

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

HELENA MARIA WILHELM

**INTERAÇÃO DE POLI(OXIETILENO)
COM POLIELETRÓLITOS**

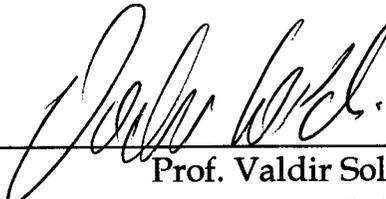
DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS

FLORIANÓPOLIS - SANTA CATARINA - BRASIL
FEVEREIRO - 1996

**INTERAÇÃO DE POLI(OXIETILENO)
COM POLIELETRÓLITOS**

Helena Maria Wilhelm

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de "Mestre em Ciências" e aprovada em sua forma final pelo orientador e membros da banca examinadora.

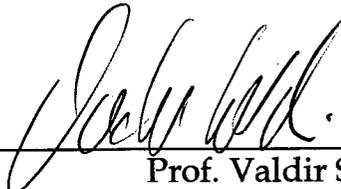


Prof. Valdir Soldi, Phd.
Orientador



Prof. Adilson Curtis, Phd.
Coordenador do Curso

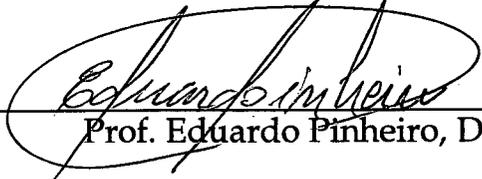
Banca Examinadora:



Prof. Valdir Soldi, Phd.
Orientador



Profa. Maria Rita Sierakowski, Dra.



Prof. Eduardo Pinheiro, Dr.

*Bem aventurados os que são perseguidos por causa da justiça,
porque deles é o reino dos céus!*

*Bem aventurados os que choram,
porque serão consolados!*

*Bem aventurados os que tem fome e sede de justiça,
porque serão saciados!*

*Bem aventurados os corações puros,
porque verão a Deus! (Lucas 6, 20-49)*

AGRADECIMENTOS

A Deus;

Ao Prof. Dr. Valdir Soldi pela amizade, apoio, paciência e orientação;

A Profa. Dra. Maria Rita Sierakowski da UFPR pelo empréstimo do reômetro, auxílio na análise das medidas de viscosidade e sobretudo pela grande amizade, apoio e incentivo nas horas difíceis;

Aos professores Alfredo, Eduardo e Bertolino pelas discussões e sugestões;

Aos amigos do Laboratório de Polímeros da UFSC e, do Laboratório de Biopolímeros da UFPR (Sandro, Danielle, Sandra, Júlio e Sandrinho);

Aos demais colegas, professores e funcionários do curso de Pós-Graduação;

Aos meus familiares pelo carinho;

Ao meu querido irmão Volmir pelo companheirismo do dia-a-dia e auxílio na escrita deste trabalho;

Em especial ao Antônio Carlos pela compreensão, paciência, carinho, apoio, incentivo e amizade sempre disponíveis;

Ao CNPq pelo suporte financeiro

SUMÁRIO

I. INTRODUÇÃO.....	1
I.1. Objetivos.....	1
I.2. Polímeros.....	1
I. 3. Polioxietileno.....	2
I. 4. Polieletrólitos.....	6
I.4.1. Ionenos.....	7
I.4.2. Poli(4-estirenosulfonato de sódio)].....	10
I.5. Miscibilidade.....	13
I.5.1. Espectroscopia de infravermelho.....	14
I.5.2. Temperatura de transição vítrea.....	14
I.5.3. Espectroscopia de fluorescência.....	15
I.5.4. Microscopia.....	15
I.5.5. Viscosidade.....	16
I.5.5.1. Fundamentos de reologia.....	17
II. PARTE EXPERIMENTAL.....	21
II.1. Materiais.....	21
II.2. Métodos.....	21
II.2.1. Preparação das amostras.....	21
II.2.2. Espectroscopia de infravermelho (FTIR).....	22
II.2.3. Medidas de Viscosidade.....	22
II.2.4. Medidas de Fluorescência.....	23
II.2.5. Análises Térmicas.....	24
II.2.6. Microscopia óptica.....	25

II.2.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	26
III. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
III.1. Espectroscopia de infravermelho.....	27
III.2. Análises viscosimétricas.....	30
III.3. Medidas de fluorescência.....	47
III.4. Análises Térmicas.....	70
III.5. Microscopia óptica e eletrônica de varredura (MEV).....	81
IV. CONCLUSÕES. E RECOMENDAÇÕES.....	88
IV.1. Conclusões.....	88
IV.2. Recomendações.....	89
V. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	90

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Conformação molecular do polioxietileno.....	3
FIGURA 2. Representação estrutural da unidade monomérica de [n,m]-ioneno.....	7
FIGURA 3. Representação estrutural da unidade monomérica do poli(4-estirenosulfonato de sódio).....	10
FIGURA 4. Tipos de curvas de fluxo.....	19
FIGURA 5. Sobreposição dos espectros de Infra Vermelho com Transformada de Fourier para as diferentes composições das blendas PEO/PSS.....	28
FIGURA 6. Sobreposição dos espectros de Infra Vermelho com Transformada de Fourier para as diferentes composições das blendas PEO/ION.....	29
FIGURA 7. Viscosidade aparente de blendas PEO/ION em NaCl 0,1M, a 25°C.....	31
FIGURA 8. Viscosidade aparente de blendas PEO/PSS em NaCl 0,1M, a 25°C.....	32
FIGURA 9. Viscosidade aparente de soluções aquosas de PEO, a 25°C em várias concentrações.....	33
FIGURA 10. Análise seqüencial da viscosidade de PEO de baixo a altos valores de velocidade de cisalhamento retornando ao valor original.....	34
FIGURA 11. Curva de fluxo de blendas PEO/ION, em NaCl 0,1M, a 25°C.....	35
FIGURA 12. Curva de fluxo de blendas PEO/PSS, em NaCl 0,1M, a 25°C.....	36
FIGURA 13. Viscosidade aparente da blenda PEO/PSS (75/25), a 25°C na ausência e presença de NaCl 0,1M e a 20°C na ausência e presença de NaCl 0,1M e 0,025M.....	38
FIGURA 14. Viscosidade aparente vs. concentração de PEO em soluções aquosas das blendas PEO/polieletrólito, a 25°C e 20°C, na	

ausência e na presença de NaCl 0,1M e 0,025M.....	39
FIGURA 15. Viscosidade aparente em função da concentração de PEO, a 25°C, de soluções aquosas de PEO e blendas PEO/polieletrólito, na ausência e presença de NaCl 0,1M.....	40
FIGURA 16. Valores teóricos e experimentais da viscosidade específica de blendas PEO/ION em função da concentração de PEO, em NaCl 0,1M, a 25°C.....	42
FIGURA 17. Valores teóricos e experimentais da viscosidade específica de blendas PEO/PSS vs. concentração de PEO, a 25°C, na presença de NaCl 0,1M	43
FIGURA 18. Valores teóricos e experimentais da viscosidade específica de blendas PEO/PSS vs. concentração de PEO, a 25°C, na presença e ausência de sal.....	45
FIGURA 19. Relação entre α e % de PEO para blendas PEO/PSS.....	47
FIGURA 20. Espectros de fluorescência do pireno em água e em n-hexano.....	48
FIGURA 21. Relação entre a intensidade das bandas vibracionais (III/I) do espectro de fluorescência do pireno em água, solução aquosa de ION, PEO, PEO (diluição 1:10), PSS, na ausência e na presença de NaCl 0,1M.....	49
FIGURA 22. Relação entre a intensidade das bandas vibracionais (III/I) do espectro de fluorescência do pireno em solução aquosa de blendas PEO/polieletrólito, na ausência e presença de NaCl 0,1M.....	50
FIGURA 23. Gráficos de Stern-Volmer para a supressão da fluorescência do pireno ($1 \times 10^{-7} \text{M}$) por NaBr adicionado. Em soluções aquosas de PEO.....	53
FIGURA 24. Gráficos de Stern-Volmer para a supressão da fluorescência do pireno ($1 \times 10^{-7} \text{M}$) por NaBr adicionado em água, em soluções aquosas de ION e PSS.....	54
FIGURA 25. Gráficos de Stern-Volmer para a supressão da fluorescência do pireno ($1 \times 10^{-7} \text{M}$) por NaBr adicionado das blendas PEO/polieletrólito.....	55

FIGURA 26.	Gráficos de Stern-Volmer para a supressão da fluorescência do pireno ($1 \times 10^{-7} \text{M}$) por NaBr adicionado de soluções aquosas de PEO.....	57
FIGURA 27.	Gráficos de Stern-Volmer para a supressão da fluorescência do pireno ($1 \times 10^{-7} \text{M}$) pelo íon NEP em soluções aquosas de ION e PSS.....	58
FIGURA 28.	Gráficos de Stern-Volmer para a supressão da fluorescência do pireno ($1 \times 10^{-7} \text{M}$) pelo íon NEP nas blendas PEO/polieletrólito.....	59
FIGURA 29.	Gráficos de Stern-Volmer para a supressão da fluorescência do pireno ($1 \times 10^{-7} \text{M}$) pelo íon NEP em soluções aquosas de PEO na presença de NaCl 0,1M e em água, na presença e ausência de NaCl 0,1M.....	60
FIGURA 30.	Gráficos de Stern-Volmer para a supressão da fluorescência do pireno ($1 \times 10^{-7} \text{M}$) pelo íon NEP em soluções aquosas de PSS e blendas PEO/PSS, ambos na presença de NaCl 0,1M.....	61
FIGURA 31.	Supressão de fluorescência do pireno ($1 \times 10^{-7} \text{M}$) pelo íon NEP nas blendas PEO/polieletrólito.....	64
FIGURA 32.	Gráfico da relação de constantes de supressão aparente de Stern-Volmer para a supressão de fluorescência do pireno ($1 \times 10^{-7} \text{M}$) pelo íon NEP em solução aquosa de blendas PEO/polieletrólito na ausência e presença de NaCl 0,1M.	67
FIGURA 33.	Gráfico da relação de constantes de supressão aparente de Stern-Volmer para a supressão de fluorescência do pireno pelo íon NEP para cada concentração de supressor, para a blenda PEO/PSS (50/50), na presença e ausência de NaCl 0,1M.....	68
FIGURA 34.	Termogramas de DSC para PEO (A) e ION (B), (velocidade de varredura = $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$).....	71
FIGURA 35.	Termogramas de DSC para ION, (velocidade de varredura = $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$).....	72
FIGURA 36.	Sobreposição dos termogramas de DSC para diferentes composições das blendas PEO/ION. (A): primeira corrida; (B): segunda corrida (velocidade de varredura = $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$).....	73

FIGURA 37. Termogramas de TGA para diferentes composições das blendas PEO/ION.....	75
FIGURA 38. Termogramas de DSC para PSS, (velocidade de varredura = 10°C/min).....	76
FIGURA 39. Sobreposição dos termogramas de DSC para diferentes composições das blendas PEO/PSS. (A): primeira corrida; (B) segunda corrida (velocidade de varredura = 10°C/min).....	78
FIGURA 40. Termogramas de DSC para a blenda PEO/PSS (70/30) obtidos na segunda corrida com temperatura final das primeiras corridas de 100, 200, 250 e 300°C (velocidade de varredura = 10°C/min).....	80
FIGURA 41. Termograma de TGA para PSS, PEO e blendas PEO/PSS a diferentes composições.....	81
FIGURA 42. Seqüência de fotos de microscopia de transmissão, com polarizadores cruzados, das blendas PEO/ION nas percentagens em peso de 100/0, 85/15, 55/45, 25/75 e 0/100.....	84
FIGURA 43. Seqüência de fotos de microscopia de transmissão, com polarizadores cruzados, das blendas PEO/PSS nas percentagens em peso de 100/0, 85/15, 40/60, 10/90 e 0/100.....	85
FIGURA 44. Micrografias de MEV para as blendas PEO/PSS com aumento de 5000x.....	86
FIGURA 45. Micrografias de MEV das blendas PEO/ION e PEO/PSS, 70/30, e PEO puro com aumento de 5000x.....	87
FIGURA 46. Modelo de interação entre PEO e PSS na blenda PEO/PSS.....	89

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.	Valores do inverso dos índices de fluxo (N) para os componentes puros e respectivas blendas, a 25°C, onde A e B representam baixos e altos valores de velocidade de cisalhamento, respectivamente.....	37
TABELA 2.	Valores teóricos e experimentais das constantes de Huggins para os componentes puros e blendas PEO/PSS, em NaCl 0,1M, a 25°C.....	46
TABELA 3.	Valores das constantes aparentes de supressão obtidos através da equação 2 para os componentes puros.....	65
TABELA 4.	Valores das constantes aparentes de supressão obtidos através da equação 2 para as blendas PEO/polieletrólito.....	66
TABELA 5.	Valores de f_a obtidos através da equação 3 para as blendas.....	69
TABELA 6.	Valores da temperatura de fusão (T_m) do PEO nas blendas PEO/ION nas primeira e segunda corridas.....	74
TABELA 7.	Percentual de água de hidratação das blendas PEO/ION e componentes puros, determinados por TGA.....	74
TABELA 8.	Valores da temperatura de fusão do PEO nas blendas PEO/PSS nas primeira e segunda corridas. Início e término da primeira corrida: temperatura ambiente e 300°C, respectivamente.....	77
TABELA 9.	Variação do intervalo de temperatura de varredura das primeiras corridas para as blendas PEO/PSS na obtenção dos termogramas da Figura 38.....	79

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

PEO	-	polioxietileno
PSS	-	poli(4-estireno sulfonato de sódio)
ION	-	[3,6]-ioneno
NEP	-	brometo de N-Etilpiridínio
DSC	-	calorimetria de varredura diferencial
T_m	-	temperatura de fusão
T_g	-	temperatura de transição vítrea
TGA	-	análise termogravimétrica
S_0	-	estado fundamental
S_1	-	estado excitado singlete de menor energia
T_1	-	estado excitado triplete de menor energia
M_w	-	massa molar
FT-IR	-	infravermelho com transformada de Fourier
η_{sp}	-	viscosidade específica
η_{spm}	-	viscosidade específica da mistura
C	-	concentração
α	-	parâmetro de miscibilidade alfa
K_m	-	valor teórico da constante de Huggins para a blenda
K_{BLENDA}	-	valor experimental da constante de Huggins para a blenda
K_H	-	constante de Huggins para um componente
$[\eta]$	-	viscosidade intrínseca
τ	-	tensão de cisalhamento
τ_0	-	tensão de cisalhamento inicial (" <i>yield point</i> ")
η	-	viscosidade aparente
γ	-	velocidade de cisalhamento
n	-	índice de fluxo
k	-	consistência
N	-	inverso do índice de fluxo
MEV	-	microscopia eletrônica de varredura
I_0	-	intensidade de fluorescência na ausência do supressor
I	-	intensidade de fluorescência na presença do supressor
K_{SV}^{ap}	-	constante de supressão aparente de Stern-Volmer
K_{SV}^0	-	constante de supressão de Stern-Volmer
[Q]	-	concentração do supressor
M^*	-	molécula de pireno excitada
p	-	representação de moléculas de PEO, ION e blendas PEO/ION

- f_a - fração de moléculas do pireno suprimidas pelo supressor
PSS'' - representação de moléculas de PSS e blendas PEO/PSS

RESUMO

Estudou-se a interação do polioxietileno (PEO) com os polieletrólitos poli(4-estirenosulfonato de sódio) (PSS) e [3,6]-ioneno, (ION) através de medidas espectroscópicas (FT-IR e fluorescência), viscosimétricas, térmicas e microscópicas.

Os espectros de FT-IR das blendas PEO/ION não mostraram deslocamentos ou alargamento das bandas características dos componentes, indicativo da ausência de interação. A análise das bandas do PEO em 960cm^{-1} e 948cm^{-1} em blendas PEO/PSS com percentagem de PEO $< 40\%$ mostraram um provável efeito conformacional na cadeia do PEO. Observou-se também uma banda larga na região de 1100cm^{-1} e 1150cm^{-1} cujo alargamento tornou-se mais acentuado com o aumento da percentagem de PEO na blenda.

Os valores das viscosidades aparentes das soluções das blendas PEO/PSS foram superiores aos das blendas PEO/ION. A análise da miscibilidade das blendas através de medidas de viscosidade em solução aquosa, na ausência e presença de NaCl 0,1M, indicam imiscibilidade para as blendas PEO/ION e miscibilidade parcial para PEO/PSS. O microambiente de solubilização do pireno (analisado através da razão III/I no espectro de fluorescência do pireno) nas blendas PEO/polieletrólito não apresentou mudança significativa, porém, a supressão de fluorescência do pireno por brometo de N-Etilpiridínio em PEO/PSS indica um provável efeito de coordenação do PEO pelo contraíon sódio.

Diminuições na temperatura de fusão do PEO ocorreram nas blendas PEO/PSS, entretanto nenhum deslocamento foi observado nas blendas

PEO/ION. Na análise por microscopia óptica e eletrônica observou-se a existência de domínios nas blendas PEO/ION, evidenciando a ocorrência de separação de fase e, diferentes formas de cristalização, nas blendas PEO/PSS comparativamente ao PEO puro.

ABSTRACT

The interaction of poly(ethylene oxide) (PEO) with sodium-poly(4-styrene sulfonate) (PSS) and [3,6]-ionene polyelectrolytes was studied by spectroscopic (FT-IR and fluorescence), viscosimetric, thermal and microscopic measurements.

The FT-IR spectra of PEO/ION blends did not show displacement or broadening of characteristic bands of the components, indicating absence of interaction. The analysis of PEO bands at 960cm^{-1} and 948cm^{-1} in PEO/PSS blends with PEO percentage $< 40\%$ showed a probable conformational effect on PEO chain. A broad band has also been observed in the region of 1100cm^{-1} and 1150cm^{-1} , whose broadening became more accentuated with increase in PEO percentage in the blends.

The apparent viscosity values analysis of PEO/PSS blends were superior to the PEO/ION blends. The analysis of miscibility of blends by viscosity measurements in aqueous solution in the absence and presence of NaCl 0,1M indicates immiscibility for PEO/ION blends and partial miscibility for PEO/PSS blends. The pyrene solubilization microenvironment (analysed by III/I ratio of the pyrene spectra fluorescence) of PEO/polyelectrolyte blends does not significant change, however, the quenching of the fluorescence indicates a probable coordinative effect of PEO with sodium contraion.

Depression of melting temperature of PEO occurred in PEO/PSS blends, however, no depression was observed in PEO/ION blends.

Electronic and optical microscopy analysis showed the existence of domains in PEO/ION blends, showing evidence of the occurrence of phase

separation, and different forms of crystallization in PEO/PSS blends compared with the pure PEO.

CAPÍTULO I

I. INTRODUÇÃO

I.1. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo estudar e comparar os sistemas formados por: a) polioxietileno (PEO) ($M_w=300.000\text{Da}$) e poli(4-estirenosulfonato de sódio) (PSS, $M_w= 70.000\text{Da}$); b) polioxietileno e [3,6]-ioneno (ION, $M_w\sim 30.000\text{Da}$) em função da hidrofobicidade e conformação (solubilização de substrato hidrofóbico, como pireno, e caracterização das propriedades reológicas), temperaturas de transição vítreas, temperaturas de fusão, microscopia óptica e eletrônica de varredura (MEV).

I.2. POLÍMEROS

As grandes inovações na área da ciência de materiais ocorreram após a Segunda Guerra Mundial e, especialmente os sintéticos, passaram a ser investigados com o objetivo de substituir os tradicionalmente usados ou como matéria-prima na produção de novos artefatos com novas aplicações. De um modo geral, os polímeros sintéticos tiveram excelente aceitação devido ao seu custo e por apresentarem fácil processamento. A indústria de polímeros sintéticos nos Estados Unidos apresentou uma média de crescimento anual de 13% num período de 52 anos (1935-1987)¹.

Polímeros são moléculas formadas pela repetição múltipla de uma ou mais espécies de átomos ou grupos de átomos (monômeros), unidos uns aos outros de maneira que mudanças na massa molar por acréscimo ou remoção

de unidades monoméricas não alterem as propriedades gerais. Podem ser naturais (biopolímeros) como amido, algodão e proteínas ou sintéticos como polietileno, poliestireno e poli(oxietileno). De acordo com as unidades de repetição podem ser classificados como homopolímeros e copolímeros. Homopolímero é aquele constituído de unidades monoméricas idênticas as quais podem ser lineares, ramificadas ou reticuladas. Os copolímeros são aqueles constituídos de duas ou mais unidades monoméricas diferentes de maneira que não apresentam uma regularidade de repetição na cadeia. Estes podem ser: 1) ao acaso, quando a sequência de unidades monoméricas são distribuídas aleatoriamente; 2) enxertado, se existirem ramificações constituídas de unidades monoméricas diferentes das da cadeia principal; 3) em bloco, quando formado por conjuntos de unidades monoméricas diferentes.

A mistura física de diferentes polímeros também possibilita a obtenção de novos materiais (blendas poliméricas) com propriedades intermediárias aos componentes puros, ou seja, com aplicações específicas e com baixo custo operacional. As blendas poliméricas podem ser obtidas a partir de soluções num solvente comum a todos os componentes ou por fusão a partir de um misturador mecânico (extrusora).

I.3. POLIOXIETILENO

O poli(oxietileno) (PEO) é um polímero semicristalino que tem merecido atenção especial nas últimas décadas. A conformação molecular, determinada por espectroscopia Raman, infravermelho e difração de raio-X, é mostrada na Figura 1. Acima do ponto de fusão, 62-67°C, o PEO torna-se

é mostrada na Figura 1. Acima do ponto de fusão, 62-67°C, o PEO torna-se termoplástico, podendo ser moldado e extrusado por meio de equipamentos convencionais de processamento termoplástico. A temperatura de transição vítrea (T_g) é função da massa molar variando de -17°C ($M_w=6000$), maior grau de cristalinidade, à aproximadamente -95°C. Resinas de PEO de alta massa molar formam estruturas tipicamente esferulíticas².

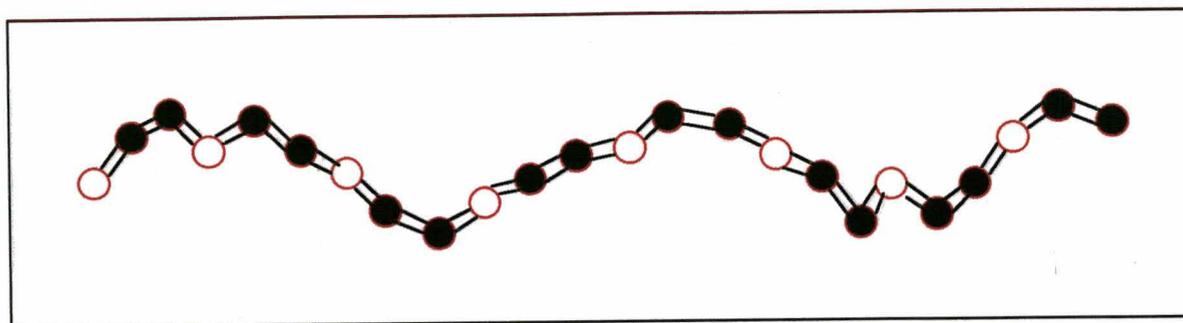


Figura 1. Conformação molecular do PEO, onde ● representa os grupos metilênicos e ○ o átomo de oxigênio .

Em termos de solubilidade, o polioxi-etileno é solúvel em água e em solventes como acetonitrila, anisol, dicloroetileno e clorofórmio. A temperatura ambiente a solubilidade em solventes aromáticos é pequena mas a temperaturas elevadas o polímero é solúvel em benzeno e em tolueno³. A adição de sais a soluções de PEO além de abaixar a temperatura limite superior de solubilidade em água, reduzem o volume hidrodinâmico⁴ (viscosidade intrínseca).

A viscosidade de soluções de PEO com massa molar alta depende fortemente da velocidade de cisalhamento. Este efeito não é observado em soluções de massa molar baixa ($M_w < 10^5$ kg/kmol). Ortiz e colaboradores⁵ analisaram o comportamento reológico de soluções concentradas de PEO de diferentes massas molares usando diferentes viscosímetros. Um

$3 \times 10^5 \text{ kg/kmol}$. Para massas molares mais altas ($> 1 \times 10^6 \text{ kg/kmol}$) os autores observaram um platô Newtoniano a baixos valores de velocidade de cisalhamento e um comportamento não-Newtoniano em valores maiores. A curva de fluxo não mostra evidências da existência de uma tensão inicial para o líquido fluir ("*yield point*"). Soluções de PEO com massa molar alta e concentrações maiores que 5% formam géis altamente elásticos que necessitam de uma tensão inicial para fluir⁶.

O par de elétrons do átomo de oxigênio no PEO possibilita a formação de pontes de hidrogênio e formação de reações de associação com monômeros e polímeros aceptores de elétrons. Inúmeros trabalhos com poli(oxietileno) sob as mais diversas abordagens são encontrados. Entretanto, um número maior refere-se ao estudo da interação deste com outros polímeros (complexos de associação), surfatantes ou polieletrólitos.

Uréia ou tiouréia finamente dividida, adicionada sob agitação a soluções de PEO a 1-3%, forma um complexo com PEO. Através deste método é possível remover quantitativamente o polímero de soluções⁷. Um dos estudos mais interessantes da cinética de complexação de PEO com ácido poliacrílico foi feito através da fluorimetria usando ácido poliacrílico marcado. Polioxietileno também forma complexos cristalinos com sais de íons alcalinos pequenos, Li^+ , Na^+ e K^+ (e NH_4^+) que tenham ânions orgânicos ou inorgânicos⁸. Os complexos com sais inorgânicos possuem interesse como eletrólitos sólidos para baterias ou outros dispositivos eletroquímicos, enquanto que complexos com ânions orgânicos dão origem a novas estruturas mesogênicas⁸ ou a materiais tendo condutividade eletrônica⁹.

Surfatantes catiônicos interagem pouco ou não interagem com PEO. WINNIK e colaboradores estudaram a interação de PEO com brometo de n-dodecilamônio através de medidas cinéticas e de fluorescência e concluíram que o brometo de n-dodecilamônio não interage com PEO¹⁰. Napper e colaboradores¹¹ afirmam que grupos NH_4^+ interagem fracamente com PEO. Os dados obtidos por OLOFSSON e colaboradores¹² através de medidas de microcalorimetria não mostram indicações de interação entre brometo de alquiltrimetilamônio e PEO. Entretanto, surfatantes aniônicos geralmente interagem com PEO¹²⁻¹⁴. Estudos por técnicas convencionais (viscosidade, calorimetria) e técnicas recentes (R.M.N.) mostram que a interação desse polímero com surfatantes não pode ser explicada somente pela interação hidrofóbica entre os grupos metilênicos do polímero e dos grupos alquil do surfatante mas também pela interação íon-dipolo entre os grupos sulfonato e oxigênio^{12,14-17}. XIA e colaboradores¹⁴ estudaram a interação de PEO com o surfatante aniônico SDS, dodecil sulfato de sódio, através de difração de luz e equilíbrio de diálise e concluíram que o contra-íon sódio interage simultaneamente com a micela, através de forças eletrostáticas, e com o polímero, via complexo de coordenação.

