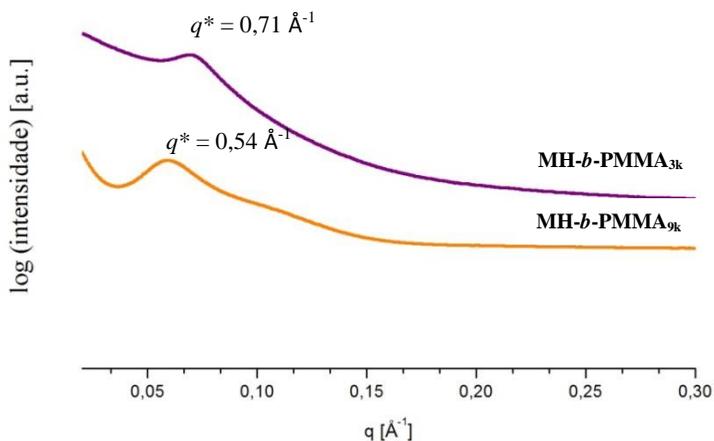


O raio de curvatura das pontas de AFM utilizadas para a realização das medidas é inferior a 10 nm, pois deve permitir a resolução espacial de arranjos em torno de 10 nm como no caso das estruturas observadas nos filmes antes do tratamento. Contudo, as

medidas de AFM realizadas nos filmes tratados termicamente não mostram estruturas organizadas do MH-*b*-PMMA, mesmo após a otimização do modo de operação e utilização de pontas de AFM de diferentes frequências de ressonância de 50 kHz à 300 kHz e uma constante de rigidez entre 5 N/m e 30 N/m. Como sugerido pelos perfis de SAXS, observados anteriormente, com picos amplos, a separação de fases entre os blocos de PMMA e MH no *annealing* térmico dos filmes finos é muito fraca. Conseqüentemente, o contraste entre os blocos de MH e PMMA nas imagens de fase e topografia de AFM foi muito pequeno, e por isso, foi difícil de discutir a morfologia dos filmes finos dos copolímeros.

Com o objetivo de verificar a ausência de arranjos auto-organizados, o estudo de SAXS a temperatura ambiente foi obtido dos copolímeros no estado de *bulk* previamente tratados sob as mesmas condições dos filmes finos, ou seja, a 160 °C durante 30 min na estufa a vácuo. Foram selecionados apenas dois copolímeros, MH-*b*-PMMA_{3k} e MH-*b*-PMMA_{9k}, o primeiro constituído por cadeia curta e o segundo por cadeia longa de PMMA. Os espectros de SAXS apresentados pela Figura 14 foram semelhantes ao primeiro experimento de SAXS desenvolvido com o aumento progressivo da temperatura. Os picos de primeira ordem localizados a $q^* = 0,71$ e $0,54 \text{ \AA}^{-1}$ e espaçamentos $d = 8,85$ e $11,64 \text{ nm}$ foram observados para o MH-*b*-PMMA_{3k} e MH-*b*-PMMA_{9k}, respectivamente. Apenas um discreto ombro, sem resolução, foi observado para o MH-*b*-PMMA_{9k}. A baixa resolução do espalhamento discreto, em que picos de ordens superiores não puderam ser identificados é atribuída à falta de auto-organização de ambos copolímeros, resultado consistente com as imagens de AFM (Figura 13), que apresentam estruturas pobremente organizadas.

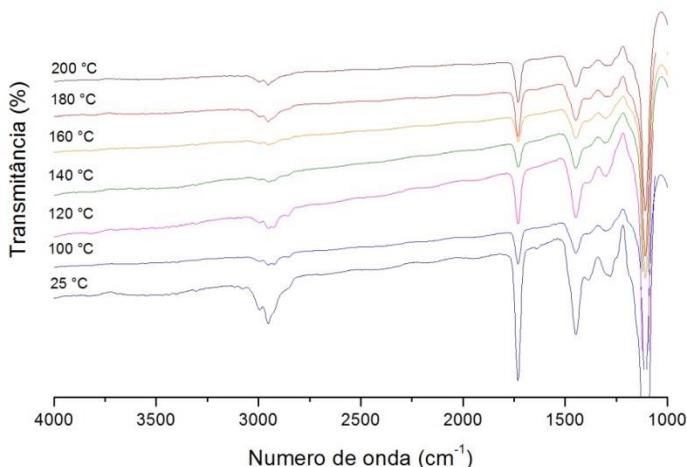
Figura 14 - Perfis de SAXS dos copolímeros MH-*b*-PMMA_{3k} e MH-*b*-PMMA_{9k} em *bulk* submetidos ao *annealing* a 160 °C durante 30 min.



5.6 Espectroscopia no infravermelho (FT-IR)

A confirmação da degradação do MH-*b*-PMMA sob temperatura pode ser observada através da espectroscopia no infravermelho. Cada filme do homopolímero PMMA e do copolímero MH-*b*-PMMA_{3k} permaneceu durante 30 min em estufa a vácuo em uma determinada temperatura que variou de 100 a 200 °C. Os espectros no infravermelho dos filmes finos de PMMA estão apresentados na Figura 15.

Figura 15 - Espectros de FT-IR dos filmes finos do homopolímero PMMA na temperatura ambiente e aquecidos de 100 a 200 °C.

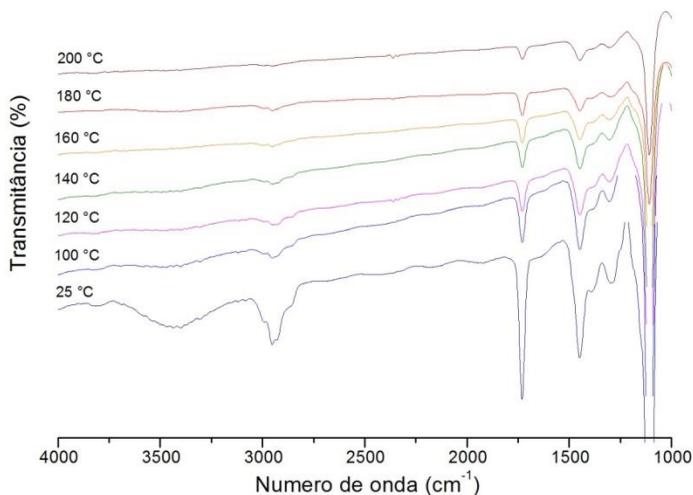


O espectro de FT-IR do filme fino de PMMA a temperatura ambiente mostra uma distinta banda de absorção de 1150 cm^{-1} a 1250 cm^{-1} que pode ser atribuída à vibração do estiramento de ν [C-O-C]. A banda em 1388 cm^{-1} está associada às vibrações do grupamento α -metílico e banda a 1732 cm^{-1} mostra a presença do grupamento carboxílico proveniente do acrilato. Em 1444 cm^{-1} , a banda corresponde à vibração de flexão das ligações C-H de ν [CH₃]. As duas bandas em 2997 cm^{-1} e 1952 cm^{-1} podem ser conferidas às vibrações de estiramento da ligação C-H de ν [CH₃] e ν [CH₂], respectivamente. Além disso, as duas bandas suaves em 3434 cm^{-1} e 1641 cm^{-1} , podem ser atribuídas às vibrações de estiramento e flexão de ν [OH], respectivamente, da umidade fisissorvida (DUAN et al., 2008). Na medida em que a temperatura aumenta, nota-se a diminuição da intensidade das bandas de todos os grupamentos. O mesmo foi observado para o filme de MH-*b*-PMMA_{3k}, cujos espectros estão apresentados na Figura 16. Quando medido a temperatura ambiente, o copolímero mostra uma banda larga de absorção característica, correspondentes ao estiramento de ν [OH] em 3440 cm^{-1} , que pode ser atribuída às ligações de hidrogênio dos

grupamentos hidroxilas do bloco de MH. As bandas observadas em 2952 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} e 1030 cm^{-1} estão associadas ao estiramento simétrico e antissimétrico de $\nu[\text{CH}_2]$, $\nu[\text{C-C}]$, e a vibração de flexão de $\nu[\text{C-OH}]$, respectivamente (SAMBASEVAM et al., 2013). Com o aumento da temperatura, pode-se notar claramente a diminuição da intensidade das bandas dos grupamentos hidroxilas, o que indica a degradação inicial do oligossacarídeo MH, e a diminuição das bandas dos demais grupamentos.

Esses resultados sugerem que, de fato, a temperatura acima de $100\text{ }^\circ\text{C}$ provoca a degradação inicial tanto do polímero PMMA, quanto do copolímero MH-*b*-PMMA, como foi observada na análise de TGA.

Figura 16 - Espectros de FT-IR dos filmes finos do copolímero MH-*b*-PMMA3k na temperatura ambiente e aquecidos de 100 a $200\text{ }^\circ\text{C}$.



6 CONCLUSÃO DO CAPÍTULO

Estes primeiros estudos conduzidos por SAXS, da evolução da organização com o aumento gradual da temperatura, permitiu mostrar que o MH-*b*-PMMA possui potencial capacidade de se auto-organizar, visto a organização inicialmente presente durante o aquecimento do copolímero. Através das análises de SAXS, foram identificados picos de primeira ordem que surgiram após o aquecimento dos copolímeros acima de suas T_g s, pois a temperatura em torno de 100 °C é suficiente apenas para conferir mobilidade às cadeias de PMMA. O aquecimento acima da T_g do oligossacarídeo, em torno de 160 °C, levou ao surgimento de picos de segunda ordem de pouca qualidade. A proximidade da zona de degradação da MH conduziu à uma modificação físico-química do tipo caramelização, levando à uma deformação do oligossacarídeo e diminuindo as qualidades de auto-organização do copolímero devido à degradação das cadeias poliméricas. Apesar de a morfologia não poder ser determinada devido à falta de definição dos picos de ordem superior, o espaço entre domínios, calculados a partir dos picos primários, variaram de 8,3 nm a 13,7 nm.

Após definir a melhor concentração polimérica e o melhor solvente para o desenvolvimento dos filmes finos, foi observado que a morfologia encontrada nos filmes, antes e após o tratamento térmico, estava de acordo com resultados de SAXS. Através das análises de AFM, foram visualizadas estruturas esféricas/micelares pobremente organizadas nas imagens de fase e de topografia. A solubilização dos copolímeros utilizando solventes com parâmetros de solubilidade próximos ao do bloco hidrofóbico conferem mobilidade apenas às cadeias de PMMA levando à formação de tais estruturas. Mesmo após o *annealing* térmico, a mobilidade restrita das cadeias de MH obriga o sistema a conservar sua estrutura inicial esférica, enquanto que a mobilidade adquirida pelo PMMA situado na camada externa das estruturas permite uma ligeira mobilidade das esferas como um todo, porém com uma organização de pouca qualidade.

Diante desses resultados, pode ser concluído que o *annealing* térmico não mostrou ser o método mais adequado para atingir a auto-organização. Por conseguinte, o *annealing* com solventes torna-se essencial, uma vez que uma organização de qualidade a longa distância é procurada, visto que esse tratamento vai permitir às cadeias do copolímero adquirir uma mobilidade suficiente, longe das condições de degradação das cadeias do bloco de oligossacarídeo, na condição de ser encontrado o sistema apropriado de solventes.

7 REFERÊNCIAS

AISSOU, K.; OTSUKA, I.; ROCHAS, C.; FORT, S.; HALILA, S.; BORSALI, R. Nano-organization of amylose-b-polystyrene block copolymer films doped with bipyridine. **Langmuir**, v. 7, p. 4098-103, 2011.

ARYA, G.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Log-Rolling Micelles in Sheared Amphiphilic Thin Films. **Physical Review Letters**, vol. 95, p. 188301, 2005.

CHANG, C-Y; LEE, Y-C.; WU, P-J.; LIOU, J-Y.; SUN, Y-S.; KO, B-T. Micellar Transitions in Solvent-Annealed Thin Films of an Amphiphilic Block Copolymer Controlled with Tunable Surface Fields. **Langmuir**, v. 27, p. 14545–14553, 2011.

CUSHEN, J. D.; OTSUKA, I.; BATES, C. M.; HALILA, S.; FORT, S.; ROCHAS, C.; EASLEY, J. A.; RAUSCH, E. L.; THIO, A.; BORSALI, R.; WILLSON, C. G.; ELLISON, C. J. Oligosaccharide/Silicon-Containing Block Copolymers with 5 nm Features for Lithographic Applications. **ACS Nano**, v. 6, p. 3424 -3433, 2012.

FERRIOLA, M.; GENTILHOMME, A.; COCHEZ, M.; OGET, N.; MIELOSZYNSKIB, J.L. Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA): modelling of DTG and TG curves. **Polymer Degradation and Stability**, v. 79, p. 271–281, 2003.

DUAN, G.; ZHANG, C.; LI, A.; YANG, X.; LU, L.; WANG, X. Preparation and Characterization of Mesoporous Zirconia Made by Using a Poly (methyl methacrylate) Template. **Nanoscale Res Letters**, v. 3, p. 118–122, 2008.

HAMLEY, I. W.; CASTELLETTO, V. Small-angle scattering of block copolymers: in the melt, solution and crystal states. **Progress in Polymer Science**, v. 29, p. 909–948, 2004.

HAN, E.; STUEN, K. O.; LEOLUKMAN, M.; LIU, C.-C.; NEALEY, P. F.; GOPALAN, P. Perpendicular orientation of domains in cylinder-forming block copolymer thick films by controlled interfacial interactions. **Macromolecules**, v. 42, p. 4896-4901, 2009.

HILDEBRAND, J. H. Solubility of non-electrolytes. **Journal of the Society of Chemical Industry**, v. 55, p. 665–665, 1936.

HILLMYER, M. A. Nanoporous Materials from Block Copolymer Precursors. **Advances in Polymer Science**, v. 190, p. 137–181, 2005.

IMAMURA, K., et al. Fourier Self-Deconvolution Analysis of Hydrogen Bonding States of Polyvinylpyrrolidone in an Amorphous Sugar Matrix Below and Above the Glass Transition Temperature. **Spectroscopy Letters**, v. 41, p. 305–312, 2008.

IMAMURA, K.; SAKAURA, K.; OHYAMA, K.; FUKUSHIMA, A.; IMANAKA, H.; SAKIYAMA, T.; NAKANISH, K. Temperature Scanning FTIR Analysis of Hydrogen Bonding States of Various Saccharides in Amorphous Matrixes below and above Their Glass Transition Temperatures. **Journal of Physical Chemistry B**, v.110, p. 15094-15099, 2006.

ISONO, T.; OTSUKA, I.; SUEMASA, D.; ROCHAS, C.; SATOH, T.; BORSALI, R.; KAKUCHI, T. Synthesis, Self-Assembly, and Thermal Caramelization of Maltoheptaose-Conjugated Polycaprolactones Leading to Spherical, Cylindrical, and Lamellar Morphologies. **Macromolecules**, p. 8932–8940, 2013.

ISONO, T.; OTSUKA, I.; HALILA, S.; BORSALI, R.; KAKUCHI, T.; SATOH, T. Sub-20 nm Microphase-Separated Structures in Hybrid Block Copolymers Consisting of Polycaprolactone and Maltoheptaose. **Journal of Photopolymer Science and Technology**, v. 28, p. 635-642, 2015.

KASHIWAGI, T.; INABA, A.; BROWN, J. E.; HATADA, K.; KITAYAMA, T.; MASUDA, E. Effects of Weak Linkages on the Thermal and Oxidative Degradation of Poly(methy methacrylates). **Macromolecules**, v. 19, p. 2160-2168, 1986.

MANRING, L. E. Thermal Degradation of Poly(methy methacrylate). 2.Vinyl-Terminated Polymer. **Macromolecules**, v. 22, p. 2673-2677, 1989.

OTSUKA, I., et al. Sub-10 nm Scale Nanostructures in Self-Organized Linear Di- and Triblock Copolymers and Miktoarm Star Copolymers

Consisting of Maltoheptaose and Polystyrene. **Macromolecules**, v. 48, p. 1509-1517, 2015.

OTSUKA, I.; ISONO, T.; ROCHAS, C.; HALILA, S.; FORT, S.; SATOH, T.; KAKUCHI, T.; BORSALI, R. 10 nm scale cylinder–cubic phase transition induced by caramelization in sugar-based block copolymers. **ACS Macro Letters**, v. 1, p. 1379–1382, 2013a.

OTSUKA, I. ; TALLEGAS, S.; SAKAI, I.; ROCHAS, R.; HALILA, S.; Fort, S., et al. Control of 10 nm scale cylinder orientation in self-organized sugar-based block copolymer thin films. **Nanoscale**, v. 5, p. 2637-2641, 2013b.

PATRA, N. Improvement of thermal stability of poly(methylmethacrylate) by incorporation of colloidal TiO₂ nanorods. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 7, p. 1377-1381, 2011.

PAULI, G. E. N. **Desenvolvimento de um biossensor imunocromatográfico e o uso de feofitina-b em sensores eletroquímicos**. Florianópolis: Tese (doutorado) Programa de Pós-graduação em Física, 2014.

PORTO, L. C., et al. Nanostructured Films Made from Zwitterionic Phosphorylcholine Diblock Copolymer Systems. **Macromolecules**, v. 44, p. 2240-2244, 2011.

SAMBASEVAM, K. P. et al. Synthesis and Characterization of the Inclusion Complex of β -cyclodextrin and Azomethine. **International journal of molecular sciences**, v. 14, p. 3671–82, 2013

SEGALMAN, R. A., et al. Patterning with block copolymer thin films. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 48, p. 191-226, 2005.

SMART, T.; LOMAS, H.; MASSIGNANI, M.; FLORES-MERINO, M. V.; PEREZ, L. R.; BATTAGLIA, G. Block copolymer nanostructures. **Nanotoday**, v. 3, p. 38-46, 2008.

TOGASHI, D.; OTSUKA, I.; BORSALI, R.; TAKEDA, K.; ENOMOTO, K.; KAWAGUCHI, S.; et al. Maltopentaose-Conjugated

CTa for RAFT Polymerization Generation Nanostructure Bioresource-Block Copolymer. **Biomacromolecules**, v. 15, p. 4509–4519, 2014.

WELANDER, A. M.; CRAIG, G. S. W.; TADA, Y.; YOSHIDA, H.; NEALEY, P. F. Directed Assembly of Block Copolymers in Thin to Thick Films. **Macromolecules**, v. 46, p. 3915-3921, 2013.

WOCHNOWSKIA, C.; ELDIN, S.; METEV, S. UV-laser-assisted degradation of poly(methyl methacrylate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 89, p. 252-264, 2005.

XU, T., e et al. The influence of molecular weight on nanoporous polymer films. **Polymer**, v. 42, p. 9091-9095, 2001.

YANG, S. Y.; RYU, I.; KIM, H. Y.; KIM, J. K.; JANG, S. K.; RUSSELL, T. P. Nanoporous Membranes with Ultrahigh Selectivity and Flux for Filtration of Viruses. **Advanced Materials**, v.18, p. 709-712, 2006.

ZEPON, K. M.; OTSUKA, I.; BOUILHAC, C.; MUNIZ, E. C.; SOLDI, V.; BORSALI, R. Glyco-Nanoparticles made from self-assembly of maltoheptaose-block-poly(methyl methacrylate): micelle, reverse micelle and encapsulation. **Biomacromolecules**, v. 16, p. 2012–2024, 2015.

**CAPÍTULO III: ESTUDO DA AUTO-
ORGANIZAÇÃO DO
MH-*b*-PMMA ATRAVÉS DO ANNEALING
SOB VAPOR DE SOLVENTES**

1 INTRODUÇÃO AO CAPÍTULO

O tratamento com solventes, conhecido também como *annealing* sob vapor de solventes (SVA), é um método de auto-organização de copolímeros alternativo ao *annealing* térmico, que permite às cadeias poliméricas adquirir mobilidade à temperatura ambiente longe de suas condições de degradação (ALBALAK; CAPEL; THOMAS, 1998; KNOLL; MAGERLE; KRAUSCH, 2004; CAVICCHI; BERTHIAUME; RUSSELL, 2005). Embora o mecanismo que rege o funcionamento deste tratamento seja ainda pouco conhecido, o *annealing* sob vapor de solventes tende a resultados de auto-organização de qualidade (SINTUREL et al., 2013). Além disso, esse tratamento serve como uma alternativa para os casos de copolímeros fortemente incompatíveis nos quais o *annealing* térmico não é eficaz. (GOTRIK et al., 2012).

O SVA em copolímeros em bloco mostrou ter uma ação suplementar em relação ao *annealing* térmico, oferecendo a possibilidade de controlar a orientação dos domínios organizados, (KIM et al., 2004; MOKARIAN-TABARI et al., 2011) bem como suas morfologias (GOWD; BÖHME; STAMM, 2010; GOTRIK et al., 2012) através da modificação da composição de solvente utilizado no tratamento. Apesar do tempo de tratamento ser, em média, mais longo do que o *annealing* térmico, o SVA atualmente teve um impulso graças ao desenvolvimento de copolímeros com forte parâmetro de incompatibilidade, conhecidos como “*high χ* ” para os quais esse tipo de tratamento parece ser muito mais eficaz do que o *annealing* térmico.

Neste capítulo, serão apresentados os ensaios de SVA realizados nos copolímeros. Diversos sistemas de solventes foram selecionados, baseados nos parâmetros de solubilidade (δ). Foi verificado o comportamento de fase do MH-*b*-PMMA frente ao SVA utilizando sistemas com solvente simples e também com misturas binárias de solventes seletivos para cada bloco.

As medidas de SAXS foram realizadas nas amostras dos copolímeros em estado de *bulk* a fim de analisar as morfologias e características dimensionais da separação de fase dos materiais e comparadas com as morfologias encontradas nos filmes finos através das análises de AFM. Por último, foram caracterizadas as superfícies dos filmes finos, através do ângulo de contato, a fim de se determinar a polaridade, a energia livre superficial total e os componentes polar e dispersivo.

2 MATERIAIS

Foram utilizados os copolímeros MH-*b*-PMMA primeiramente descritos no capítulo anterior. O ácido sulfúrico (H₂SO₄) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) utilizados para a solução piranha foram adquiridos da Carlo Erba Reagents. A água foi purificada através de um sistema Milli-Q® (18,2 mW cm⁻¹) (Purelab, ELGA). Tetra-hidrofurano (THF, pureza > 99,5 %) foi adquirido a partir de Acros Organics. Propileno glicol monometil éter acetato (PGMEA, pureza > 99,5 %) foi adquirido da Sigma-Aldrich. Acetona PA (99+% pureza) foi adquirida da Carlos Erba. Os demais reagentes, acetato de etila, anisol e MEK foram obtidos da Sigma-Aldrich.