Copolímeros dibloco e tribloco de Poliestireno/PEO em solução aquosa formam micelas esféricas com uma parte central composta de poliestireno insolúvel. Quando traços de pireno são adicionados a estas soluções, o pireno se incorpora na fase central. Vários aspectos de suas propriedades espectroscópicas mudam indicando um ambiente mais hidrofóbico. A partir dessas mudanças, WILHELM e colaboradores¹⁸ identificaram e determinaram a concentração micelar crítica e o coeficiente de partição do pireno na micela.

Devido às suas propriedades como a alta solubilidade em água, baixa toxidez, viscosidade, complexação com ácidos orgânicos, interação com surfatantes, baixo conteúdo de cinzas e termoplasticidade, o PEO possui uma vasta aplicação industrial. É usado como fluido amortecedor em dentaduras e gomas; espessante; limpador de cerâmicas, vidros e superfícies metálicas; fluido em lentes de contato; detergente; auxiliar na reologia de tintas; lubrificante; jato cortante e redutor de fricção entre várias outras utilidades².

I.4. POLIELETRÓLITOS

Polieletrólitos ou poliions são macromoléculas com um grande número de grupos ionizáveis ao longo da cadeia principal. A neutralidade é mantida pela presença de contraíons de cargas opostas, tipicamente íons de baixa massa molar tais como Na^+ , H^+ , Br^- , Cl^- , etc.

A presença de cargas confere aos polieletrólitos propriedades e efeitos distintos que geralmente não são observados em soluções contendo macromoléculas neutras com composição química semelhante. A configuração média dos polieletrólitos em solução é estendida devido às interações repulsivas eletrostáticas entre os grupos ionizáveis¹⁹. Efeitos dessa natureza são geralmente observados através de técnicas de raio-X, difração de neutron, condutividade, viscosidade entre outras.

I.4.1. IONENOS

Os [n,m]-ionenos são polieletrólitos anfifílicos que apresentam em sua estrutura grupos iônicos (grupos amônio quaternários) e hidrofóbicos (segmentos metilênicos), onde n e m representam o número de unidades metilênicas entre os grupos amônio quaternários (Figura2).

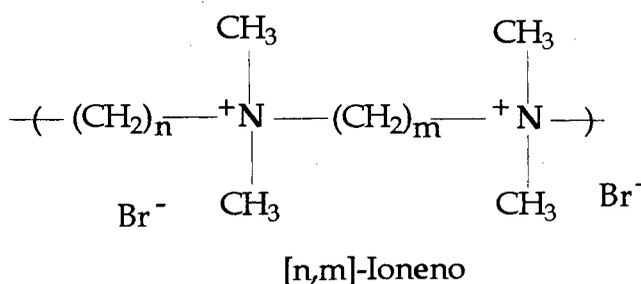


Figura 2. Representação estrutural da unidade monomérica de [n,m]-Ionenno.

Os ionenos podem ser considerados como modelos de polieletrólitos devido a sua fácil preparação (síntese)²⁰, incluindo a troca do contraíon, a larga variedade de suas estruturas químicas e grupos funcionais. Conseqüentemente, a densidade de carga pode ser variada, levando a materiais com propriedades entre sais cristalinos simples a vítreos com temperaturas de transição bem abaixo da temperatura ambiente⁸.

Estudos recentes sobre a incorporação e adsorção de sondas fluorescentes em [n,m]-ionenos²¹⁻²⁴, medidas experimentais de condutividade²⁵⁻²⁷ e viscosidade^{28,29} têm sido desenvolvidas visando avaliar aspectos conformacionais, estruturais e de natureza eletrostática.

A massa molar média de ionenos foi estimada por viscosimetria²⁸⁻³⁰, sedimentação³¹, difração de luz²⁸, ultracentrifugação⁸, através do cálculo do

número de grupos terminais⁸ e por cromatografia de permeação em gel⁸. Ionenos com pequenas distâncias entre os grupos amônio quaternário (por exemplo, [2,4]- e [3,3]- ionenos)²⁸ tem massas molares elevadas (~60.000 Da), enquanto que para uma série de [6,m]-ionenos, com m=5, 6, 8 e 10, a massa molar média determinada situa-se na faixa de 10.000 - 15.000Da. A diferença se deve, basicamente, a fatores como a alta densidade linear de carga na superfície do ioneno, evidenciado pela ligação de contraíons cloreto no [3,3]-ioneno que é significativamente maior do que no [6,6]-ioneno³², efeitos de solvente e temperatura³³.

A cristalinidade em ionenos depende do número de unidades metilênicas entre os sítios iônicos. Ionenos com pequeno número de unidades metilênicas (densidade iônica alta) geralmente são altamente cristalinos, enquanto que aqueles com largo número de unidades metilênicas (densidade iônica baixa) tem um grau de cristalinidade baixo ou são amorfos. A cristalinidade depende, também, do conteúdo de água, das condições de preparação, da história da amostra e da natureza do contraíon. Alguns ionenos como o [6,2]- ou [2,6] tendo como contraíon PF_6^- , SbF_6^- , e FeCl_4^- formam cristais aciculares enquanto que em [6,2]-ioneno tendo como contraíon I^- , Br^- , SCN^- e BPh_4^- morfologias esferulíticas tem sido encontradas, indicando menor cristalinidade^{7,8}.

Poucos dados são encontrados na literatura com relação a temperatura de fusão de ionenos, talvez porque os ionenos mais estudados são os haletos e para estes, as temperaturas de decomposição e fusão encontram-se muito próximos. A temperatura de fusão depende da estrutura química do ioneno e do seu contraíon⁸.

Ionenos em geral são altamente higroscópicos. A tendência de absorver água depende do tipo de contração e da natureza da cadeia. Diferentes graus de hidratação em ionenos aromáticos foram demonstrados através de calorimetria de varredura diferencial (DSC)⁸. A presença de água absorvida afeta significativamente a temperatura de transição vítrea de ionenos^{34,35}. TSUTSUI e colaboradores³⁵ observaram que o aumento da constante dielétrica de ionenos causado pela hidratação dos sítios iônicos é responsável pelo aumento na mobilidade da cadeia e assim pela extrema depressão da Tg. A discrepância entre dados de literatura das temperaturas de transição vítrea em ionenos pode ser explicada pelos diferentes graus de cristalinidade e diferentes concentrações de água residual ou solvente em amostras estudadas por diferentes autores.

As propriedades sólidas de ionenos vítreos tem sido investigadas recentemente por técnicas termoanalíticas, dielétricas e NMR do estado sólido³⁶. Estes resultados caracterizam a transição vítrea de ionenos como a de uma rede "*softening*" formada por cátions $-N^+$. Os segmentos da cadeia orgânica ligados aos centros catiônicos são móveis, estado vítreo. Sua dinâmica pode ser descrita como um movimento entre os terminais fixos. Os ânions elevam a condutividade iônica até mesmo a temperaturas abaixo da transição vítrea de ionenos^{36,27}.

Vários trabalhos referentes à interação de ionenos com polímeros neutros e carregados existem na literatura³⁷⁻⁴¹, 7. BORTEL e colaboradores⁴⁰ estudaram a complexação entre [2,6]-ioneno e polioxietileno (PEO) através de medidas de viscosidade reduzida. Observaram que, a viscosidade da mistura PEO/ioneno em água e em solução de KCl 0,1M, aumenta em relação aos valores obtidos para o PEO puro. Os autores atribuem este

aumento a formação de um complexo PEO/ioneno solúvel em água. O PEO inicialmente liga-se por pontes de hidrogênio à água e com a substituição destas pontes por grupos amônio quaternários, a viscosidade diminui. Por outro lado, a supressão das pontes de hidrogênio pode ser compensada pela repulsão eletrostática gerada através dos grupos amônio associados, aumentando assim as dimensões do complexo macromolecular.

I.4.2. POLI(4-ESTIRENOSSULFONATO DE SÓDIO)

Poli(4-estireno sulfonato de sódio) (PSS) é um polieletrólito aniônico que contém grupos sulfato na cadeia lateral e constituintes hidrofóbicos na cadeia principal (Figura 3).

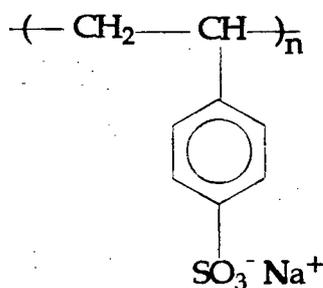


Figura 3. Representação estrutural da unidade monomérica do poli(4-estireno sulfonato de sódio)

Os polieletrólitos em soluções diluídas ou em soluções com força iônica baixa, apresentam um pico máximo na viscosidade reduzida seguido pela diminuição da viscosidade quando a concentração do polieletrólito tende a zero. Tal comportamento tem sido demonstrado para um número de polieletrólitos flexíveis e lineares, como hialuronato, carboximetil celulose, goma arábica, poliestireno sulfonato de sódio e outros. Alguns autores usam

o poliestirenosulfonato de sódio como modelo para elucidar este comportamento viscosimétrico. Segundo COHEN e colaboradores⁴² o máximo na viscosidade reduzida deve-se a adsorção do polieletrólito no tubo capilar ou a presença de impurezas. Por outro lado, ISE²⁰ refere-se a adsorção no tubo capilar como um efeito sem importância e paralelamente mostra que a viscosidade reduzida de PSS ($M_w=3 \times 10^4$) em regime diluído, aumenta com a diminuição da velocidade de cisalhamento.

RINAUDO e colaboradores⁴³ estudaram o efeito da velocidade de cisalhamento nas soluções de PSS ($M_w=2 \times 10^6$) na presença e ausência de NaCl e demonstraram que a altura e a posição do pico máximo observado na viscosidade reduzida é muito sensível às condições de velocidade usadas para realizar as medidas. O máximo aparece numa concentração crítica correspondente a 0,14g/L, na ausência de sal, enquanto que na presença de sal esse valor aumenta. Os autores também caracterizam o PSS como um polímero de natureza flexível.

Em trabalho recente, REED⁴⁴ propõem um modelo para explicar a existência do pico máximo na viscosidade reduzida de polieletrólitos com cadeias longas (hialuronato, PSS e poliacrilatos ionizados parcialmente). No modelo proposto, o pico máximo é devido a mudanças conformacionais do polieletrólito em função da força iônica total da solução.

Estudos da conformação de moléculas ligadas a diferentes tipos de grupos moleculares proporcionam informações que podem ser empregadas para um melhor entendimento de reações enzimáticas de biomoléculas, isto é, efeitos catalíticos, estereoseletividade e controle do curso de reações. Recentemente, técnicas fotoquímicas tem sido convenientemente empregadas para estudos conformacionais de diferentes sistemas. Por

exemplo, a velocidade de formação de um complexo no estado excitado (excímero) e a adição de sondas hidrofóbicas e hidrofílicas possibilitam a obtenção de informações sobre a polaridade do microambiente de sistemas como polieletrólitos, polímeros e surfatantes⁴⁵⁻⁴⁸. TURRO⁴⁸, usando como sonda fluorescente o brometo de (11-(3-Hexil-1-indolil)undecil)trimetilamônio analisou o microambiente do PSS e concluiu que a hidrofobicidade do PSS é muito alta, comparável à de sistemas micelares. Em outro trabalho, TURRO e colaboradores⁴⁶ estudaram o efeito da adição de PSS na formação do excímero do bicromóforo catiônico cloreto de bis(α -naftimetil)amônio (NDNP) e do monocromóforo catiônico cloreto de (α -naftilmetil)amônio (NMA). A emissão do excímero de NDNP e NMA aumenta acentuadamente na presença do polieletrólito em solução aquosa. Este aumento é atribuído a associação da sonda com o polieletrólito, através de interações hidrofílicas, eletrostáticas e hidrofóbicas⁴⁸. NaCl e $\text{Co}(\text{NH}_3)_5^-\text{Cl}_3$ entretanto, retardam a formação do excímero devido ao efeito protetor eletrostático induzido por estes, na atração entre a sonda catiônica e o macroíon aniônico. TURRO⁴⁵ mostrou, ainda, que a supressão de fosforescência num sistema onde a sonda e supressor são catiônicos, a presença de baixas concentrações de polieletrólito aniônico (PSS) aumenta consideravelmente a constante de velocidade de supressão. Estas observações sugerem que o supressor e a sonda encontram-se localizados ao redor do polieletrólito, e os movimentos difusionais são fortemente restritos e influenciados pelo movimento local dos grupos ionizáveis do polímero.

ELSA e colaboradores⁴⁹ utilizando supressores catiônico, aniônico e neutro estudaram as diferentes maneiras de interação eletrostática entre o agregado formado por PSS e brometo de dodecilmetilamônio (DTB),

usando como sondas fluorescentes o pireno, a xantona e o fenantreno. O agregado formado mostrou boa proteção para supressores negativos e neutros, entretanto supressores carregados positivamente suprimiram muito a fluorescência das sondas. Este efeito é explicado pela existência de um excesso de carga negativa no agregado PSS/DTB.

A importância dos agregados formados pela interação de surfatantes com polieletrólitos tem sido reconhecida em vários campos como, isolamento de membranas ligadas a proteínas, solubilização de polímeros, mudanças conformacionais em biopolímeros, flotação e floculação mineral.

I.5. MISCIBILIDADE

A miscibilidade é um dos parâmetros mais importante no estudo e desenvolvimento de novos materiais poliméricos. Para que uma blenda (mistura de dois ou mais polímeros) tenha propriedades superiores, a miscibilidade dos polímeros a nível molecular, é requerida⁵⁰. Tal propriedade pode ser predita através do estudo de blendas tanto no estado sólido como em solução⁵¹⁻⁵³. Estudos de miscibilidade em solução podem ser feitos através de análises espectroscópicas (fluorescência, infravermelho, RMN), viscosimétricas e cromatográficas (cromatografia gasosa inversa). E, no estado sólido, a partir de filmes obtidos pela evaporação do solvente ou pela fusão a partir de um misturador mecânico, por analisadores térmicos (DSC, DTMA e TMA), microscopia, espectroscopia de infravermelho, propriedades mecânico dinâmicas, viscosidade, etc.^{54,55}.

I.5.1. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A espectroscopia no infravermelho tem sido utilizada para estudar interações dipolares, principalmente pontes de hidrogênio, em blendas poliméricas. Pequenos deslocamentos da banda da ordem de 2cm^{-1} são importantes nestes estudos e são detectados facilmente com a utilização de infravermelho com transformada de Fourier⁵⁶.

I.5.2. TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA

As propriedades térmica de polímeros podem ser caracterizadas por temperaturas de transição específicas tais como a transição de fusão (T_m) da fase cristalina, a transição vítrea (T_g) da fase amorfa e a temperatura de decomposição (T_{dec}). A determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) é a técnica mais comumente usada e amplamente aceita como critério de avaliação da miscibilidade polímero-polímero. A existência de uma única T_g em uma blenda caracteriza-a como miscível. A transição vítrea ocorre quando na parte amorfa existem movimentos cooperativos envolvendo algumas dezenas de unidades repetidas⁵⁷. Uma mistura binária imiscível exibe duas T_g diferentes com valores próximos dos componentes puros. Uma blenda parcialmente miscível também apresenta duas $T_{g's}$, porém elas são deslocadas uma na direção da outra, na escala de temperatura. Em blendas nas quais um dos componentes é cristalino, a miscibilidade do sistema envolve um decréscimo na temperatura de fusão em função da composição da blenda. Este decaimento do ponto de fusão é, também,

considerado como um critério de miscibilidade em muitos estudos de blendas poliméricas⁵⁸.

I.5.3. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA

A técnica da fluorescência tem sido usada, tanto em solução quanto no estado sólido, no estudos de micelas de surfatantes, no estudo interativo destes com polímeros e polieletrólitos^{59,49} no estudo de polímeros^{18,60,61}, polieletrólitos^{24,45-48,62,63}, complexos³⁸ e no estudo de blendas poliméricas⁶⁴⁻⁶⁷. Esta técnica fornece informações sobre o comportamento das cadeias poliméricas a nível molecular através da adição de uma sonda fluorescente ao sistema. O pireno é uma das sondas comumente usadas. Por ser uma sonda hidrofóbica, o pireno permite avaliar mudanças conformacionais através da razão das bandas III/I do seu espectro de fluorescência.

A excitação também pode ser induzida por um processo bimolecular, tal como transferência de energia marcando-se os polímeros com cromóforos doadores e aceptores de energia. Tais sistemas tem sido utilizados como sondas sensíveis nas investigações de interpenetrações de espécies poliméricas^{54,68}.

I.5.4. MICROSCOPIA

A visualização direta da presença de uma ou duas fases é frequentemente utilizada como técnica de estudo de miscibilidade em polímeros⁶⁹. Métodos microscópicos podem ser divididos em três diferentes

categorias: 1) microscopia óptica; 2) microscopia eletrônica de transmissão e 3) microscopia eletrônica de varredura.

I.5.5. VISCOSIDADE

Medidas viscosimétricas tem sido usadas para avaliar a miscibilidade de blendas poliméricas em solução⁵¹⁻⁵⁵. Diferentes critérios tem sido propostos para predizer a miscibilidade de blendas poliméricas. O primeiro deles, desenvolvido por CATSIFF and HEWETT (equação 1) foi usado como referência base para a determinação da interação entre polímeros em solução⁵¹, onde η_{spm} é a viscosidade específica da mistura, $(\eta_{sp,A})_C$ e

$$\eta_{spm} = \frac{C_A (\eta_{sp,A})_C + C_B (\eta_{sp,B})_C}{C} \quad (1)$$

$(\eta_{sp,B})_C$ correspondem às viscosidades específicas dos componentes A e B, respectivamente, na concentração total C, sendo $C = C_A + C_B$. Quando os valores calculados são superiores aos valores experimentais a blenda é considerada imiscível do contrário, miscível.

Um outro critério foi proposto por SUN e colaboradores⁵² (equação 2) onde a miscibilidade é avaliada através do parâmetro alfa, onde K_{BLENDA} é o

$$\alpha = K_{BLENDA} - K_m \quad (2)$$

$$K_m = \frac{k_A [\eta]_A^2 W_A^2 + k_B [\eta]_B^2 W_B^2 + 2(k_A k_B)^{0.5} [\eta]_A [\eta]_B W_A W_B}{([\eta]_A W_A + [\eta]_B W_B)^2} \quad (3)$$

valor experimental e K_m o valor calculado, pela equação 3, da constante de Huggins para a blenda. Na equação 3, W_A e W_B correspondem a fração em peso dos componentes A e B, respectivamente, $[\eta]_A$ e $[\eta]_B$ as viscosidades intrínsecas, e K_A e K_B as constantes de Huggins para os componentes puros. Experimentalmente a constante de Huggins é determinada por $K = b/[\eta]^2$, sendo b a inclinação da reta n_{sp}/C vs. C (onde $C = C_A + C_B$). Valores de alfa positivos são característicos de blendas miscíveis e valores negativos de blendas imiscíveis.

O coeficiente de Huggins (K) não depende somente da interação hidrodinâmica intermolecular mas também de muitos outros fatores, os quais certamente incluem este e, também, da massa molecular, do gradiente de velocidade (a influência do gradiente de velocidade na viscosidade intrínseca é, entretanto, negligenciado, em valores menores de $1500s^{-1}$) e do grau de ramificação da cadeia⁷⁰. Normalmente K varia entre 0,3 em um solvente Θ e, 0,7 em um bom solvente^{71,72}. Valores superiores a 0,7 podem ser obtidos decorrentes da presença de entrelaçamentos intermoleculares na solução polimérica⁷³.

I.5.5.1. FUNDAMENTOS DE REOLOGIA

Reologia é definida como a ciência da deformação e do fluxo da matéria. Em compostos de natureza polimérica as propriedades reológicas dependem da massa molar e de sua distribuição, da possibilidade de formação de ligações intermoleculares, da forma que a molécula adota quando em solução, da concentração, da temperatura em que são efetuadas

as medidas, da intensidade da força aplicada sobre o material, entre outros fatores.

Os fluidos cuja viscosidade independe da velocidade de cisalhamento, a temperatura e pressão constantes, são denominados Newtonianos e aqueles, cuja viscosidade depende do valor instantâneo da velocidade de cisalhamento, independente do tempo, são os fluidos não-Newtonianos⁷⁴.

Normalmente, os polímeros em solução diluída demonstram um comportamento análogo ao de um líquido Newtoniano. E em solução concentrada ou no estado fundido, apresentam comportamento reológico denominado de não-Newtoniano⁷⁴.

O comportamento reológico dos corpos fluidos também pode ser caracterizado pela curva de fluxo, obtida pela relação entre a tensão de cisalhamento (força/área cisalhada) e a velocidade de cisalhamento (ou taxa de deformação) (Figura 4a-d)⁷⁵.

A curva de fluxo de um fluido Newtoniano é uma linha reta, que passa através da origem (Figura 4a) onde a viscosidade, η , é definida pela equação 4.

$$\eta = \frac{\text{tensão de cisalhamento}}{\text{velocidade de cisalhamento}} = \frac{\sigma}{\gamma} \quad (4)$$

Os fluidos não-Newtonianos, em geral, encontram-se subdivididos em três classes: bingham (Figura 4b), pseudoplástico (Figura 4c) e dilatante (Figura 4d).

Os fluidos de bingham necessitam de uma tensão de cisalhamento mínima para começar a fluir (σ_0). Após esta tensão inicial, o líquido escoar mantendo uma relação constante entre tensão e velocidade de cisalhamento.

Seguem estes modelos suspensões e emulsões concentradas como tintas e dentifrícios^{75,76}. Os modelos de Bingham (equação 5) e Casson (equação 6) servem para descrever os materiais com comportamento reológico de bingham; onde η é a viscosidade plástica.

$$\sigma = \sigma_0 + (\eta\dot{\gamma}) \quad (5)$$

$$\sigma^{1/2} = \sigma_0^{1/2} + (\eta\dot{\gamma})^{1/2} \quad (6)$$

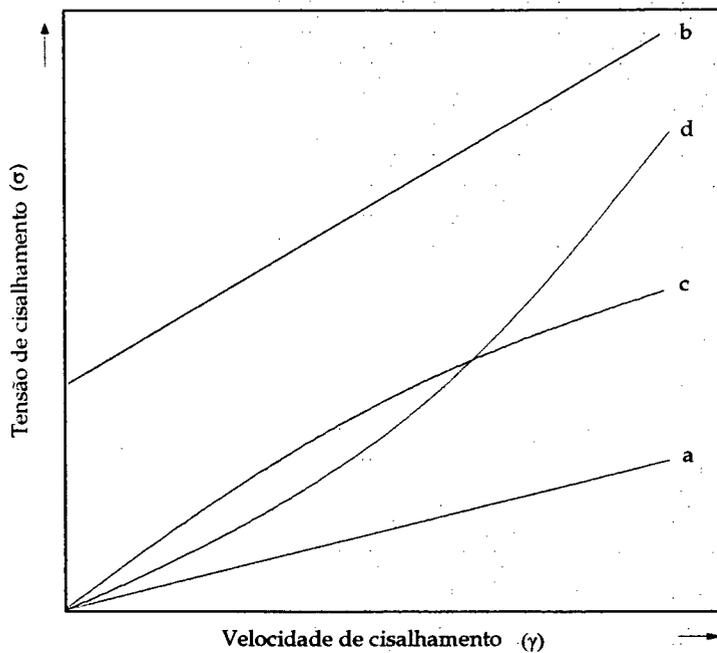


Figura 4. Tipos de curva de fluxo⁷⁵, a)Newtoniano; b)Bingham; c)Pseudoplástico; d)Dilatante.

Os materiais com comportamento dilatante ou pseudoplástico não necessitam de uma tensão inicial mínima para escoarem. Porém, a viscosidade destes fluidos varia de forma não linear com a velocidade de cisalhamento. O comportamento dilatante pode ser evidenciado em suspensões altamente concentradas, cujas partículas constituintes são irregulares e não se orientam facilmente, ou em polímeros fundidos onde há formação de cristais durante o processo de escoamento. Nos fluidos pseudoplásticos, a diminuição da viscosidade com o aumento da velocidade de cisalhamento pode ser explicada através da orientação das moléculas na direção do fluxo e através da mudança conformacional, o que torna a resistência ao escoamento cada vez menor^{75,77}.

O modelo *Power Law*⁷⁸⁻⁸⁰ fornece um índice de comportamento de fluxo (n) que caracteriza os comportamentos newtoniano, pseudoplástico e dilatante. O modelo é expresso pela equação 7, onde $n = \frac{1}{N}$ e a k é a consistência. Fluido *power law* com $N=1$, é considerado newtoniano, $N>1$, pseudoplástico (*shear thinning*) e $N<1$, dilatante (*shear thickening*). Este modelo somente pode ser aplicado em sistemas nos quais o gráfico do logaritmo da tensão de cisalhamento versus logaritmo da velocidade de cisalhamento é linear.

$$\sigma = k\dot{\gamma}^n \quad (7)$$

CAPÍTULO II

II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1. MATERIAIS

O polímero polioxietileno (PEO, $M_w=300.000\text{Da}$) e os polieletrólitos poli(4-estirenosulfonato de sódio) (PSS, $M_w= 70.000$) e 3,6-ioneno (ION, $M_w\sim 15.000$) foram adquiridos da Aldrich. O polieletrólito PSS foi previamente purificado por diálise, por um período de 72 horas. Os sais NaCl e NaBr, p.a., tiveram procedência da Merck e o brometo de N-Etilpiridínio (NEP) foi preparado pela reação (quatro dias a temperatura ambiente) de piridina seca com 1-bromoetano em excesso. O produto branco cristalino foi coletado por filtração, lavado várias vezes com acetato de etila e seco a vácuo⁸¹.

II.2. MÉTODOS

II.2.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Inicialmente soluções aquosas de PEO, ION e PSS isoladas foram preparadas à temperatura ambiente. Após foram preparadas misturas a uma concentração final de 2g/dL nas quais variou-se a percentagem dos componentes. As misturas foram mantidas sob agitação constante durante uma hora. Para análises viscosimétricas, as soluções com concentração final de 2,0g/dL foram diluídas 1:1, 1:2, 1:3 e 1:3,6, alterando desta forma a concentração final da mistura.

II.2.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foram registrados em um FT-IR da Perkin-Elmer, modelo 2400. Alguns mililitros de cada solução foram colocados sobre janelas de BaF₂ e após evaporação total do solvente foram mantidos em dessecador para posterior análise.

II.2.3. MEDIDAS DE VISCOSIDADE

As análises foram realizadas no Laboratório de Biopolímeros, da Universidade Federal do Paraná, em um reômetro da Brookfield⁸², modelo LDV III, com cone coaxial, para baixas velocidades de cisalhamento (*spindles*: ULA e SC4-18) e modelo CP, com cone placa para altas velocidades de cisalhamento (*spindles*: CP-40 e CP-52). As viscosidades aparentes foram calculadas pelo programa RheoCalc 1.1. As temperaturas das análises foram de 20±0,1 e 25±0,1°C. As análises foram feitas na ausência e em presença de NaCl 0,1M.

O sistema de análise do reômetro Brookfield consiste na medida do torque requerido (resistência à rotação) para girar um elemento (*spindle*) imerso num fluido. O *spindle* é movido por um motor sincronizador através de uma mola (cobre-berílio) calibrada, a resistência à rotação (torque) produz uma deflexão na mola que é proporcional à tensão de cisalhamento (*shear stress*) do fluido. A viscosidade pode ser calculada a partir da geometria do *spindle*, do seu tamanho, de sua velocidade de rotação

(proporcional a velocidade de cisalhamento, *shear rate*) e da tensão relativa ao torque.