3 CARACTERIZAÇÃO DOS COPOLÍMEROS EM BLOCO MH-*b*-PMMA EM ESTADO DE BULK

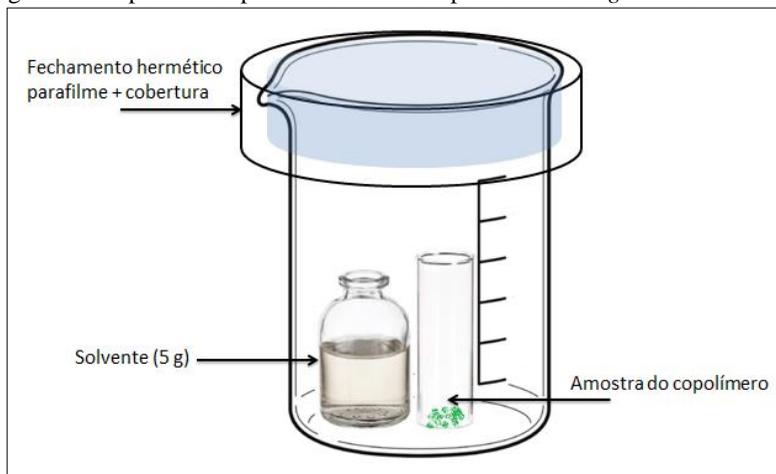
3.1 Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS)

Os experimentos de SAXS foram conduzidos na linha BM02 do European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, France). As amostras dos copolímeros em estado de *bulk* previamente submetidos ao *annealing* sob vapor de solventes foram colocadas em capilares de borossilicato de 1,5 mm de diâmetro, posteriormente selados e inseridos em um porta amostras. As medidas foram conduzidas a uma energia incidente de 16 keV ($\lambda = 0,0775$ nm) e as intensidades de espalhamento foram registradas durante 3-20 s de exposição utilizando um detector CCD bidimensional com uma área ativa de 44 cm² (Ropper Scientific) disposto a uma distância de cerca 80 cm da amostra. Os dados das amostras foram coletados a temperatura ambiente. Um amostra padrão de behenato de prata foi utilizada para a calibração da escala q com o pico de reflexão primário a 1076 nm⁻¹.

3.1.1 Preparação das amostras para análise de SAXS

As amostras dos copolímeros MH-*b*-PMMA no estado de *bulk*, tratadas com o SVA foram colocadas em um dispositivo experimental, descrito na Figura 1, durante 24 h. Trata-se de um bquer de vidro de 100 mL no qual o solvente, ou a mistura deles, são dispostos em pequenos frascos junto com as amostras de copolímeros, onde são hermeticamente fechados com parafilme e tampa.

Figura 1 - Dispositivo experimental utilizado para o *annealing* com solvente.



O solvente escolhido deve ser o mais bem adaptado possível a este copolímero híbrido e apresentar uma temperatura de evaporação suficientemente baixa para permitir a eliminação do solvente na temperatura ambiente após o *annealing*. Vários sistemas de solventes foram testados, baseado em suas propriedades físico-químicas e no parâmetro de solubilidade (δ) (HILDEBRAND, 1936). A composição desses sistemas consistiu na utilização de apenas um solvente simples ou de uma mistura binária de solventes miscíveis entre si. A Tabela 1 ilustra os solventes utilizados para o tratamento de SVA:

Tabela 1- Propriedades dos solventes utilizados no SVA.

Solvente	Parâmetro de solubilidade (MPa) ^{1/2}	Ponto de ebulição (°C)	Pressão de Vapor (kPa)
Clorofórmio	19,0	61	25,9
Tetrahydrofurano	18,6	66	17,6
Metil etil cetona	19,3	79,6	10,4
Acetato de etila	18,6	77,1	9,7
Metanol	29,2	64,7	13,0
Água	47,9	100	2,3

3.2 Avaliação do comportamento de agregação e determinação do tamanho relativo dos copolímeros MH-*b*-PMMA em uma mistura binária THF/H₂O

As medidas de espalhamento de luz estático (DLS) e espalhamento de luz dinâmico (SLS) foram realizadas usando um goniômetro ALV-5000/ALV, equipado com um laser He-Ne com potência igual a 35 mW ($\lambda = 632,8$ nm) como fonte de radiação. As funções de correlação temporal foram analisadas usando o correlator digital ALV/LSE-5004. As amostras foram colocadas em cubetas cilíndricas de 5 mL (Rotilabo®-Spritzenfilter) e mantidas em temperatura constante de $25,0 \pm 0,5$ °C durante a análise.

Soluções ($0,8$ mg mL⁻¹) foram preparadas via diluição direta dos copolímeros MH-*b*-PMMA em diferentes misturas binárias dos solventes THF e água, sendo mantidas em agitação constante (500 rpm) durante 24 horas. O comportamento de agregação dos copolímeros foi avaliado por SLS através da intensidade de luz espalhada pelas soluções, determinada por em ângulo de detecção de 90° e com tempo de contagem de 60 segundos. Ao final, as intensidades de luz espalhada foram normalizadas $I_{SC}(90)^N = \frac{I}{I_{max}}$, onde I corresponde da luz espalhada por determinada solução enquanto que I_{max} corresponde ao maior valor obtido de intensidade de luz espalhada.

Para a determinação do tamanho relativo dos copolímeros, as soluções foram analisadas por DLS em ângulos de espalhamento de luz de 90, 60 e 120 ° e com tempo de contagem de 60 segundos para cada ângulo avaliado. Os valores da viscosidade (η) e do índice de refração (n_D) das misturas dos solventes foram estabelecidas de acordo com Nayak et al., 2004. O raio hidrodinâmico (R_H) das partículas em suspensão foi obtido a partir da análise CONTIN, usando a equação de Stokes-Einstein $R_H = \frac{\kappa BT}{6\pi\eta D}$, com base na determinação do valor do coeficiente de difusão aparente D , onde κB é a constante de Boltzmann, T é a temperatura da amostra e η é a viscosidade do meio.

4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS DO COPOLÍMERO EM BLOCO MH-*b*-PMMA

4.1 Preparação dos filmes finos

Os filmes finos de MH-*b*-PMMA foram preparados pelo método de *spin-coating* a partir de uma solução a 0,5 (% , m/m) de concentração, utilizando o PGMEA como solvente. As soluções do copolímero foram inicialmente agitadas durante 24 horas. Após a completa solubilização, 100 μ L da solução foram depositados sobre o substrato de silício (Si/SiO₂, Siltronix) previamente tratados com solução piranha (80% H₂SO₄, 20% H₂O₂) por 60 min a 80 °C e rinsados com água Milli-Q. Os substratos foram mantidos sob rotação com velocidade de 2000 rpm durante 60 s no *spin-coater* (PolosTM, Modelo SPIN150 Spin Coater) para a formação dos filmes finos.

4.1.2 Annealing sob vapor de solventes

Os filmes finos foram expostos ao vapor de diferentes sistemas de solventes, os mesmos utilizados para os copolímeros em *bulk* descritos na seção 3.1.1. Os filmes foram dispostos em béquer de vidro de 100 mL, hermeticamente fechado, contendo o frasco o solvente, a temperatura ambiente durante 24 horas.

4.2 Microscopia de força atômica

A microscopia de força atômica (AFM) foi utilizada para a caracterização morfológica dos filmes finos de MH-*b*-PMMA. A aquisição das imagens de fase foi realizada através de um microscópio de força atômica modelo PicoPlus (Molecular Imaging, Corp., Tempe, AZ, EUA), no modo de contato intermitente (*tapping mode*), à temperatura ambiente, e um cantilever de silício com frequência de ressonância de 190 kHz, ponta de prova (*tip*) < 10 nm e constante de mola máxima de 48 N/m (Vista Probes, Nanoscience Instruments, Inc., AZ, USA). As imagens de topografia foram realizadas utilizando um microscópio de força atômica modelo Dimension Icon (Bruker Corp., Billerica, MA, EUA), através do modo peak force, e um cantilever de silício (SCANASYST-AIR, Bruker Corp.) com ponta de prova de 2 nm. Após coletar os dados, o tratamento das imagens de topografia e fase, o cálculo da transformada de Fourier e a espessura dos filmes finos foram realizados com o auxílio do software Gwyddion 2.25.

4.3 Ângulo de contato

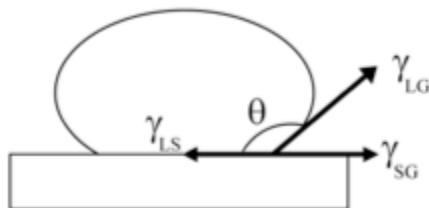
As medidas de ângulo de contato foram realizadas de acordo com o método da gota séssil (gota do líquido sobre a amostra sólida)

utilizando um goniômetro OCA 15 EC (Dataphysics Instruments, Alemanha). O volume dos líquidos depositados sobre a superfície de cada filme de MH-b-PMMA foi de $\sim 5 \mu\text{L}$, $4 \mu\text{L}$ e $0,8 \mu\text{L}$ para água Milli-Q®, formamida e diiodometano, respectivamente.

Quando o líquido utilizado for a água, se o valor do ângulo de contato for zero ($\theta = 0^\circ$) a superfície é totalmente hidrofílica, se $0^\circ < \theta < 90^\circ$, a superfície é predominantemente hidrofílica e se $90^\circ < \theta < 180^\circ$, a superfície é predominantemente hidrofóbica. No extremo $\theta = 180^\circ$, a superfície é totalmente hidrofóbica.

Através de medidas de ângulo de contato é possível mensurar o grau de molhabilidade de uma superfície por um determinado líquido. Definido como o ângulo formado entre a interface sólido-líquido e a interface sólido-ar, o ângulo de contato pode facilmente ser determinado pela deposição de uma gota na superfície seguida da medida do ângulo formado (θ) na tangente da curvatura da interface líquido/ar (γ_{LG}) com o plano horizontal da superfície (γ_{SL}) (Figura 2) (SHAW, 1975).

Figura 2 - Representação esquemática da medida de ângulo de contato.



4.4 Determinação da energia livre superficial

A energia livre superficial e seus componentes (polar e dispersivo) nos filmes finos foram calculadas pelo modelo de Owens-Wendt, geralmente utilizado para sólidos com baixa energia superficial, tais como os polímeros. Esses pesquisadores provaram que a energia livre superficial total de um sólido, γ_S , pode ser expressa como a soma do componente dispersivo, γ_S^d , e polar, γ_S^p , (Equação 11). A equação de Owens-Wendt (Equação 12) aplica os dados dos líquidos polares e não polares, com componentes dispersivos, γ_L^d , e polares γ_L^p conhecidos, da energia livre superficial total e do ângulo de contato, θ .

$$\gamma_S^T = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad (11)$$

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2 \left(\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \right) \quad (12)$$

onde γ_L é a tensão superficial do líquido.

Para esta medida, três diferentes líquidos, água deionizada ($\gamma^T = 72.8$ mN/m, $\gamma^d = 21.8$ mN/m, $\gamma^p = 51.0$ mN/m), diiodometano ($\gamma^T = 50.8$ mN/m, $\gamma^d = 50.8$ mN/m, $\gamma^p = 0$ mN/m) e formamida ($\gamma^T = 58.0$ mN/m, $\gamma^d = 39.0$ mN/m, $\gamma^p = 19.0$ mN/m) serão testados para cada filme (JAMSHIDIAN et al., 2012).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Efeito do SVA utilizando um solvente simples

O tratamento de *annealing* através do vapor de solventes pode ser usado para complementar ou para substituir o *annealing* térmico na obtenção de estruturas ordenadas, uma vez que um sistema apropriado de solventes pode conferir a mobilidade das cadeias poliméricas para se auto-organizarem, e ao mesmo tempo remover os defeitos. Mudanças nas frações em volume (ϕ) e no parâmetro de Flory-Huggins (χ) podem ocorrer durante o processo de *annealing* com solventes dependendo da razão de *swelling* de cada solvente em cada bloco. Em alguns casos, essas mudanças podem induzir transições morfológicas (CUSHEN et al., 2012; SINTUREL et al., 2013).

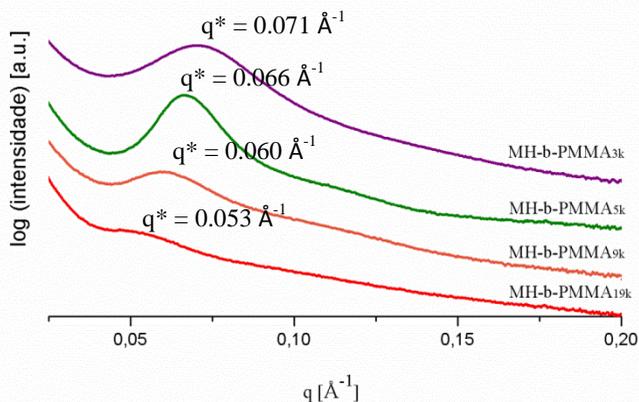
Diferentemente do *annealing* térmico, as moléculas do solvente são componentes extras introduzidos nos filmes. A morfologia final pode então ser afetada pela ação recíproca entre solventes e polímero, que por um lado dificulta a análise estrutural e por outro, proporciona oportunidades para criar estruturas não alcançadas através do *annealing* térmico (PARK et al., 2009) Tem-se demonstrado que o tipo de solvente utilizado no *annealing* possui um papel importante na morfologia dos filmes finos de copolímeros em bloco (ELBS et al., 2002; XUAN et al., 2004; BOSWORTH et al., 2008). Dependendo da seletividade dos solventes para cada fase, os domínios podem se orientar em paralelo ou perpendicular à superfície dos filmes.

Em um estudo realizado por Huang e colaboradores (2012), foi demonstrado que os blocos do copolímero poliestireno-*b*-poli(4-vinilpiridina) (PS-*b*-P4VD) em filmes finos orientam-se de maneiras distintas dependendo do tipo de solvente utilizado. O grupo de solventes que não continha o átomo de oxigênio em sua estrutura química, orientou os bloco de PS perpendicularmente à superfície dos filmes. Em contrapartida, os solventes que continham oxigênio, organizaram os cilindros de PS paralelamente ao substrato.

Neste sentido, os primeiros ensaios de SVA foram realizados utilizando um solvente simples visando investigar o efeito que o mesmo exerce na morfologia do copolímero MH-*b*-PMMA. Para isto, foram selecionados dois tipos de solventes, cujos parâmetros de solubilidade são próximos ao o PMMA: o clorofórmio, que não contém átomo de oxigênio em sua estrutura química, e a metiletilcetona (MEK), que contém átomo de oxigênio. O oxigênio, sendo fortemente eletronegativo, é capaz de formar ligações de hidrogênio com os grupamentos mais hidrofílicos do copolímero. Assim, espera-se que o clorofórmio seja seletivo apenas para o bloco de PMMA, governando os domínios perpendicularmente à superfície. Já com a MEK, o esperado é que os domínios sejam orientados paralelamente à superfície, pois a interação dos átomos de oxigênios presentes na molécula desse solvente com o bloco hidrofílico de MH faz com que ambos os blocos migrem para a interface polímero-vapor.

Experimentos de espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS) foram realizados para examinar as fases ordenadas originadas da auto-organização dos copolímeros submetidos aos solventes.

Figura 3 - Perfis de SAXS obtidos dos copolímeros em *bulk* MH-*b*-PMMA_{3k} (linha roxa), MH-*b*-PMMA_{5k} (linha verde), MH-*b*-PMMA_{9k} (linha laranja), MH-*b*-PMMA_{19k} (linha vermelha), após o *annealing* com clorofórmio, a temperatura ambiente.

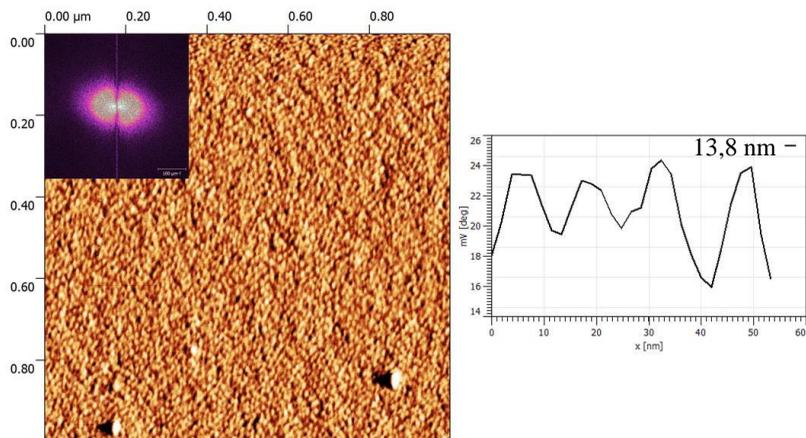


Observa-se pelas curvas de SAXS (Figura 3) dos copolímeros tratados com clorofórmio, a presença de um pico alargado em q^* , para MH-*b*-PMMA_{3k}, MH-*b*-PMMA_{5k} e MH-*b*-PMMA_{9k}, sem a existência de picos de ordem superiores, que, segundo Beaucage e colaboradores (1995), pode ser característico de uma organização de sistemas micelares. No entanto, o copolímero MH-*b*-PMMA_{19k}, com a menor \varnothing_{MH} , apresentou uma baixa resolução de espalhamento do pico primário, que é atribuída à sua ausência auto-organização. Os valores dos espaços entre domínios calculados a partir da equação $d=2\pi/q$ variaram de 8,85 a 11,85 nm para os copolímeros MH-*b*-PMMA_{3k} e MH-*b*-PMMA_{19k}, respectivamente.

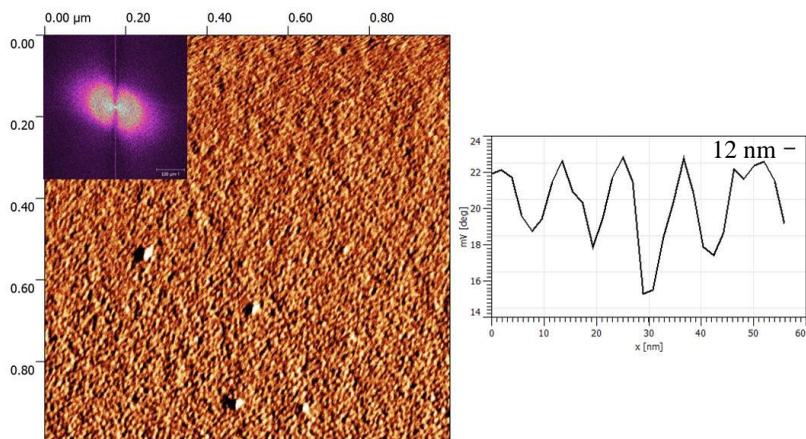
Para explorar as características da auto-organização supracitadas, filmes finos dos copolímeros submetidos ao SVA com clorofórmio foram analisados pela microscopia de força atômica (AFM). A Figura 4 ilustra a morfologia dos copolímeros após o depósito das soluções por *spin-coating* seguida do *annealing* com o solvente.

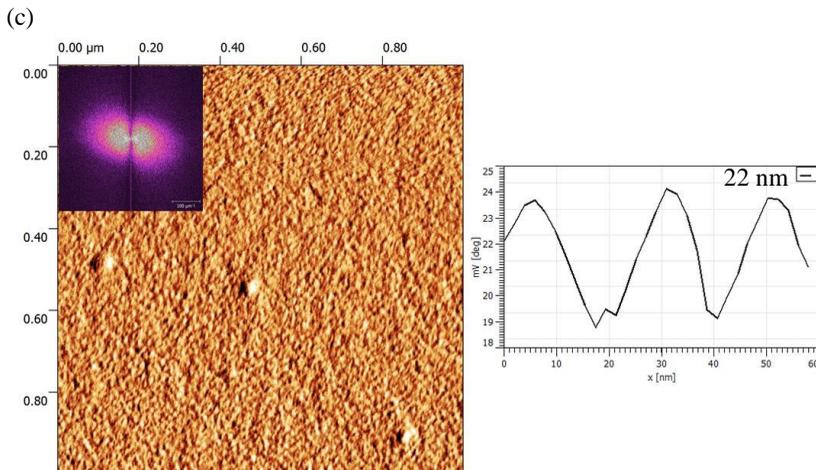
Figura 4 - Imagens de fase de AFM dos filmes finos com o perfil de secção transversal correspondente aos nanodomínios dos copolímeros (a) MH-*b*-PMMA_{3k} (b) MH-*b*-PMMA_{5k} (c) MH-*b*-PMMA_{9k} submetidos ao SVA com clorofórmio, a temperatura ambiente. As imagens 2D da transformada de Fourier estão inseridas nas imagens de fase.

(a)



(b)





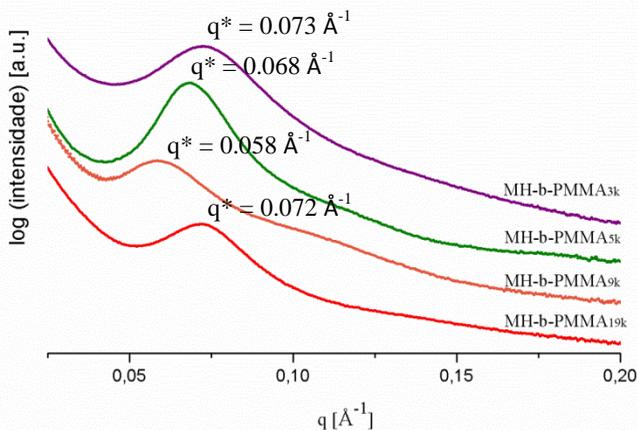
As imagens de fase, confirmadas pelos espectros de SAXS, permitem concluir que se trata de uma morfologia composta por estruturas a priori esféricas e de tamanho definido, que variam de 12 nm a 22 nm, indicado um início de organização presumivelmente formada por micelas, não visível na transformada de Fourier. É importante ressaltar que pequenas diferenças entre as medidas de SAXS e AFM dos tamanhos dos domínios podem ocorrer. Neste estudo, o valor de d nos filmes finos foi um pouco maior do que o d calculado no copolímero em *bulk* possivelmente devido à absorção de solvente durante o processo de SVA, que aumenta o tamanho dos domínios. Esse fenômeno relacionado aos erros de medidas por AFM também foram relatados por outros autores (CHEN et al., 1996; CUSHEN et al., 2012).

Tais estruturas são semelhantes àquelas apresentadas no Capítulo 2, do filme antes do tratamento, porém, apresenta uma organização de qualidade superior. O clorofórmio sendo um bom solvente para o PMMA, mas pobre para o bloco do oligossacarídeo, atua sobre o copolímero proporcionando mobilidade apenas para as cadeias de PMMA, promovendo a formação de micelas constituídas por um núcleo de MH e uma corona de PMMA. Pode-se notar também, através das imagens de fase, que a qualidade inferior da organização de MH-*b*-PMMA_{9k} quando comparada aos copolímeros MH-*b*-PMMA_{3k} e MH-*b*-PMMA_{5k}, pode ser atribuída ao pico de primeira ordem definido observado a partir do perfil de SAXS.

Comportamento semelhante de auto-organização foi observado nos perfis de SAXS dos copolímeros submetidos ao *annealing* com

MEK (Figura 5). Os picos definidos de primeira ordem (q^*) puderam ser identificados, porém sem a presença de reflexões de ordem superiores. Em comparação ao clorofórmio, a MEK proporcionou um aumento na organização estrutural do sistema, especialmente ao MH-*b*-PMMA_{19k}, e, através do deslocamento na posição máxima do pico, demonstrou uma mudança na distância entre os objetos espalhadores, indicando uma correlação mais condensada e nanodomínios nos tamanhos de 8,61 a 10,83 nm.

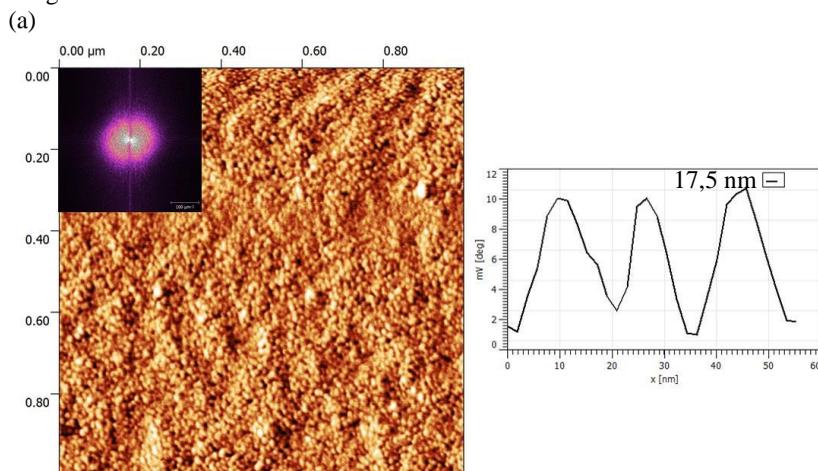
Figura 5 - Perfis de SAXS obtidos dos copolímeros em *bulk* MH-*b*-PMMA_{3k} (linha roxa), MH-*b*-PMMA_{5k} (linha verde), MH-*b*-PMMA_{9k} (linha laranja), MH-*b*-PMMA_{19k} (linha vermelha), após o *annealing* com MEK, a temperatura ambiente.



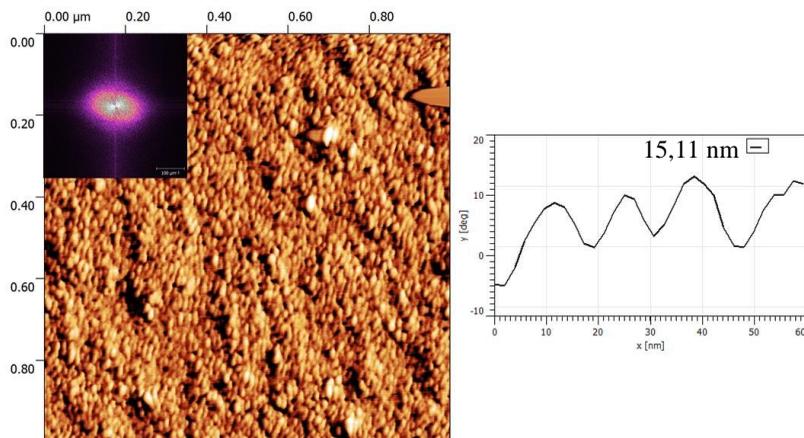
Os filmes finos foram produzidos apenas a partir dos copolímeros MH-*b*-PMMA_{3k} e MH-*b*-PMMA_{5k} (Figura 6), que foram os que apresentaram estruturas de melhor qualidade. Através das imagens de fase de AFM, pode-se verificar que foram obtidas as mesmas estruturas esféricas com dimensões características na escala de 10 nm. O início de uma organização mais avançada, visualizada na transformada de Fourier, foi verificada, visto que a MEK confere mobilidade às cadeias de PMMA e também ao bloco de MH, que por sua vez interage com o

solvente através de grupamentos polares. Apesar de essa organização possuir maior definição quando comparada à morfologia dos filmes tratados com clorofórmio, não podemos concluir que se trata de uma microseparação de fases representada por uma morfologia cilíndrica ou de esferas cúbicas de corpo centrado, em razão da inexistência de uma periodicidade equivalente a um arranjo mais organizado de acordo com o espectro de SAXS. Esses resultados sugerem que tais estruturas são constituídas por sistemas micelares que se organizam em arranjos ordenados, apresentando picos bastante definidos.

Figura 6 - Imagens de fase de AFM dos filmes finos com o perfil de secção transversal correspondente aos nanodomínios dos copolímeros (a) MH-*b*-PMMA_{3k} (b) MH-*b*-PMMA_{5k} submetidos ao SVA com MEK, a temperatura ambiente. As imagens 2D da transformada de Fourier estão inseridas nas imagens de fase.



(b)



Conclui-se, a partir desses resultados, que o solvente capaz de conferir mobilidade para ambos os blocos do copolímeros é necessário para permitir o rearranjo e aprimorar a auto-organização das estruturas. Neste sentido, os experimentos de SVA doravante realizados serão efetuados com misturas binárias de solventes com solubilidades seletivas para cada um dos blocos do copolímero.

5.2 A auto-organização do MH-*b*-PMMA em mistura binária de THF/H₂O

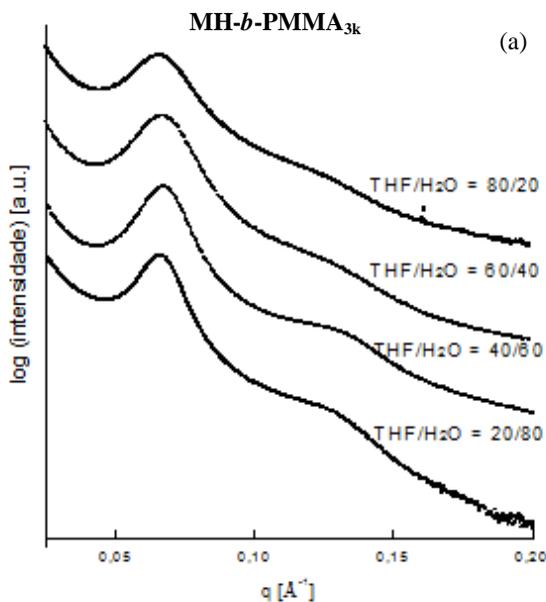
Sistemas de SVA contendo solventes simples não são eficientes o suficiente para orientar o MH-*b*-PMMA composto por um bloco hidrofílico e outro hidrofóbico. Desta forma, os primeiros ensaios de SVA utilizando uma mistura binária foram realizados com THF e água. A água e o THF são candidatos ideais, pois, além de serem miscíveis entre si, apresentam uma temperatura de evaporação satisfatória (< 100 °C). Além disso, de acordo com parâmetros de solubilidade (δ), o THF ($\delta_{\text{THF}} = 18.6 \text{ MPa}^{-2}$) representa um bom solvente para o bloco de PMMA ($\delta_{\text{PMMA}} = 19 \text{ MPa}^{-2}$) devido a similaridade dos valores, enquanto que a água ($\delta_{\text{H}_2\text{O}} = 47,9 \text{ MPa}^{-2}$) (HILDEBRAND, 1936) representa um bom solvente para o bloco de MH. Embora não se tenha ainda determinado o valor do parâmetro de solubilidade de Hildebrand da maltoheptaose, os resultados experimentais revelaram que a água representa um bom solvente devido a sua alta hidrofiliçidade. Esta relação confere a

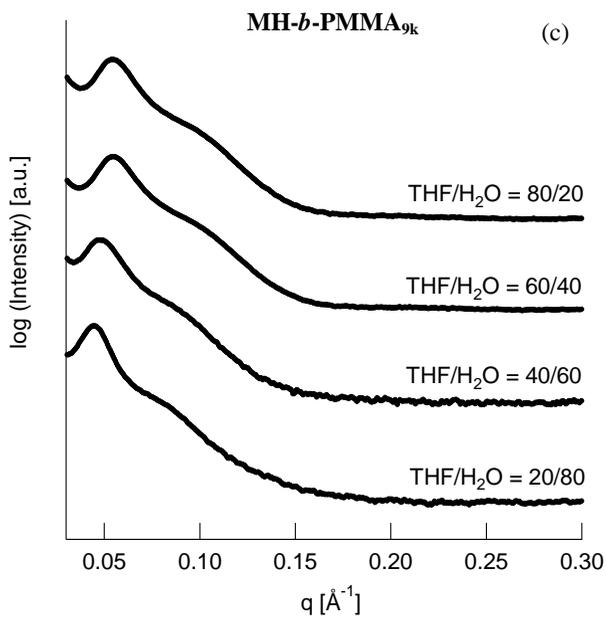
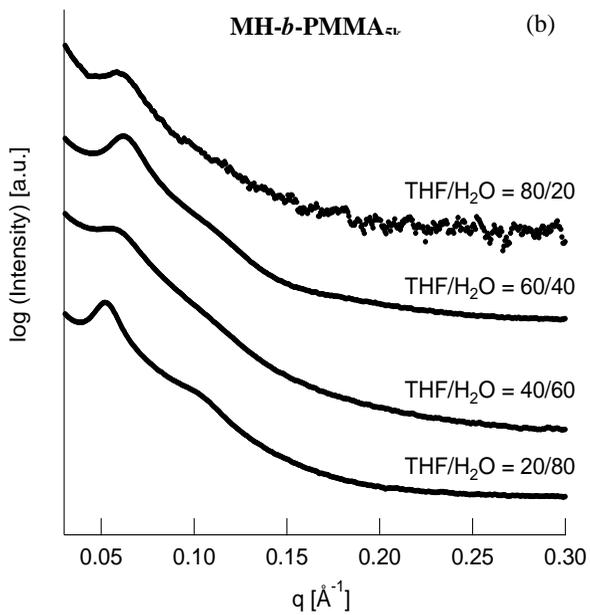
mobilidade de ambos os blocos dos copolímeros, a qual é necessária para permitir o rearranjo e melhorar a ordenação das estruturas (OTSUKA et al., 2013b).

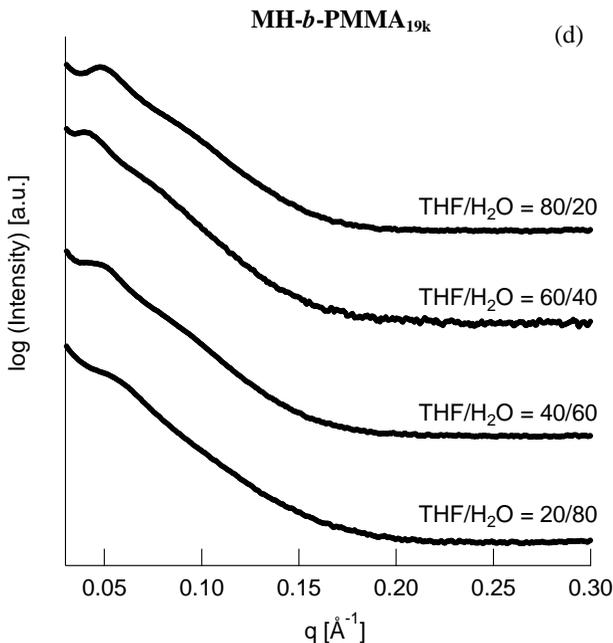
Para este experimento de SAXS, foram utilizadas diferentes frações em massa de THF e água (THF/H₂O = 80/20, 60/40, 40/60, e 20/80 (m/m)). Os copolímeros em estado de bulk foram submetidos ao vapor dessas quatro diferentes frações durante 24 h, a temperatura ambiente.

A caracterização dos copolímeros através do SAXS foi feita através das curvas de intensidades de espalhamento $I(q)$ em função do vetor de espalhamento (q). Com as curvas foi possível avaliar através da correlação espacial entre os objetos espalhadores, as nanoestruturas dos sistemas em que se varia a proporção de água no SVA, bem como a fração em volume dos copolímeros (ϕ_{MH}). A Figura 7 mostra os perfis de SAXS para o MH-*b*-PMMA submetidos ao SVA durante 24 h.

Figura 7 - Perfis de SAXS para os copolímeros em *bulk* (a) MH-*b*-PMMA_{3k}, (b) MH-*b*-PMMA_{5k}, (c) MH-*b*-PMMA_{9k} e (d) MH-*b*-PMMA_{19k} após o SVA com diferentes frações de THF/H₂O (m/m).





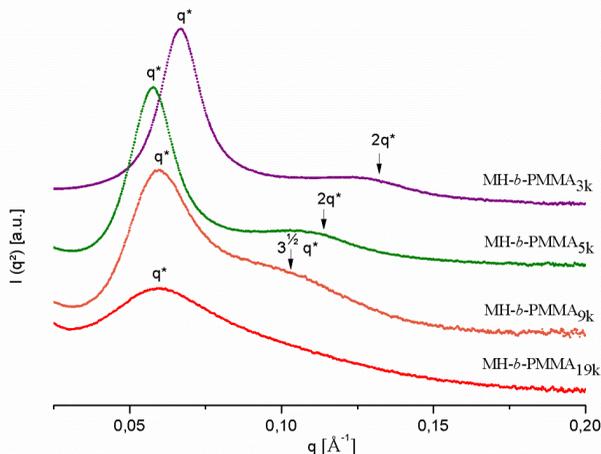


Os resultados da auto-organização através das análises de SAXS mostram que o SVA levou à formação de morfologia ordenadas do MH-*b*-PMMA, como podem ser evidenciadas através dos picos primários definidos (q^* s) e da existência de picos ou ombros de segunda ordem, com exceção de MH-*b*-PMMA_{19k}, que não apresentou reflexões significativas. Com relação a esse último, que possui a maior fração em volume de PMMA, tem-se observado uma permanente ausência de os picos de reflexões em todos os tipos de tratamento até agora realizados. Como sua fração em volume de MH é a menor ($\phi_{\text{MH}} = 0.05$), em comparação aos outros, o MH-*b*-PMMA_{19k} pode estar localizado próximo ao limite do diagrama de fases entre a fase hexagonal e desordem, resultando em estruturas pobremente ordenadas.

Entre todas essas composições de solventes, os perfis de SAXS mais distintos foram observados a partir do *annealing* a THF/H₂O = 20/80 (m/m). O aumento da fração de água no SVA proporcionou um aumento na organização estrutural dos sistemas, e através do deslocamento na posição máxima do pico, demonstrou uma mudança na distância entre os objetos espalhadores indicando uma correlação mais condensada. Através dos espectros de SAXS nessa condição, pode-se notar que existe uma evolução dos picos de espalhamento em função da ϕ_{MH} . Deste modo, os copolímeros foram plotados na fração THF/H₂O = 20/80 (m/m) (Figura 8) para melhor compreender a relação estrutural-

propriedade do MH-*b*-PMMA. A representação da intensidade espalhada Iq^2 vs q foi sistematicamente utilizada para aumentar a magnitude dos picos de ordem superior.

Figura 8 - Perfis de SAXS dos copolímeros MH-*b*-PMMA em *bulk* após o SVA com THF/H₂O = 20/80 (m/m), a temperatura ambiente.



Nesta condição, os copolímeros MH-*b*-PMMA_{3k} ($\phi_{\text{MH}} = 0,27$) e MH-*b*-PMMA_{5k} ($\phi_{\text{MH}} = 0,16$), que possuem as menores frações de blocos de PMMA apresentaram picos primários localizados a $q^* = 0,067$ e $0,062 \text{ \AA}^{-1}$, respectivamente, e ombros na reflexão de segunda ordem na posição relativa de $2q^*$, que corresponde a uma periodicidade equivalente a um arranjo de fase lamelar fracamente segregado. É importante notar que uma vez que o MH-*b*-PMMA consiste de um bloco rígido de oligossacarídeo e um bloco flexível de PMMA, o comportamento da auto-organização desse sistema difere dos copolímeros tradicionais com ambos os blocos flexíveis. De fato, fases lamelares ordenadas são geralmente observadas mesmo quando a fração em volume do bloco rígido é menor que 0,2, para sistemas do tipo *rod-coil* (OLSEN; SEGALMAN, 2008). Além disso, deve ser levado em conta que o bloco de PMMA apresenta componentes polares em sua estrutura, portanto, esse bloco não pode ser considerado altamente

hidrofóbico. Este fato pode levar a diminuição do valor do parâmetro de interação de Flory Huggins (χ_{AB}), e conseqüentemente há uma menor repulsão entre os blocos relacionada com a segregação de fases. Os resultados sugerem que a morfologia das estruturas foram atribuídas ao diagrama de fases de copolímeros dibloco com fraca segregação (LEIBLER, 1980). Os valores de d para o MH-*b*-PMMA_{3k} e MH-*b*-PMMA_{5k} calculados a partir da posição do vetor de espalhamento (q^*) correspondem a 9,4 e 10,1 nm, respectivamente.

A morfologia dos copolímeros variou em função dos valores de ϕ_{MH} . Quando a fração de MH diminuiu, *i.e.* MH-*b*-PMMA_{9k} ($\phi_{MH} = 0,10$), o copolímero se auto-organizou em uma morfologia cilíndrica, evidenciada pela reflexão de segunda-ordem representada pelo ombro localizada em $3^{1/2}q^*$. O valor de d calculado para esta morfologia cilíndrica foi de 12,4 nm. O copolímero com a menor fração de MH, *i.e.* MH-*b*-PMMA_{19k} ($\phi_{MH} = 0,05$) exibiu somente um ombro pouco definido em q^* , com $d = 13,4$ nm, indicando que o copolímero se tornou quase desordenado com tal fração *rod* relativamente pequena. Esses resultados sugerem que quanto maior é a fração de PMMA, menos ordenadas se tornam as estruturas. Comportamento similar foi reportado por Olsen e Segalman (2006) para sistemas de copolímeros do tipo *rod-coil* pertencentes ao regime de fraca segregação, no qual a ordem superior lamelar diminui com o aumento da fração *coil* flexível. É importante notar que os valores d são coerentes com a massa molar do copolímero, que aumentam em função do tamanho do bloco de PMMA.

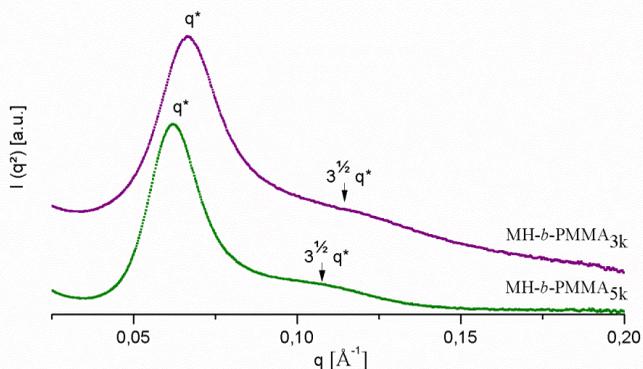
Considerando os parâmetros moleculares do sistema MH-*b*-PMMA e o diagrama de fases de Flory Huggins, eram esperadas morfologias lamelares para MH-*b*-PMMA_{3k}, cilíndricas para MH-*b*-PMMA_{5k} e esféricas para MH-*b*-PMMA_{9k}, devido às diferentes ϕ_{MH} dos copolímeros sintetizados. No entanto, tal resultado não foi alcançado, pois, diferentemente dos copolímeros flexíveis do tipo *coil-coil*, em que o diagrama de fases é primeiramente parametrizado pela interação de Flory Huggins e a fração em volume dos dois blocos, os sistemas *rod-coil* apresentam complexidades adicionais, e sua auto-organização é fundamentalmente diversa do primeiro. Visto que os materiais *rod-coil* não podem ser simplesmente considerados pelo modelo de cadeia Gaussiana, o comportamento de fase das cadeias *rod* é também governado pelo parâmetro de Maier-Saupe, que caracteriza as interações líquido-cristalinas entre os polímeros do tipo *rod*. A rigidez intrínseca dos blocos *rod* afeta-os para formar fases anisotrópicas de cristal líquido, e então, as cadeias são alinhadas em uma direção favorecida, resultando em fases organizadas estáveis. Por isso, esses sistemas

apresentam um diagrama de fases extraordinariamente complexo em comparação com os sistemas tradicionais do tipo *coil-coil*. (OLSEN; SEGALMAN, 2005; OLSEN; SEGALMAN, 2006; OLSEN; SEGALMAN, 2008; OLSEN et al., 2008; TAO et al., 2009).

É importante considerar que alterações na fração de volume do copolímero (ϕ) e χ podem ocorrer no método SVA, dependendo da razão de intumescimento e da absorção de cada solvente em cada bloco e, em alguns casos, estas alterações podem produzir transições de fase (CUSHEN *et al.* 2012; SINTUREL, 2013.). As frações de MH e PMMA intumescem com solventes seletivos para cada bloco e aumentam o seu volume, dependendo da composição do solvente no vapor. Portanto, a morfologia lamelar observada para os copolímeros MH-*b*-PMMA_{3k} e MH-*b*-PMMA_{5k} no sistema de THF/H₂O = 20/80 (m/m), sugere que o bloco MH foi eficientemente intumescido pelo vapor de água, presente na mistura de solventes contendo 80% (m/m) de água na composição do que pelo THF (20%, m/m), enquanto que o bloco de PMMA foi menos intumescido quando comparado ao bloco de MH. Consequentemente, a fração em volume efetiva dos blocos de MH aumentou e as fases lamelares foram auto-organizadas.

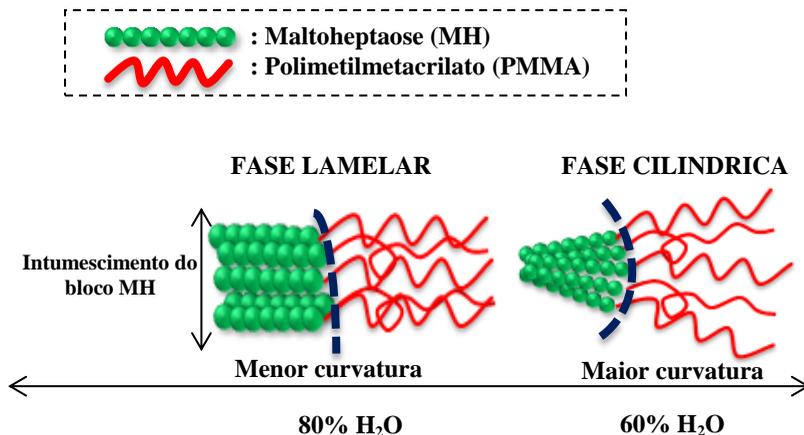
Como indicado pelo ombro de segunda-ordem localizado em $3^{1/2}q^*$ na Figura 9, as fases lamelares deste sistema de copolímero foram transformadas em fases cilíndricas quando a fração de água do SVA diminuiu para 60% (m/m) e a fração de THF aumentou para 40% (m/m) THF/H₂O = 40/60 (m/m). Essa variação morfológica pode ser explicada pela preferência dos componentes do bloco pelo vapor produzido pelos solventes. Neste sistema, o PMMA tem maior preferência pelo THF do que pelo H₂O. Apesar de a fração em massa de THF (40% (m/m)) ser ainda menor do que a fração de H₂O (60% (m/m)), esse solvente altamente volátil possui uma velocidade de evaporação muito mais rápida do que a da água. De fato, a fração de THF no SVA na fase de vapor é muito maior que a de H₂O quando comparado à suas frações em solução de acordo com a literatura (MATOUŠ et al., 1972). Portanto, no vapor da composição THF/H₂O = 40/60 (m/m), os blocos de MH são menos intumescidos pela H₂O enquanto que os blocos de PMMA são mais intumescidos pelo THF do que no vapor da composição THF/H₂O = 20/80 (m/m), resultando na diminuição da fração em volume efetiva dos blocos de MH. Consequentemente, a morfologia dos copolímeros MH-*b*-PMMA_{3k} e MH-*b*-PMMA_{5k}, que era antes lamelar, passa a ser cilíndrica.