A unidade de viscosidade aparente (η) no sistema internacional (SI) corresponde a viscosidade de um fluido que necessita de uma força F de 1 Newton (N) por metro quadrado (m^2) de superfície (σ) para manter um gradiente de velocidade (γ) de 1m/s entre dois planos distantes 1 metro. A unidade utilizada no SI é o miliPascal.segundo (mPa.s) onde um Pa.s equivale a um centipoise (cP).

II.2.4. MEDIDAS DE FLUORESCÊNCIA

Os espectros de fluorescência do pireno em soluções de PSS, ION e PEO isolados e blendas PEO/polieletrólito foi obtido em um espectrofluorímetro Perkin-Elmer LS-5B. A excitação do pireno foi feita em um comprimento de onda de 310 nm sendo as concentrações finais deste da ordem de 2×10^{-7} - 5×10^{-7} M. As intensidades relativas das bandas vibracionais da fluorescência do pireno foram determinadas a partir do espectro de emissão (360 - 460 nm, fendas ex/em: 2,5/5 nm).

Alíquotas sucessivas (0-100 μ l) dos supressores de fluorescência do pireno (brometo de sódio e brometo de N-Etilpiridínio) foram adicionadas às soluções iniciais, registrando-se o espectro de fluorescência após cada adição, para determinar a intensidade de fluorescência. Estas intensidades foram corrigidas para a diluição. As soluções estoques de brometo de sódio (3M), N-Etilpiridínio (0,26M) em água e a solução estoque de pireno em etanol foram preparadas massa/massa.

Todas as análises das blendas PEO/PSS, PSS e PEO foram feitas após diluição 1:10 pois a resolução do espectro do pireno em soluções concentradas de PSS não é boa.

II.2.5. ANÁLISE TÉRMICA

As análises de calorimetria de varredura diferencial⁸³ (DSC) das misturas e dos componentes puros foram realizadas em um DSC-50, da Shimadzu. O DSC avalia mudanças de temperatura entre a referência e a amostra sendo estas compensadas por um fluxo de calor que é registrado nos termogramas. Trinta mililitros das soluções dos componentes puros e das blendas foram colocados em placas de petri e deixados na capela até evaporação do solvente. A seguir as amostras foram colocadas em estufa a vácuo, a 40°C, por 72 horas. De 2,0 - 5,0 mg de cada amostra foram colocadas numa panela de alumínio sendo então submetidas ao DSC para obtenção dos termogramas. Em todas as corridas usou-se fluxo de nitrogênio de 25ml/min e uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Para cada experimento de DSC foram realizados três aquecimentos sucessivos denominados de primeira, segunda e terceira corridas, respectivamente. Sem remoção da amostra, o equipamento foi lentamente resfriado ao final da primeira corrida dando início após, a segunda corrida. No término da segunda corrida submeteu-se a amostra a um choque térmico em nitrogênio líquido (favorece uma maior percentagem da fase amorfa). Uma terceira corrida foi feita após o choque térmico variando-se a temperatura de -70°C até 220°C para o sistema PEO/ION e até 300°C para o sistema PEO/PSS. Fez-se também, um estudo da influência da primeira corrida no termograma da segunda corrida

sistema PEO/ION e até 300°C para o sistema PEO/PSS. Fez-se também, um estudo da influência da primeira corrida no termograma da segunda corrida na análise das blendas PEO/PSS, variando o intervalo de temperatura de varredura da primeira corrida da temperatura ambiente até 100°C, temperatura ambiente até 200°C, temperatura ambiente até 250°C e temperatura ambiente até 300°C.

Análises termogravimétricas (TGA) foram feitas para as blendas e componentes puros em um TGA-50 marca Shimadzu. O TGA avalia mudanças na massa de uma amostra em função da temperatura. Na prática as transformações que podem ser observadas incluem: evaporação, sublimação, decomposição, oxidação, redução, adsorção e desorção de gases. Neste trabalho a finalidade do emprego desta técnica é avaliar o conteúdo de água e a estabilidade térmica dos componentes puros e blendas. Todas as análises foram realizadas sob fluxo de nitrogênio de 25ml/min.

II.2.6. MICROSCOPIA ÓPTICA

As análises de microscopia óptica dos componentes puros e das blendas PEO/polieletrólito foram feitas em um microscópio óptico Olympus com polarizadores cruzados. Pequena massa do filme da amostra foi colocada numa placa de vidro limpa e seca, sobrepondo uma lamínula à mesma, levando-a ao microscópio para observação. Usou-se uma lente de aumento de 12,5X. As amostras foram lentamente aquecidas até 120°C (5°C/min), lentamente resfriadas (5°C/min), e após fez-se mais um aquecimento lento até 200°C para as blendas PEO/ION e até 300°C para as blendas PEO/PSS seguido por um resfriamento lento.

II.2.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Somente a morfologia de algumas blendas PEO/PSS e PEO/ION foram observadas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo PHILIPS XL 30. Pequenos pedaços dos filmes das amostras foram fraturados em nitrogênio líquido, para evitar que a mobilidade das cadeias altere as estruturas da superfície de fratura, e fixados em suportes adequados. A superfície das amostras foi revestida com uma fina camada de ouro pela vaporização do ouro numa campânula, usando um metalizador modelo P-S2 DIODE SPUTTERING SYSTEM, fabricado pela ISI (International Scientific Instruments), seguindo depois para as análises no MEV. As fotos foram tiradas com um aumento de 5000 vezes.

CAPÍTULO III

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

De acordo com os espectros de FT-IR dos componentes puros foram observadas alterações nos espectros das blendas PEO/PSS somente na região de $900-1300\text{cm}^{-1}$ (Figura 5a-g). O estiramento do grupo C-O-C corresponde no espectro do PEO^{84, 85} puro a uma banda forte em 1112cm^{-1} e as bandas correspondentes aos grupamentos sulfonato e estiramento do anél dissustituído no PSS²⁵ puro, encontram-se em 1192cm^{-1} e 1132cm^{-1} - 1040cm^{-1} , respectivamente. A localização destes grupos na mesma região do espectro, principalmente a banda em 1132cm^{-1} do PSS e 1112cm^{-1} do PEO, dificulta a observação de possíveis deslocamentos devido a sobreposição parcial que uma banda pode causar na outra. Contudo, com o aumento da percentagem de PEO na blenda PEO/PSS, observa-se um alargamento nas bandas localizadas nesta região (Figuras 5b-5f). Este alargamento é um indicativo de alguma forma interativa entre os componentes da blenda. Uma segunda alteração observada nos espectros da Figura 5, está associada às bandas em 960cm^{-1} e 948cm^{-1} que representam diferentes simetrias da molécula do PEO^{84, 85}. A banda em 960cm^{-1} corresponde ao estiramento assimétrico do grupo CH_2 acoplada ao estiramento assimétrico de C-O-C e a banda em 948cm^{-1} está associada com o estiramento simétrica do grupo CH_2 e o estiramento assimétrico de C-O-C. No PEO puro observa-se a

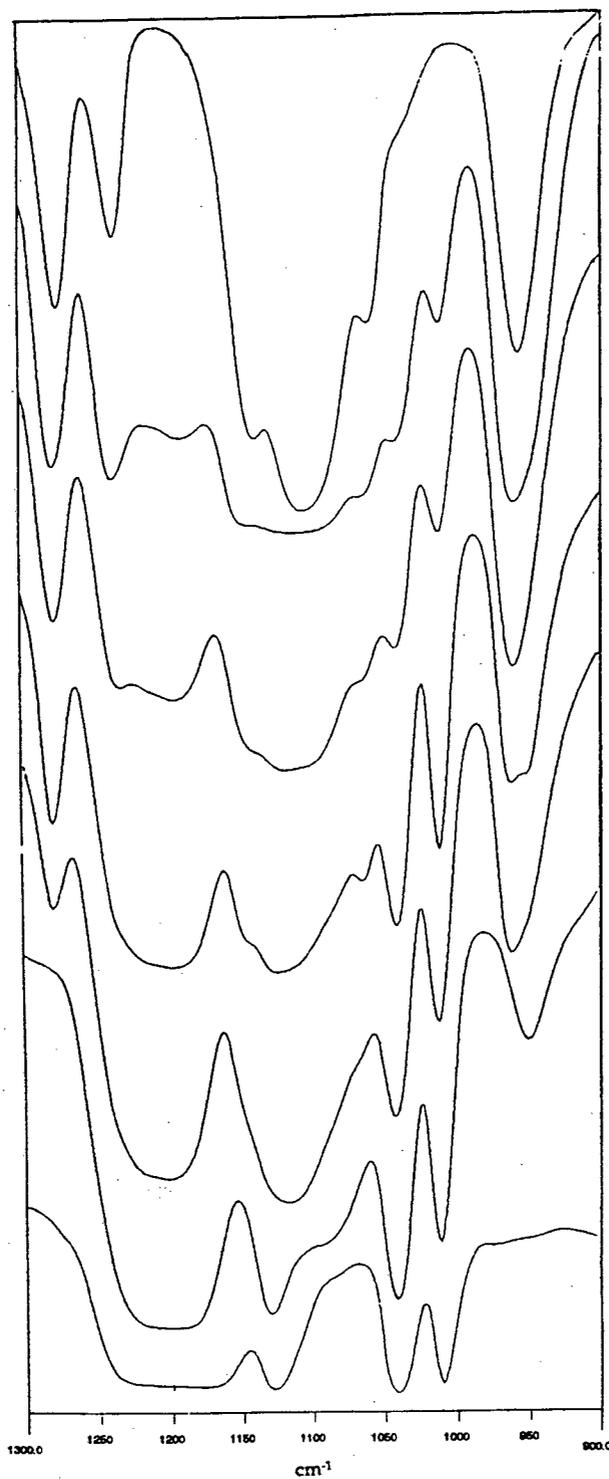


Figura 5. Sobreposição dos espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier para as diferentes composições das blends PEO/PSS, a: 0/100, b: 25/75, c: 40/60, d: 50/50, e: 70/30, f: 58/15, g: 100/0.

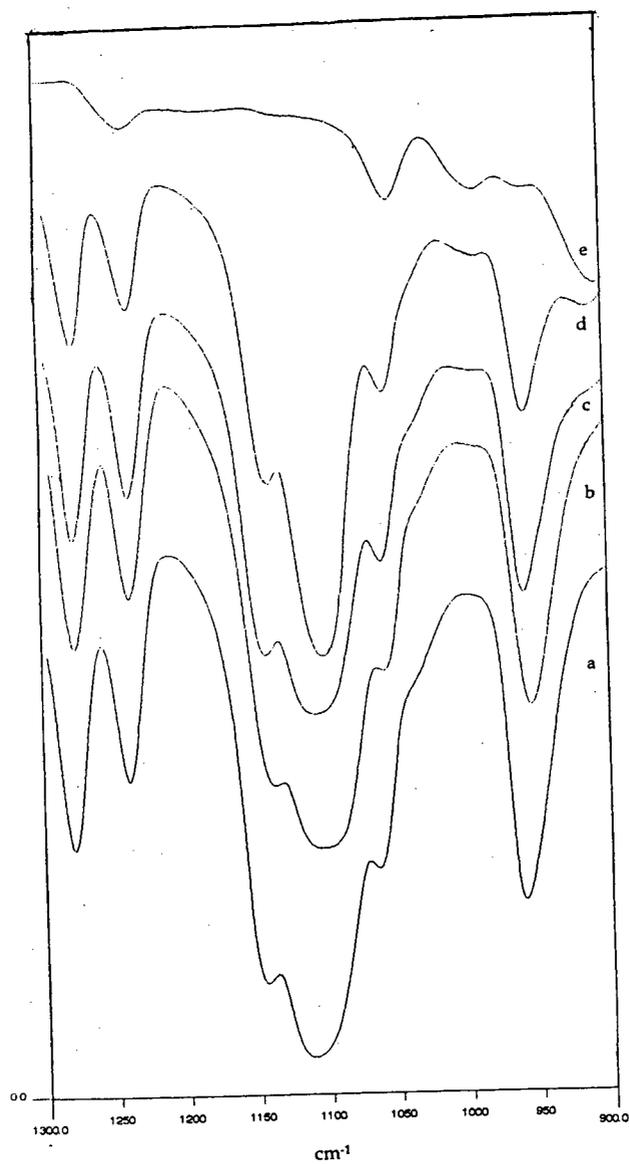


Figura 6. Sobreposição dos espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier para as diferentes composições das blends PEO/ION; a: 100/0, b: 30/70, c: 50/50, d: 75/25, e: 0/100.

banda em 960cm^{-1} enquanto que nas blendas com percentagem de PEO < 40% a banda em 948cm^{-1} é a mais evidente. Esta inversão está associada com a característica conformacional do PSS que se apresenta mais enovelado, ou seja, menos estendido que o PEO.

Como o espectro do ioneno não possui bandas coincidentes com o PEO puro, a análise dos espectros de FT-IR das blendas PEO/ION torna-se mais fácil, não se observando nenhum deslocamento nas bandas dos grupos característicos dos componentes da blenda. Ao contrário do que aconteceu nas blendas PEO/PSS, para as blendas PEO/ION na região de 900cm^{-1} - 1300cm^{-1} , nenhuma alteração foi observada nos espectros (Figura 6). Estes aspectos sugerem a ausência de interações nas blendas PEO/ION.

III.2. ANÁLISE VISCOSIMÉTRICA

As Figuras 7 e 8 mostram o comportamento reológico dos componentes puros e blendas PEO/polieletrólito em soluções aquosas de NaCl 0,1M, a 25°C . Os polieletrólitos puros mostram um comportamento Newtoniano, ou seja, a viscosidade independe da velocidade de cisalhamento. O PEO puro apresenta um comportamento não-Newtoniano a baixos valores de velocidade de cisalhamento ($\sim < 180 \text{ seg}^{-1}$), caracterizado como pseudoplástico pois a viscosidade diminui com o aumento da velocidade de cisalhamento. Em valores superiores de velocidade de cisalhamento o comportamento é Newtoniano. Este mesmo comportamento foi observado para soluções de PEO puro numa faixa de concentração de 0,5 - 2,0g/dL (Figura 9). O comportamento não-Newtoniano e a existência de

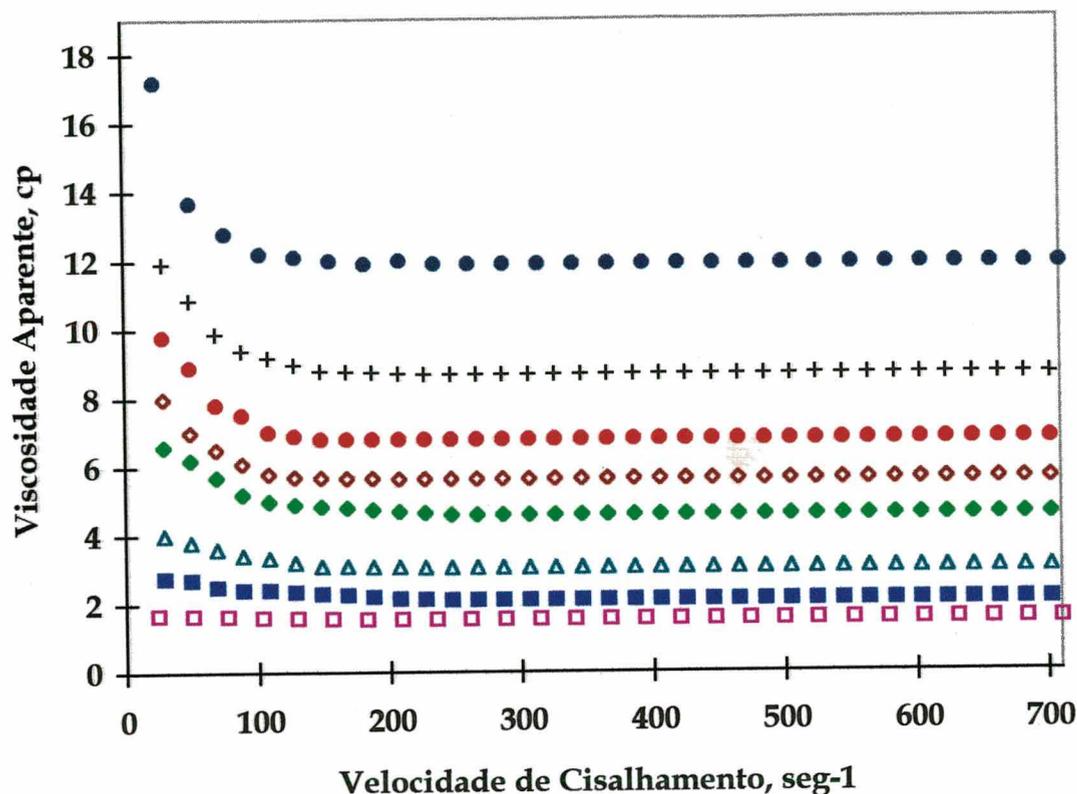


Figura 7. Viscosidade aparente de blends PEO/ION em NaCl 0,1M, a 25°C: 0/100 (□), 17/83 (■), 30/70 (△), 50/50 (◇), 60/40 (◇), 70/30 (●), 85/15 (+) e 100/0 (●).

uma região Newtoniana observados a baixos e altos valores de velocidade de cisalhamento, respectivamente, indicam uma quebra de interações intermoleculares fracas, originando agregados isolados. Todas as blends estudadas seguem o comportamento do PEO puro, independente da natureza do polieletrólito, o qual é reversível. A reversibilidade foi comprovada por uma medida sequencial da viscosidade de baixos a altos valores de velocidade de cisalhamento, retornando ao valor original (Figura 10).

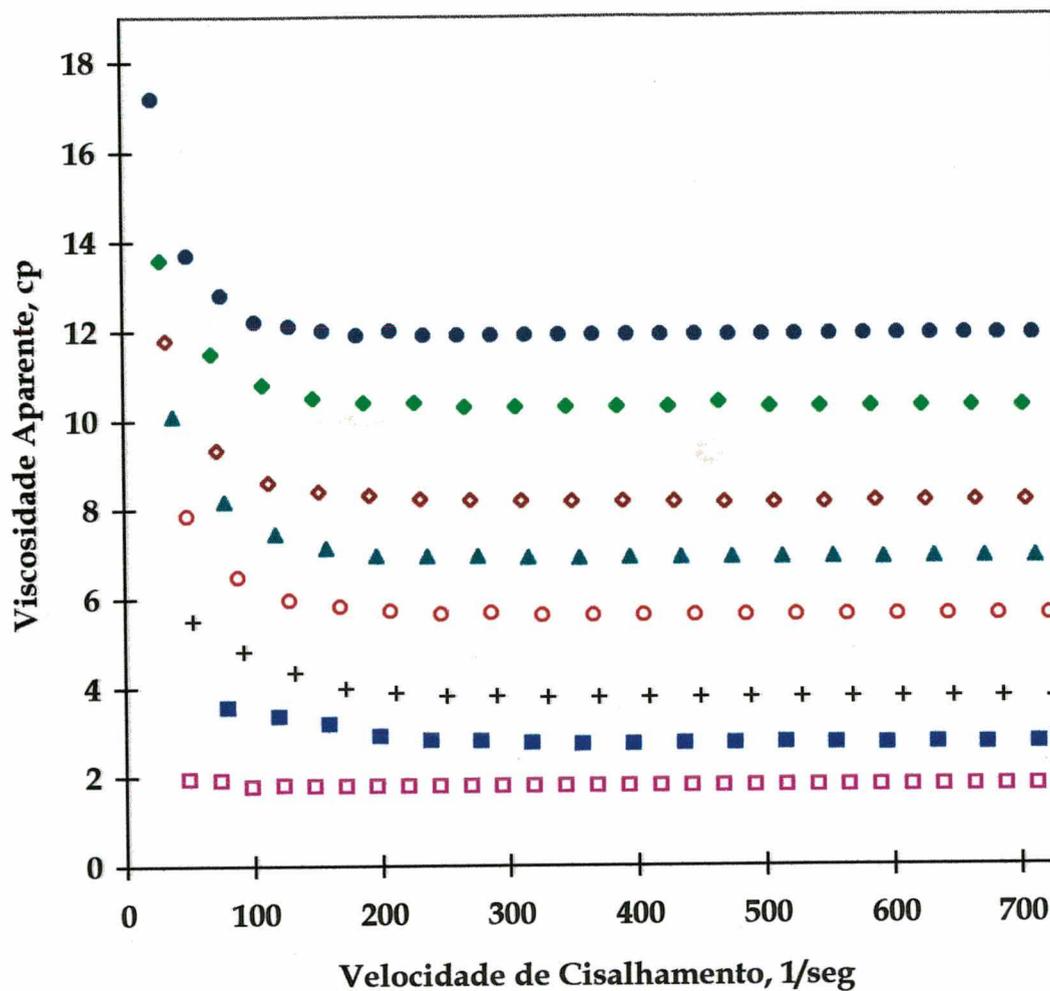


Figura 8. Viscosidade aparente de blendas PEO/PSS em NaCl 0,1M, a 25°C: 0/100(□), 17/83 (■), 30/70 (+), 50/50 (○), 60/40 (▲), 70/30 (◇), 85/15 (◆) e 100/0 (●).

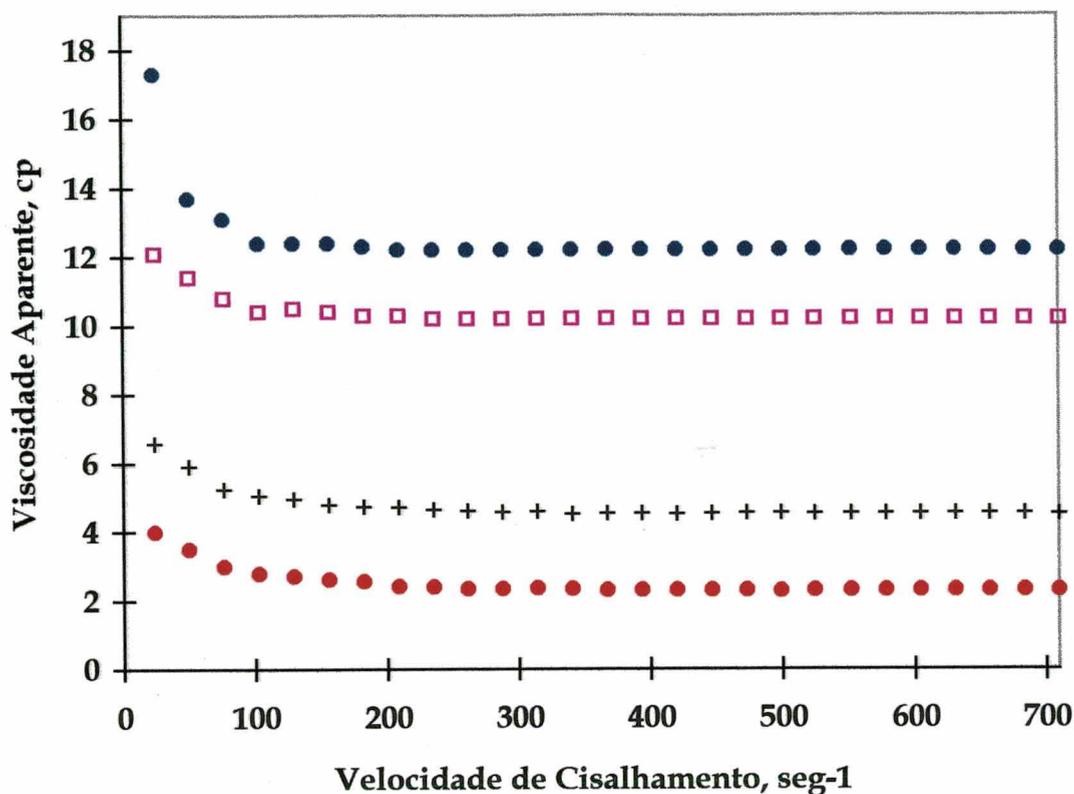


Figura 9. Viscosidade aparente de soluções aquosas de PEO, a 25°C: 0,5g/dL (●), 1,0g/dL (+), 1,5g/dL (□) e 2,5 g/dL (●).