Figura 9 - Perfis de SAXS dos copolímeros MH-*b*-PMMA_{3k} e MH-*b*-PMMA_{5k} em *bulk* após o SVA com THF/H₂O = 40/60 (m/m), a temperatura ambiente.



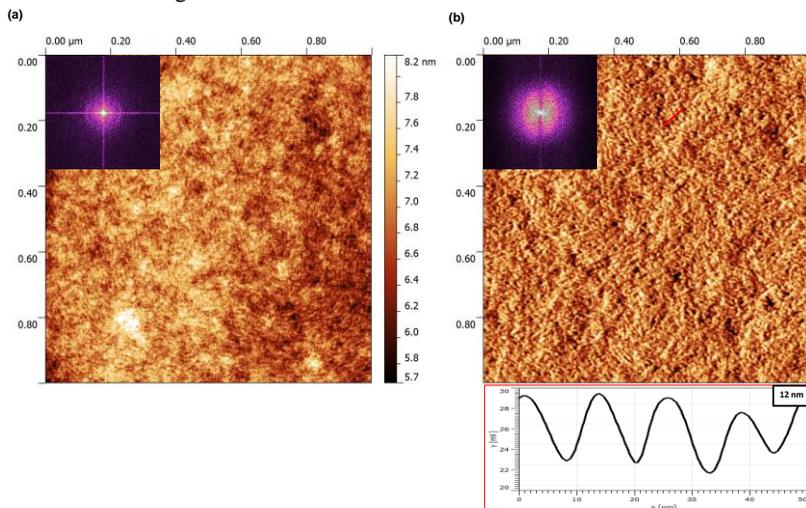
Esses resultados sugerem que arquitetura macromolecular afeta significativamente a auto-organização dos copolímeros. Resultados semelhantes foram observados por autores, em que estruturas lamelares e cilíndricas foram obtidas a partir de um sistema *rod-coil* constituído por MH (bloco A) e policaprolactona (PCL) (bloco B) com as mesmas frações de MH ($\phi_{\text{MHs}} = 0,27$ e $0,16$) utilizadas no presente estudo (ISONO et al., 2013). O copolímero do tipo A₂B estrela-ramificado ($0,27$ e $0,16$) se auto-organizaram em uma morfologia lamelar, enquanto os homólogos lineares AB e ABA exibiram uma morfologia cilíndrica. Portanto, sugere-se que a morfologia lamelar encontrado para o MH-*b*-PMMA ($\phi_{\text{MHs}} = 0,27$ e $0,16$) é devida à expansão da fração de MH produzida pelo intumescimento causado pela água. A ilustração do sistema de auto-associação e transição de fase do MH-*b*-PMMA está representada na Figura 10.

Figura 10 - Representação esquemática da transição de fase do MH-*b*-PMMA_{3k} de acordo com as diferentes frações de solventes.



A investigação das morfologias nos filmes finos para verificar a conformidade das estruturas encontradas nos perfis de SAXS foi realizada por AFM. Para isto, os filmes finos foram preparados por *spin-coating* a 2000 rpm 60 s^{-1} a partir de soluções 0,5 % (m/m) dos copolímeros em PGMEA. As imagens de AFM dos filmes finos dos copolímeros tratados com o SVA na fração THF/H₂O = 20/80 (m/m) durante 24 estão apresentadas na Figura 11.

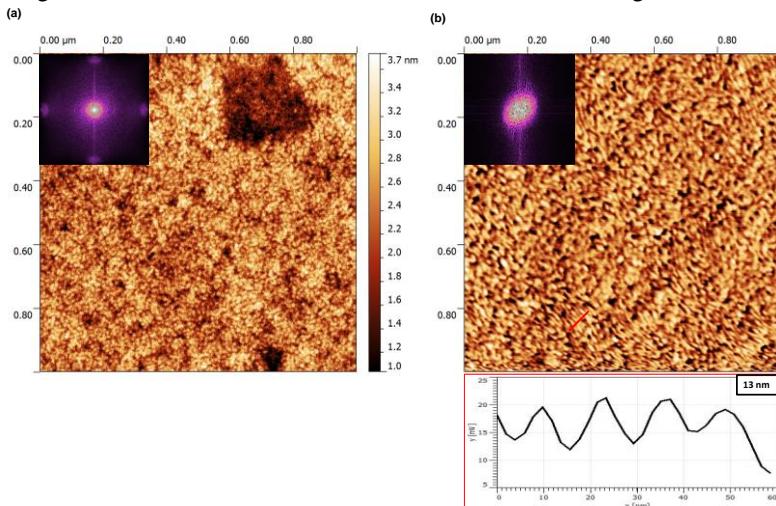
Figura 11 - Imagens de (a) topografia e de fase (b) de AFM do filme fino do copolímero MH-*b*-PMMA_{3k} tratado com THF/H₂O = 20/80 (m/m), a temperatura ambiente, e o perfil de secção transversal correspondente à linha vermelha na imagem de fase. As imagens da transformada 2D de Fourier estão inseridas nas imagens.



Ambas as imagens, de topografia e de fase mostraram fragmentos de domínios lamelares de curta elongação, caracterizados pela quebra dos agregados *rod* arranjados em camadas paralelas e perpendiculares ao plano de vista (Figura 11 b). O alto contraste devido a diferentes propriedades viscoelásticas mostra os blocos rígidos de MH (regiões mais claras) intercalados em uma fase contínua da fração de PMMA na interface, em que a orientação de alguns domínios de lamelas pode ser observada. Apesar de essas estruturas não serem similares à morfologia lamelar tradicional geralmente encontrada em copolímeros do tipo *coil-coil*, estruturas lamelares similares já foram reportadas na literatura para os sistemas *rod-coil* com diferentes comprimentos de fração *coil* (GOPALAN et al., 2003; OLSEN; SEGALMAN, 2005; OLSEN; SEGALMAN, 2006). O valor médio do espaçamento entre domínio estimado a partir do perfil de secção transversal dos domínios *rod* foi cerca de 12 nm, como indicado nas imagens AFM de fase. Embora maior, este valor é consistente com os valores *d* correspondentes de aproximadamente 9,4 nm, determinado por análise de SAXS.

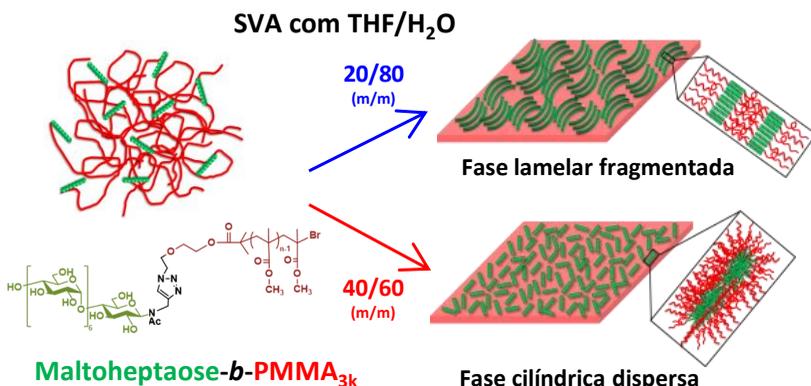
A Figura 12 mostra as imagens de topografia e fase de AFM do filme fino de MH-*b*-PMMA_{3k} exposto sob o vapor de solvente na condição THF/H₂O = 40/60 (m/m) durante 24 h.

Figura 12 -Imagens de (a) topografia e de fase (b) de AFM do filme fino do copolímero MH-*b*-PMMA_{3k} tratado com THF/H₂O = 40/60 (m/m) e o perfil de secção transversal correspondente à linha vermelha na imagem de fase. As imagens da transformada 2D de Fourier estão inseridas nas imagens.



As imagens de AFM revelaram a existência de morfologias cilíndricas dispersas aleatoriamente, constituídas por unidades *rod* de MH no domínio cilíndrico, envolvido pela matriz composta pelos blocos de PMMA. Similarmente à fase lamelar anteriormente descrita, o valor de *d* estimado através da secção transversal dessas nanoestruturas cilíndricas individuais, orientadas tanto paralela como perpendicularmente ao substrato, foram ligeiramente maior ($d = 13$ nm), porém consistente com o valor *d* determinado na análise de SAXS ($d = 11$ nm). Para melhor compreensão, a Figura 13 ilustra o sistema de auto-organização do MH-*b*-PMMA nos filmes finos.

Figura 13 - Representação esquemática da auto-organização do MH-*b*-PMMA_{3k} de acordo com as diferentes frações de solventes.



As imagens de fase e de topografia do filme fino do MH-*b*-PMMA_{3k} em THF/H₂O foram as que exibiram mais claramente as nanoestruturas organizadas em fases lamelar e cilíndrica. Para os filmes finos dos demais copolímeros, a segregação entre o bloco de MH e o bloco de PMMA foi relativamente fraca para caracterizar a morfologia através do AFM. Foram observadas características de arranjos de qualidade inferior àqueles visualizados nos filmes de MH-*b*-PMMA_{3k}, como mostram as Figuras 14 e 15 das imagens de AFM dos filmes de MH-*b*-PMMA_{5k}. Esta disparidade entre o copolímero em *bulk* e o filme fino pode ser atribuída às diferenças nos dois ambientes, que depende da mobilidade molecular e da energia interfacial na interface ar-polímero (GOPALAN *et.*, 2003).

Figura 14 - Imagens de (a) topografia e de fase (b) de AFM do filme fino do copolímero MH-*b*-PMMA_{5k} tratado com THF/H₂O = 20/80 (m/m) e o perfil de secção transversal correspondente à linha vermelha na imagem de fase. As imagens da transformada 2D de Fourier estão inseridas nas imagens.

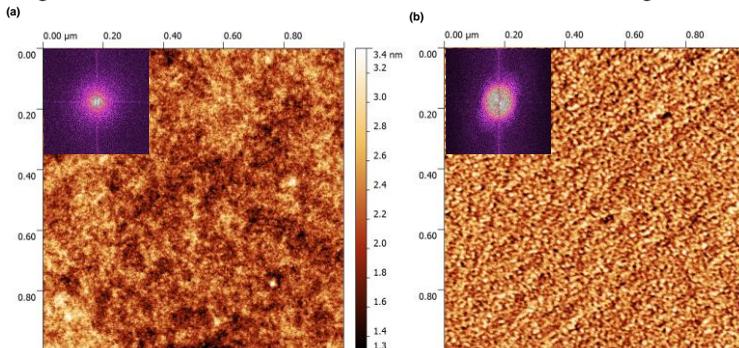
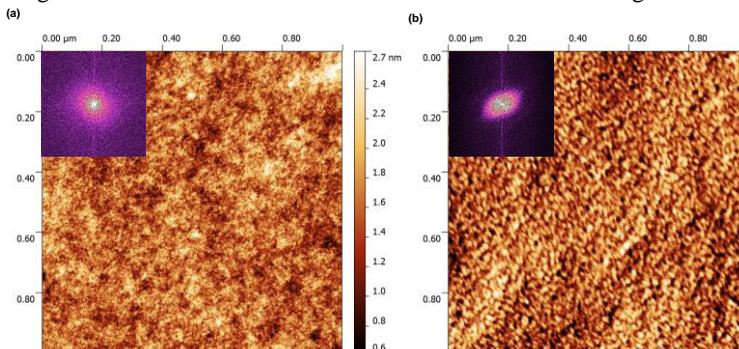


Figura 15 - Imagens de (a) topografia e de fase (b) de AFM do filme fino do copolímero MH-*b*-PMMA_{5k} tratado com THF/H₂O = 40/60 (m/m) e o perfil de secção transversal correspondente à linha vermelha na imagem de fase. As imagens da transformada 2D de Fourier estão inseridas nas imagens.



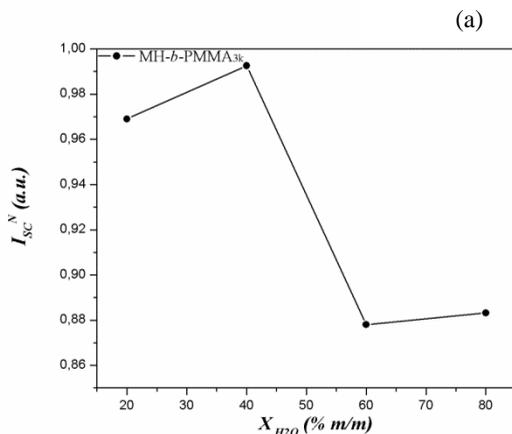
5.2.1 Espalhamento de luz estático (SLS) e dinâmico (DLS) em diferentes misturas binárias de THF/H₂O

O espalhamento de luz é um método eficaz para caracterizar estrutura de polímeros em solução, pois a intensidade e a distribuição angular da luz espalhada dependem do tamanho e da forma das partículas que promovem o espalhamento em solução. A interação dos copolímeros com os solventes e suas solubilidades seletivas já foi

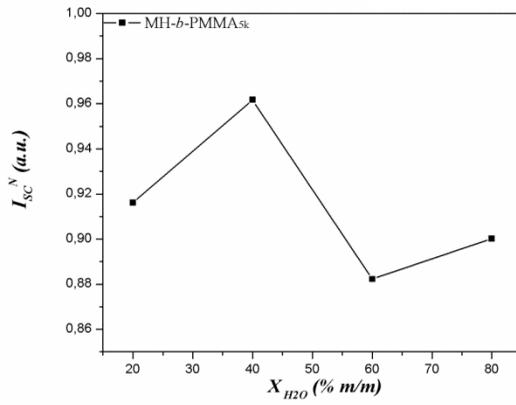
relatada por autores através das medidas de espalhamento de luz estático (SLS) e dinâmico (DLS) (OTSUKA et al., 2013b; ZEPON et al., 2015).

Através da análise de espalhamento de luz estático (SLS) foi avaliado o comportamento de agregação dos copolímeros MH-*b*-PMMA em diferentes frações de misturas binárias de THF e água (THF/H₂O = 80/20, 60/40, 40/60, e 20/80 (m/m) (Figura 16). Devido ao caráter anfifílico dos copolímeros, quando dissolvidos em THF (solvente seletivo para o PMMA) e H₂O (solvente seletivo para a MH) pode ocorrer a formação de micelas e também de agregados no intuito de diminuir o contato de um dos blocos com determinado solvente. Zepon e colaboradores (2015) demonstraram que o copolímero MH-*b*-PMMA se auto-associou em solução binária de acetona, como solvente hidrofóbico, e água, como solvente hidrofílico, levando à formação de micelas normais e reversas dependendo da fração de cada solvente na mistura. Assim, presume-se que em THF puro, o bloco de PMMA assumira uma conformação mais estendida (corona) devido ao favorecimento de interações PMMA-THF. Em contrapartida, uma possível agregação do bloco de maltoheptaose seria esperado em THF, uma vez que este solvente favorece interações MH-MH. Do contrário, em água pura, presume-se que o bloco MH agora assumira uma conformação mais estendida (corona) contrapondo-se a uma possível agregação do bloco de PMMA.

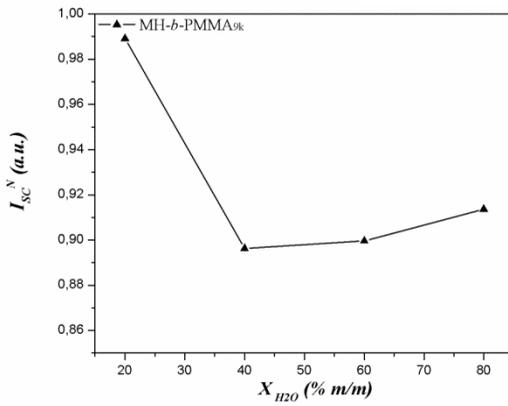
Figura 16 - Intensidade de espalhamento de luz normalizada (I_{SC}^N) vs. diferentes frações de misturas binárias de THF e água obtidas a partir de soluções (0.8 g L⁻¹) de (a) MH-*b*-PMMA_{3k}, (b) MH-*b*-PMMA_{5k}, (c) MH-*b*-PMMA_{9k}, (d) MH-*b*-PMMA_{19k}, monitorada em $\theta = 90^\circ$.

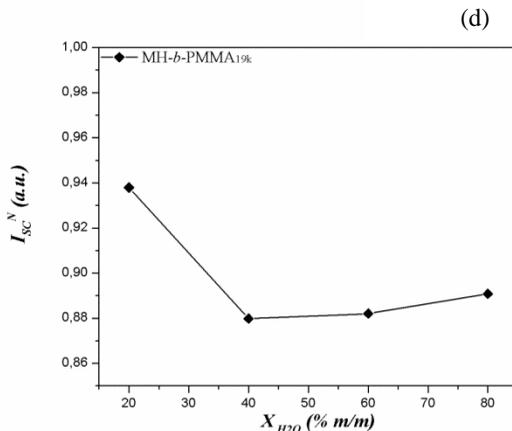


(b)



(c)





Como observado na Figura 16, o valor de I_{SC}^N altera dependendo da fração de cada solvente na mistura binária THF/ H_2O . De modo geral, duas regiões de variação de I_{SC}^N puderam ser distinguidas para os copolímeros. A primeira região é caracterizada pelos maiores valores de I_{SC}^N quando as frações de água variam de ~20 a 40%. A segunda região, no entanto, se caracteriza por uma diminuição apreciável nos valores de I_{SC}^N com o aumento na fração de água na mistura binária na qual os copolímeros estão diluídos.

Estes experimentos de espalhamento de luz sugerem que, para os copolímeros MH-*b*-PMMA_{3k} ($\phi_{MH} = 0,27$) e MH-*b*-PMMA_{5k} ($\phi_{MH} = 0,16$), com frações em volume relativamente maiores do bloco hidrofílico, a quantidade de agregados diminui apenas quando a fração de água no sistema é maior que ~ 60%. Já para os copolímeros MH-*b*-PMMA_{9k} ($\phi_{MH} = 0,10$) e MH-*b*-PMMA_{19k} ($\phi_{MH} = 0,05$), que apresentam cadeias mais longas do bloco hidrofóbico, menores frações de água (a partir de ~ 40%) são necessárias para induzir a dissociação dos agregados. Logo, o aumento da quantidade de água no meio altera diferentemente a solubilidade de cada bloco no sentido de aumentar a solubilidade para a maltoheptaose (bloco hidrofílico) e diminuir para o PMMA (bloco hidrofóbico). Este comportamento leva a uma diminuição nos valores de I_{SC}^N dos copolímeros MH-*b*-PMMA_{3k} e MH-*b*-PMMA_{5k} com menores valores observados nas misturas binárias de THF/ H_2O = 40/60 e 20/80 (m/m), e menores valores de I_{SC}^N para os copolímeros MH-*b*-PMMA_{9k} e MH-*b*-PMMA_{19k} nas misturas binárias de THF/ H_2O = 60/40, 40/60 e 20/80 (m/m). Esses resultados

corroboram com os experimentos de SAXS, que mostrou que o tratamento de SVA com a melhor qualidade de organização foi obtido na composição de vapor de solvente com maiores frações de água, proporcionando uma melhor separação de fases. Uma vez que a separação de fases está associada com um significativo alongamento das cadeias poliméricas (perda de entropia translacional e configuracional), uma penalidade de energia entrópica precisa ser balanceada pelo ganho da energia relacionada à redução da área interfacial (GIACOMELLI et al., 2011). Resultado semelhante foi reportado por Otsuka et al., (2013a) para o copolímero constituído por maltoheptaose-*b*-poli(estireno).

Segundo Schmidt e colaboradores (2009), esta diminuição representa a dissociação dos agregados copolímeros em cadeias individuais. Este comportamento decorre do fato da I_{SC} pelas cadeias individuais ser menor quando comparado aos agregados copoliméricos, uma vez que em regime diluído a intensidade de luz espalhada (I_{SC}) é proporcional ao produto da concentração do copolímero (C) e a massa molecular dos agregados (M) ($I_{SC} \propto C \cdot M$) (LOMAX, 1996). Desta forma, em condição de concentração dos copolímeros constante, qualquer mudança na intensidade de luz espalhada reflete alterações da massa molecular dos agregados copoliméricos (YU; EISENBERG, 1998). Pode ser observado também que o contínuo aumento na quantidade de água na mistura binária provoca um aumento na I_{SC} em virtude da re-agregação das cadeias individuais copolímero (SCHMIDT; BORSALI; GIACOMELLI, 2009).

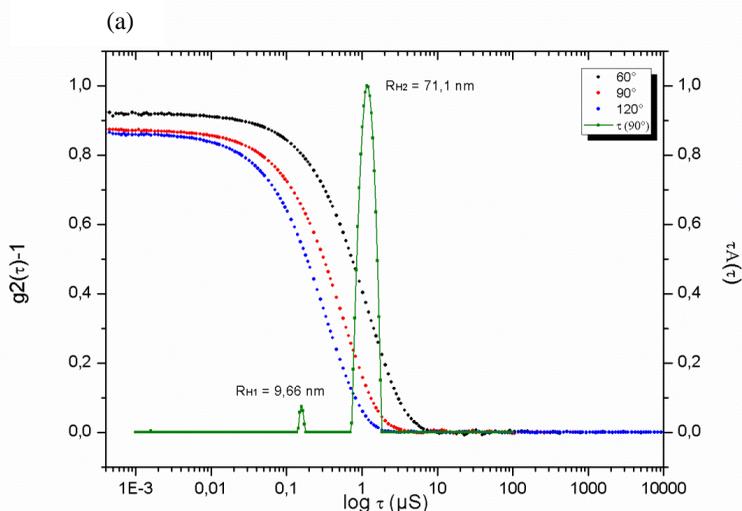
É importante notar que, embora os valores de I_{SC} sejam menores a maiores frações de água, ainda assim são considerados significantes; ou seja, mesmo que haja uma diminuição considerável dos agregados, não se pode garantir que os copolímeros estão presentes em cadeias individuais em solução ou que houve uma dissolução perfeita. Esse resultado indica um processo de micelização, em que ocorre um equilíbrio termodinâmico entre as cadeias livres poliméricas e os agregados. Normalmente, a presença de cadeias livres em processo de difusão nas soluções é vista por meio de medidas de espalhamento de luz.

Partindo do pressuposto que maiores frações de água favorecem a dissociação dos agregados, as análises de DLS foram conduzidas a fim de estudar o comportamento de auto-associação dos copolímeros. No DLS são medidas as flutuações da intensidade do espalhamento em função do tempo, acessando o movimento Browniano das moléculas e o relacionando com o tamanho de partículas. A técnica de DLS mede, basicamente, a intensidade de luz espalhada pela amostra, com a qual se

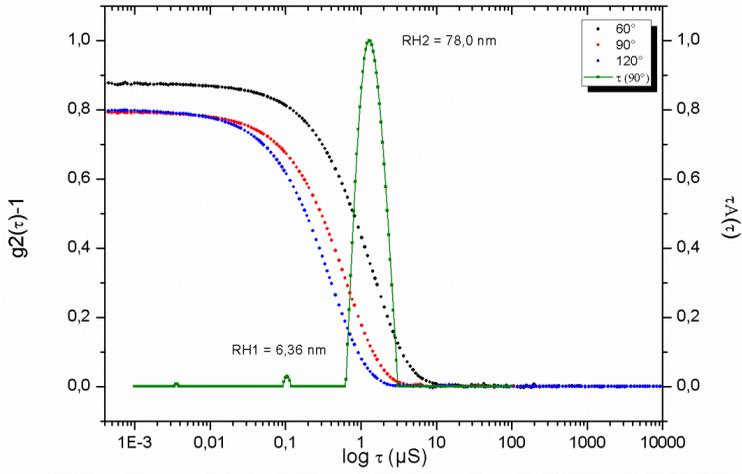
calcula a função de autocorrelação da intensidade, que é usada para calcular o coeficiente de difusão e o diâmetro médio das partículas. Ela é adequada para a determinação do tamanho de partículas dispersas em líquido, na faixa de dezenas de nanômetros a micrômetros. A função de autocorrelação serve não apenas para fornecer tamanho de partículas, mas também para mostrar a ocorrência de associação e entrelaçamento entre elas. A equação de Stokes-Einstein permite a determinação do raio hidrodinâmico (R_H) das partículas quando os valores de temperatura (T) e viscosidade (η) são conhecidos (WRIEDT, 2012).