O comportamento acima discutido é, em parte, confirmado pelas curvas de fluxo para os componentes puros e blendas, mostradas nas Figuras 11 e 12. Observa-se que a razão entre velocidade e tensão de cisalhamento permanece constante e que as soluções não necessitam de uma tensão inicial para fluir, pois as curvas passam pela origem, caracterizando um comportamento Newtoniano. Não é possível distinguir neste gráfico a

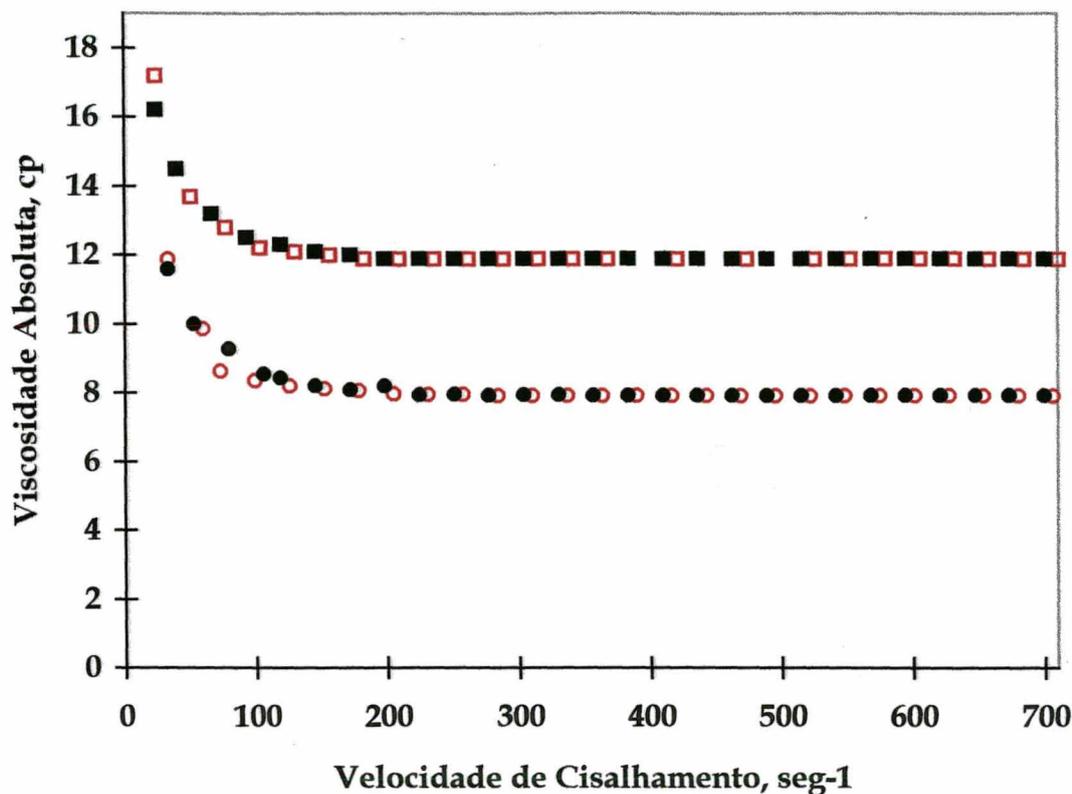


Figura 10. Análise sequencial da viscosidade de baixo a altos (□, ○) valores de velocidade de cisalhamento retornando ao valor original (■,●).

região não-Newtoniana, portanto, para uma melhor visualização dos respectivos comportamentos, aplicou-se o modelo *power law*⁷⁸⁻⁸⁰ (equação 7). O modelo *power law*, fornece o índice de fluxo (n) que descreve satisfatoriamente o comportamento de polímeros fundidos e em solução. Os valores para o inverso do índice de fluxo ($N=1/n$) das blendas estão representados na Tabela 1. Valores de N maiores que 1 definem um comportamento pseudoplástico e iguais a 1, um comportamento Newtoniano. Os valores de N calculados foram semelhantes para os dois sistemas, PEO/ION e PEO/PSS, indicando comportamentos semelhantes,

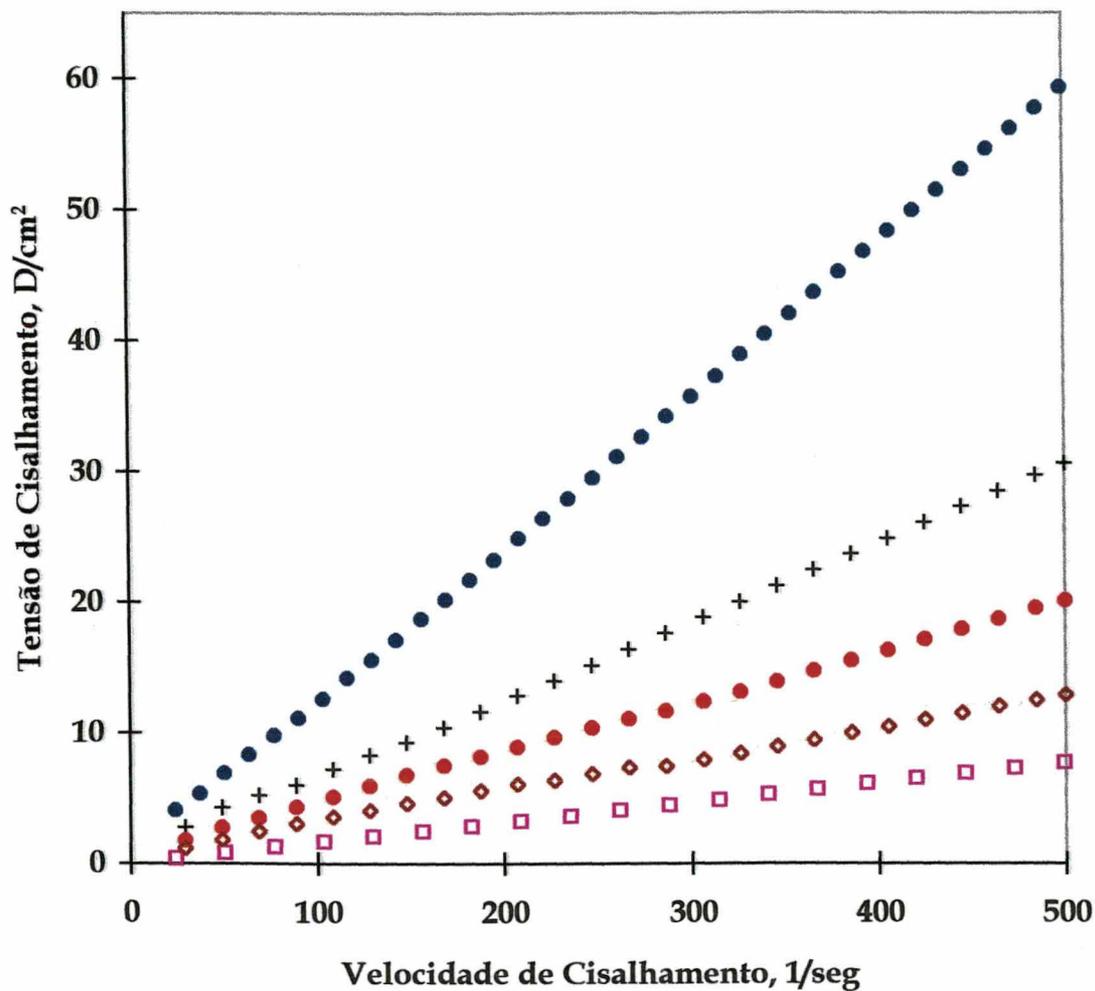


Figura 11. Curva de fluxo de blends PEO/ION, em NaCl 0,1M, a 25°C: 100/0 (●), 70/30 (+), 50/50 (●), 30/30 (◇) e 0/100 (□).

confirmando o acima discutido. Na presença de NaCl 0,1M os valores de N diminuem sem alterar o comportamento geral dos sistemas.

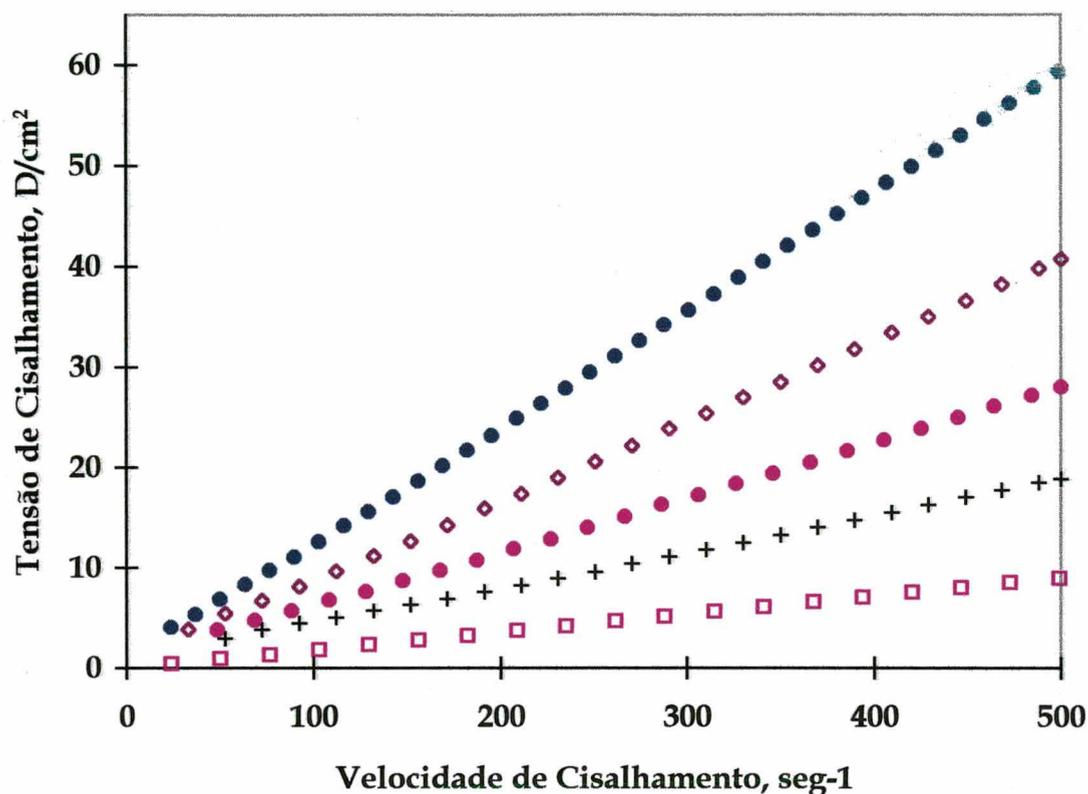


Figura 12. Curva de fluxo de blends PEO/PSS, em NaCl 0,1M, a 25°C: 100/0 (●), 70/30 (◇), 50/50 (●), 30/70 (+) e 0/100 (□).

A influência da conformação nas interações intermoleculares foi analisada em soluções aquosas na ausência de NaCl, em NaCl 0,025M e a 20°C (Figura 13). Comparativamente aos valores de viscosidade aparente das soluções das blends obtidos a 25°C e na ausência de sal, uma diminuição de 5 graus na temperatura diminuiu de 2 a 0,5 unidades de centipoise o valor da viscosidade aparente; a adição de NaCl 0,025M diminuiu o valor de 1,0 a 0,5 centipoise e NaCl 0,1M de ~ 2,0 centipoise. O

Tabela 1. Valores do inverso dos índices de fluxo (N) para os componentes puros e respectivas blendas, a 25°C, onde A e B representam baixos e altos valores de velocidade de cisalhamento, respectivamente.

BLENDAS PEO/POLIELETRÓLITO	A		B	
	NaCl 0,1M	SEM NaCl	NaCl 0,1M	SEM NaCl
100/0	1,23	1,25	1,01	1,02
0/100*	1,01	1,03	1,00	1,00
85/15*	1,19	1,26	1,02	1,02
70/30*	1,20	1,25	1,02	1,00
50/50*	1,20	1,27	1,01	1,03
30/70*	1,25	1,27	1,01	1,02
17/83*	1,26	1,41	1,02	1,01
0/100**	1,02	1,04	1,01	1,00
85/15**	1,18	1,25	1,01	1,01
70/30**	1,19	1,24	1,01	1,00
50/50**	1,19	1,25	1,02	1,01
30/70**	1,23	1,26	1,01	1,00
17/83**	1,25	1,30	1,01	1,01

* blendas PEO/PSS, ** blendas PEO/ION

comportamento viscosimétrico em todas as análises entretanto, foi idêntico ao mostrado na Figura 13. Sob estas condições, o comportamento apresentado indica que não houve mudança conformacional nas blendas e componentes puros mas apenas uma diminuição das interações intermoleculares, comprovado pela diminuição da viscosidade aparente (Figuras 14A e 14B, os valores das viscosidades aparentes foram extrapolados a partir da região Newtoniana.).

As Figuras 15A e 15B comparam os dados de viscosidade de soluções aquosas de PEO puro relativamente às blendas PEO/polieletrólito na ausência (Figura 13A) e presença (Figura 13B) de NaCl 0,1M. As soluções dos polieletrólitos puros possuem valores de viscosidade aparente

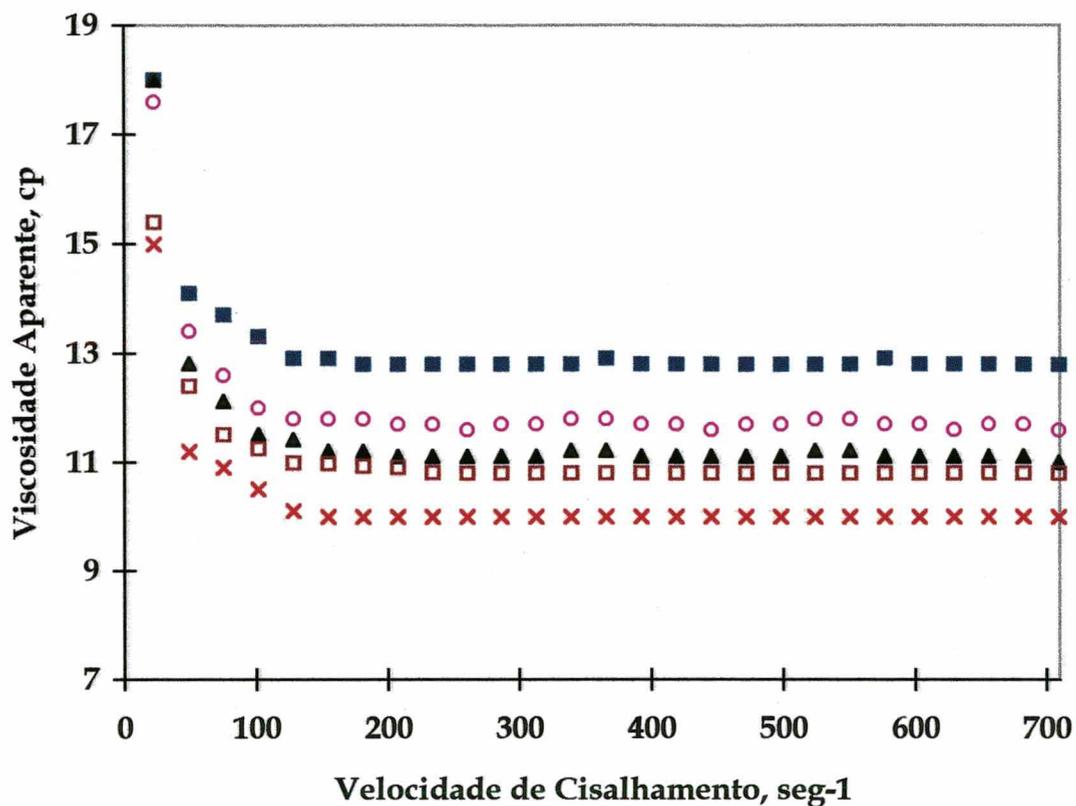


Figura 13. Viscosidade aparente da blenda PEO/PSS (75/25): a 25°C na presença de NaCl 0,1M (X); a 25°C na ausência de sal (□); a 20°C na presença de NaCl 0,1M (▲); a 20°C na presença de NaCl 0,025M (○) e a 20°C na ausência de sal (■).

semelhantes. Entretanto, blendas PEO/PSS apresentam um aumento maior na viscosidade em relação às blendas PEO/ION, as quais mostraram um aumento pouco significativo em relação ao PEO puro. Nota-se, então, que os sistemas PEO/PSS e PEO/ION comportam-se de forma diferente.

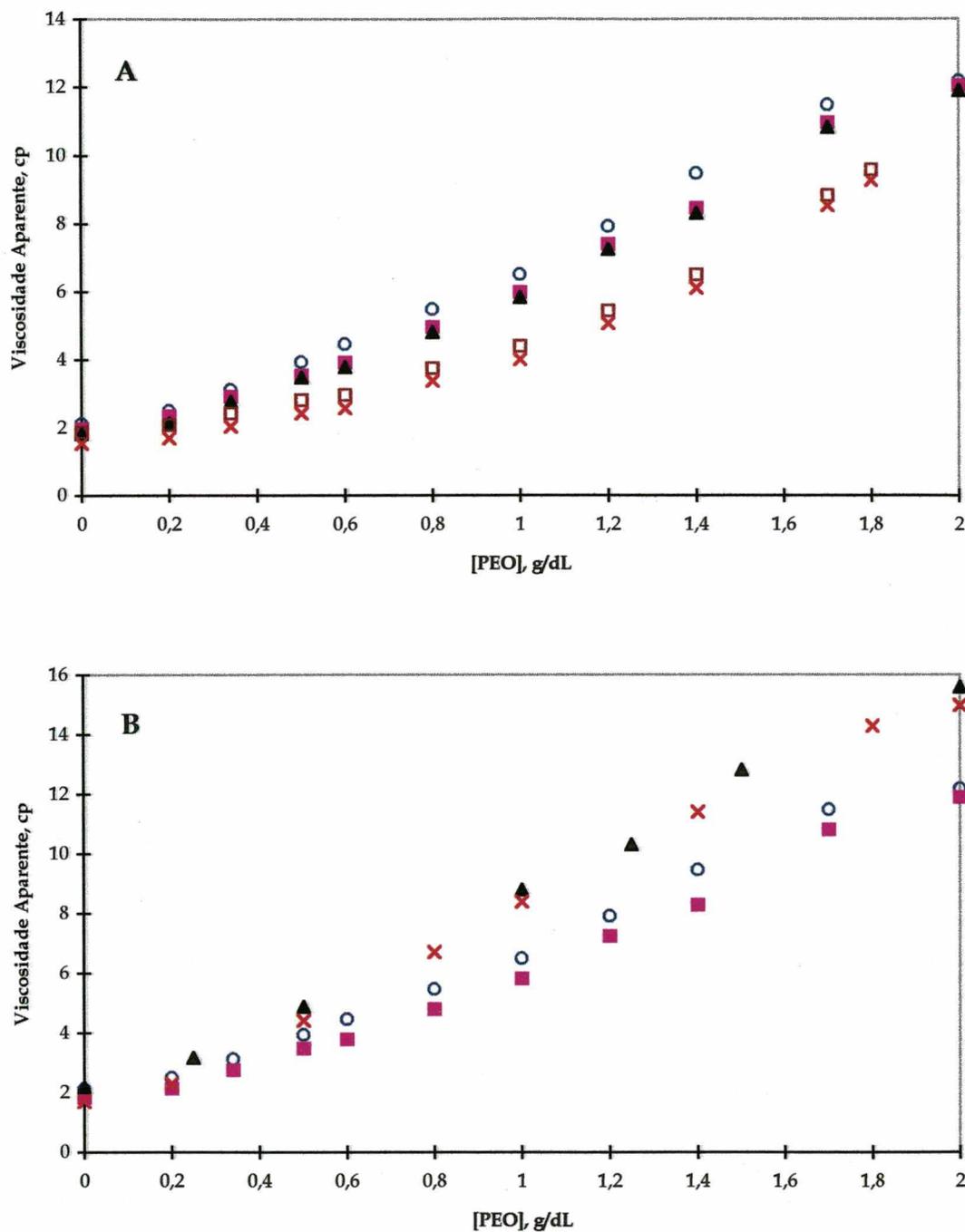


Figura 14. Viscosidade aparente vs. concentração de PEO em soluções aquosas das blends:

(A) - PEO/ION, a 25°C, na presença (X) e na ausência (□) de NaCl 0,1M; PEO/PSS, a 25°C, na presença de NaCl 0,1M (▲), 0,025M (■) e na ausência de sal (O);

(B) - PEO/PSS, a 25°C, na presença (■) e na ausência (O) de NaCl 0,1M, a 20°C na presença (X) e na ausência (▲) de NaCl 0,1M.

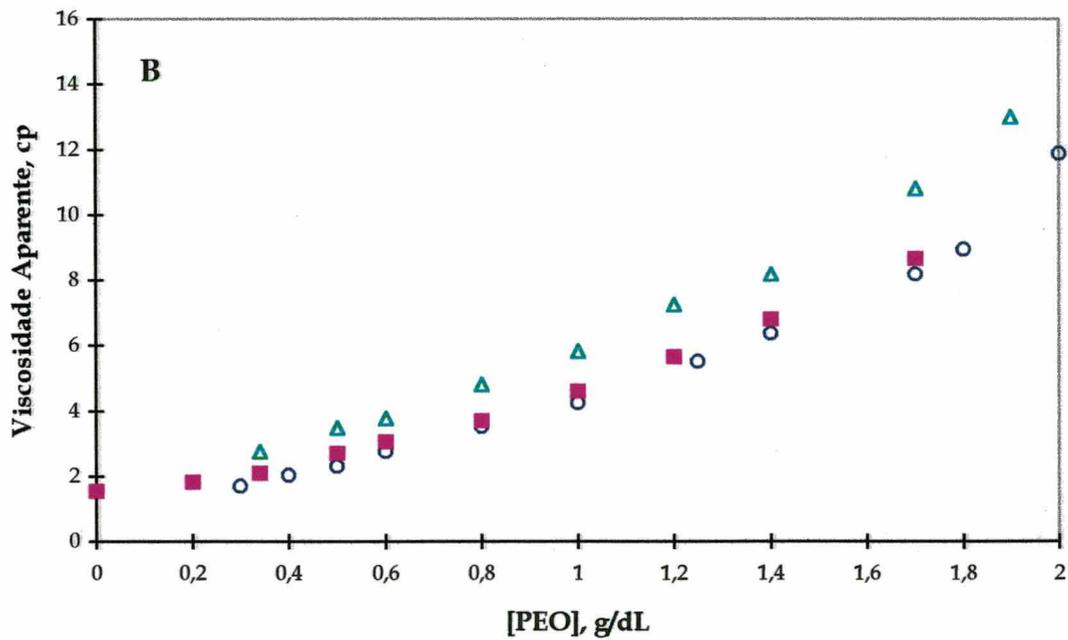
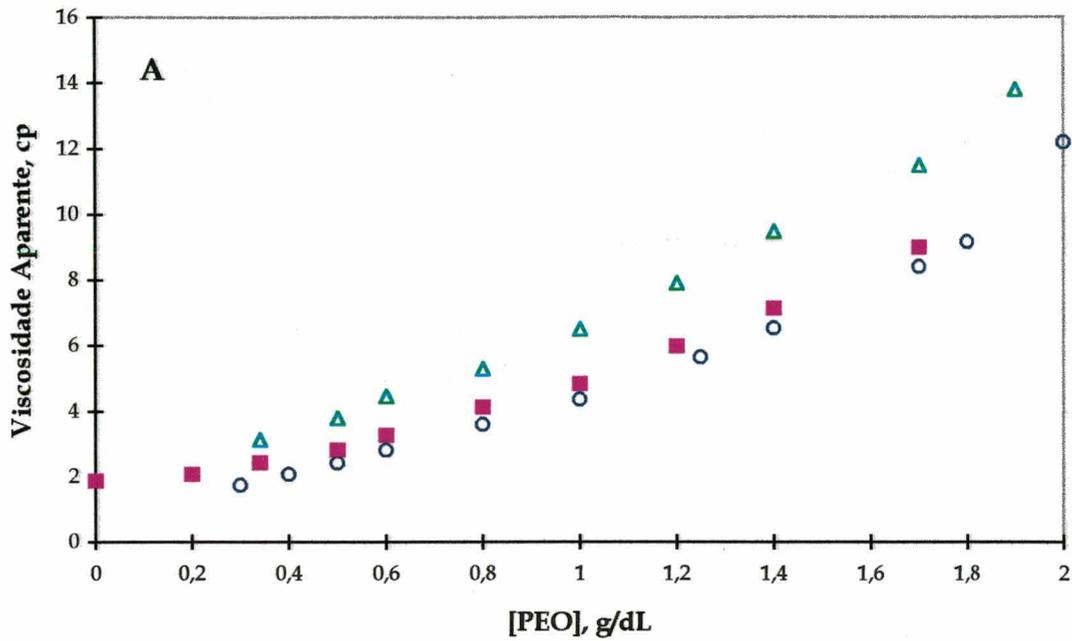


Figura 15. Viscosidade aparente vs. concentração de PEO a 25°C, de soluções aquosas de:
 (A) - PEO (O), blends PEO/ION (■) e PEO/PSS (Δ);
 (B) - PEO (O), blends PEO/ION (■) e PEO/PSS (Δ), na presença de NaCl 0,1M.

A viscosimetria de soluções diluídas tem sido usada para determinar a miscibilidade de blendas poliméricas⁵¹⁻⁵⁵. O uso de soluções diluídas está baseado no fato de que as macromoléculas em solução, em estado disperso, estão sujeitas tanto a forças atrativas quanto repulsivas, produzindo deste modo, influências positivas e negativas na viscosidade. Aplicou-se, assim, a equação 1 e 2 às blendas PEO/polieletrólito para avaliar sua miscibilidade. Todas as blendas, inicialmente numa concentração total de 2,0g/dL, foram diluídas resultando em concentrações totais de 0,55g/dL, 0,65g/dL, 0,8g/dL e 1,0g/dL. A Figura 16A mostra o comportamento observado para as blendas PEO/ION, obtido pela aplicação da equação 1, numa concentração total de 1,0g/dL, a qual representa o comportamento observado nas outras concentrações, na presença e ausência de sal. Segundo análise da figura 16A, blendas PEO/ION são imiscíveis, ou seja, desvios negativos com relação aos valores teóricos foram observados. Este mesmo comportamento foi obtido para a blenda sem diluição, concentração total de 2,0g/dL (Figura 16B). Estes resultados já eram esperados, uma vez que PEO geralmente interage pouco ou não interage com sistemas catiônicos¹⁰⁻¹². Por tanto, o pequeno aumento na viscosidade das blendas mostrado nas Figuras 15A e 15B não necessariamente é um indicativo de interação. Baseado simplesmente neste aumento de viscosidade que BORTEL e colaboradores⁴⁰ em seu trabalho afirmam que o PEO forma um complexo solúvel em água com [2,6]-ioneno.

Às blendas PEO/PSS, na presença de NaCl 0,1M, (Figura 17A), mostram um desvio negativo na viscosidade específica em composições de PEO menores que ~ 40% (valor limite) e um desvio positivo acima de 40%, indicando miscibilidade parcial. A Figura 17B mostra este comportamento

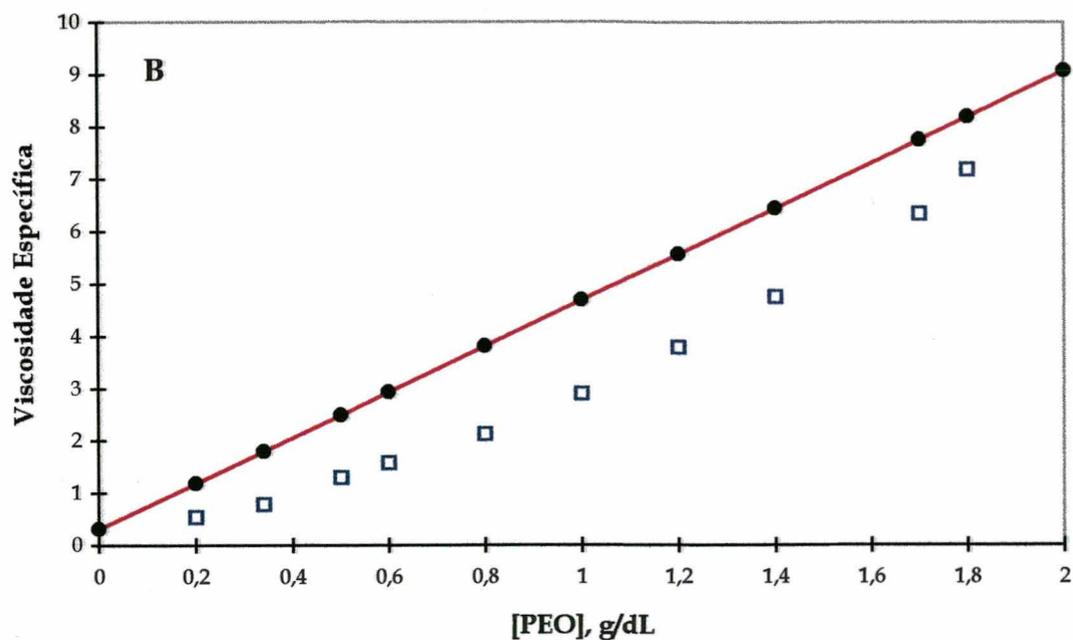
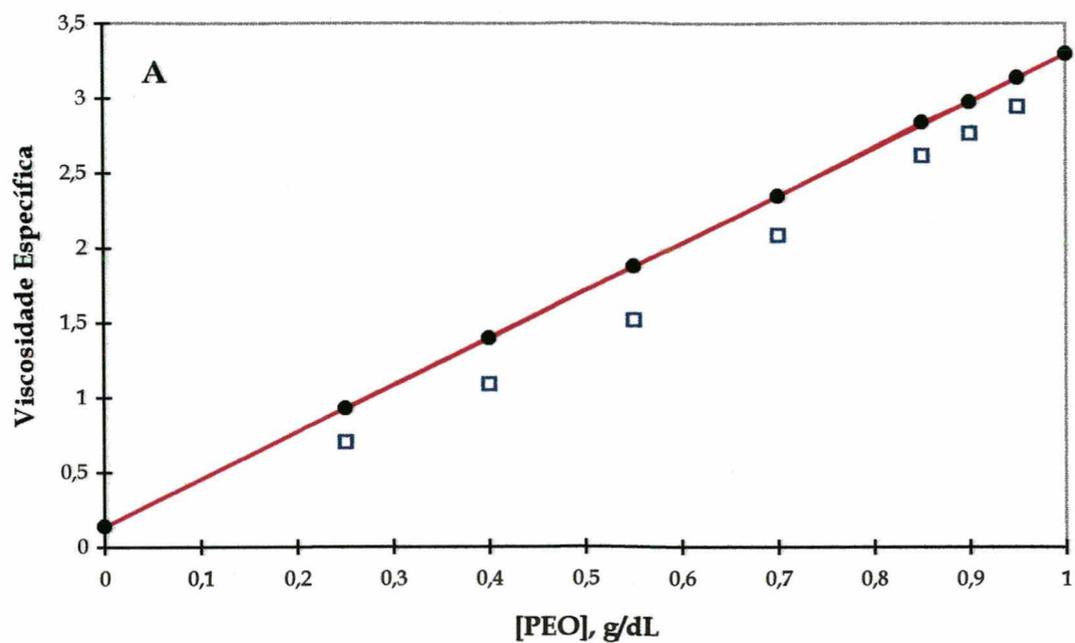


Figura 16. Viscosidade específica vs. concentração de PEO, em NaCl 0,1M a 25°C, de blends PEO/ION.

(A) - Concentração total de 1,0g/dL: valores experimentais (□) e teóricos (●).

(B) - Concentração total de 2,0g/dL: valores experimentais (□) e teóricos (●).

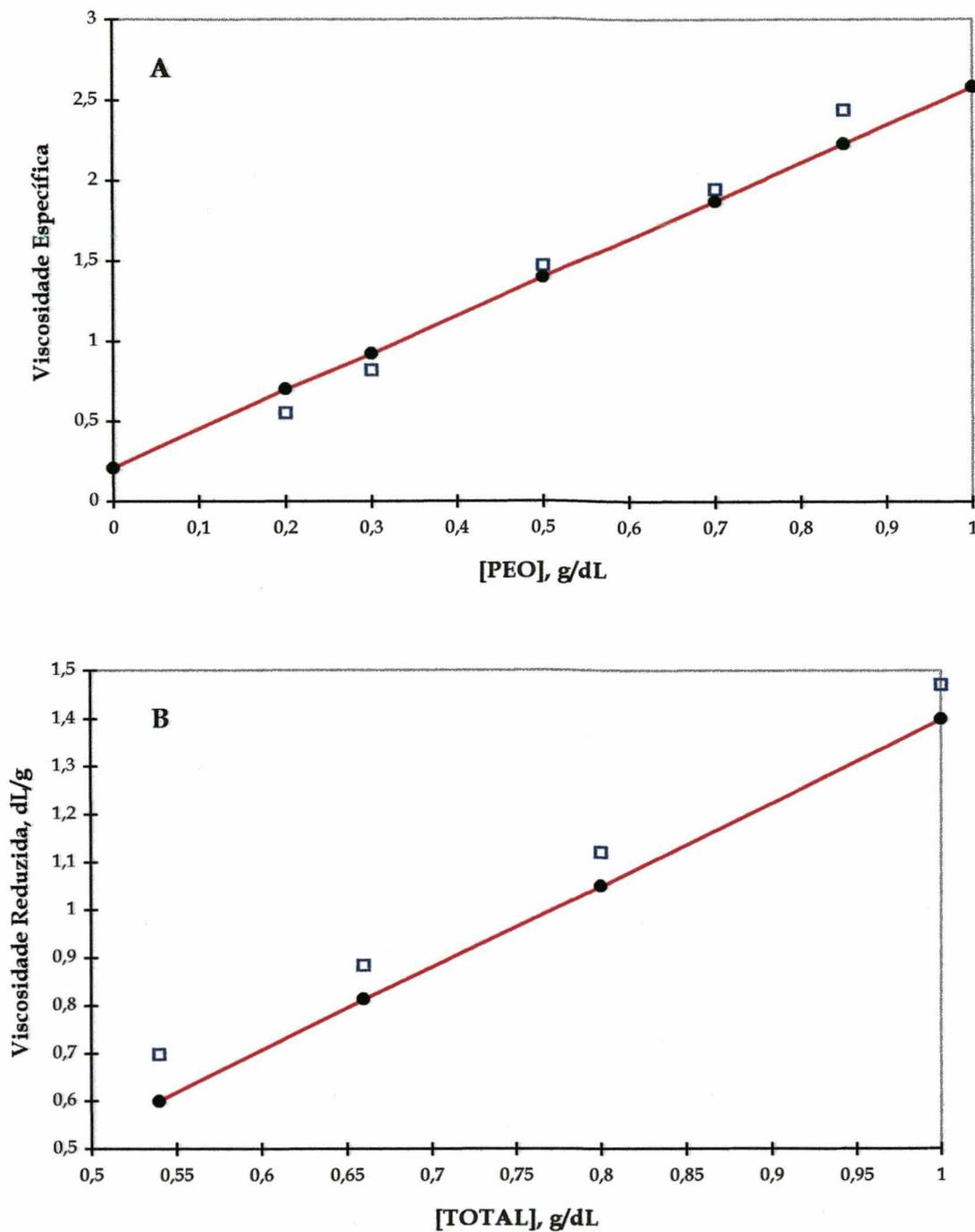


Figura 17. (A) - Viscosidade específica vs. a concentração de PEO nas blends PEO/PSS, numa concentração total de 1,0g/dL, em NaCl 0,1M a 25°C: valores experimentais (□) e teóricos (●).
 (B) - Viscosidade reduzida da blenda PEO/PSS 50/50 vs. a variação da concentração total na blenda em NaCl 0,1M, a 25°C: valores experimentais (□) e teóricos (●).

para a blenda 50/50 que foi idêntico nas demais composições. Sem diluição, as blendas PEO/PSS apresentam um desvio negativo até um valor limite ~ 65% e acima um desvio positivo, indicando também miscibilidade parcial (Figura 18A). Com adição de NaCl 0,1M o valor limite observado é ~ 75% (Figura 18B). A avaliação da miscibilidade através das equações 1 e 2 somente é válida para sistemas diluídos.

Nas blendas PEO/PSS aplicou-se também a equação 2 para determinar o parâmetro α . As viscosidades intrínsecas $[\eta]$ dos componentes puros usadas nesta equação foram determinadas a partir dos dados de viscosidade aparente e equações 8 a 11, em soluções de NaCl 0,1M.

$$\eta_{\text{relativa}} = \eta_{\text{solução}} / \eta_{\text{solvente}} \quad (8)$$

$$\eta_{\text{específica}} = \eta_{\text{relativa}} - 1 \quad (9)$$

$$\eta_{\text{reduzida}} = \eta_{\text{específica}} / C \quad (10)$$

$$(\lim \eta_{\text{reduzida}})_{C \rightarrow 0} = [\eta] \quad (11)$$

Obteve-se 1,72dL/g (2,23dL/g sem sal), 0,199dL/g e 0,135dL/g para PEO, PSS e ION, respectivamente. Estes valores estão condizentes com os da literatura^{4,21,29}. Os valores teóricos das constantes de Huggins foram calculados conforme a equação 3 enquanto que os experimentais foram determinados a partir dos gráficos de η_{sp}/C vs. C , conforme Figura 17A. Os valores obtidos estão ilustrados na Tabela 2.

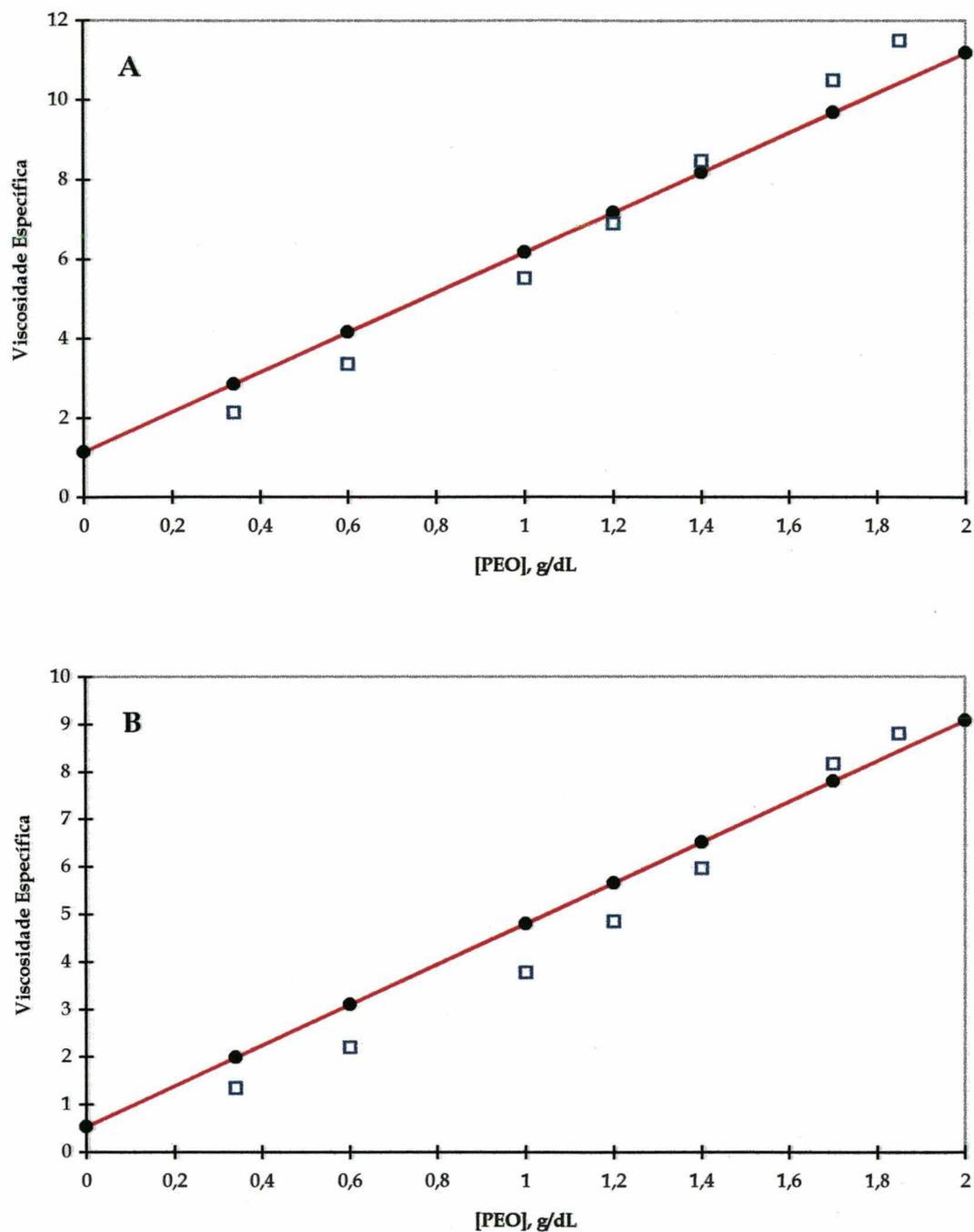


Figura 18. Viscosidade específica vs. concentração de PEO a 25°C, de blends PEO/PSS numa concentração total de 2,0g/dL:
(A) - na ausência de sal, valores experimentais (□) e teóricos (●);
(B) - na presença de NaCl 0,1M, valores experimentais (□) e teóricos (●).

Tabela 2. Valores teóricos e experimentais das constantes de Huggins para os componentes puros e blendas PEO/PSS, em NaCl 0,1M, a 25°C.

BLENDAS PEO/PSS	K_H	
	EXPERIMENTAL	TEÓRICO
100/0	0,368	-
85/25	0,875	0,367
70/30	0,815	0,366
50/50	0,336	0,365
30/70	0,253	0,361
0/100	0,338	-

De acordo com os dados da Tabela 2, nas blendas PEO/PSS com 50/50 e 30/70 os valores experimentais das constantes de Huggins indicam fracas associações do polímero ($K_H < 0,7$) e nas blendas 70/30 e 85/15 indicam a presença de entrelaçamentos moleculares ($K_H > 0,7$)⁷³. Na Figura 19 estão representados os valores de α obtidos para as blendas PEO/PSS através da equação 2. Blendas com composição de PEO maiores que $\sim 52\%$ mostram um valor de α positivo. Segundo SUN et al⁵², blendas poliméricas miscíveis possuem o parâmetro α positivo ou nulo e blendas imiscíveis possuem α negativo. Neste caso, blendas com composição de PEO $< \sim 52\%$ são imiscíveis, indicando repulsão entre os componentes da blenda e com composição $\geq 52\%$ são miscíveis, indicando a presença de interações polímero-polieletrólito. Embora alguns autores discutam a aplicabilidade da equação 1^{51, 52}, obtivemos valores limite muito próximos através das duas equações.

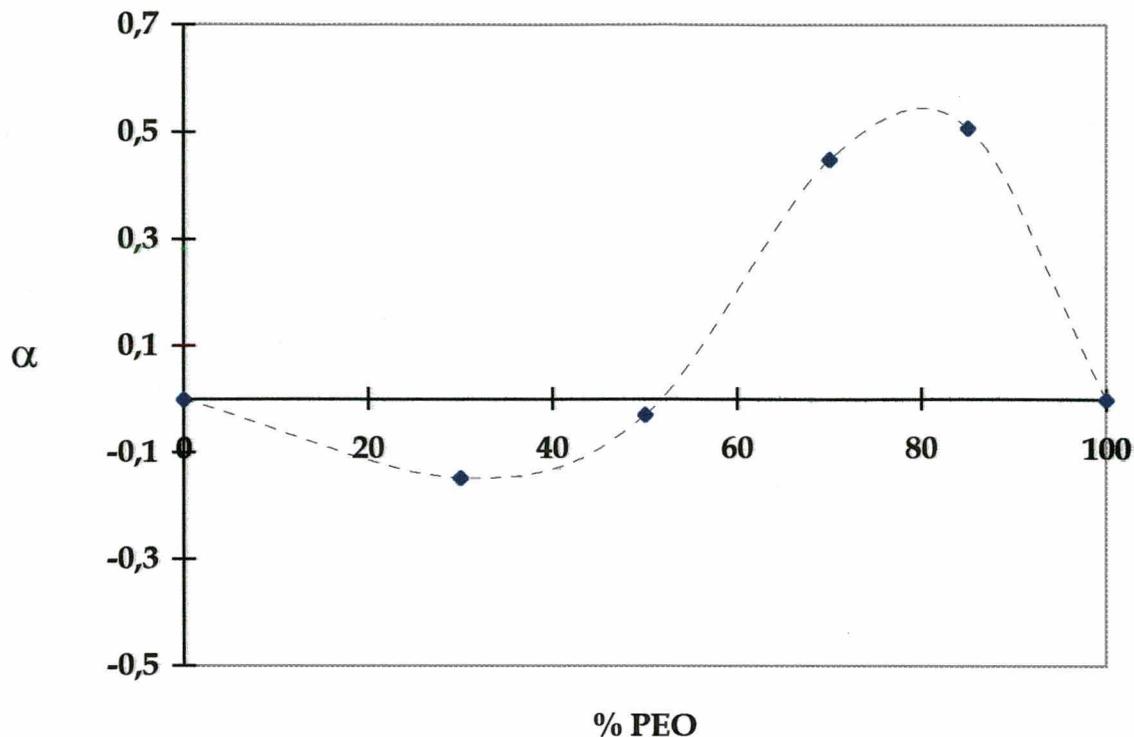


Figura 19. Relação entre α e % de PEO para blendas PEO/PSS.

III.3. MEDIDAS DE FLUORESCÊNCIA

A razão entre as bandas vibracionais III/I do espectro de fluorescência do pireno é sensível à natureza do microambiente de solubilização deste⁸⁶. À medida que o microambiente de solubilização do pireno se torna mais hidrofóbico, a razão III/I aumenta, conforme mostra a Figura 20.

A Figura 21 mostra a razão das intensidades relativas das bandas vibracionais III e I do espectro de fluorescência do pireno em água e em solução aquosa dos componentes puros na ausência (PEO, PSS e ION) e presença (PEO e PSS) de NaCl 0,1M. O PEO e o ION mostram pouca

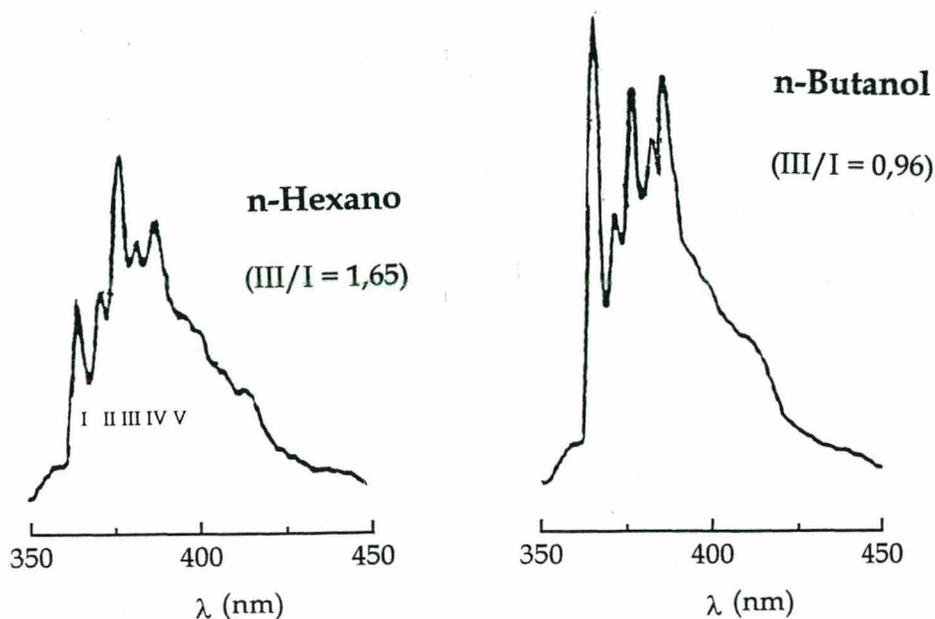


Figura 20. Espectros de fluorescência do pireno em n-hexano e n-butanol (bandas vibracionais indicadas como I-V).

dependência da razão III/I com a concentração e ambientes pouco hidrofóbicos comparados com os valores das soluções de PSS, o que está coerente com a conformação de ambos, forma estendida para PEO² e ION⁸⁷ e flexível (enovelado) para PSS^{26,43}. Entretanto, nas soluções de PSS a hidrofobicidade aumenta rapidamente com o aumento da concentração de PSS até uma concentração de $\pm 0,05\text{g/dL}$ e após permanece praticamente constante (formação de um platô). Com a adição de sal (NaCl 0,1M) o aparecimento do platô é observado a uma concentração $>0,125\text{g/dL}$, ou seja, o sal deve diminuir as interações intermoleculares e como consequência, ocorre a formação de um microambiente menos hidrofóbico. Para as blendas PEO/ION a hidrofobicidade independe da concentração de PEO e o microambiente originado é intermediário ao dos componentes puros (Figura 22). Nas blendas PEO/PSS observa-se que a baixas concentrações de PEO a

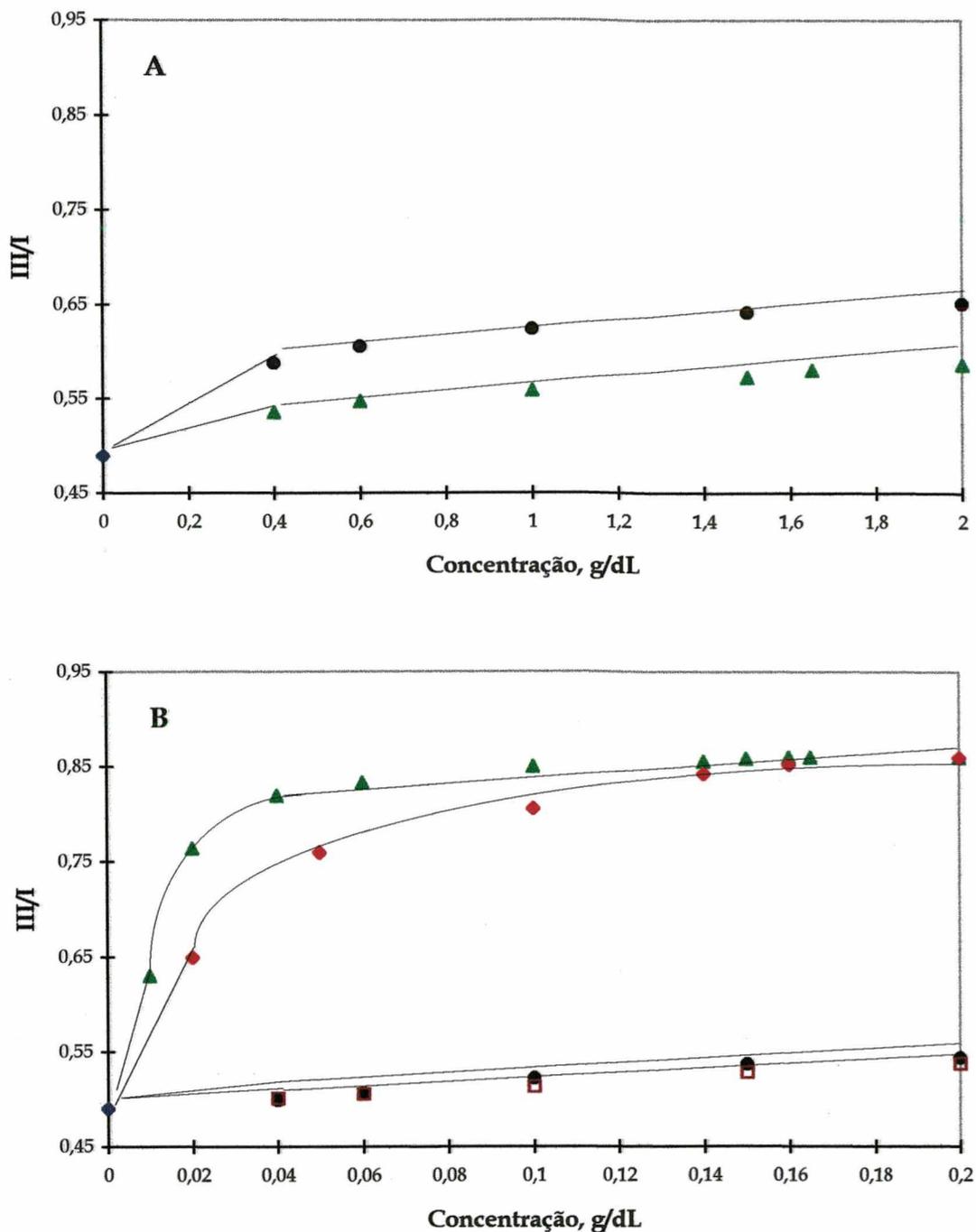


Figura 21. Relação entre a intensidade das bandas vibracionais (III/I) do espectro de fluorescência do pireno em:
 (A) água (◆), soluções aquosas de ION (▲) e PEO (●);
 (B) água (◆), soluções aquosas de PEO (1:10) (◆), PSS (▲) ambos na ausência de sal e em soluções de PEO (1:10) (□) e PSS (◆) ambos na presença de NaCl 0,1M.

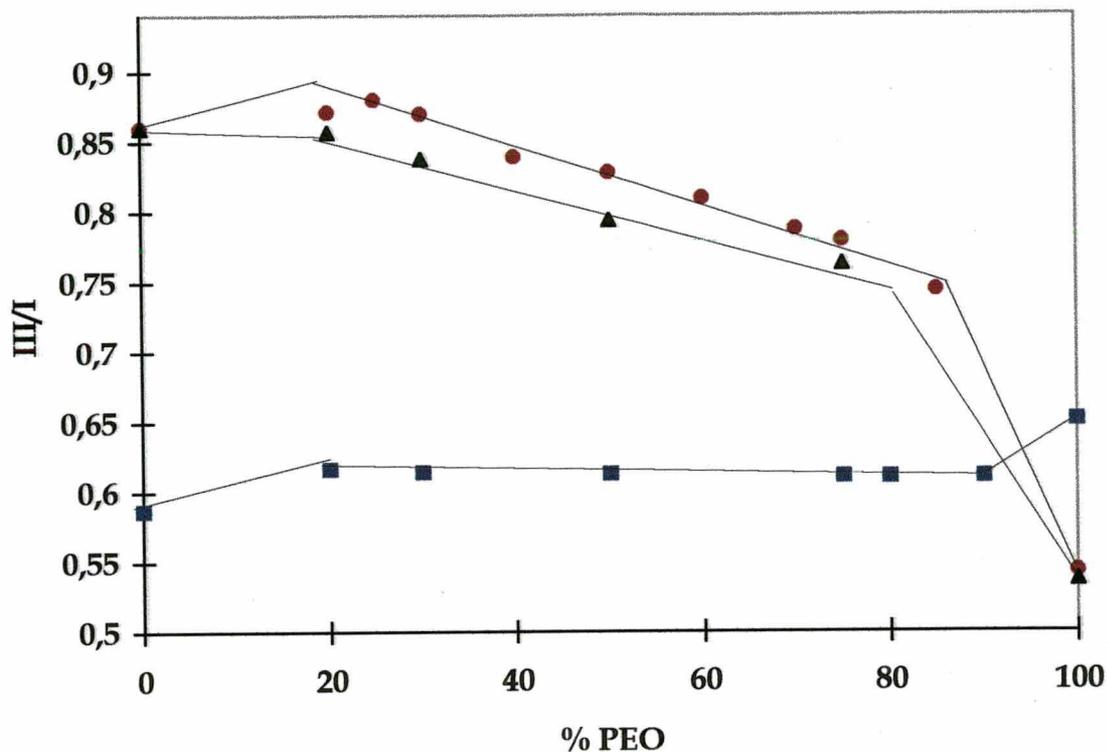
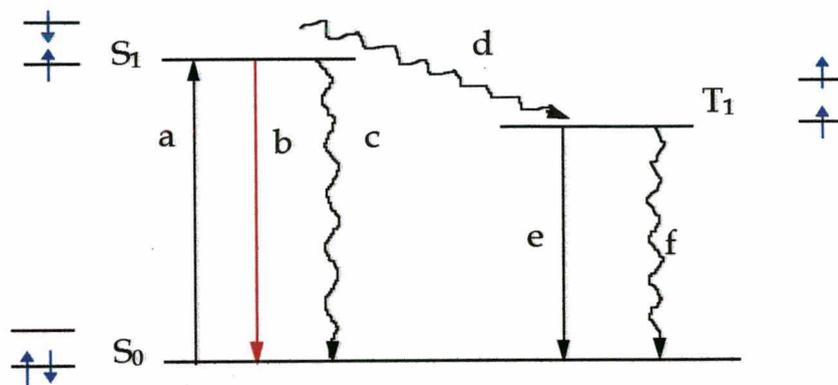


Figura 22. Relação entre a intensidade das bandas vibracionais (III/I) do espectro de fluorescência do pireno em solução aquosa das blends PEO/ION (■) e PEO/PSS (diluição 1:10) na ausência (●) e presença (▲) de NaCl 0,1M.

hidrofobicidade é levemente superior em relação ao PSS puro diminuindo com o aumento da concentração de PEO, concordando com os dados de FT-IR. Esse pequeno aumento na hidrofobicidade relativamente ao PSS não se observa após adição de sal, sendo os valores das razões III/I pouco menores comparados àqueles na ausência de sal.

Íons brometo são capazes de suprimir a fluorescência do pireno. A supressão está associada ao acoplamento spin-órbita do estado singlete

excitado do pireno com o supressor (Br^-) resultando num cruzamento intersistema ($S_1 \rightarrow T_1$, esquema 1)⁸⁸.