A Figura 17 ilustra as funções de correlação temporal ($g^{(2)} - 1$) monitoradas nos ângulos de espalhamento $\theta = 60, 90$ e 120° e as respectivas distribuições de tempo de relaxação ($A(q,t)$), adquiridas através do algoritmo CONTIN, das soluções dos copolímeros solubilizados na fração THF/H₂O = 20/80 (m/m).

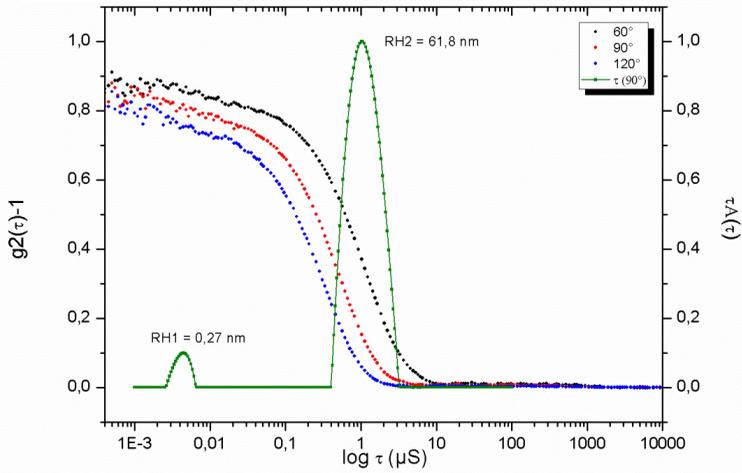
Figura 17 - Função de correlação temporal ($g^{(2)} - 1$) e correspondente distribuição do raio hidrodinâmico ($A(q,t)$) monitorada em $\theta = 90^\circ$, das soluções de (a) MH-*b*-PMMA_{3k}, (b) MH-*b*-PMMA_{5k}, (c) MH-*b*-PMMA_{9k}, (d) MH-*b*-PMMA_{19k}, solubilizadas em THF/H₂O = 20/80 (m/m).

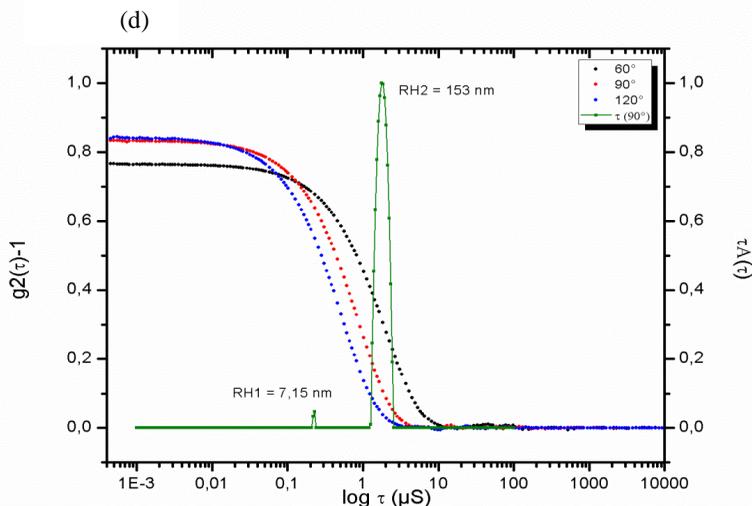


(b)



(c)





Para todos os copolímeros em bloco estudados, as funções de correlação temporal são caracterizadas por um decaimento exponencial simples. A intensidade da luz espalhada varia com o ângulo de observação, onde o espalhamento pode ocorrer através de vários centros da mesma partícula. A baixos ângulos, o espalhamento evidencia-se em partículas maiores, e a altos ângulos, em partículas menores, indicando que o MH-*b*-PMMA apresenta dependência angular. As distribuições de raio hidrodinâmico (R_H) mostram a ocorrência de uma distribuição bimodal (caracterizada pela presença de dois modos de relaxação, rápido e lento) para todas as condições avaliadas. Os valores de R_H determinado experimentalmente para os copolímeros na solução THF/H₂O = 20/80 (m/m) estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Valores de R_H das soluções de MH-*b*-PMMA obtidas a partir da diluição direta em THF/H₂O.

Copolímero	Raio hidrodinâmico (nm)			
	THF/H ₂ O = 80/20 (m/m)		THF/H ₂ O = 20/80 (m/m)	
	<i>RH1</i>	<i>RH2</i>	<i>RH1</i>	<i>RH2</i>
MH- <i>b</i> -PMMA3k	1,18	170	9,66	71,1
MH- <i>b</i> -PMMA5k	1,72	215	6,36	78
MH- <i>b</i> -PMMA9k	1,54	237	0,27	61,8
MH- <i>b</i> -PMMA19k	2,49	215	7,15	153

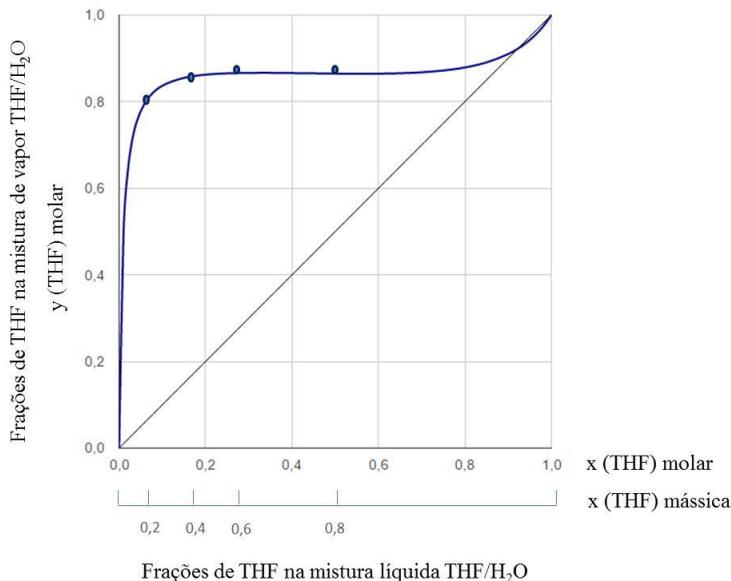
Uma estimativa com respeito à presença ou não de agregados em solução pode ser realizada pela comparação dos valores do R_H experimental e do R_H teórico. O valor teórico de R_H pode ser determinado através de um cálculo que se baseia na distância média imperturbável entre as extremidades da cadeia polimérica $\langle r \rangle$, onde $\langle r \rangle = \ell * \sqrt{N}$, onde ℓ é o comprimento de um monômero ($\ell_{\text{PMMA}} \sim 0,3$ nm e $\ell_{\text{glicose}} \sim 0,86$ nm) e N é referente ao número de unidades de repetição que compõe cada bloco (FELDMAN, 1984). Assim, os valores teóricos de R_H foram de ca. 3,8 nm para MH-*b*-PMMA_{3k}, ca. 4,4 nm para MH-*b*-PMMA_{5k}, ca. 5,2 nm para MH-*b*-PMMA_{9k} e ca. 6,4 nm para MH-*b*-PMMA_{19k}. Diante disso, considerando que os valores de R_H experimental são relativamente maiores do que o teórico, torna-se plausível atribuir a distribuição do modo rápido de relaxação como resultado da difusão de micelas. Quanto ao modo lento de relaxação, presume-se que um processo de agregação micelar ocorra nesta concentração. Esses agregados micelares, observados em todas as condições estudadas, sugerem que micelas individuais interagem termodinamicamente entre si formando *clusters*. Os menores valores de R_{H2} obtidos na condição THF/H₂O = 20/80 (m/m) em comparação à condição THF/H₂O = 80/20 (m/m), que apresentou agregados micelares com tamanho médio na faixa de ca. 210 nm, confirmam que a presença de uma maior fração de água favorece a dissociação dos agregados.

5.3 Efeito do SVA em função da composição de vapor de diferentes misturas binárias de solventes

Através dos experimentos de SVA foi constatado que a composição do solvente exerce um forte efeito no tipo de organização dos filmes de MH-*b*-PMMA. No entanto, até o momento foi considerado somente a composição da fração do líquido presente no fundo do recipiente visto que, na realidade, quem exerce o efeito no filme é a composição da fração do solvente na fase de vapor. A Figura 18 mostra o diagrama binário de equilíbrio líquido/vapor da mistura THF/H₂O que representa a composição do vapor da mistura do solvente em função da composição da fase líquida do solvente (GMEHLING et al., 1989). No diagrama, é possível observar um grande platô correspondente à faixa de 30 a 75% de THF na mistura de vapor, indicando que ao longo desse intervalo, onde varia a composição da fase líquida de THF e água, a composição do vapor, por sua vez, permanece aproximadamente constante. Em contrapartida, para uma concentração

de THF inferior a 20% no líquido, observa-se uma forte queda desse solvente na fase vapor.

Figura 18 - Diagrama de equilíbrio líquido-vapor da mistura de solventes THF/H₂O a temperatura ambiente (25 °C).



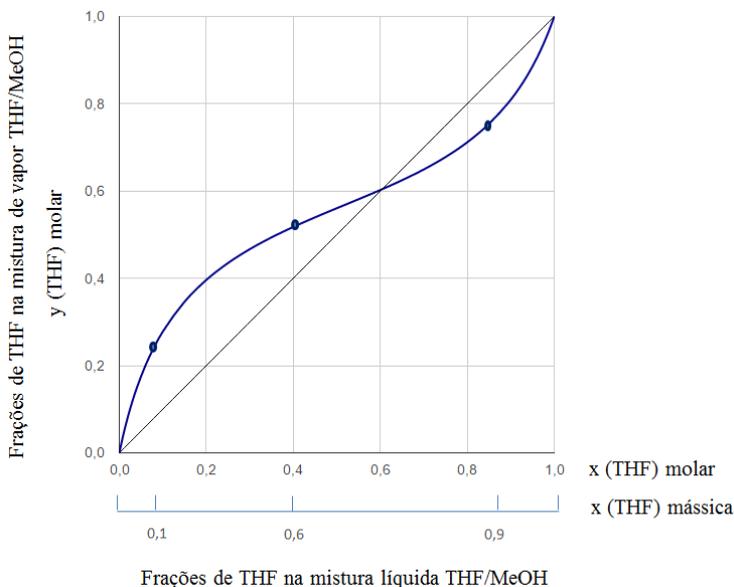
Fonte: VLE-Calc. (2016).

Otsuka et al. (2013b) investigaram por SAXS o efeito do SVA sobre a morfologia do copolímero MH-*b*-PS, utilizando diferentes frações de uma mistura binária THF/H₂O. De acordo com os autores, foi constatado que a presença ou a ausência do solvente hidrofílico no SVA leva a um impacto na morfologia da fase organizada. As diferentes frações da mistura binária de solventes levou a uma transição de fases, onde morfologias distintas foram obtidas em cada região do diagrama. Uma organização do tipo esférica foi obtida na fase de vapor na extremidade direita do diagrama de fases devido a um forte aumento da concentração de THF na fase de vapor. Por outro lado, na região intermediária do diagrama, onde a água está presente no vapor, uma organização do tipo cilíndrica foi obtida. A introdução de água no sistema provoca o intumescimento do bloco de MH, assim o equilíbrio de volume entre a fase PS e a fase MH é fortemente modificado. Neste caso, o critério da fração em volume do copolímero utilizado para

predizer a morfologia da fase é totalmente dependente do solvente utilizado no *annealing*, uma vez que este terá um impacto no respectivo volume das fases do copolímero. Resultados similares também foram observados por Gowd et al. (2010) e Paik et al. (2010), que observaram os copolímeros poliestireno-*b*-poli(4-vinilpiridina) e poli(metilestireno)-*b*-poli(4-hidroxiestireno), respectivamente, a transição de um sistema esférico para um sistema cilíndrico através da modificação da seletividade do solvente diante dos blocos dos copolímeros (KUILA; GOWD; STAMM, 2010; PAIK et al., 2010).

Portanto, a fim de avaliar o efeito que o sistema de SVA exerce no copolímero MH-*b*-PMMA na real condição de equilíbrio líquido-vapor, foram utilizados diferentes solventes seletivos para cada bloco. O metanol (MeOH), utilizado em substituição à água, possui maior volatilidade e maior pressão de vapor, o que permite a obtenção de um diagrama com maior variação na composição da fase de vapor, como mostra a Figura 19.

Figura 19 - Diagrama de equilíbrio líquido-vapor da mistura de solventes THF/MeOH a temperatura ambiente (25 °C).



Fonte: VLE-Calc. (2016).

As medidas de SAXS apresentadas pelas Figuras 20 e 21 foram realizadas por diferentes frações de solventes, utilizando como referência três regiões distintas no diagrama de equilíbrio líquido-vapor da mistura binária de THF/MeOH. Neste ensaio, foram utilizados apenas os copolímeros MH-*b*-PMMA_{3k} e MH-*b*-PMMA_{5k}, que apresentaram uma ordem de melhor qualidade nas análises anteriores. Baseado nas frações em volume dos copolímeros, foi também utilizada uma exata fração em volume de solventes seletivos para cada um dos blocos; ou seja, para MH-*b*-PMMA_{3k} ($\phi_{MH} = 0,27$), foram considerados $\phi_{MeOH} = 0,27$ e $\phi_{THF} = 0,73$, e para MH-*b*-PMMA_{5k} ($\phi_{MH} = 0,16$), as frações foram de $\phi_{MeOH} = 0,16$ e $\phi_{THF} = 0,84$.

Figura 20 - Perfis de SAXS do copolímero MH-*b*-PMMA_{3k} em *bulk* após o SVA com diferentes frações de THF/MeOH, a temperatura ambiente (25 °C).

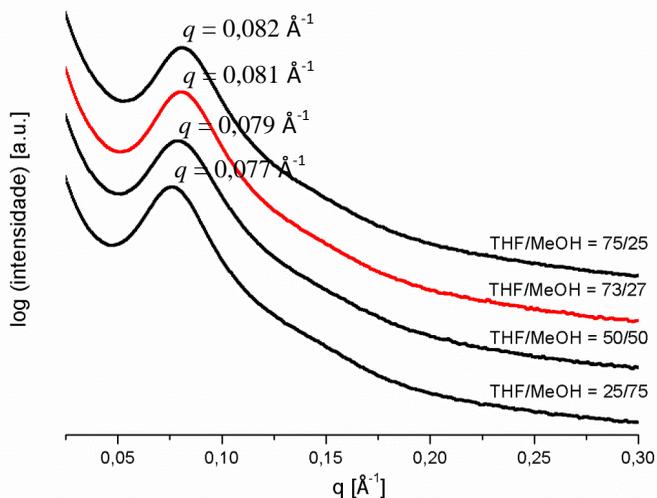
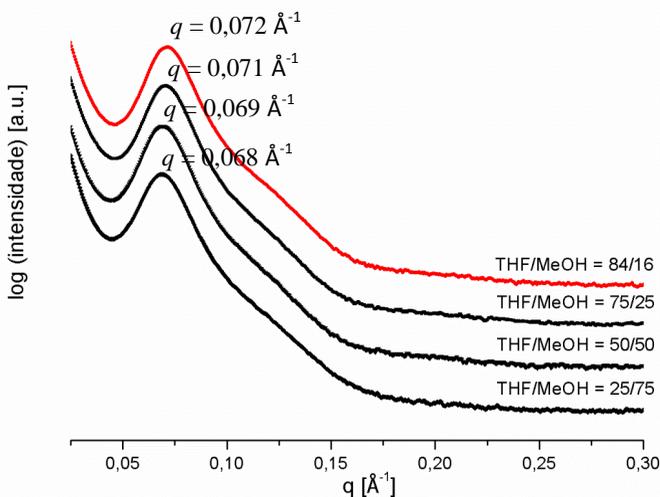


Figura 21 - Perfis de SAXS do copolímero MH-*b*-PMMA_{5k} em *bulk* após o SVA com diferentes frações de THF/MeOH, a temperatura ambiente (25 °C).



Os espectros de SAXS indicam que o SVA levou à formação de morfologias bem ordenadas, evidenciadas através dos picos primários bem definidos (q^* s). Um ligeiro ombro na reflexão de segunda ordem pode ser observado para o copolímero MH-*b*-PMMA_{5k}. Com relação às diferentes composições de solventes, os espectros obtidos são similares e de qualidade equivalente, com exceção do deslocamento dos picos principais de difusão para menores valores de q quando a concentração de MeOH no vapor é maior, que significa que a dimensão característica da organização evolui 7,66 nm a 8,16 nm para MH-*b*-PMMA_{3k}, e de 8,73 nm a 9,24 nm para MH-*b*-PMMA_{5k}. Tudo indica que o deslocamento dos picos é provocado pelo intumescimento do bloco de MH à medida que aumenta a quantidade do solvente hidrofílico, o que causa o aumento no tamanho dos nanodomínios.

Contudo, a esperada transição de fases para as diferentes composições de solventes não foi verificada. Devido à ausência de picos definidos de segunda ordem, não se pode afirmar que essa organização se trata propriamente de uma separação de fases, mas de outro tipo de morfologia que será verificada pelas análises de AFM.

A investigação das características da auto-organização nos filmes finos dos copolímeros submetidos ao SVA com a mistura THF/MeOH foram analisadas por AFM. Os filmes finos foram preparados por spin-coating a partir de soluções 0,5 % (m/m) dos copolímeros solubilizados em PGMEA. As Figura 22 e 23 apresentam a morfologia dos filmes finos após o *annealing* realizado com THF/MeOH = 73/27 para MH-*b*-PMMA_{3k}, e THF/MeOH = 84/16 para MH-*b*-PMMA_{5k}, respectivamente. Através das imagens de topografia, pouco se pode concluir sobre a auto-organização dos copolímeros neste novo sistema de SVA. No entanto, as imagens de fase do copolímero MH-*b*-PMMA_{2k} e MH-*b*-PMMA_{5k} mostram claramente estruturas do tipo cilíndricas alinhadas paralelamente ao substrato. Tais resultados indicam uma organização formada por micelas cilíndricas de tamanho 12,5 nm e 11,5 nm para MH-*b*-PMMA_{3k} e MH-*b*-PMMA_{5k}, respectivamente, condizente aos nanodomínios calculados nos espectros de SAXS.

Figura 22 - Imagens de (a) topografia e de fase (b) de AFM do filme fino do copolímero MH-*b*-PMMA_{3k} tratado com THF/MeOH = 73/27 (m/m) e o perfil de secção transversal correspondente à linha vermelha na imagem de fase. As imagens da transformada 2D de Fourier estão inseridas nas imagens.

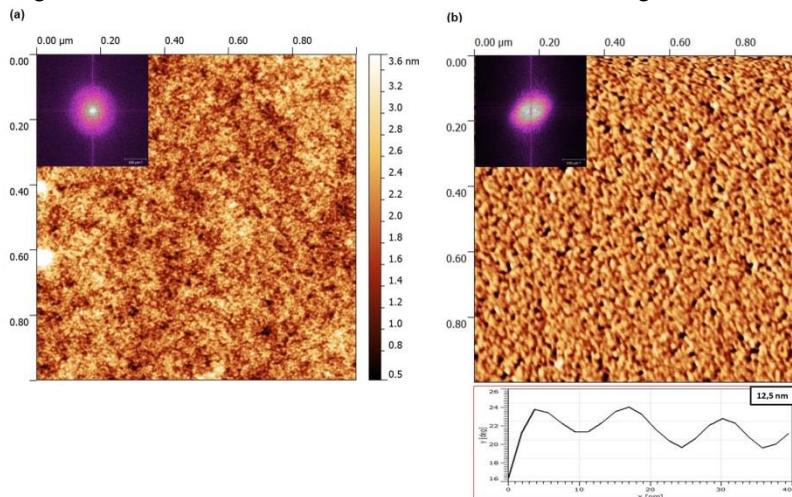
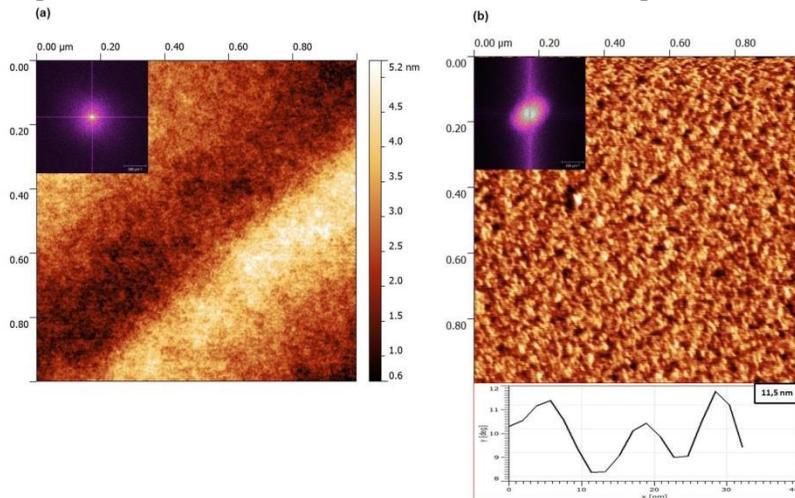
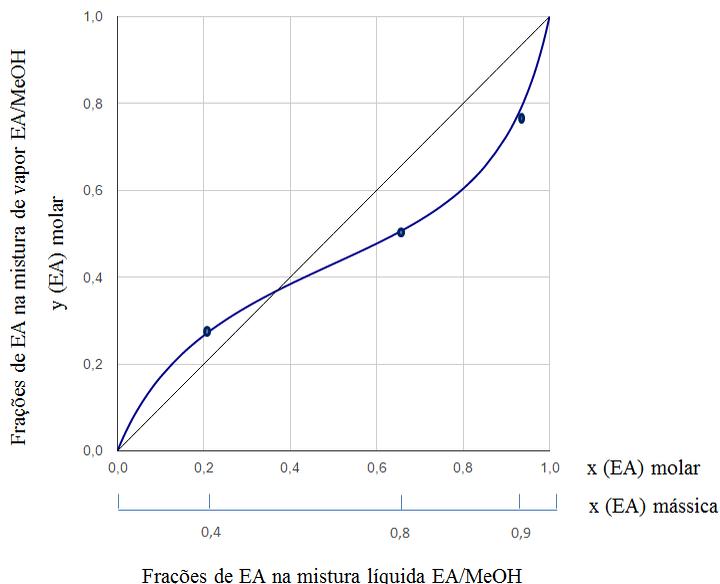


Figura 23 - Imagens de (a) topografia e de fase (b) de AFM do filme fino do copolímero MH-*b*-PMMA_{5k} tratado com THF/MeOH = 84/16 (m/m) e o perfil de secção transversal correspondente à linha vermelha na imagem de fase. As imagens da transformada 2D de Fourier estão inseridas nas imagens.



Resultados semelhantes foram encontrados utilizando outro sistema de solventes composto por uma mistura binária de acetato de etila (EA) e metanol (MeOH). Neste ensaio, verificou-se a eficácia do acetato de etila como solvente hidrofóbico, em substituição ao THF. O diagrama de equilíbrio líquido-vapor (Figura 24) gerado pela mistura EA/MeOH, mostra uma grande variação na composição na fase de vapor, onde diferentes concentrações da mistura de solventes foram selecionadas para a realização do SVA.

Figura 24 - Diagrama de equilíbrio líquido-vapor da mistura de solventes EA/MeOH a temperatura ambiente.



Fonte: VLE-Calc. (2016).

Através dos experimentos de SAXS, o mesmo comportamento de auto-organização dos copolímeros observado no SVA com THF/MeOH foi verificado com a mistura EA/MeOH. Picos primários bem definidos que se deslocam para menores valores de q à medida que aumenta a concentração do solvente hidrofílico foram visualizados nos espectros de SAXS (Figuras 25 e 26). A leve reflexão de segunda ordem também foi verificada para *M-b*-PMMA_{5k}. Da mesma forma, nenhuma morfologia decorrente da separação de fase pode ser estabelecida devida à ausência de uma periodicidade bem definida nos perfis de SAXS. Os valores de d calculados a partir da equação $d = 2\pi/q^*$ variaram de 7,66 nm a 8,27 nm para *MH-b*-PMMA_{3k}, e de 8,61 nm a 8,75 nm para *MH-b*-PMMA_{5k}.

Figura 25 - Perfis de SAXS do copolímeros MH-*b*-PMMA_{3k} em *bulk* após o SVA com diferentes frações de EA/MeOH.

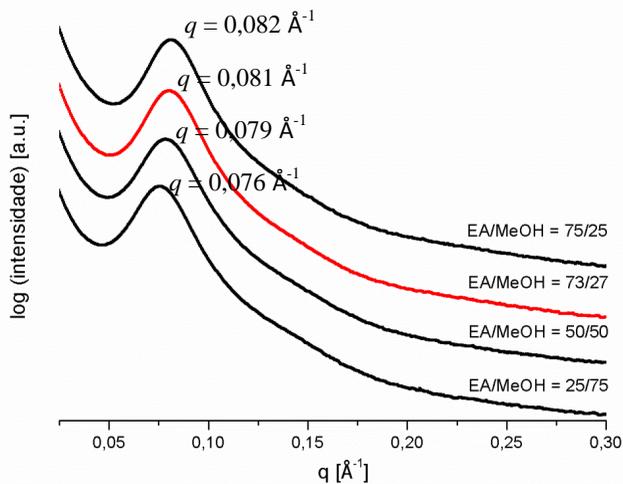
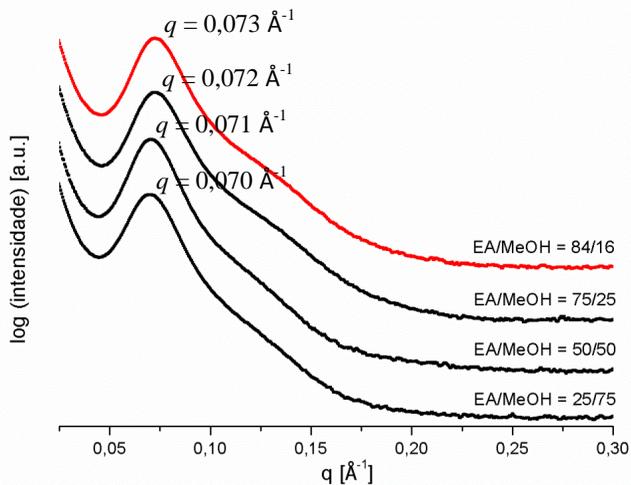


Figura 26 - Perfis de SAXS do copolímeros MH-*b*-PMMA_{5k} em *bulk* após o SVA com diferentes frações de EA/MeOH.



A morfologia dos copolímeros nos filmes finos submetidos ao SVA com EA/MeOH foi analisada por AFM. Em comparação ao SVA com THF/MeOH, a organização dos copolímeros proporcionada pela mistura EA/MeOH é semelhante, porém exibe uma qualidade superior. As imagens de fase revelam nanoestruturas muito bem definidas, como no caso de MH-*b*-PMMA_{3k} (Figura 27), em arranjos do tipo cilíndricos ou lamelares bem orientados, alinhados paralelamente ao substrato. Nas imagens de fase do copolímero MH-*b*-PMMA_{5k} (Figura 28) foram observadas estruturas cilíndricas, porém com menor orientação. Presume-se que essa morfologia seja composta por estruturas esféricas e cilíndricas, ou que essas estruturas cilíndricas podem estar alinhadas simultaneamente em paralelo e perpendicular ao substrato.

É importante ressaltar que, em muitos casos, o comportamento de fase dos copolímeros no estado de *bulk* não é o mesmo para os filmes finos. Outros fatores como, energias superficial/interfacial, a relação entre a espessura do filme e o período natural L_0 das estruturas separadas na microfase, devem ser considerados (FASOLKA et al., 2000). A interação entre os copolímeros e o tipo de substrato utilizado, e o tempo de *annealing* podem influenciar fortemente na orientação dos nanodomínios (CHIU et al., 2014). Além disso, a análise por SAXS dos copolímeros em *bulk* não é a ferramenta mais apropriada para determinar de maneira rigorosa e inequívoca a natureza da organização dos filmes finos. Somente através das análises de GISAXS poderíamos chegar a uma conclusão mais fidedigna sobre o tipo de morfologia encontrado para este sistema.

Figura 27 - Imagens de (a) topografia e de fase (b) de AFM do filme fino do copolímero MH-*b*-PMMA_{3k} tratado com EA/MeOH = 73/27 (m/m) e o perfil de secção transversal correspondente à linha vermelha na imagem de fase. As imagens da transformada 2D de Fourier estão inseridas nas imagens.

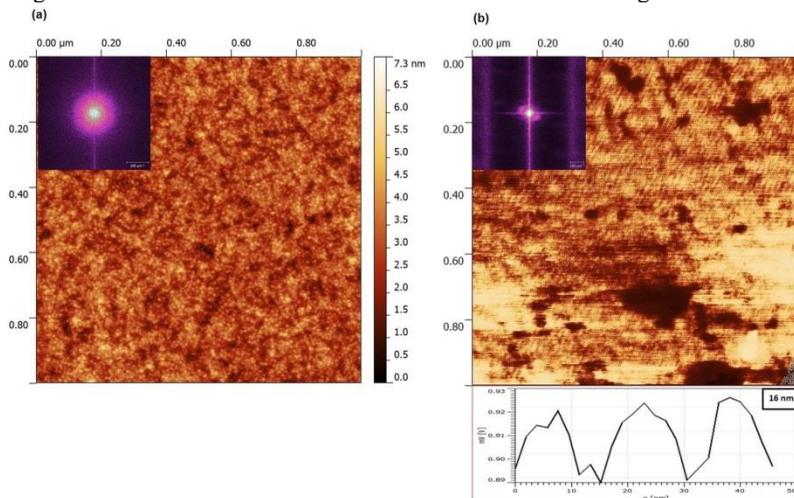
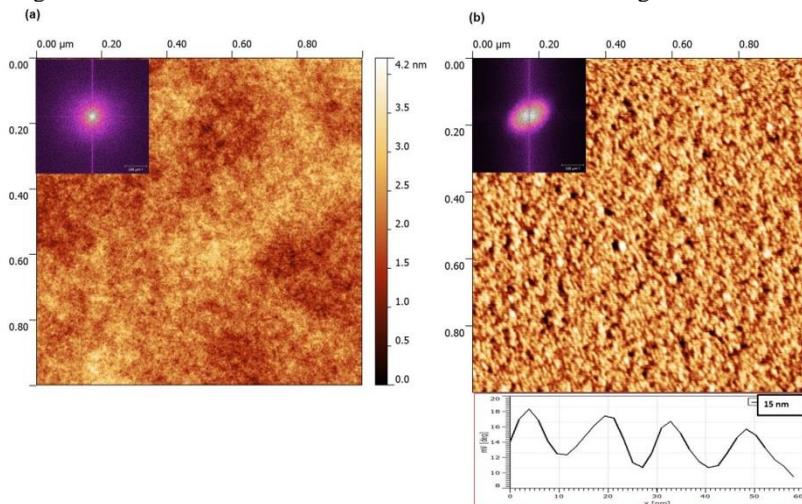


Figura 28 - Imagens de (a) topografia e de fase (b) de AFM do filme fino do copolímero MH-*b*-PMMA_{5k} tratado com EA/MeOH = 84/16 (m/m) e o perfil de secção transversal correspondente à linha vermelha na imagem de fase. As imagens da transformada 2D de Fourier estão inseridas nas imagens.



5.4 Determinação do ângulo de contato e da energia livre superficial

As medidas do ângulo de contato foram conduzidas nos filmes finos de MH-*b*-PMMA, em líquidos com diferentes polaridades, visando investigar a hidrofilicidade ou hidrofobicidade da superfície da amostra. Para valores do ângulo de contato com a água inferiores a 90 °C, a superfície é considerada hidrofílica e superiores a 90 °C, hidrofóbica, sendo essa relação inversa quando a gota do líquido é apolar (FENG et al., 2003). A molhabilidade da superfície também é determinada pela química e rugosidade da superfície (NAKAJIMA; HASHIMOTO; WATANEBE, 2001). A Tabela 3 ilustra ângulos de contato com a água, o diiodometano e a formamida, a energia livre superficial total e os componentes polar e dispersivo dos filmes finos de MH-*b*-PMMA.

Tabela 3 - Ângulo de contato ($^{\circ}$), energia livre superficial (γ), componente dispersivo (γ_d) e componente polar (γ_p) dos filmes finos do copolímero MH-*b*-PMMA para os três diferentes líquidos.

Tratamento	Filmes finos	Ângulo de contato ($^{\circ}$)			Owens-Wendt		
		Água	Diodometano	Formamida	γT (mN/m)	γp (mN/m)	γd (mN/m)
Sem tratamento	MH- <i>b</i> -PMMA _{3k}	77,9 + 0,9 ^{b,c,d,e}	37,1 + 1,5 ^a	56,0 + 0,4 ^{abc}	42,27	5,81	36,46
	MH- <i>b</i> -PMMA _{5k}	77,6 + 0,7 ^{b,c,d,e}	39,8 + 0,4 ^{abc}	56,4 + 0,4 ^{a,b,c,d}	41,12	6,32	34,79
	MH- <i>b</i> -PMMA _{9k}	75,9 + 0,2 ^{b,c,d}	40,2 + 0,0 ^{abc}	52,5 + 0,6 ^a	41,83	7,39	34,44
	MH- <i>b</i> -PMMA _{19k}	73,3 + 0,7 ^{a,b,c}	41,4 + 0,5 ^{bc}	53,1 + 0,1 ^{a,b}	41,36	8,76	32,60
THF/H ₂ O = 20/80	MH- <i>b</i> -PMMA _{3k}	79,02 + 0,2 ^{d,e,f}	41,3 + 0,1 ^{bc}	55,9 + 0,2 ^{abc}	40,73	6	34,73
	MH- <i>b</i> -PMMA _{5k}	70,0 + 1,6 ^a	40,2 + 0,9 ^{abc}	57,9 + 0,8 ^{c,d,e}	40,85	9,7	31,15
	MH- <i>b</i> -PMMA _{9k}	78,9 + 0,3 ^{d,e,f}	40,3 + 1,0 ^{abc}	57,0 + 0,3 ^{b,c,d}	40,87	5,8	35,07
	MH- <i>b</i> -PMMA _{19k}	76,8 + 1,0 ^{b,c,d}	39,3 + 0,3 ^{bc}	59,3 + 0,2 ^{c,d,e}	40,61	6,34	34,27
CHCl ₃	MH- <i>b</i> -PMMA _{3k}	79,5 + 1,7 ^{d,e,f}	43,2 + 0,4 ^c	60,2 + 0,7 ^{d,e}	39	5,81	33,18
	MH- <i>b</i> -PMMA _{5k}	78,2 + 1,1 ^{b,c,d,e}	42,1 + 0,8 ^{bc}	58,1 + 0,2 ^{c,d,e}	39,87	6,29	33,58
	MH- <i>b</i> -PMMA _{9k}	72,6 + 0,4 ^{ab}	41,3 + 0,1 ^{bc}	58,0 + 0,1 ^{c,d,e}	40,28	8,68	31,6
	MH- <i>b</i> -PMMA _{19k}	80,8 + 0,9 ^{d,e,f}	40,5 + 0,9 ^{abc}	61,3 + 2,2 ^e	39,91	4,81	35,1
MEK	MH- <i>b</i> -PMMA _{3k}	78,8 + 0,1 ^{c,d,e,f}	42,7 + 0,4 ^{bc}	57,5 + 0,5 ^{c,d,e}	39,81	6,19	33,61
	MH- <i>b</i> -PMMA _{5k}	76,7 + 1,3 ^{b,c,d}	40,9 + 0,1 ^{bc}	57,3 + 0,1 ^{c,d,e}	40,51	6,79	33,71
	MH- <i>b</i> -PMMA _{9k}	82,6 + 1,2 ^{e,f}	40,6 + 0,03 ^{a,b,c}	57,2 + 0,5 ^{c,d,e}	40,97	4,45	36,53
	MH- <i>b</i> -PMMA _{19k}	84,3 + 1,3 ^f	40,8 + 0,5 ^{bc}	58,8 + 0,8 ^{c,d,e}	40,78	3,78	37

γT : energia livre superficial total; γd : componente dispersivo; γp : componente polar. Valores apresentados como média + desvio padrão.

Letras diferentes indicam diferença significativa ($p < 0,05$) quando analisados pelo teste de Tukey.

Considerando que o substrato de silício apenas rinsado com acetona apresenta um valor de $\theta \sim 55^\circ$, a deposição das soluções de MH-*b*-PMMA a 0.5 % (m/m), preparadas em PGMEA, tornou as superfícies mais hidrofóbicas, visto que, de modo geral, os valores do ângulo de contato θ com a água estão acima de 70° .

Segundo Ma et al. (2007) o valor do θ de um filme de PMMA puro é $\sim 68^\circ$, e por isso, é considerado um polímero hidrofílico. No entanto, os valores do θ dos filmes de MH-*b*-PMMA foram maiores, mesmo contendo o bloco de MH que aumenta a hidrofilicidade do copolímero. Do contrário que se esperava, para as amostras não submetidas ao tratamento, os filmes finos dos copolímeros com menor θ_{MH} apresentaram uma maior hidrofilicidade. Vale lembrar que os substratos foram tratados com solução piranha, que deixa a superfície mais hidrofílica. Portanto, sugere-se que os grupos hidrofílicos do copolímero estão voltados para baixo da superfície.

Para os copolímeros com cadeias menores de PMMA, pouca diferença foi observada nos θ s e na energia superficial. No entanto, o copolímero MH-*b*-PMMA_{19k}, com a maior fração *coil*, apresentou diferenças significativas entre os tratamentos utilizados, sobretudo com a utilização de sistemas mais apolares. Nos tratamentos com MEK e clorofórmio o MH-*b*-PMMA_{19k} mostrou um aumento significativo nos valores de θ e uma diminuição dos componentes polares. Esses resultados sugerem que o *annealing* com solventes apolares levou a uma reorientação dos grupos hidrofóbicos, que antes se situavam embaixo da superfície, movendo-os para cima da superfície.

De modo geral, verificamos que os diferentes tipos de *annealing* para cada filme de copolímero não são o único parâmetro que promove a modificação da superfície. Um outro fator que pode influenciar na molhabilidade dos filmes é o efeito da rugosidade, que neste caso, pareceu possuir um efeito maior (LEE et al., 2013).

6 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Neste capítulo foi demonstrado que a utilização do SVA foi mais eficaz em comparação ao *annealing* térmico para a auto-organização do MH-*b*-PMMA. No tratamento térmico, a zona de mobilidade do MH-*b*-PMMA é próxima à zona de degradação da MH, impedindo o estabelecimento de uma organização de qualidade. Em contrapartida, a utilização do tratamento sob o vapor de solventes (SVA) permitiu às cadeias de MH e PMMA alcançarem mobilidade suficiente para se reorganizar longe das condições de degradação da MH, uma vez que o *annealing* é realizado a temperatura ambiente.

O estudo da auto-organização do MH-*b*-PMMA conduzido por meio do SVA, permitiu mostrar que esse copolímero dispõe de grande capacidade de auto-organização, levando a formação de arranjos cujos nanodomínios estão da escala de 10 nm.

Foi possível constatar que o tipo de organização do MH-*b*-PMMA dependeu fortemente do tipo e da composição do solvente no SVA. Em sistemas de SVA com solventes simples, foram obtidas estruturas micelares, enquanto que a auto-organização através do SVA com misturas binárias de solventes mostrou-se mais eficaz por conduzir o copolímero a uma separação de fases. Sistemas de misturas binárias permitem a mobilidade das cadeias de ambos os blocos, por isso, a morfologia obtida foi de melhor qualidade do que para sistemas com solventes simples.

A utilização da mistura THF/H₂O permitiu compreender a relação estrutura-propriedade do MH-*b*-PMMA. Copolímeros com maiores ϕ_{MH} mostraram uma melhor separação de fases. Diferentes tipos de organização, originados da transição de fases, foram observados em função da composição de H₂O e THF na mistura. Maiores frações de água no SVA permitiram o intumescimento do bloco de MH, levando a uma morfologia do tipo lamelar para os copolímeros com maiores valores de ϕ_{MH} . Do contrário, a menores frações de água, foram obtidas morfologias cilíndricas. No entanto, no estudo da organização dos copolímeros através do diagrama de equilíbrio líquido-vapor com os sistemas THF/MeOH e EA/MeOH, nenhuma transição de fases foi verificada nas diferentes frações de solvente utilizadas. Além disso, as reflexões de ordem superior obtidas no SAXS foram de qualidade inferior comparado ao sistema THF/H₂O. Por ser mais hidrofílica que o MeOH, a água permite uma maior mobilidade e intumescimento do bloco de MH, o que leva a uma separação de fases de maior qualidade.

7 REFERÊNCIAS

ALBALAK, R. J.; CAPEL, M. S.; THOMAS, E. L. Solvent swelling of roll-cast triblock copolymer films. **Polymer**, v. 39, p. 1647-1656, 1998.

BEAUCAGE, G.; ULIBARRI, T. A.; BLACK, E. P.; SCHAEFER, D. W. Multiple Size Scale Structures in Silica—Siloxane Composites Studied by Small-Angle Scattering. In: **Hybrid Organic-Inorganic Composites, por ACS Symposium Series**, Cap. 9, p. 97–111. Washington DC: American Chemical Society, 1995.

BOSWORTH, J. K.; PAIK, M. Y.; RUIZ, R.; SCHWARTZ, E. L.; HUANG, J. Q.; KO, A. W.; SMILGIES, D. M.; BLACK, C. T.; OBER, C. K. Control of self-assembly of lithographically patternable block copolymer films. **ACS Nano**, v. 2, p. 1396-1402, 2008.

CAVICCHI, K.A.; BERTHIAUME, K. J.; RUSSELL, T. P. Solvent Annealing Thin Films of Poly(isoprene-b-laftide). **Polymer**, v. 46, p. 11635-11639, 2005.

CHEN, J. T.; THOMAS, E. L.; OBER, C. K.; MAO, G.-P. Self-Assembled Smectic Phases in Rod-Coil. **Science**, v. 273, p. 343-346, 1996.

CHIU, Y-C.; OTSUKA, I.; HALILA, S.; BORSALI, R.; CHEN, W-C. High-Performance Nonvolatile Transistor Memories of Pentacene Using the Green Electrets of Sugar-based Block Copolymers and Their Supramolecules. **Advanced Functional Material**, v. 24, p. 4240–4249, 2014.

CUSHEN, J. D.; OTSUKA, I.; BATES, C. M.; HALILA, S.; FORT, S.; ROCHAS, C.; EASLEY, J. A.; RAUSCH, E. L.; THIO, A.; BORSALI, R.; WILLSON, C. G.; ELLISON, C. J. Oligosaccharide/Silicon-Containing Block Copolymers with 5 nm Features for Lithographic Applications. **ACS Nano**, v. 6, p. 3424 -3433, 2012.

ELBS, H.; DRUMMER, C.; ABETZ, V.; KRAUSCH, G. Thin film morphologies of ABC triblock copolymers prepared from solution. **Macromolecules**, v. 35, p. 5570–5577, 2002.

FASOLKA, M. J. Morphology of ultrathin supported diblock copolymer films: Theory and experiment. **Macromolecules**, v. 33, p. 5702-5712, 2000.

FELDMAN, D. Polymer chemistry—The basic concepts, P. C. Hiemenz, Marcel Dekker, New York, 1984, 738 pp. No price given. **Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition**, v. 22, n. 12, p. 673–673, dez.1984.

FENG, L.; SONG, Y.; ZHAI, J.; LIU, B.; XU, J.; JIANG, L.; ZHU, D. Creation of a superhydrophobic surface from na amphiphilic polymer. **Angewandte Chemie**, v. 115, p. 824-826, 2003.

GIACOMELLI, F. C. et al. pH-triggered block copolymer micelles based on a pH-responsive PDPA (poly[2-(diisopropylamino)ethyl methacrylate])inner core and a PEO (poly(ethylene oxide)) outer shell as a potential toolfor the cancer therapy. **Soft Matter**, v. 7, n. 19, p. 9316, 2011.

GMEHLING, J.; ONKEN, U.; ARLT, W.; GRENZHEUSER, P.; WEIDLICH, U.; KOLBE, B.; RAREY, J. **Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection**. Frankfurt: DECHEMA, 1989.

GOPALAN, P.; LI, X. F.; LI, M.Q.; OBER, C. K.; GONZALES, C.P.; Hawker, C.J. Rod–Coil Block Copolymers: An Iterative Synthetic Approach via Living Free-Radical Procedures. **Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry**, v. 41, p. 3640-3656, 2003.

GOTRIK, K.W.; HANNON, A.F.; SON, J.G.; KELLER, B.; ALEXANDER-KATZ, A.; ROSS, C.A. Morphology control in block copolymer films using mixed solvent vapors, **ACS Nano**, v. 25, p. 8052-8059, 2012.

GOWD, E. B.; BÖHME, M.; STAMM, M. In Situ GISAXS Study on Solvent Vapour Induced Orientation Switching in PS-b-P4VP Block Copolymer Thin Films. Synchrotron Radiation, **Polymer Science**, v. 14, p. 12015, 2010.

HILDEBRAND, J. H. Solubility of non-electrolytes. **Journal of the Society of Chemical Industry**, v. 55, p. 665–665, 1936.