Esquema 1

S_0 = estado fundamental singlete

S_1 = estado excitado singlete de menor energia

T_1 = estado tripleto de menor energia

a. $S_0 + h\nu \rightarrow S_1$, absorção de energia

b. $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$, fluorescência

c. $S_1 \rightarrow S_0 + \text{calor}$, conversão de energia

d. $S_1 \rightarrow T_1 + \text{calor}$, cruzamento intersistema

e. $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$, fosforescência

f. $T_1 \rightarrow S_0 + \text{calor}$, cruzamento intersistema

Os dados da razão da intensidade de fluorescência do pireno na ausência (I_0) e presença (I) do supressor (gráficos de Stern-Volmer) obtidos

para os componentes puros e blendas estão ilustrados nas Figuras 23 a 25. A altas concentrações de supressor ($\sim 110\text{mM}$) praticamente todo o pireno excitado acessível é suprimido e a razão I_0/I torna-se constante. Na análise da Figura 23 observa-se que a supressão depende da concentração do componente em solução, quanto mais concentrado for o sistema menor a supressão. O valor da razão I_0/I para o PEO diluído (Figura 23B) iguala-se ao valor em água (Figura 24A). No entanto, embora as soluções de PSS (Figura 24B) e blendas PEO/PSS (Figura 25B) sejam dez vezes mais diluídas pouca supressão ocorre comparativamente aos sistemas ION (Figura 24A) e blendas PEO/ION (Figura 25A). O PSS e blendas PEO/PSS possuem um microambiente mais hidrofóbico (conforme discutido na razão III/I), logo, há maior incorporação do pireno nestes microambientes. Além disso, o íon brometo é um supressor pequeno, sendo repelido eletrostaticamente pelo polieletrólito aniônico e, como consequência, excluído das vizinhanças do pireno excitado, diminuindo a supressão.

Visando a determinação das constantes de incorporação do pireno nos componentes puros e blendas PEO/polieletrólito, fez-se a supressão de fluorescência do pireno usando o N-Etilpiridínio, que é um supressor hidrofílico, maior que o íon brometo e carregado positivamente. O mecanismo de supressão do pireno por este supressor é o mesmo que com Br^- . A razão da intensidade de fluorescência do pireno na ausência (I_0) e presença (I) do supressor^{22,89} é dada por:

$$I_0 / I = (1 + K_{SV}^{ap} [Q]) / (1 + B K_{SV}^0 [Q]) \quad (12)$$

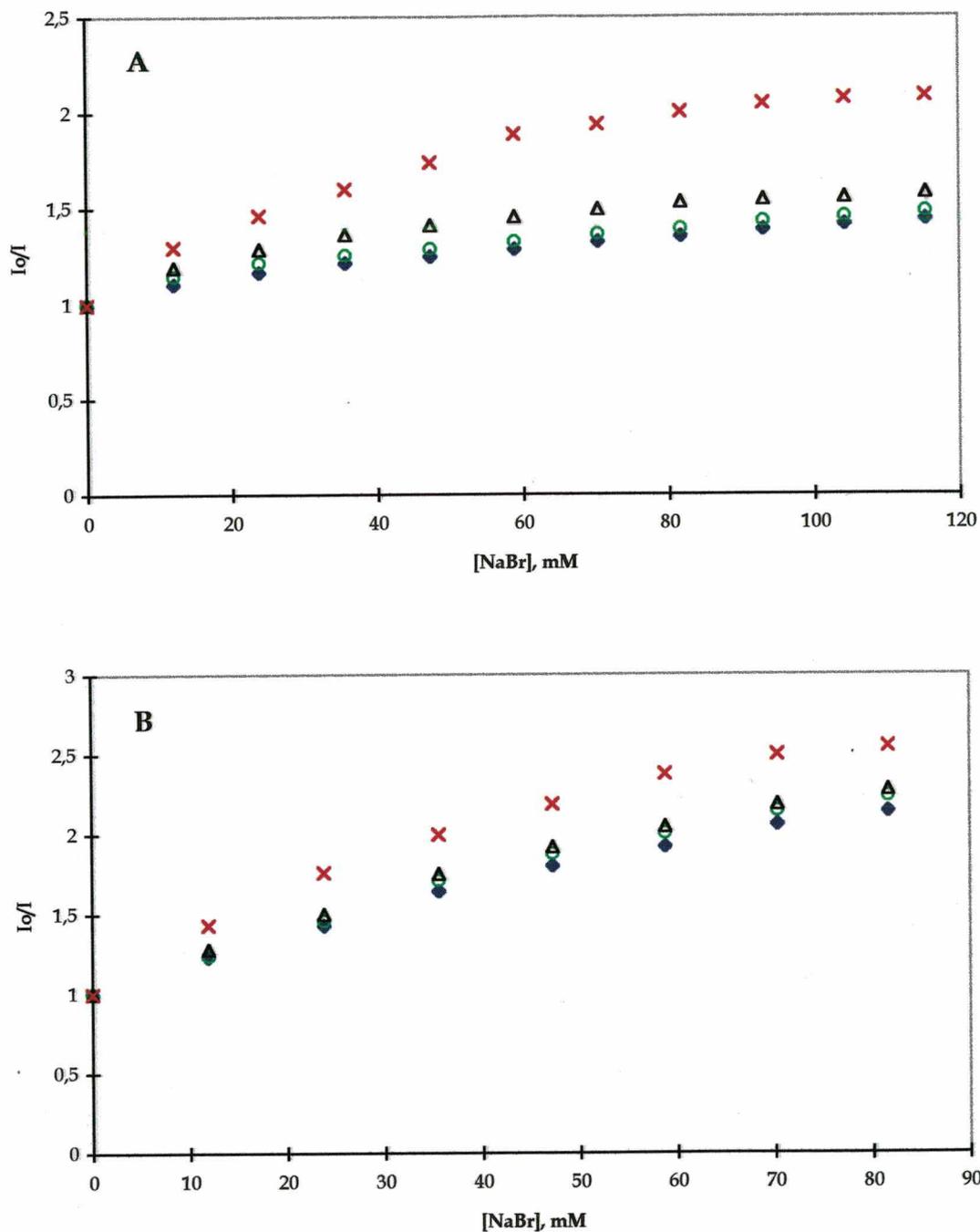


Figura 23. Gráficos de Stern-Volmer para a supressão da fluorescência do pireno ($1 \times 10^{-7} \text{M}$) por NaBr adicionado. Em soluções aquosas de PEO:
 (A) - 2,0g/dL (\blacklozenge), 1,5g/dL (\circ), 1,0g/dL (\triangle), 0,4g/dL (\times).
 (B) - 0,2g/dL (\blacklozenge), 0,15g/dL (\circ), 0,1g/dL (\triangle), 0,04g/dL (\times).

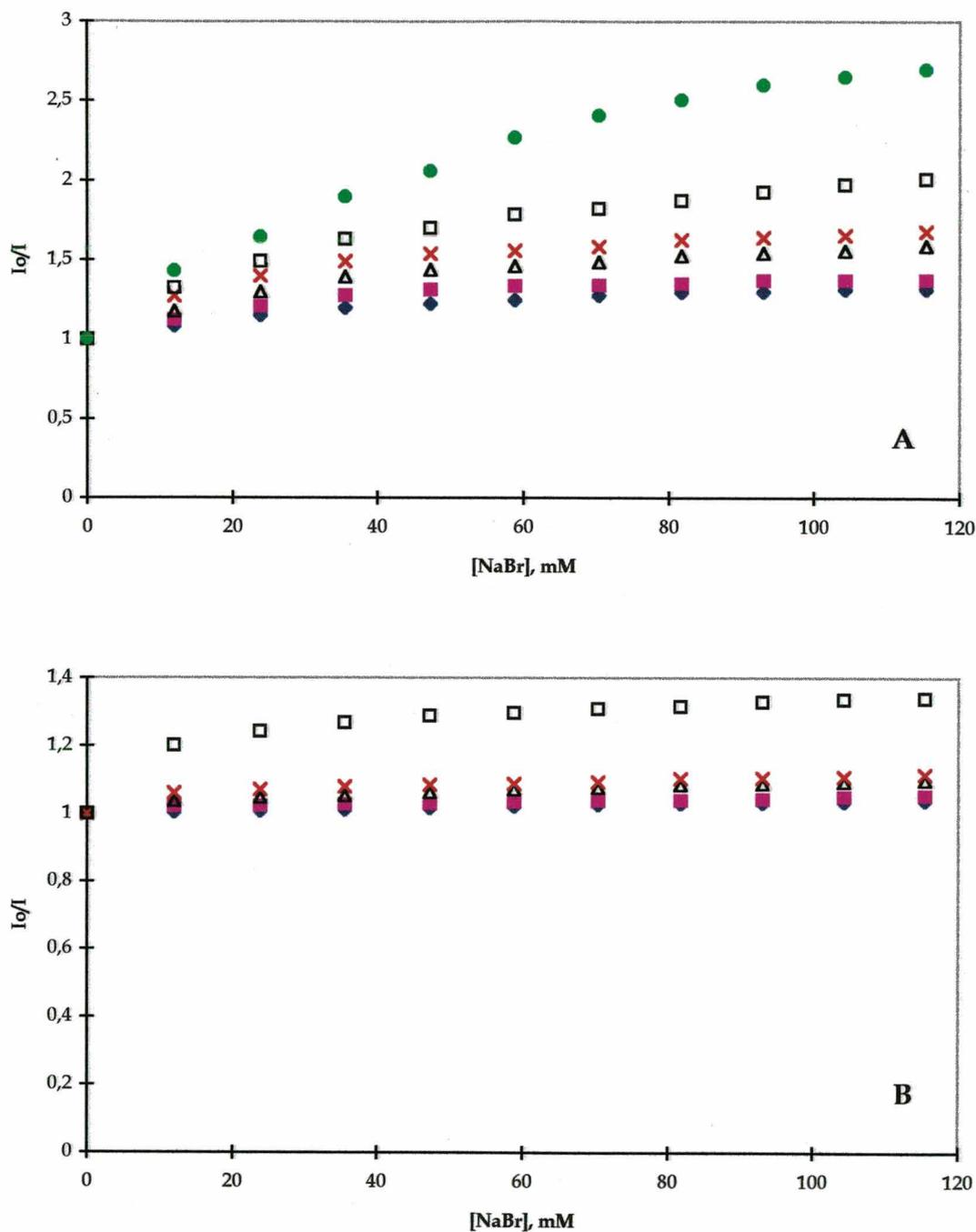


Figura 24. Gráficos de Stern-Volmer para a supressão da fluorescência do pireno ($1 \times 10^{-7} \text{M}$) por NaBr adicionado.:

(A) - em água (●) e em soluções aquosas de ION, 2,0g/dL (◆), 1,5g/dL (■), 1,0g/dL (Δ), 0,6g/dL (×), 0,3g/dL (□);

(B) - em soluções aquosas de PSS, 0,2g/dL (◆), 0,15g/dL (■), 0,1g/dL (Δ), 0,06g/dL (×), 0,03g/dL (□).

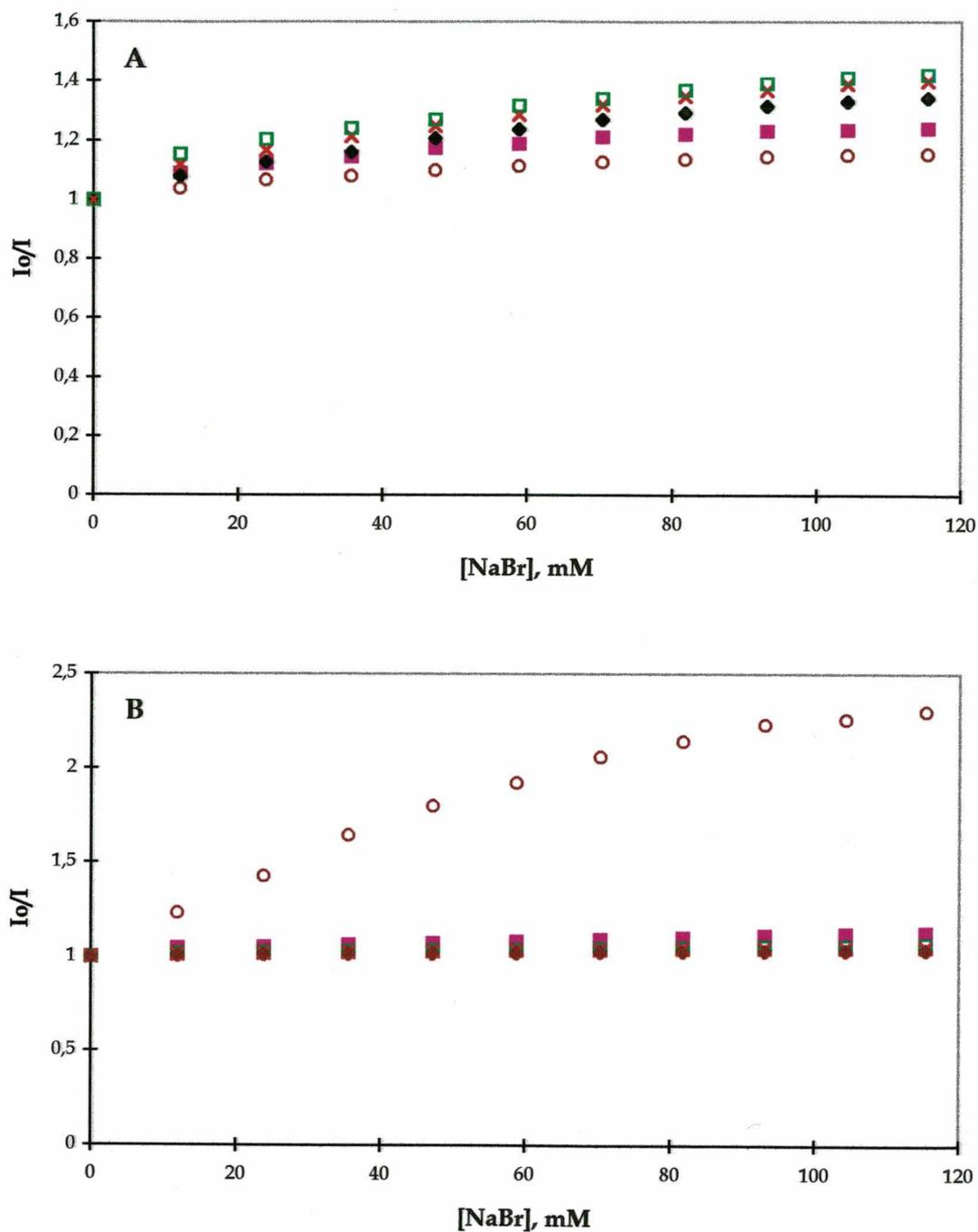


Figura 25. Gráficos de Stern-Volmer para a supressão da fluorescência do pireno ($1 \times 10^{-7} \text{M}$) por NaBr adicionado.:

(A) -blendas PEO/ION, 0/100 (□), 20/80 (×), 30/70 (◆), 70/30 (■) e 100/0 (○).

(B) - PEO/PSS, 0/100 (◆), 30/70 (×), 50/50 (□), 75/25 (■), 100/0 (○).

onde $[Q]$ é a concentração do supressor, K_{SV}^0 a constante de supressão de Stern-Volmer em água, K_{SV}^{ap} a constante de supressão aparente em solução e o termo B é um parâmetro que depende da concentração do componente em estudo, dos rendimentos quânticos intrínsecos de fluorescência do pireno e da cinética de entrada e saída do pireno excitado. Como mostram os gráficos de Stern-Volmer (Figuras 26-30), a supressão do pireno pelo N-Etilpiridínio também depende da estrutura e da concentração do componente em solução. Nas soluções de PEO (Figura 26) o valor quase duplica após diluição; inicialmente o gráfico da razão I_0/I é linear assumindo um desvio negativo a altas concentrações de supressor. Perfis semelhantes foram observados nos sistemas ION (Figura 27A) e PEO/ION (Figura 28A) na ausência de NaCl e nos sistemas PEO (Figura 29A), PSS (Figura 30A) e PEO/PSS (Figura 30B) em 0,1M de NaCl, e em água (Figura 29B). Ao contrário do que ocorreu na supressão com NaBr, a supressão por N-Etilpiridínio nas soluções de PSS foi praticamente 2,5 vezes maior em relação às soluções de ION (Figuras 27A e 27B). Dados mais interessantes foram verificados na análise de supressão nas blendas (Figuras 28A e 28B), onde a supressão nas blendas PEO/PSS foi 16,8 vezes maior do que nas blendas PEO/ION. Nas soluções das blendas PEO/PSS em água observa-se um desvio positivo acentuado nos valores da razão I_0/I com o aumento da concentração do supressor. Estes efeitos nos sistemas PSS e PEO/PSS estão relacionados com a maior aproximação do N-Etilpiridínio com o pireno excitado, favorecendo a supressão. Porém, com a adição de 0,1M de NaCl estes efeitos não foram observados (Figuras 30A e 30B) e a supressão foi semelhante àquela com NaBr e a das soluções de ION e blendas PEO/ION.

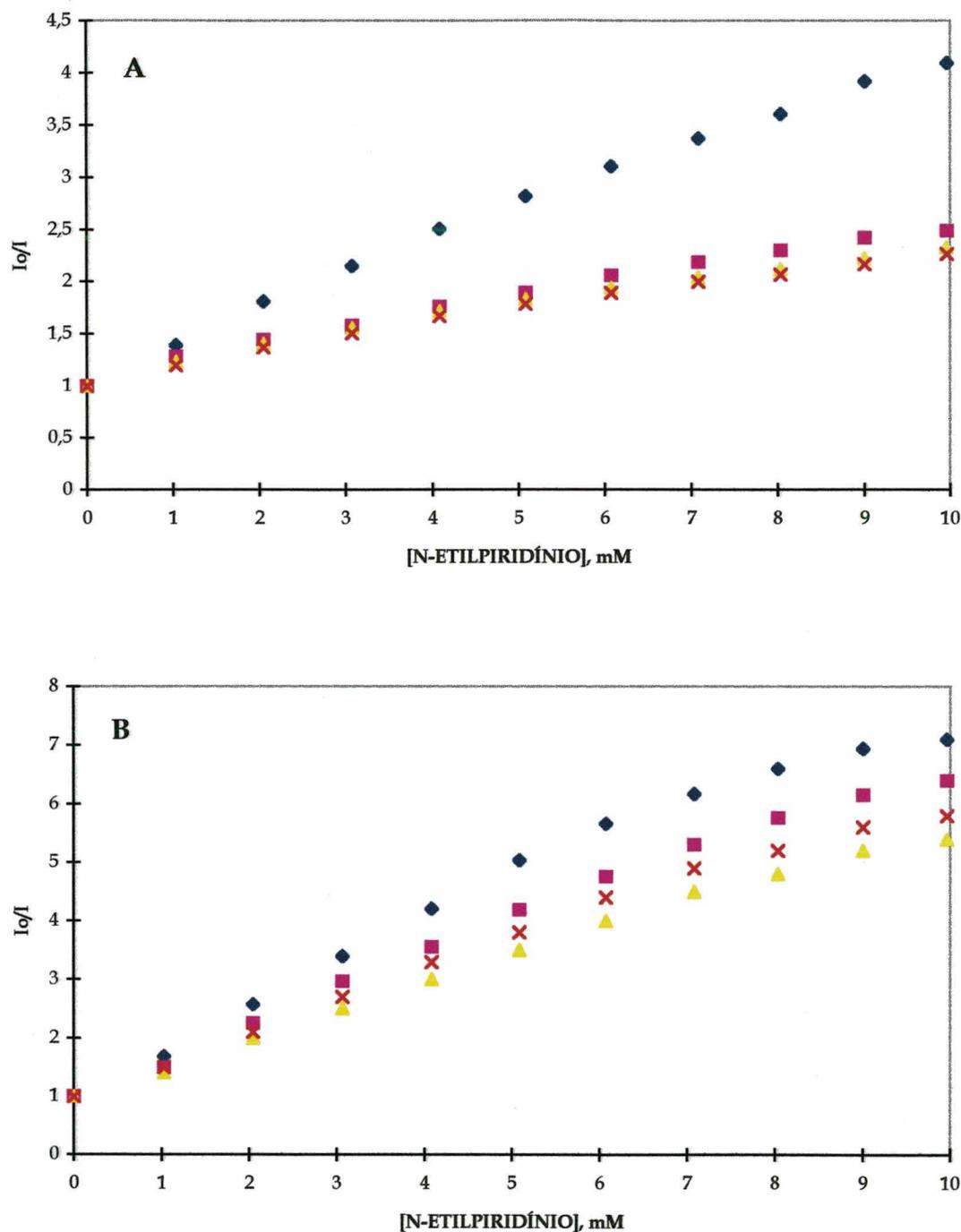


Figura 26. Gráficos de Stern-Volmer para a supressão da fluorescência do pireno (1×10^{-7}) por NaBr adicionado em soluções aquosas de PEO: (A) 2,0g/dL (×), 1,5g/dL (▲), 1,0g/dL (■), 0,4g/dL (◆). (B) 0,2g/dL (▲), 0,15g/dL (×), 0,10g/dL (■) e 0,04g/dL (◆).

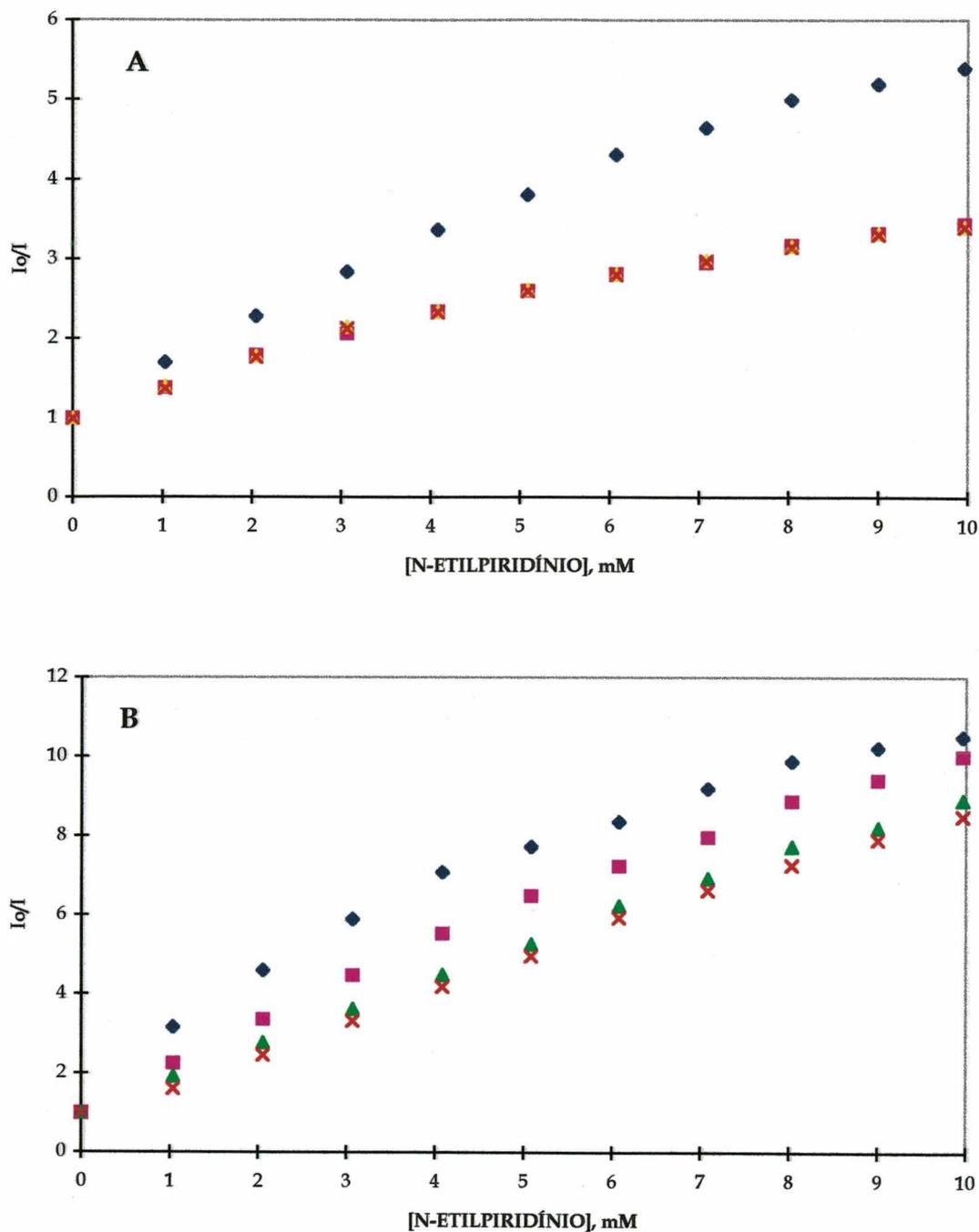


Figura 27. Gráficos de Stern-Volmer para a supressão da fluorescência do pireno ($1 \times 10^{-7} \text{M}$) pelo íon NEP.:

(A) - soluções aquosas de ION, 2,0g/dL (\blacktriangle), 1,5g/dL (\times), 1,0g/dL (\blacksquare), 0,4g/dL (\blacklozenge).

(B) - soluções aquosas de PSS, 0,20g/dL(\times), 0,15g/dL (\blacktriangle), 0,10g/dL (\blacksquare), 0,04g/dL (\circ), (\blacklozenge).