HUANG, W-H.; CHEN, P-Y.; TUNG, S-H. Effects of Annealing Solvents on the Morphology of Block Copolymer-Based Supramolecular Thin Films. **Macromolecules**, v. 45, p. 1562-1569, 2012.

ISONO, T.; OTSUKA, I.; KONDO, Y.; HALILA, S.; FORT, S.; ROCHAS, C.; SATOH, T.; BORSALI, R.; KAKUCHI, T. Sub-10 nm Nano-Organization in AB2- and AB3-Type Miktoarm Star Copolymers Consist of Maltoheptaose and Polycaprolactone.” **Macromolecules**, p. 1461 – 1469, 2013.

JAMSHIDIAN, M.; TEHRANY, E.A.; IMRAN, M.; AKHTAR, M.J.; CLEYMAND, F.; DESOBRY, S. Structural, mechanical and barrier properties of active PLA-antioxidant films. **Journal of Food Engineering**, v. 110, p. 380-389, 2012.

KIM, S.H.; MISNER, M. J.; XU, T.; KIMURA, M.; RUSSELL; T. P. Highly Oriented and Ordered Arrays from Block Copolymers via Solvent Evaporation. **Advanced Materials**, v. 16, p. 226–231, 2004.

KNOLL, A.; MAGERLE, R.; KRAUSCH; G. Phase behavior in thin films of cylinder-forming ABA block copolymers: experiments. **The Journal of Chemical Physics**, v. 120, p. 1105-1116, 2004.

KUILA, B. K.; GOWD, E. B.; STAMM, E. M. Supramolecular assembly of poly(styrene)-b-poly(4-vinylpyridine) and 1-pyrenebutyric acid in thin film and their use for nanofabrication. **Macromolecules**, v.43, p. 7713-7721, 2010.

LEE, C. H. et al. Synthesis and characterization of solvent-invertible amphiphilic hollow particles. **Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids**, v. 29, p. 7583–7590, 2013.

LEIBLER, L. Theory of Microphase Separation in Block Copolymers. **Macromolecules**, v. 13, p. 1602-1617, 1980.

LOMAX, E. G. “Amphoteric Surfactants. .” [s.l: s.n.].

MA, Y. et al. Fabrication of super-hydrophobic film from PMMA with intrinsic water contact angle below 90°. **Polymer**, v. 48, n. 26, p. 7455–7460, 2007.

MATOUŠ, J.; NOVÁK, J. P.; ŠOBR, J.; PICK, J. Phase equilibria in the system tetrahydrofuran(1)-water(2). *Collect. Czech. Chem. Commun.*, v. 37, p. 2653-2663; 1972.

MOKARIAN-TABARI, P.; COLLINS, T. W.; HOLMES, J. D.; MORRIS, M. A. Cyclical "flipping" of morphology in block copolymer thin films. *ACS Nano*, v. 28, p. 4617-4623, 2011.

NAKAJIMA, A.; HASHIMOTO, K.; WATANABE, T. Recent Studies on Super-Hydrophobic Films. *Monatshefte für Chemie*, v. 132, p. 31-41, 2001.

NAYAK, J. N.; ARALAGUPPI, M. I.; NAIDU, V. K.; AMINABHAVI, T. M. Thermodynamic Properties of Water + Tetrahydrofuran and Water + 1,4-Dioxane Mixtures at (303.15, 313.15, and 323.15) K. *Journal of Chemistry Engineering*, v. 49, p. 468-474, 2004.

OLSEN, B. D.; SEGALMAN, R. A. Phase Transitions in Asymmetric Rod-Coil Block Copolymers. *Macromolecules*, v. 39, p. 7078-7083. 2006.

OLSEN, B. D.; SEGALMAN, R. A. Structure and Thermodynamics of Weakly Segregated Rod-Coil Block Copolymers. *Macromolecules*, v. 38, p. 10127-10137, 2005.

OLSEN, B. D.; SEGALMAN, R. A. Self-assembly of rod-coil block copolymers. *Materials Science and Engineering R*, v. 62, p. 37-66, 2008.

OLSEN, B.D.; SHAH, M.; GANESAN, V.; SEGALMAN, R.A. Universalization of the Phase Diagram for a Model Rod-Coil Diblock Copolymer. *Macromolecules*, v. 41, p. 6809-6817. 2008.

OTSUKA, I.; ISONO, T.; ROCHAS, C.; HALILA, S.; FORT, S.; SATOH, T.; KAKUCHI, T.; BORSALI, R. 10 nm scale cylinder-cubic phase transition induced by caramelization in sugar-based block copolymers. *ACS Macro Letters*, v. 1, p. 1379-1382, 2013a.

OTSUKA, I.; OSAKA, M.; SAKAI, Y.; TRAVELET, C.; PUTAUX, J.-L.; BORSALI, R. Self-Assembly of Maltoheptaose- block -Polystyrene

into Micellar Nanoparticles and Encapsulation of Gold Nanoparticles. **Langmuir**, v. 29, p. 15224–15230, 2013.

OTSUKA, I. ; TALLEGAS, S.; SAKAI, I.; ROCHAS, R.; HALILA, S.; Fort, S., et al. Control of 10 nm scale cylinder orientation in self-organized sugar-based block copolymer thin films. **Nanoscale**, v. 5, p. 2637-2641, 2013b.

PAIK, M. Y.; BOSWORHT, J. K.; SMILGIES, D. M.; SCHWARTZ, E. L.; XAVIER, A.; OBER, C. K. Reversible Morphology Control in Block Copolymer Films via Solvent Vapor Processing: An In Situ GISAXS study. **Macromolecules**, v. 43, p. 4253 - 4260, 2010.

PARK, S.; KIM, B.; XU, J.; HOFMANN, T.; OCKO, B.; RUSSELL, T.P. Lateral ordering of cylindrical microdomains under solvent vapor. **Macromolecules**, v. 42, p. 1278-1284, 2009.

SCHMIDT, V.; BORSALI, R.; GIACOMELLI, C. Aggregation of a versatile triblock copolymer into pH-responsive cross-linkable nanostructures in both organic and aqueous media. **Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids**, v. 25, p. 13361–7, 2009.

SINTUREL, C.; VAYER, M.; MORRIS, M.; HILLMYER, M. A. Solvent Vapor Annealing of Block Polymer Thin Films. **Macromolecules**, v. 46, p. 5399–5415, 2013.

SHAW, D. J. **Introdução à Química de Colóides e Superfícies**. 1ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1975.

TAO, Y. F.; MCCULLOCH, B.; KIM, S.; SEGALMAN, R. A. The relationship between morphology and performance of donor–acceptor rod–coil block copolymer solar cell. **Soft Matter**, v. 5, p. 4219- 4230, 2009.

VLE-Calc. Calculator of vapor-liquid and liquid-liquid phase equilibria, **Vapor-Liquid equilibrium on-line DATABASE and distillation calculator**, 2013. Disponível em: < <http://vle-calc.com/index.html>>. Acesso em: 12 jan. 2016.

WRIEDT, T. Light scattering theory and programs: Discussion of latest advances and open problems. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, v. 113, p. 2465–2469, 2012.

XUAN Y.; PENG, J.; CUI, L.; WANG, H.; LI, B.; HAN, Y. Morphology development of ultrathin symmetric diblock copolymer film via solvent vapor treatment. **Macromolecules**, v. 37, p.7301–7307, 2004.

YU, B.; et al. Cylinder-gyroid-lamella transitions in diblock copolymer solutions: A simulated annealing study. **Journal of Chemical Physics**, v. 123, p. 234902-234910, 2005.

ZEPON, K. M.; OTSUKA, I.; BOUILHAC, C.; MUNIZ, E. C.; SOLDI, V.; BORSALI, R. Glyco-Nanoparticles made from self-assembly of maltoheptaose-block-poly(methyl methacrylate): micelle, reverse micelle and encapsulation. **Biomacromolecules**, v. 16, p. 2012–2024, 2015.

**CAPÍTULO IV: EFEITO DO *ANNEALING*
NA MORFOLOGIA DOS FILMES FINOS
DOPADOS COM 4,4'-BIPYRIDINA**

1 INTRODUÇÃO AO CAPÍTULO

A auto-organização de copolímeros em bloco fornece uma rota elegante para a fabricação de moldes para a nanolitografia ou filmes funcionais nos quais uma variedade de fases termodinamicamente estáveis são formadas com nanodomínios na escala de 10 nm. A utilização de copolímeros do tipo *rod-coil* como moldes nanolitográficos oferece um caminho promissor para aumentar sensivelmente a densidade de integração de nano-objetos inorgânicos em comparação aos sistemas que utilizam copolímeros do tipo *coil-coil*. Outra importante aplicação dos *rod-coils*, por exemplo, consiste no desenvolvimento de camadas ativas para diodos emissores de luz (LEDs), ou células fotovoltaicas. Recentemente, tem-se estudado materiais funcionais com propriedades de auto-organização, com a finalidade de aplicá-los em dispositivos eletroluminescentes (ELEMANS; ROWAN; NOLTE, 2003; GOODBY, 2005).

A utilização de um bloco *rod* natural, constituído por oligossacarídeo, oferece uma vantagem adicional. Os numerosos grupamentos hidroxílicos na maltoheptaose permite a fabricação de supramoléculas que oferecem a possibilidade de criar filmes finos com propriedades fotônicas (AISSOU et al., 2011; CHIU et al., 2014). As supramoléculas são formadas pelos copolímeros em bloco com pequenas moléculas associadas em um dos blocos via ligações secundárias fracas, como as ligações de hidrogênio. O maior efeito dessas pequenas moléculas é de alterar a fração em volume relativa a cada componente, induzindo uma variação dos parâmetros essenciais do diagrama de fases, que pode causar uma transição morfológica, possibilitando a criação de uma variedade de estruturas hierárquicas (RUOKOLAINEN et al., 1998; RUOKOLAINEN; SAARIAHO; IKKALA, 1999; IKKALA et al., 2004). Esses complexos poliméricos com pequenas moléculas abrem novos caminhos para o desenvolvimento de filmes finos com propriedades óticas, pois polímeros condutores podem ser dopados com moléculas emissoras de luz (TUNG; XU, 2009).

Neste capítulo, a auto-organização do MH-*b*-PMMA foi combinada com estruturas supramoleculares, devido a formação de interações múltiplas de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas do oligossacarídeo do bloco *rod* e moléculas de 4,4'-bipiridina, para criar filmes com nanodomínios organizados emissores de luz.

2 MATERIAIS

Foi utilizado o copolímero MH-*b*-PMMA_{3k} primeiramente descrito no capítulo anterior. O ácido sulfúrico (H₂SO₄) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) utilizados para a solução piranha foram adquiridos da Carlo Erba Reagents. A água foi purificada através de um sistema Milli-Q® (18,2 mW cm⁻¹) (Purelab, ELGA). Tetrahidrofurano (THF, pureza >99,5 %) foi adquirido a partir de Acros Organics. A 4,4'-bipiridina e os demais reagentes foram obtidos da Sigma-Aldrich.

3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS DO COPOLÍMERO EM BLOCO MH-*b*-PMMA_{3k} DOPADO COM 4,4'-BIPIRIDINA

3.1 Preparação dos filmes finos

O copolímero MH-*b*-PMMA_{3k} e os cristais de 4,4'-bipiridina (bipi) foram simultaneamente dissolvidos em THF (ou outros solventes) na razão de 7 ou 22 equivalentes em mol de bipi para 1 equivalente em mol de MH do copolímero. As soluções (0,5 (% m/m)) foram agitadas a 500 rpm por um dia, a temperatura ambiente, para garantir que as ligações de hidrogênio entre as moléculas e o copolímero fossem formadas.

Os filmes finos de MH*bipi-b*-PMMA_{3k} foram preparados pelo método de *spin-coating* a partir das soluções nos substratos de silício (Si/SiO₂, Siltronix) previamente tratados com solução piranha (80 % H₂SO₄, 20 % H₂O₂) por 60 min a 80 °C e rinsados com água Milli-Q. Os substratos foram mantidos sob rotação com velocidade de 2000 rpm durante 60 s no *spin-coater* (PolosTM, Modelo SPIN150 Spin Coater) para a formação dos filmes finos.

3.1.1 Annealing sob vapor de solventes

Os filmes finos foram expostos ao SVA, utilizando o sistema de mistura binária THF/H₂O, nas frações 80/20 e 20/80 % (m/m). As amostras foram dispostas em béquer de vidro de 100 mL, hermeticamente fechado, contendo o frasco o solvente, a temperatura ambiente (25 °C) durante 24 horas.

3.2 Microscopia de força atômica

A Microscopia de Força Atômica (AFM) foi utilizada para a caracterização morfológica dos filmes finos de MH-*b*-PMMA. A aquisição das imagens de fase foi realizada através de um microscópio de força atômica modelo PicoPlus (Molecular Imaging, Corp., Tempe, AZ, EUA), no modo de contato intermitente (*tapping mode*), à temperatura ambiente, e um cantilever de silício com frequência de ressonância de 190 kHz, ponta de prova (*tip*) < 10 nm e constante de mola máxima de 48 N/m (Vista Probes, Nanoscience Instruments, Inc., AZ, USA). Após coletar os dados, o tratamento das imagens de topografia e fase, o cálculo da transformada de Fourier e a espessura dos filmes finos foram realizados com o auxílio do software Gwyddion 2.25.

3.3 Espalhamento de Raios-X a Baixos Ângulos (SAXS)

A caracterização das amostras de filmes finos por SAXS requer uma preparação específica, uma vez que os filmes finos depositados no substrato de silício não podem ser caracterizados. Para a realização das medidas, 2 mL de uma solução 0,5 % (m/m) de MH*bipi*-*b*-PMMA3k foram depositados, sem a rotação, sobre um substrato flexível de Teflon. Após a completa evaporação da solução, ocorreu a formação de um filme espesso que foi submetido ao *annealing*. A realização dos filmes sobre o Teflon permitiu o descolamento dos filmes formados, que, em seguida, foram quebrados em pequenos pedaços e colocados em capilares de borossilicato de 1,5 mm de diâmetro, posteriormente selados e caracterizados por SAXS.

Os experimentos de SAXS foram conduzidos na linha BM02 do European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, France). As medidas foram conduzidas a uma energia incidente de 16 keV ($\lambda = 0.0775$ nm) e as intensidades de espalhamento foram registradas durante 3-20 s de exposição utilizando um detector CCD bidimensional com uma área ativa de 44 cm² (Ropper Scientific) disposto a uma distância de cerca 80 cm da amostra. Os dados das amostras foram coletados a temperatura ambiente. Um amostra padrão de behenato de prata foi utilizada para a calibração da escala q com o pico de reflexão primário a 1076 nm⁻¹.

4 CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES DO COPOLÍMERO EM BLOCO MH-*b*-PMMA_{3k} DOPADO COM 4,4'-BIPIRIDINA

4.1 Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho (IR) foi realizada para fornecer uma evidência sobre a formação das ligações de hidrogênio entre a *bipi* e MH-*b*-PMMA_{3k}. As soluções de THF contendo *bipi* pura, *bipi* + MH-*b*-PMMA_{3k} e MH-*b*-PMMA_{3k} puro, agitadas durante 24 h, foram depositadas nas pastilhas e o espectro de FTIR foi registrado usando um espectrômetro de infravermelho Perkin-Elmer Spectrum RXI na região entre 1000 a 4000 cm⁻¹ com resolução de 1 cm⁻¹, com 40 varreduras e precisão de 4 cm⁻¹. Todas as leituras foram realizadas a temperatura ambiente.

4.2 Espectroscopia de Fluorescência

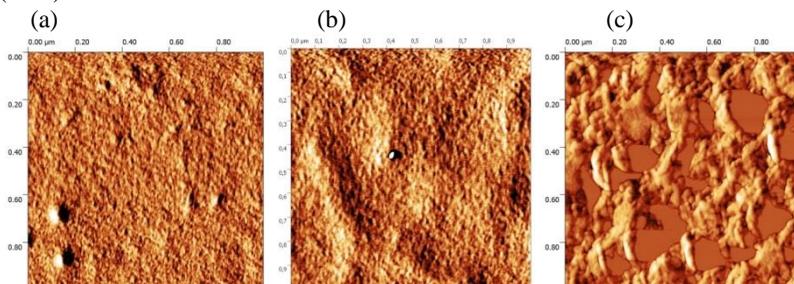
A espectroscopia de fluorescência foi utilizada para avaliar se o copolímero MH-*b*-PMMA_{3k} e seu complexo com a molécula *bipi* possuem propriedade luminescente. Para isto, as soluções de THF contendo 1,44 x 10⁻⁶ mol do copolímero MH-*b*-PMMA_{3k} puro, 1,008 x 10⁻⁵ mol de *bipi* pura, e seu complexo MH*bipi*-*b*-PMMA_{3k} contendo ambas soluções foram colocadas em cubetas de quartzo e lidas em um espectrômetro de fluorescência Hitachi modelo F-4500 (Tóquio, Japão) a 25 °C. As amostras foram excitadas a 350 nm e o espectro de emissão foi gravado de 340 a 600 nm

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos filmes finos

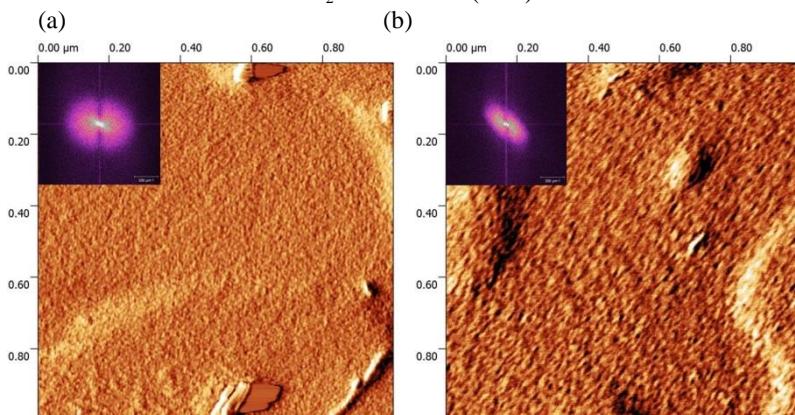
A solubilização das soluções poliméricas de MH*bipi*-*b*-PMMA_{3k} requer a utilização de outros solventes, uma vez que o PGMEA não mostrou ser capaz de solubilizar a *bipi*. Os melhores solventes encontrados para a completa dissolução do copolímero e da 4,4'-bipiridina na razão de 7 Eq de *bipi*, foram: DMF, anisol e THF. A Figura 1 mostra as imagens de fase de AFM após o *spin-coating*.

Figura 1- Imagens de fase de AFM dos filmes finos de MH*bipi-b*-PMMA_{3k} após o *spin-coating*, preparados com (a) DMF, (b) anisol e (c) THF 0,5 % (m/m).



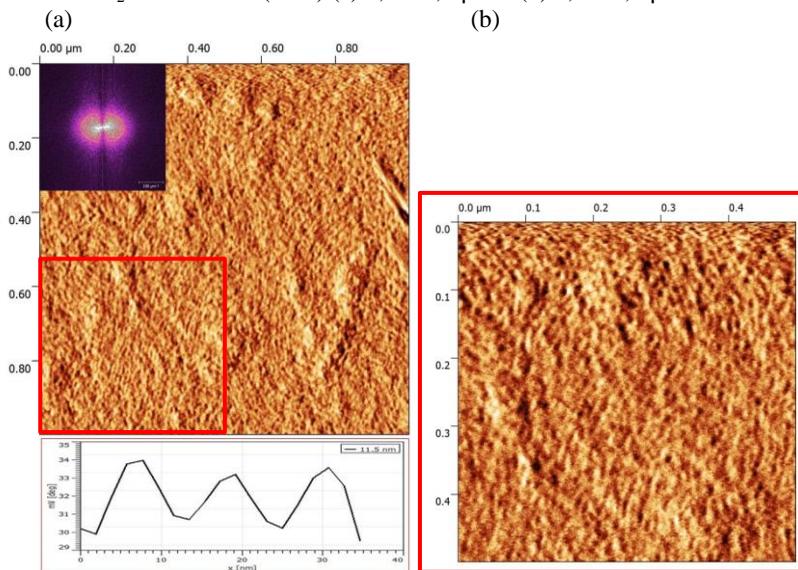
Como pode ser observado através das imagens de AFM, os filmes obtiveram dissoluções distintas para cada solvente utilizado. O filme que utilizou THF para a solubilização apresentou-se mais heterogêneo do que o filmes preparados com DMF e anisol. Após a deposição das soluções por *spin-coating*, esses filmes foram submetidos ao tratamento de SVA utilizando o sistema de mistura binárias com THF e água, o qual proporcionou a melhor organização do MH-*b*-PMMA_{3k}, como reportado anteriormente. As imagens de fase AFM dos filmes finos após o SVA com THF/H₂O = 20/80 % (m/m), estão apresentadas na Figura 2 e 3.

Figura 2 - Imagens de fase de AFM dos filmes finos de MH*bipi-b*-PMMA_{3k} após o *spin-coating*, preparados com (a) DMF e (b) anisol 0,5 % (m/m) e submetidos ao SVA com THF/H₂O = 20/80 % (m/m).



Através das imagens de fase de AFM dos filmes após o SVA, pode ser observado que a adição de biperidina na solução do copolímero, aparentemente não influenciou na morfologia no caso dos filmes preparados com DMF e anisol (Figura 2). Ambos os filmes apresentaram defeitos e agregados, em que podemos visualizar os cristais de bipi. Apesar de o anisol proporcionar estruturas de melhor qualidade do que o DMF, ambos os filmes apresentam uma morfologia pobremente organizada. No entanto, quando preparado em THF e submetido ao SVA (Figura 3), o filme apresentou uma morfologia do tipo “*fingerprint*” muito bem organizada, na qual as estruturas estão dispostas em paralelo ao substrato. A imagem ampliada do filme mostra claramente os nanodomínios organizados, cujos tamanhos estão na escala de 10 nm (Figura 3b), confirmados posteriormente por SAXS, como será mostrado a seguir. A incorporação da biperidina também contribuiu com a formação de pequenos agregados e de cristais que podem ser visualizados nas imagens dos filmes.

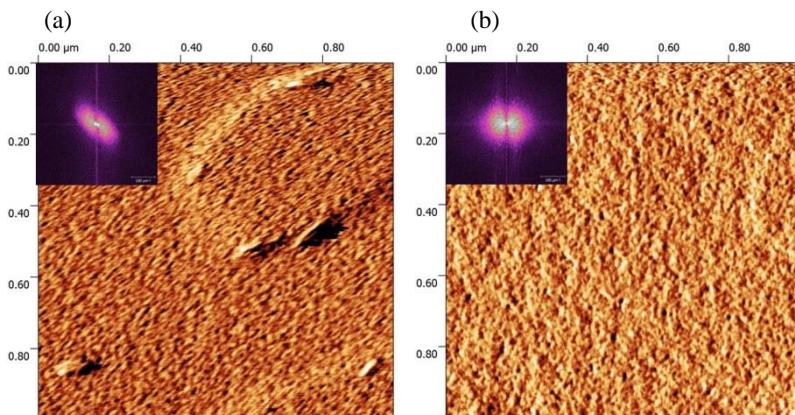
Figura 3 - Imagens de fase de AFM dos filmes finos de MH*bipi*-b-PMMA3k após o *spin-coating*, preparados com THF 0,5 % (m/m) e submetidos ao SVA com THF/H₂O = 20/80 % (m/m) (a) 1,0 x 1,0 μm e (b) 0,5 x 0,5 μm .



A fim de investigar o efeito do SVA utilizando uma maior concentração de THF no sistema, os filmes finos de MH-*b*-PMA_{3k} +

bipi, preparados com anisol e THF, foram submetidos ao vapor de THF/H₂O = 80/20 % (m/m). Os resultados das imagens de fase de AFM estão apresentados na Figura 4.

Figura 4 - Imagens de fase de AFM dos filmes finos de MH*bipi-b*-PMMA_{3k} após o *spin-coating*, preparados com (a) anisol e (b) THF 0,5 % (m/m), submetidos ao SVA com THF/H₂O = 80/20 %.

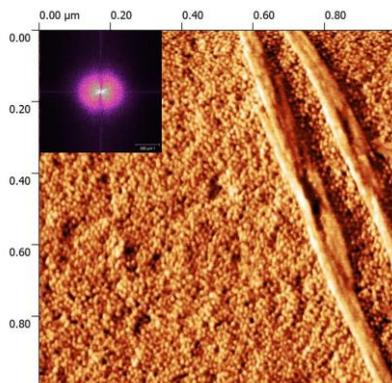


O sistema THF/H₂O = 80/20 % (m/m) não proporcionou uma organização de qualidade assim como o SVA que continha mais porcentagem de H₂O. Pode-se notar uma pobre organização cilíndrica, de qualidade inferior às nanoestruturas observadas no sistema THF/H₂O = 20/80 % (m/m). O filme preparado com anisol mostrou não ser uma boa opção para o desenvolvimento dos filmes, visto que apresenta defeitos e maiores quantidades de cristais de bipi podem ser visualizados, o que é fortemente indesejável na produção de filmes finos. Assim, o THF mostrou ser o solvente mais adequado para o desenvolvimento dos filmes de MH*bipi-b*-PMMA_{3k}.

De acordo com a literatura, mudanças na auto-organização podem ocorrer dependendo do tipo de *annealing* utilizado. A utilização do *annealing* térmico em sistemas supramoleculares não é desejável devido ao fácil rompimento das ligações fracas entre as pequenas moléculas de bipi e o copolímero. Solventes que contêm átomos eletronegativos, como nitrogênio e oxigênio, também podem interferir nas interações supramoleculares, enfraquecendo as ligações (TUNG; XU, 2009; HUANG; CHEN; TUNG, 2012). Assim sendo, os filmes finos de MH*bipi-b*-PMMA_{3k}, solubilizados em THF, foram submetidos ao SVA utilizando o clorofórmio, para investigar a influência de um

solvente que não contenha o átomo eletronegativo em sua estrutura na auto-organização do complexo.

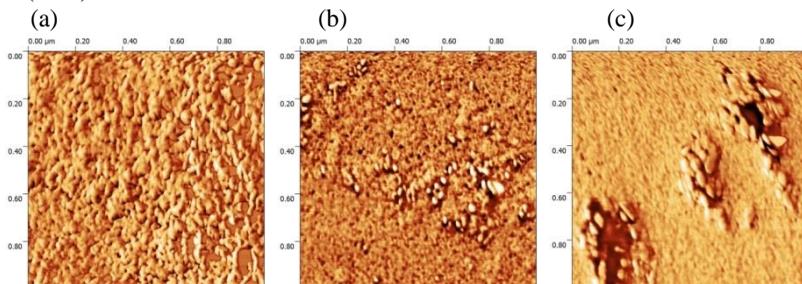
Figura 5 - Imagem de fase de AFM dos filmes finos de MH*bipi-b*-PMMA_{3k} após o *spin-coating*, preparados com THF, 0,5 % (m/m), submetido ao SVA com clorofórmio.



De acordo com a Figura 5, o SVA com clorofórmio levou à formação de uma morfologia esférica, devido à orientação dos blocos de PMMA para a superfície. No entanto, foi verificada a presença de cristais maiores de *bipi*, o que leva a crer que para este tipo de complexo, o solvente do *annealing* não possui grande interferência nas interações entre as moléculas e o copolímero.

Para investigar a influência que uma maior quantidade de moléculas de *bipi* exerce no complexo, foi verificada a proporção de 3 moléculas de *bipiridina* para 1 unidade monomérica de glicose do copolímero. Desta forma, as soluções de MH*bipi-b*-PMMA_{3k} foram preparadas em THF para o *spin-coating* na proporção 22 :1 Eq, e, em seguida, submetidas ao SVA com THF/H₂O.

Figura 6 - Imagem de fase de AFM dos filmes finos de MH-*b*-PMMA_{3k} + bipi (22 Eq) preparados com THF, 0,5 % (m/m): (a) após o *spin-coating*, (b) após SVA com THF/H₂O = 20/80 % (m/m) e (c) após SVA com THF/H₂O = 80/20 % (m/m)

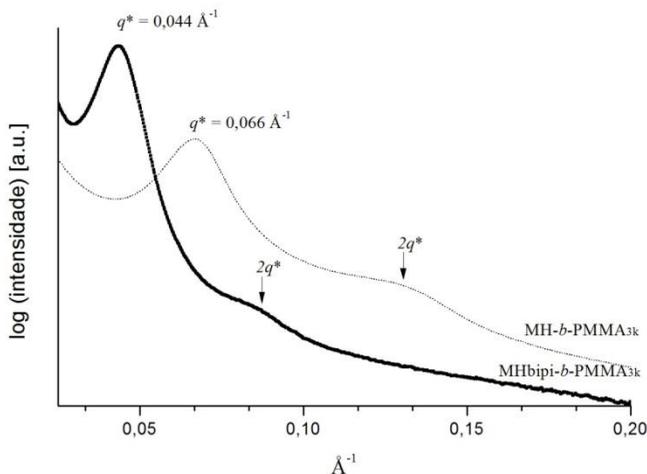


As imagens de fase de AFM (Figura 6) apresentam a deposição da solução após o *spin-coating* e após o SVA. Nota-se que a presença de uma maior proporção de bipi na solução, levou a formação de filmes mais heterogêneos e com agregados. Após o SVA com as diferentes frações de THF/H₂O, apenas uma pobre organização pode ser visualizada, além da cristalização da bipi. Portanto, conclui-se que a razão de 22:1 Eq de bipi, levou a um excesso da molécula que não se ligou às hidroxilas do bloco de MH, favorecendo apenas à sua cristalização.

5.2 Espalhamento de Raio-X a Baixo Ângulo (SAXS)

Na presença de 7 equivalentes em mol de moléculas de 4,4'-bipiridina por bloco de MH, as cadeias do copolímero *rod-coil* formam arquiteturas supramoleculares governadas pelas interações das ligações de hidrogênio entre os blocos *rod*, constituídos por oligossacarídeo, e os grupos piridinas. A Figura 7 mostra os perfis de SAXS de MH*bipi-b*-PMMA_{3k}, comparado ao MH-*b*-PMMA_{3k}, após o SVA com o sistema THF/H₂O = 20/80 % (m/m), que foi a melhor condição encontrada para proporcionar a organização dos nanodomínios.

Figura 7 - Perfis de SAXS do filme finos de MH*bipi-b*-PMMA_{3k} (linha contínua) e do copolímero MH-*b*-PMMA_{3k} (linha pontilhada) após o SVA com THF/H₂O = 20/80 % (m/m), a temperatura ambiente.



A ligação das moléculas de biperidina por ligação de hidrogênio ao MH-*b*-PMMA_{3k} induziu a formação de uma fase lamelar confirmada pela presença de um pico principal bem definido, q^* , localizado em $0,044 \text{ \AA}^{-1}$, em que $d = 2\pi/q^* = 14,3 \text{ nm}$, e picos de ordem superior em $q/q^* = 2$. Em comparação ao MH-*b*-PMMA_{3k}, a adição de *bipi* induziu o deslocamento dos picos de espalhamento para menores valores de q , ou seja, a formação de supramoléculas levou a um aumento de Φ_{rod} devido à presença da *bipi* nos domínios de MH, visto a diferença dos valores de d , que aumentou de $9,5 \text{ nm}$ para $14,3 \text{ nm}$. Esses resultados mostram que as ligações das moléculas como a biperidina em copolímeros com blocos de amilose influenciam no seu comportamento de fase, uma vez que observamos a formação de diferentes estruturas quando essas pequenas moléculas estão presentes, corroborando com outros resultados encontrados na literatura (AISSOU et al., 2011).

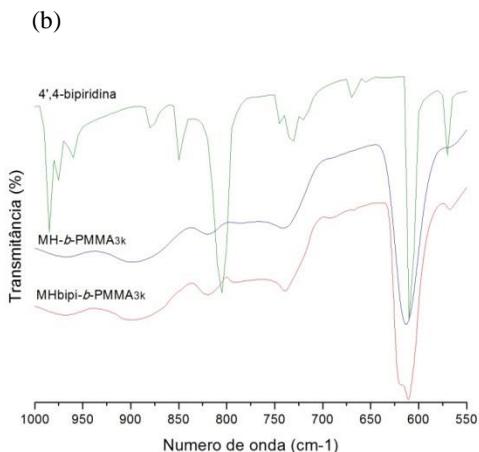
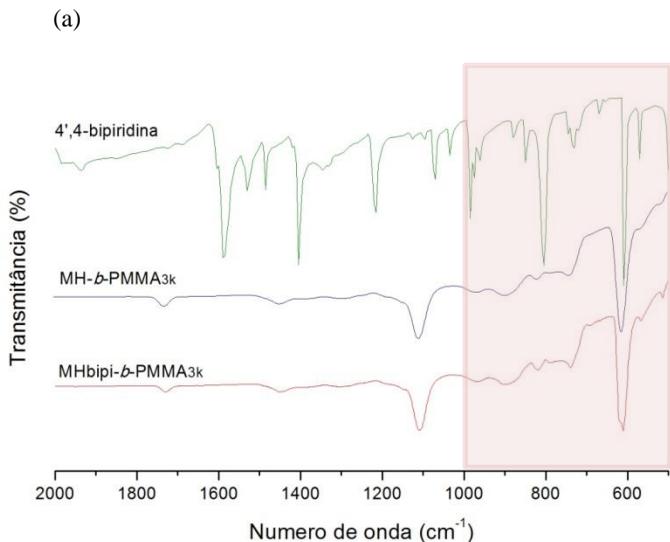
Portanto, através dos experimentos de SAXS, podemos concluir que a morfologia altamente organizada encontrada no filme da Figura 3, corresponde a uma estruturação lamelar, cujos espaços entre domínios,

d, calculados a partir do perfil de secção transversal das nanoestruturas, estão na escala de 10 nm, em acordo com os resultados de SAXS.

5.3 Infravermelho (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas para fornecer informações sobre as alterações estruturais nas moléculas do copolímero após a adição da 4,4'-bipiridina. Assim, através dos espectros de FTIR, apresentados na Figura 8, pôde-se investigar a ocorrência das interações da molécula bipi no copolímero MH-*b*-PMMA_{3k}. Tais interações podem ocorrer pela formação de ligações de hidrogênio entre a bipi e os grupamentos hidroxílicos do bloco de MH detectado através do deslocamento de uma parte característica da bipi sensível à formação de ligações de hidrogênio a 989 cm⁻¹ (CHOI et al., 2003), que neste caso, não foi detectável. No espectro do complexo MH*b*ipi-*b*-PMMA_{3k} é possível visualizar a formação de uma pequena banda mais acentuada na região de 800 cm⁻¹, atribuído aos compostos aromáticos (TORRES, 2007), referente aos anéis piridínicos da molécula de bipi, e às bandas em 690 e 670 cm⁻¹, que podem ser atribuídas às vibração de flexão das ligações N-H, confirmando a interação das moléculas de bipi com o MH-*b*-PMMA_{3k}.

Figura 8 - (a) Espectros de FTIR para 4,4'-bipiridina pura (linha verde), solução de MH-*b*-PMMA_{3k} (linha azul) e MH*bipi-b*-PMMA_{3k} (b) espectros de FTIR na região de 1000 a 550 cm⁻¹.



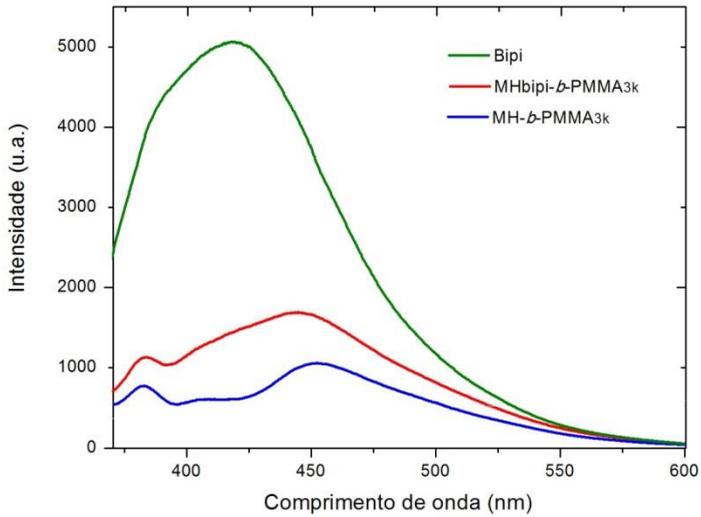
5.4 Análise de Fluorescência

A análise de fluorescência foi realizada para avaliar a capacidade de luminescência do MH-*b*-PMMA dopado com a molécula bipiridina.

As soluções foram preparadas em THF na proporção de 7 Eq de bipi para 1 Eq de MH-*b*-PMMA_{3k}. Os espectros de emissão das soluções de bipi pura, MH-*b*-PMMA_{3k} e MH*bipi-b*-PMMA_{3k} estão apresentados na Figura 9. Bandas de emissão intensa na região de comprimento de onda entre 320 – 600 nm, exibindo uma intensidade máxima de fluorescência em 418 nm para a 4,4'-bipiridina (DHANYA; BHATTACHARYYA, 1992) foram observadas. O copolímero MH-*b*-PMMA_{3k} puro também apresentou uma intensidade de fluorescência com pico de emissão máxima em 452 nm. Para o copolímero dopado com bipi, houve um deslocamento da emissão máxima para 445 nm, e a intensidade da fluorescência foi maior do que o copolímero puro, porém menor do que a da bipi pura. Esse mesmo efeito foi observado por Ruiz-Palomero e colaboradores (2016), quando estudadas as propriedades fotoluminescentes de um gel de nanocelulose contendo um complexo bipiridínico de rutênio como luminóforo.

A fluorescência do copolímero puro pode ser atribuída ao bloco de MH, por ser um derivado da celulose. De acordo com a literatura, a celulose pura exibe fluorescência no comprimento de onda em torno de 420 nm (GRAY, 1993; MALINOWSKA, 2015). Uma vez que a natureza dos cromóforos da celulose ainda não é definitivamente conhecida, visto que esta molécula não possui caráter aromático, uma hipótese seria de que os fluoróforos são formados quando anéis de glicose nas cadeias de celulose interagem entre si via van der Waals e formam nanocristais através das interações de empilhamento entre as moléculas. Outras explicações propostas são que as cadeias de celulose interagem entre si produzindo centros absorvedores, ou então, a que a ligação acetal já é por si só um centro absorvedor (ZERONIAN, 1985).

Figura 9 - Espectros de fluorescência obtidos para: solução de bipi (verde); solução de MH-*b*-PMMA_{3k} (azul); solução de MH*bipi-b*-PMMA_{3k} (vermelho).



6 CONCLUSÃO DO CAPÍTULO

A combinação da auto-organização do copolímero MH-*b*-PMMA_{3k} com estruturas supramoleculares formadas através de múltiplas ligações de hidrogênio entre o bloco de oligossacarídeo e a 4,4'-bipiridina, foi realizada com sucesso.

Através do estudo de SAXS e das análises de AFM, foi constatado que a dopagem do copolímero com a bipi modificou a morfologia, melhorando consideravelmente a qualidade da organização.

O estudo da fluorescência mostrou que tanto o copolímero puro, quanto o copolímero dopado são moléculas promissoras para a fabricação de filmes finos emissores de luz, nos quais a eficiência da luminescência poderá ser controlada através da organização dos nanodomínios.

7 REFERÊNCIAS

AISSOU, K.; OTSUKA, I.; ROCHAS, C.; FORT, S.; HALILA, S.; BORSALI, R. Nano-organization of amylose-b-polystyrene block copolymer films doped with bipyridine. **Langmuir**, v. 7, p. 4098-103, 2011.

CHIU, Y-C.; OTSUKA, I.; HALILA, S.; BORSALI, R.; CHEN, W-C. High-Performance Nonvolatile Transistor Memories of Pentacene Using the Green Electrets of Sugar-based Block Copolymers and Their Supramolecules. **Advanced Functional Material**, v. 24, p. 4240–4249, 2014.

CHOI, S.; LEE, K. M.; HAN, C. D.; SOTA, N.; HASHIMOTO, T. Phase Transitions in Sphere-Forming Polystyrene-block-polyisoprene-block-polystyrene Copolymer and Its Blends with Homopolymer. **Macromolecules**, v. 36, p. 793-803, 2003.

DHANYA, S.; BHATTACHARYYA, P. Fluorescence behaviour of 2,2'-bipyridine in aqueous solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 63, p. 179-185, 1992.

ELEMANS, J. A. A. W.; ROWAN, A. E.; NOLTE, R. J. M. Mastering molecular matter. Supramolecular architectures by hierarchical self-assembly. **Journal of Material Chemistry**, v.13, p. 2661-2670, 2003.

GOODBY, I. M. Supermolecular liquid crystals. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, p. 26–40, 2005.

GRAY, J. A. Fluorescence emission from mechanical pulp sheets. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 73, p. 59-65, 1993.

HUANG, W-H.; CHEN, P-Y.; TUNG, S-H. Effects of Annealing Solvents on the Morphology of Block Copolymer-Based Supramolecular Thin Films. **Macromolecules**, v. 45, p. 1562-1569, 2012.

IKKALA, O.; et al. Hierarchical self-assembly in polymeric complexes: Towards functional materials. **Chemical Communications**, v. 60, p.2131 - 2137, 2004.

MALINOWSKA, K. H.; et al. Quantifying Synergy, Thermostability, and Targeting of Cellulolytic Enzymes and Cellulosomes with Polymerization-Based Amplification. **Analytical Chemistry**, v. 87, p. 7133–7140, 2015.

RUIZ-PALOMERO, C.; SORIANO, M. L.; VALCÁRCEL, M. Gels based on nanocellulose with photosensitive ruthenium bipyridine moieties as sensors for silver nanoparticles in real samples. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 229, p. 31 - 37, 2016.

RUOKOLAINEN, J.; MAKINEN, R.; TORKKELI, M.; MAKELA, T.; SERIMA, R.; BRINKE, G.; IKKALA, O. Switching supramolecular polymeric materials with multiple length scales. **Science**, v. 280, p. 557-60, 1998.

RUOKOLAINEN, J.; SAARIAHO, M.; IKKALA, O. Supramolecular Routes to Hierarchical Structures: Comb-Coil Diblock Copolymers Organized with Two Length Scales. **Macromolecules**, v. 32, p. 1152–1158, 1999.

SUHEY TORRES, G. N. Morphological and Structural Characterization of Poly(3-Decylthiophene) Prepared by Electropolymerization using 1-Butyl-3-Methyl-Imidazoliumtetrafluoroborate as Solvent. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v.52, p.1235-1236, 2007.

TUNG, S-H.; XU, T.. Templated Assembly of Block Copolymer toward Nonequilibrium Nanostructures in Thin Films. **Macromolecules**, v. 42, p. 5761-5765, 2009.

ZERONIAN, T. P. **Cellulose chemistry and its applications**. New York: Eds., Halsted Press, John Wiley, 1985.

CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Este trabalho reportou o comportamento de auto-organização em estado sólido de um copolímero híbrido constituído de maltoheptaose (bloco hidrofílico) e PMMA (bloco hidrofóbico). Os copolímeros em *bulk* e os filmes finos preparados a partir do copolímero foram analisados morfologicamente por SAXS e AFM, respectivamente.

Na primeira parte deste trabalho, foi investigado o comportamento da auto-organização do copolímero frente à temperatura. Foi demonstrado que, apesar de os copolímeros ganharem mobilidade das cadeias através do aquecimento acima de suas T_g s, o *annealing* térmico não foi o tratamento mais adequado para se alcançar a auto-organização, visto que a temperatura de degradação dos copolímeros é próxima da temperatura para se alcançar o equilíbrio dinâmico.

Por outro lado, foi demonstrado que o SVA é muito mais eficaz e conduz a uma organização dos copolímeros em domínios na escala de 10 nm. Sistemas de SVA utilizando misturas de solventes mostraram ser mais eficazes do que solventes simples. Através do sistema THF/H₂O, foi verificada a auto-organização dos copolímeros em fases lamelares e cilíndricas dependendo da fração em volume de MH e da fração em massa de THF e H₂O no SVA. A razão de intumescimento de cada bloco de MH e PMMA no vapor de solvente afetou a fração de volume efetiva e o parâmetro de interação Flory Huggins (χ) dos copolímeros, resultando em diferentes morfologias no estado de *bulk* e nos filmes finos, dependendo da fração em massa do SVA. Foi possível concluir que existe uma relação estrutura-propriedade no sistema MH-*b*-PMMA, em que copolímeros com menores frações de PMMA apresentaram melhor organização do que aqueles com maiores cadeias de PMMA. Outros sistemas de solventes, como THF/MeOH e EA/MeOH, também conduziram a uma organização dos copolímeros de menores cadeias de PMMA. No entanto, o sistema THF/H₂O pareceu ser o mais adequado para a organização do MH-*b*-PMMA. Através destes estudos de *annealing*, fica evidente que o sistema MH-*b*-PMMA pertence a um regime de fraca segregação, uma vez que o bloco de PMMA é mais hidrofílico do que outros polímeros comumente utilizados.

Por último, foi explorada a fabricação de sistemas supramoleculares, através das interações dos grupamentos hidroxilas do oligossacarídeo com moléculas luminescentes como a biperidina. Esta abordagem permitiu que sistemas de filmes finos dopados com 4,4'-biperidina fossem obtidos, confirmando a aplicabilidade destes

dispositivos emissores de luz para fabricação de biossensores, visto que moléculas de biperidina possuem capacidade de se ligar a uma ampla variedade de moléculas.

Os resultados encontrados até o momento mostram que este novo sistema de copolímero híbrido, proveniente de fontes naturais, como os carboidratos, além de contribuir com a química sustentável, amplia novas perspectivas em inúmeras aplicações na área de filmes finos. A continuidade dos estudos propõe a investigação deste sistema para a detecção de moléculas específicas, colaborando com a terceira via da Nanociência Analítica. Além disso, o PMMA possui a interessante propriedade de fotodegradação frente à luz UV, o que expande novas possibilidades para a remoção dos domínios de PMMA, ou mesmo a inclusão de novas moléculas em suas cadeias residuais, permitindo inúmeras aplicações.