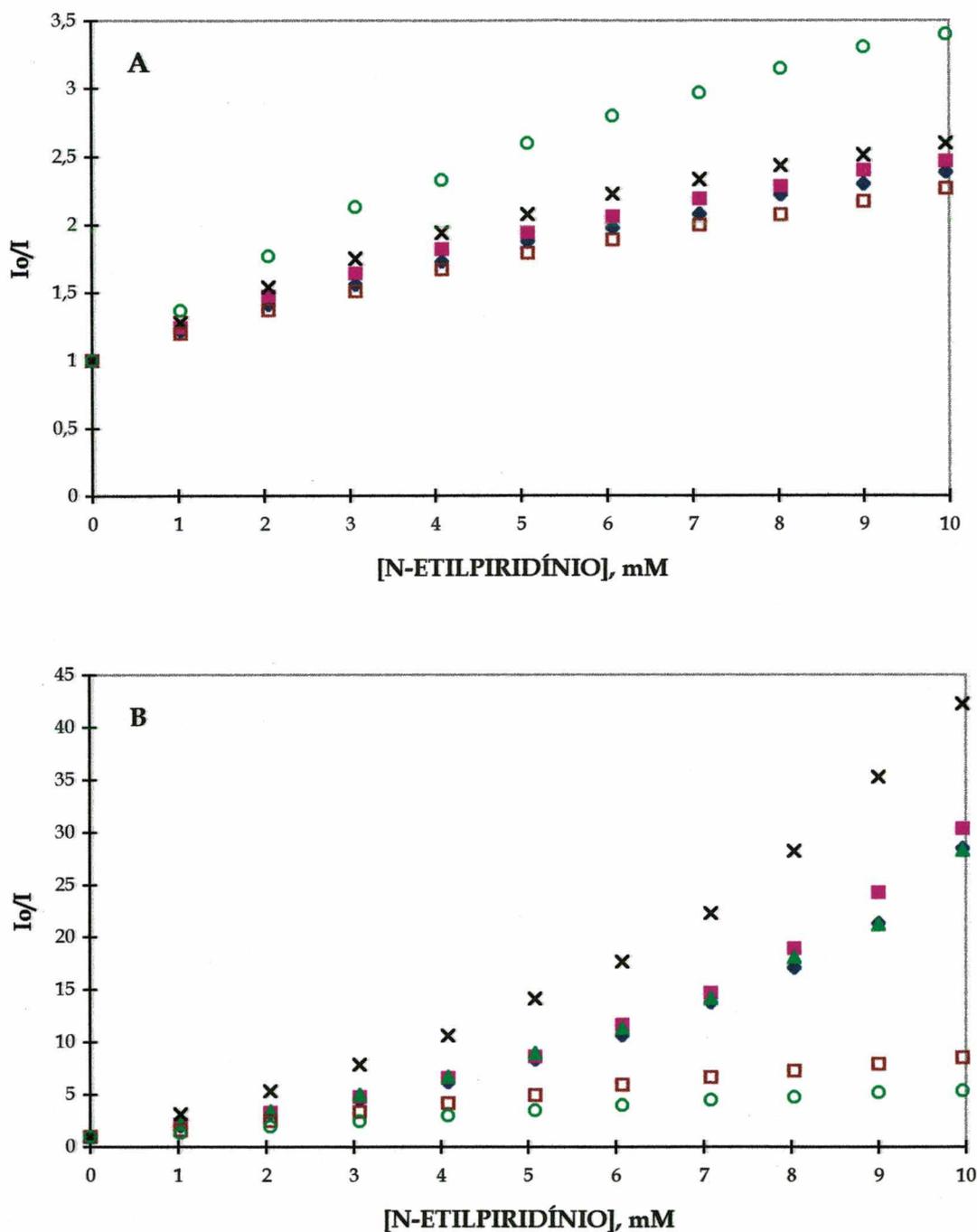


Figura 28. Gráficos de Stern-Volmer para a supressão da fluorescência do pireno ($1 \times 10^{-7} \text{M}$) pelo íon NEP:
 (A) -blendas PEO/ION, 100/0 (□), 75/25 (◆), 50/50 (■), 30/70 (X) e 0/100 (○).
 (B) - blendas PEO/PSS, 0/100 (□), 20/80 (◆), 30/70 (▲), 50/50 (■), 75/25 (X) e 100/0 (○).

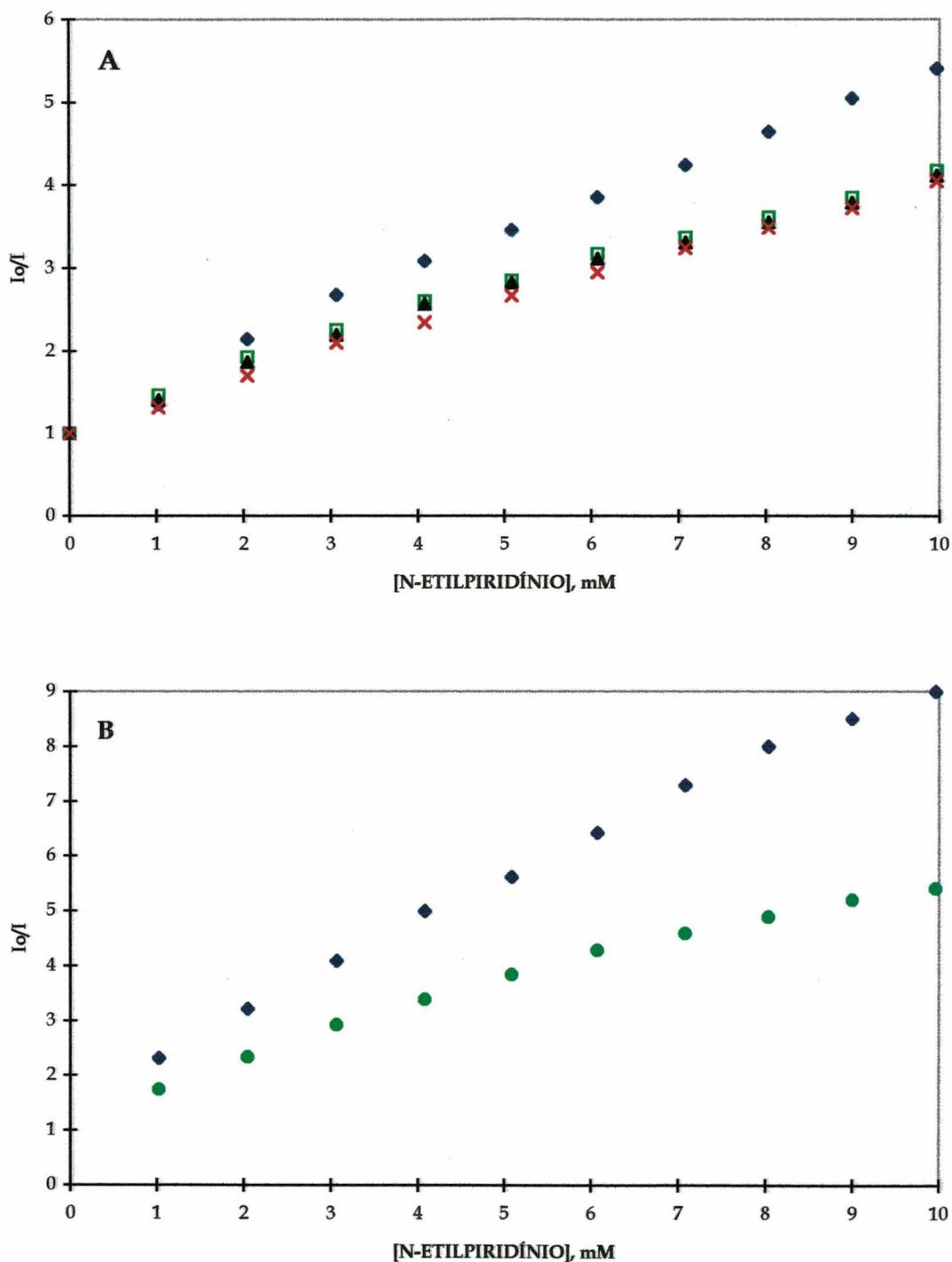


Figura 29. Gráficos de Stern-Volmer para a supressão da fluorescência do pireno ($1 \times 10^{-7} \text{M}$) pelo íon NEP:
 (A) soluções aquosas de PEO, na presença de NaCl 0,1M, 2,0g/dL (\times), 1,5g/dL (\blacktriangle), 1,0g/dL (\square), 0,4g/dL (\diamond).
 (B) água na presença (\bullet) e ausência (\blacklozenge) de NaCl 0,1M.

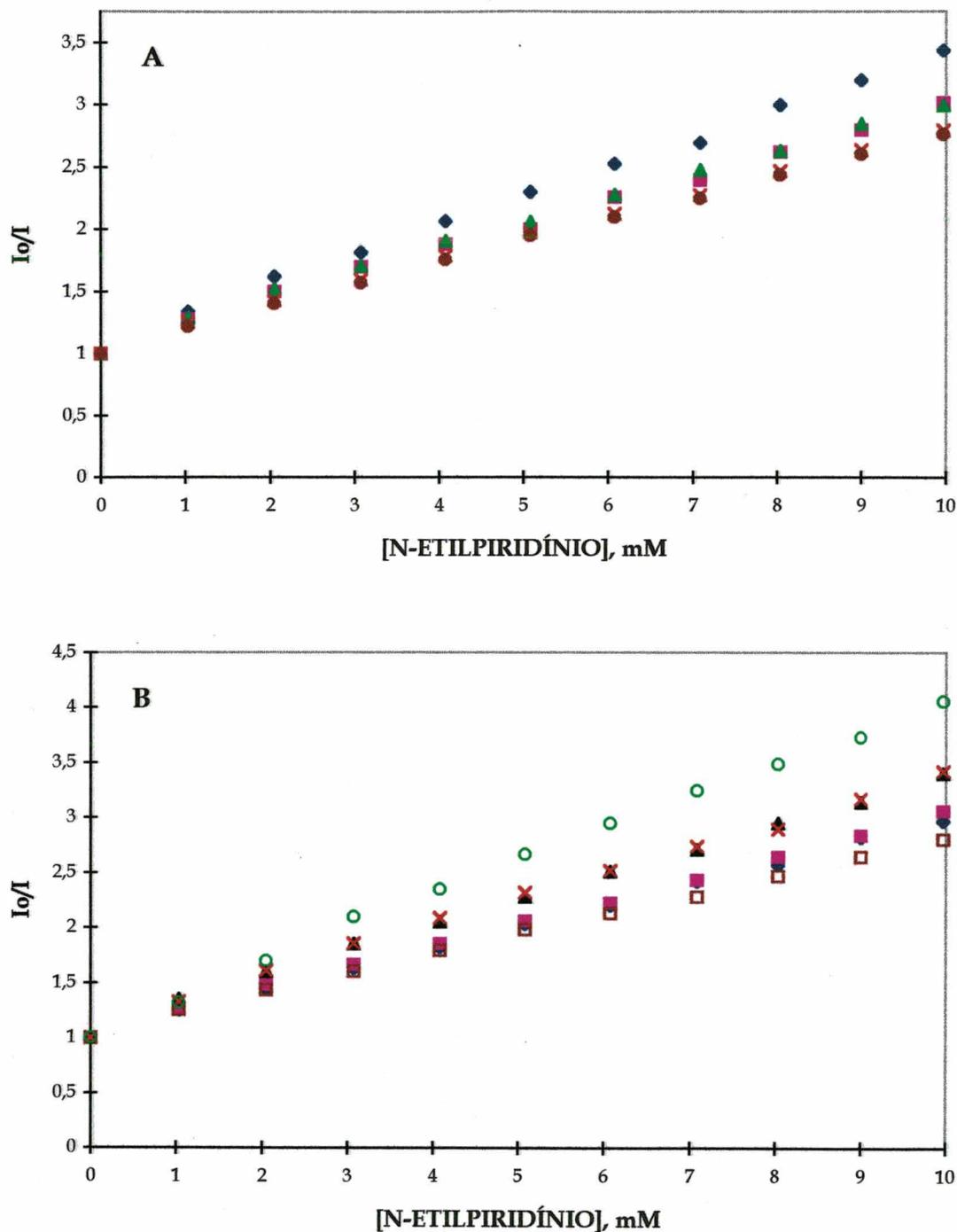


Figura 30. Gráficos de Stern-Volmer para a supressão da fluorescência do pireno ($1 \times 10^{-7} \text{M}$) pelo íon NEP na presença de NaCl 0,1M:

(A) -soluções aquosas de PSS, 0,2g/dL (●), 0,14g/dL (×), 0,15g/dL (▲), 0,10g/dL (■) e 0,05g/dL (◆).

(B) - blendas PEO/PSS, 0/100 (□), 20/80 (◆), 30/70 (▲), 50/50 (■), 75/25 (×) e 100/0 (○).

Este efeito se deve, provavelmente, a interação eletrostática existente entre a carga positiva do supressor e a carga negativa do polieletrólito, entretanto tal efeito não foi acentuado em soluções de PSS puro. Uma explicação lógica seria a análise do aspecto conformacional, uma vez que as blendas PEO/PSS assumem uma conformação mais estendida em relação ao PSS à medida que aumenta a percentagem de PEO na blenda (conforme dados da razão III/I, Figura 22). No entanto, o efeito já é observado na blenda contendo 20% de PEO (Figura 28B) e, segundo dados da Figura 22, nesta composição a hidrofobicidade é levemente superior ao PSS, ou seja, as conformações são semelhantes. Portanto, um excesso de carga negativa, resultante da interação existente entre PEO e PSS é o responsável pelo efeito observado. O contra-íon sódico coordenando com PEO e PSS induz uma carga residual negativa no sistema PEO/PSS, devido à presença do PSS, favorecendo a aproximação entre o supressor catiônico e o pireno excitado. Em soluções de PEO diluído (Figura 29A) e água (Figura 29B) a presença de sal induz a uma maior incorporação do pireno.

Os modelos fotofísicos para a supressão do pireno (M^*) pelo cátion N-Etilpiridínio (NEP), em solução aquosa na ausência de sal para os sistemas PEO, ION, PEO/ION, representados por "P", e sistemas PSS e PEO/PSS, representados por "PSS", estão mostrados nos esquemas 2 e 3, respectivamente.

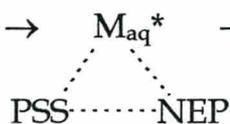
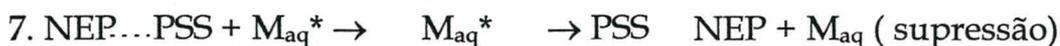
Esquema 2

1. $M_{aq} \rightarrow M_{aq}^*$ (excitação do pireno na fase aquosa)
2. $M_p \rightarrow M_p^*$ (excitação do pireno na fase "não-aquosa")

3. $M_{aq}^* \rightarrow M_{aq}$ (decaimento do pireno na fase aquosa)
4. $M_p^* \rightarrow M_p$ (decaimento do pireno na fase "não-aquosa")
5. $M_{aq}^* + P \rightarrow M_p^*$ (entrada e saída do pireno na fase "não-aquosa")
6. $M_{aq}^* + NEP \rightarrow M_{aq}^* \dots NEP$ (colisão entre pireno e supressor)
7. $M_{aq}^* \dots NEP \rightarrow M_{aq} + NEP$ (supressão do pireno na fase aquosa)

Esquema 3

Passos 1 a 5 idem aos do esquema 2.



Os valores de K_{SV}^{ap} e B podem ser determinados graficamente através da forma rearranjada da equação 12:

$$I_0 / (I_0 - I) = [1 / K_{SV}^{ap} - B K_{SV}^0] (K_{SV}^{ap} + 1 / [Q]) \quad (13)$$

Um gráfico de $I_0 / (I_0 - I)$ versus o inverso da concentração do supressor ($1/Q$) deve ser linear, com a relação intersecção/inclinação fornecendo o valor de K_{SV}^{ap} e a relação (intersecção -1)/(inclinação $\times K_{SV}^0$) o valor de B. Todos os gráficos de $I_0 / (I_0 - I)$ versus $1/[Q]$ foram lineares, similares às Figuras 31A e 31B que correspondem às blendas PEO/ION e PEO/PSS, respectivamente. Os valores de K_{SV}^{ap} dos componentes puros estão

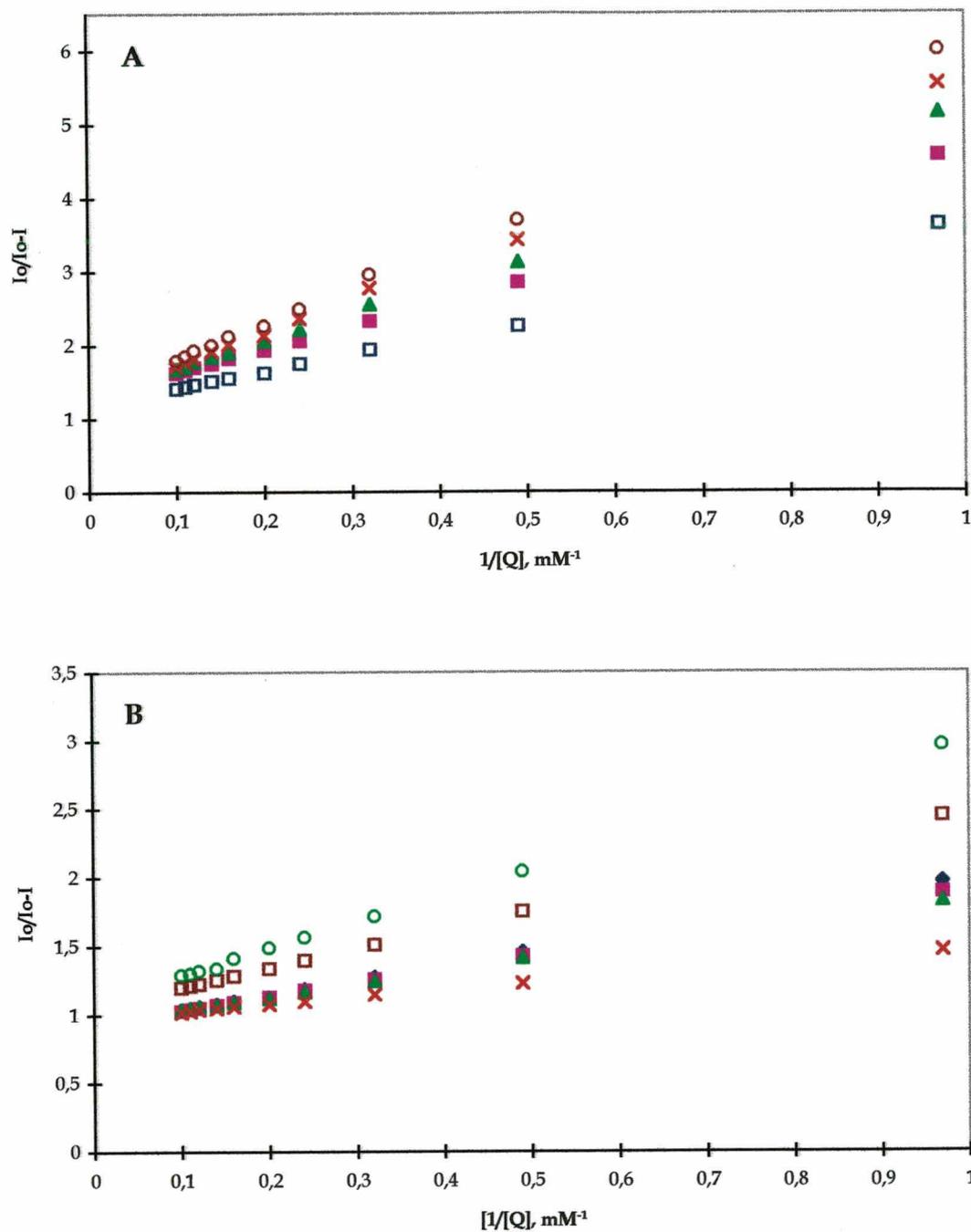


Figura 31. Supressão de fluorescência do pireno (1×10^{-7}) pelo íon NEP.

(A) - blends PEO/ION 0/100 (□), 30/70 (■), 50/50 (▲), 75/25 (×), 100/0 (○);

(B) - blends PEO/PSS, 100/0 (○), 75/25 (×), 50/50 (▲), 30/70 (■), 20/80 (◆) e 0/100 (□).

representados na Tabela 3 e das blendas na Tabela 4 e na Figura 32. Como os valores de K_{SV}^{ap} para ION e PEO/ION em água e PSS, PEO e PEO/PSS em NaCl foram menores que K_{SV}^0 pode-se concluir que a entrada e saída do estado excitado do pireno no polímero ou no polieletrólito ocorrem na mesma escala de tempo de decaimento do pireno excitado. Para os sistemas nos quais $K_{SV}^{ap} > K_{SV}^0$ a entrada e saída do pireno excitado do polímero ocorrem numa escala de tempo menor que o decaimento do pireno excitado e há também o efeito de carga entre o PSS e o supressor que favorece uma maior aproximação entre o supressor e o pireno, aumentando a constante de supressão.

Tabela 3. Valores das constantes aparentes de supressão obtidos através da equação 13 para os componentes puros.

[PEO], g/dL ^(a)	K_{SV}^{ap} (M ⁻¹)					
	PEO	ION	PEO ^(b)	PSS ^(b)	PEO ^(c)	PSS ^(c)
0,4	413	750	1026	1780	594	-
0,5	-	-	-	-	-	383
0,6	-	581	-	-	-	-
1,0	340	-	783	1280	532	348
1,5	294	493	680	918	513	330
1,6	-	-	-	-	-	321
2,0	276	480	581	734	459	300
ÁGUA	1014			873 (em NaCl 0,1M)		

^(a) Para os sistemas ^(b) e ^(c) as soluções foram diluídas dez vezes

^(b) Sem sal

^(c) Com NaCl 0,1M sal.

Tabela 4. Valores das constantes aparentes de supressão obtidos através da equação 13 para as blendas.

[PEO], g/dL ^(a)	K_{SV}^{ap} (M ⁻¹)		
	PEO/ION	PEO/PSS ^(b)	PEO/PSS ^(c)
0	480	734	300
0,4	377	866	334
0,5	-	-	-
0,6	364	942	338
1,0	321	1116	352
1,5	297	1911	367
1,6		-	-
2,0	276	581	459

(a) Para os sistemas (b) e (c) as soluções foram diluídas dez vezes

(b) Sem sal

(c) Com NaCl 0,1M

Observa-se, na análise dos dados da tabela 4 e da Figura 32, um valor máximo na constante de supressão aparente do pireno na blenda PEO/PSS com 75% de PEO, sem adição de sal. Os valores de K_{SV}^{ap} nas blendas na ausência de sal estão muito próximos dos valores para PSS puro em diferentes concentrações (Tabela 3), entretanto, os perfis dos gráficos de I_0/I são totalmente diferentes para os dois sistemas. Calculou-se então K_{SV}^{ap} para cada concentração de supressor através da equação 14. O K_{SV}^{ap} determinado a partir da equação 13 corresponde ao valor extrapolado para zero de concentração de supressor na equação 14.

$$K_{SV}^{ap} = \frac{I_0/I - 1}{[Q]} \quad (14)$$

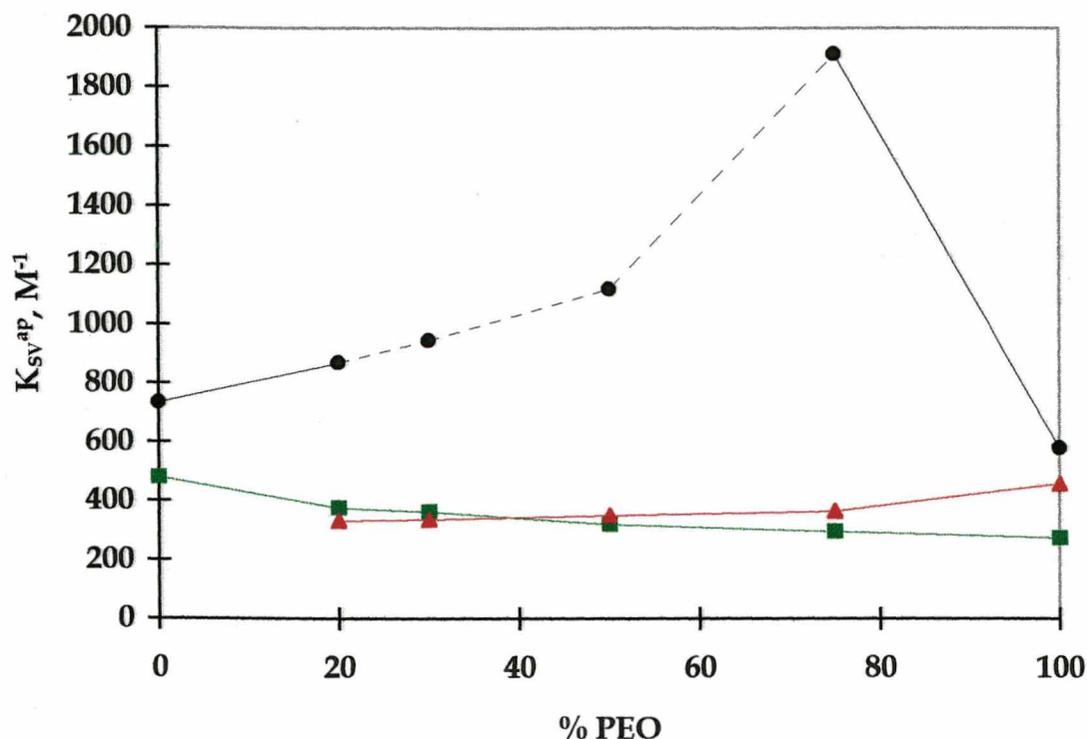


Figura 32. Gráfico da relação de constantes de supressão aparente de Stern-Volmer para a supressão de fluorescência do pireno ($1 \times 10^{-7} M$) pelo íon NEP em solução aquosa de blends PEO/PSS na ausência (●) e presença (▲) de NaCl 0,1M e blends PEO/ION na ausência (■) de sal.

Os valores obtidos para a blenda 50/50, na ausência e presença de sal, estão mostrados nas Figuras 33A e 33B. Os dados obtidos a partir desta equação são similares aos dos gráficos de Stern-Volmer (Figuras 27B, 28B, 30A e 30B) ou seja, realmente há um excesso de carga negativa no sistema PEO/PSS que promove mais rapidamente a aproximação entre supressor e PSS e conseqüentemente, supressor e pireno excitado.

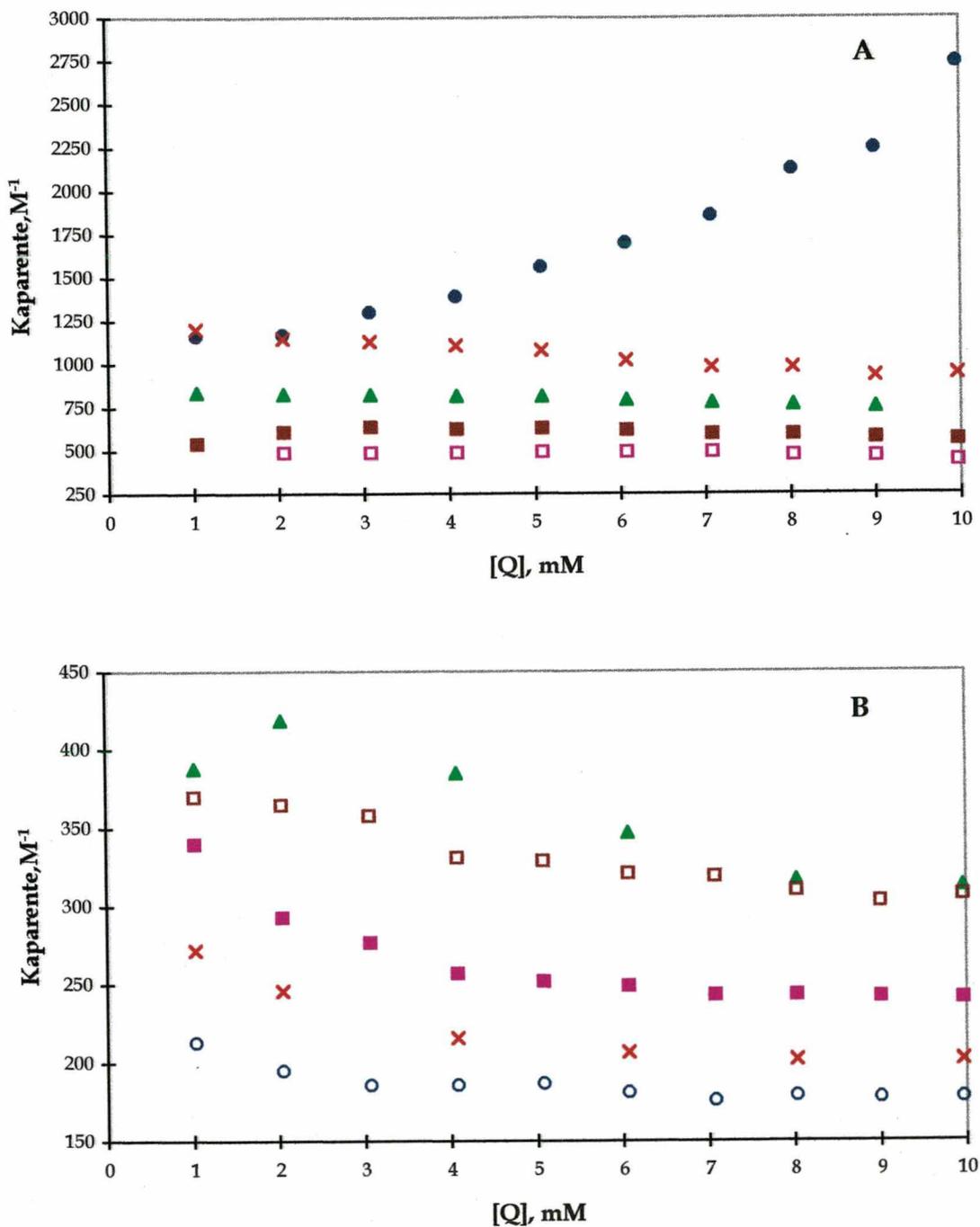


Figura 33. Gráfico da relação de constantes de supressão aparente de Stern-Volmer para a supressão de fluorescência do pireno pelo íon NEP para cada concentração de supressor, para a blenda PEO/PSS (50/50). (A) na ausência de sal, 100/0 (□), 50/50 (●), 0/100 (▲), 50/0 (■) e 0/50 (×); (B) - na presença de NaCl 0,1M, 100/0 (□), 50/50 (■), 0/100 (○), 50/0 (▲) e 0/50 (×).

A partir dos valores de B , K_{SV}^{ap} e K_{SV}^0 pode-se definir a fração de fluorescência inicial que é devida ao pireno acessível ao supressor (f_a , equação 15)⁸⁸, que corresponde ao inverso da intersecção na equação 13.

$$f_a = 1 - BK_{SV}^0 / K_{SV}^{ap} \quad (15)$$

O valor médio de f_a para o sistema PEO/ION foi 0,78 (Tabela 5), indicando que 78% da fluorescência total é devida ao pireno acessível à supressão do brometo de N-Etilpiridínio. A fluorescência remanescente é aquela correspondente à fração de pireno inacessível ao supressor, que independe da concentração do supressor. Nas blendas PEO/PSS em água o valor de f_a é 1,0, indicando que todo o pireno é acessível ao brometo de N-Etilpiridínio, após adição de sal este valor diminui para 0,83.

Tabela 5. Valores de f_a obtidos através da equação 15 para as blendas.

PEO/POLIELE TRÓLITO	f_a		
	PEO/ION	PEO/PSS	PEO/PSS*
0/100	0.84	0.95	0.79
20/80	0.78	1.0	0.82
30/70	0.79	1.0	0.83
50/50	0.78	1.0	0.84
75/25	0.77	1.0	0.85
100/0	0.74	0.95	0.90

* Em NaCl 0,1M

III. 4. ANÁLISES TÉRMICAS

Os termogramas da Figura 34A representam experimentos de DSC com PEO puro para três aquecimentos consecutivos na mesma amostra, sendo o terceiro após choque térmico com nitrogênio líquido. Os sucessivos aquecimentos são identificados como primeira, segunda e terceira corridas, respectivamente. As temperaturas de fusão (T_m) do PEO (pico endotérmico) determinadas nestes termogramas de DSC para a primeira, segunda e terceira corridas são $54,76^{\circ}\text{C}$, $55,13^{\circ}\text{C}$ e $51,95^{\circ}\text{C}$, respectivamente (Figura 34A). Embora o PEO seja um polímero semi-cristalino, a temperatura de transição vítrea (T_g) não é observada nestas condições, mesmo após o choque térmico. Em condições favoráveis a temperatura de transição vítrea (T_g) do PEO aparece normalmente na faixa de -60 a -45°C (com $M_w = 300.000$).

Na Figura 34B é mostrado o termograma de DSC para o ioneno puro, onde observam-se dois picos endotérmicos (primeira corrida). O primeiro, em $117,6^{\circ}\text{C}$ que desaparece na segunda corrida, é atribuído à saída de água absorvida. O segundo, em torno de 290°C , mais largo, refere-se às temperaturas de fusão e degradação, dificultando desta forma a definição exata da temperatura de fusão. Expandindo o termograma da segunda corrida consegue-se visualizar a T_g do ioneno a $118,16^{\circ}\text{C}$ (Figura 35). Conforme dados de literatura³⁵ a T_g de ionenos depende do conteúdo de água presente na amostra.

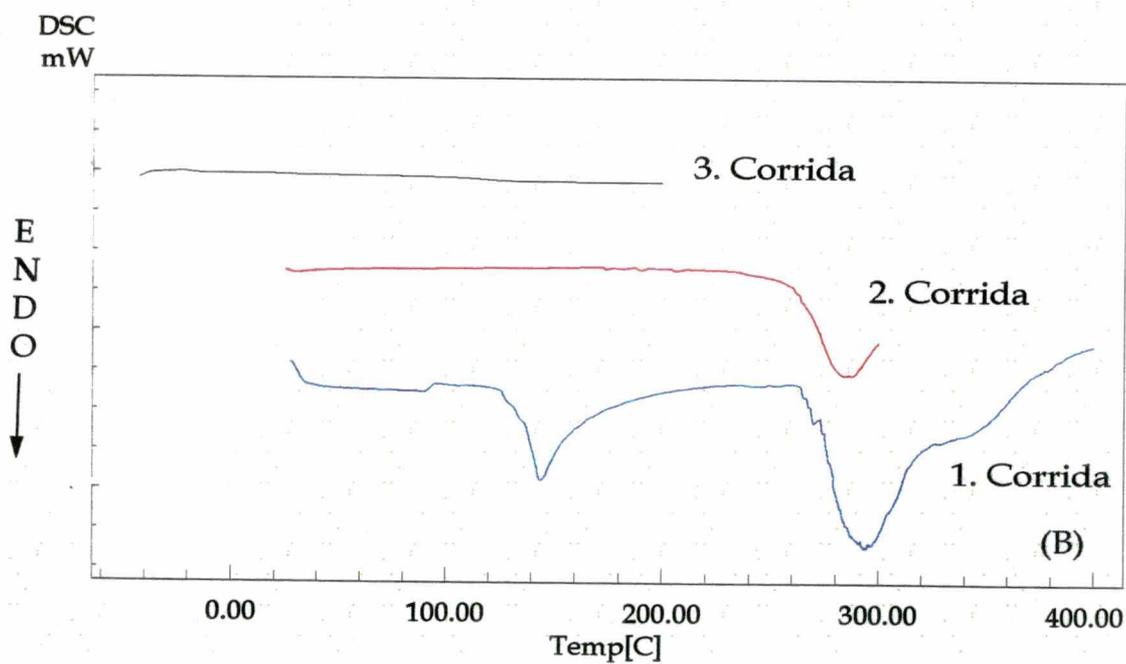
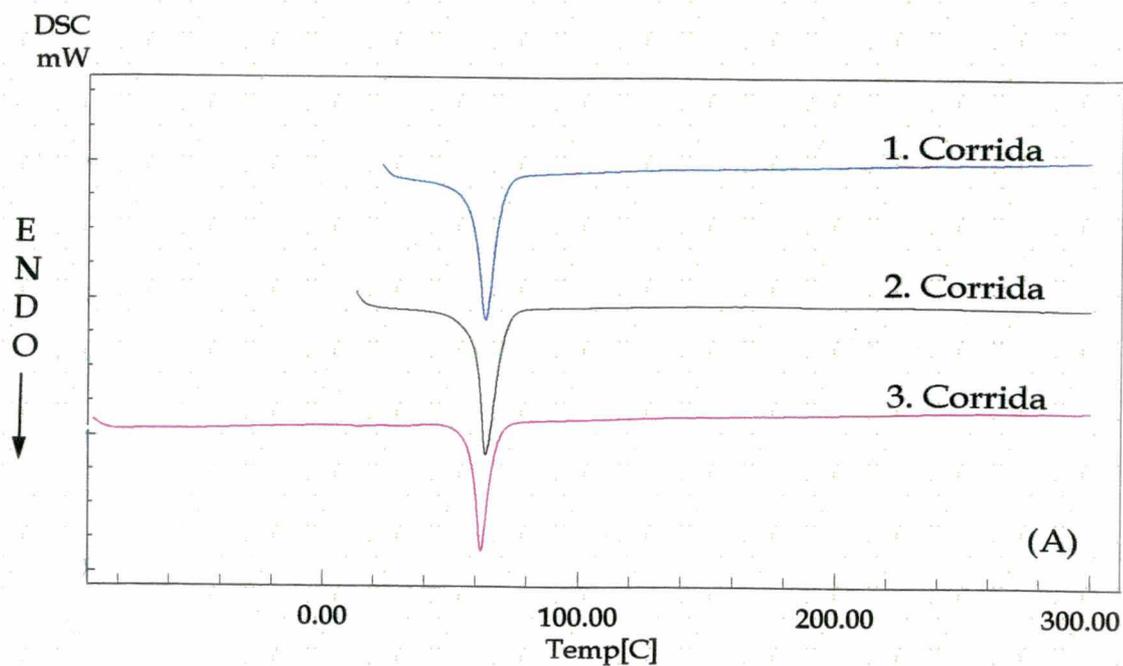


Figura 34. Termogramas de DSC para PEO (A) e ION (B), (velocidade de varredura = 10°C/min).

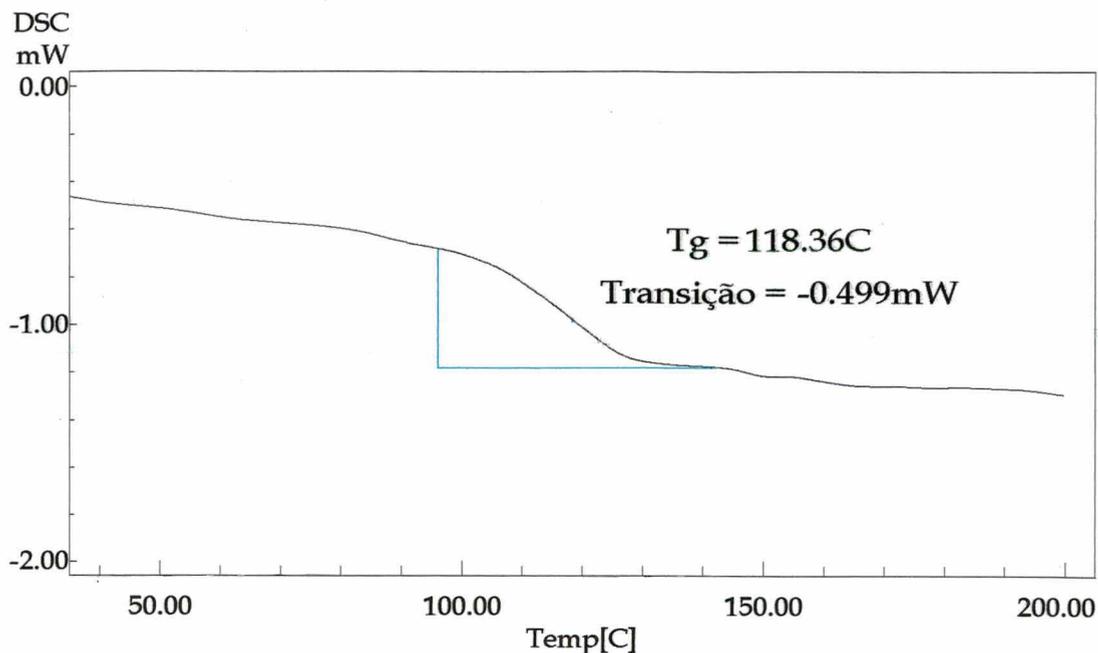


Figura 35. Termograma de DSC para o ION destacando a temperatura de transição vítrea (velocidade de varredura: $10^{\circ}C/min$).

Nas blendas PEO/ION a T_g do ioneno foi perceptível somente na composição 10/90 (onde $T_g = 116,8^{\circ}C$). Portanto, o parâmetro usado para avaliar a miscibilidade das blendas foi o deslocamento da T_m do PEO. A sobreposição dos termogramas de DSC dos componentes puros e das blendas nas diferentes composições está mostrada nas Figuras 36A (primeira corrida) e 36B (segunda corrida) e os valores da T_m , na Tabela 5. A variação do valor da T_m do PEO nas blendas relativamente ao valor do PEO puro, em ambas as corridas, não é considerável. Baseado nestes resultados pode-se concluir que blendas PEO/ION são imiscíveis.

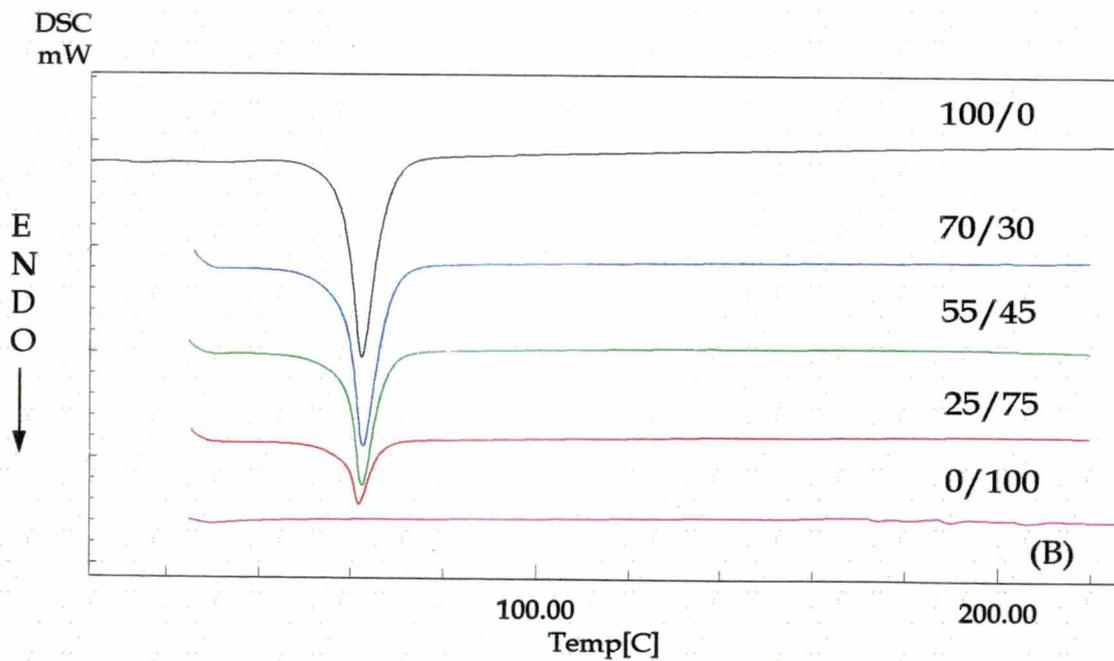
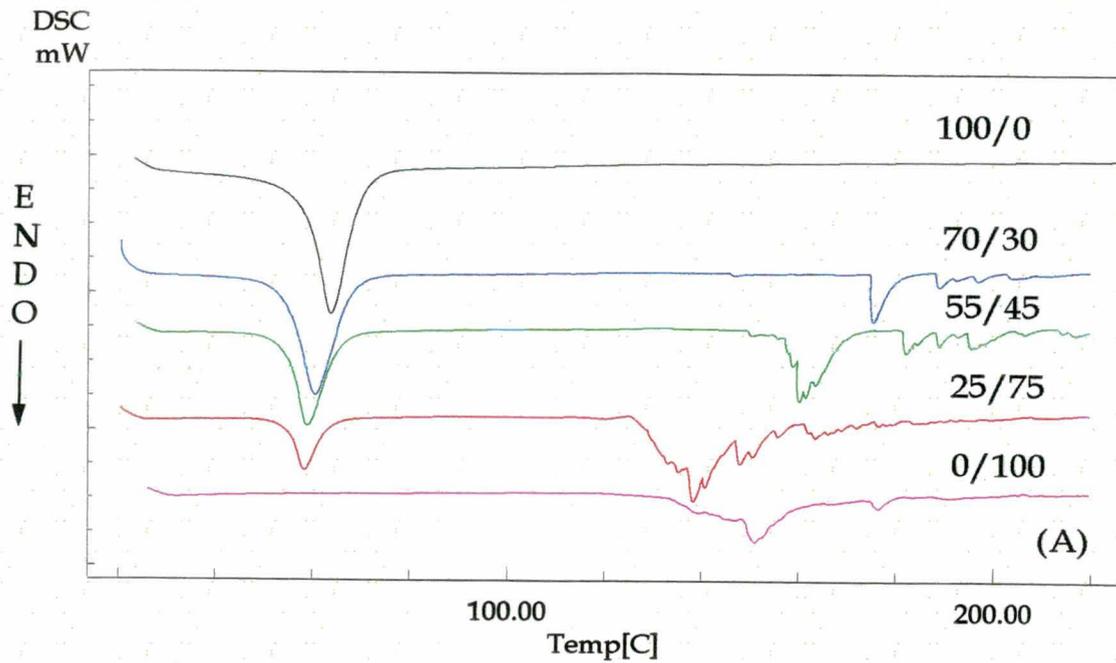


Figura 36. Sobreposição dos termogramas de DSC para diferentes composições das blends PEO/ION. (A): primeira corrida; (B): segunda corrida (velocidade de varredura = $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

Tabela 6. Valores da temperatura de fusão (T_m) do PEO nas blendas PEO/ION.

BLENDAS PEO/ION	T_m (°C)	
	1ª Corrida	2ª Corrida
0/100	-	-
10/90	49,94	50,83
25/75	52,12	50,68
40/60	49,60	50,81
55/45	47,81	52,52
70/30	50,60	51,29
85/15	50,72	51,82
100/0	53,97	55,13

A água absorvida pelo ION e blendas foi quantificada através de análise termogravimétrica (TGA) correspondendo no ION puro a uma perda de 15,8% da massa total (Figura 37). À medida que a percentagem de PEO na blenda aumenta, a quantidade de água absorvida diminui (Tabela 6).

Tabela 7. Percentual de água de hidratação das blendas PEO/ION e componentes puros, determinado por análise termogravimétrica.

PEO/ION	ÁGUA %
0/100	15,77
25/75	9,45
40/50	8,37
55/45	7,34
70/30	2,39
85/15	2,23
100/0	0

Observou-se também, a presença de 3 estágios de perda de massa correspondentes à saída de água absorvida (início: 30°C), degradação do ION (início: 260°C) e degradação do PEO (início: 320°C), respectivamente. A estabilidade térmica do PEO praticamente não sofre mudança pela presença do ION.

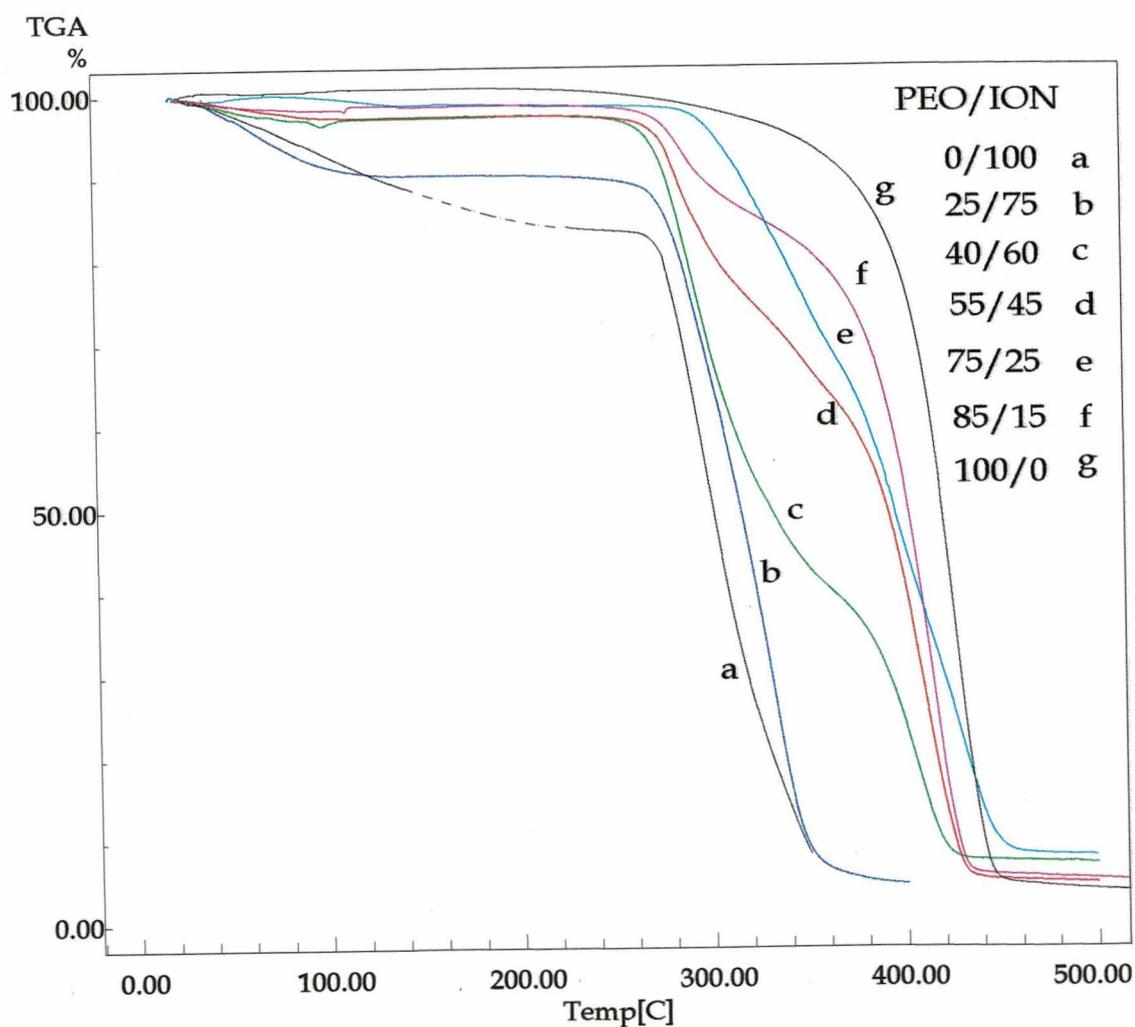


Figura 37. Termogramas de TGA para ION, PEO e diferentes composições das blends PEO/ION.

O termograma de DSC do PSS puro está ilustrado na Figura 38A. O pico largo, endotérmico, a $88,64^{\circ}\text{C}$ observado na primeira corrida praticamente desaparece nas corridas posteriores, logo, refere-se à presença de componentes voláteis, representando 7,95% da massa total, conforme medida de análise termogravimétrica. Uma suposta T_g , em $49,5^{\circ}\text{C}$, foi observada na análise da segunda e terceira corrida (Figura 38B). Esta suposta T_g não foi usada como critério de avaliação da miscibilidade de blendas PEO/PSS porque a T_m do PEO, que aparece nesta região, a mascara.

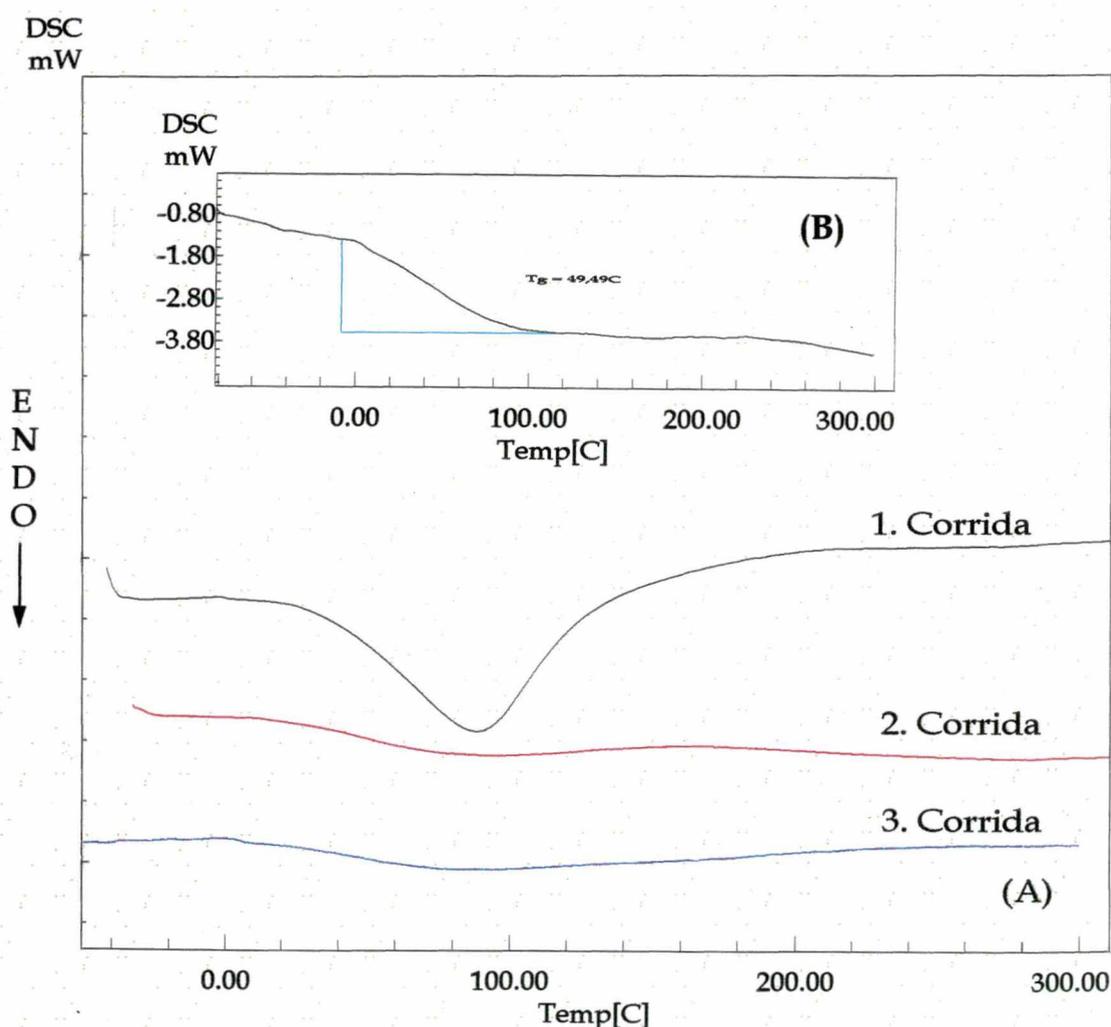


Figura 38. Termogramas de DSC para PSS (A) e destacando em (B) a T_g do PSS.

O parâmetro que foi analisado então, para avaliar a miscibilidade das blendas PEO/PSS foi o deslocamento da T_m do PEO. As Figuras 39A e 39B mostram a sobreposição dos termogramas de DSC das blendas PEO/PSS obtidos na primeira e segunda corrida, respectivamente. São observadas formas diferentes nos picos endotérmicos das blendas PEO/PSS com composições de 40/60, 55/45 e 70/30 (Figura 39B). Esta diferença deve-se provavelmente, a uma forma de cristalização diferente da do PEO puro e, portanto, está relacionada com a presença do PSS na mistura. Os valores da T_m do PEO determinados partir das Figuras 39A e 39B são mostrados na Tabela 7. Na primeira corrida os valores encontram-se próximos ao valor da T_m do PEO puro. Na segunda corrida, as blendas cujo percentual de PSS está na faixa de 30-40% mostram um decréscimo na temperatura de fusão do PEO com um valor mínimo de 38,65°C. Blendas com percentagens de PSS maiores ou menores que 30-40% apresentam valores iguais ao PEO puro.

Tabela 8. Valores da temperatura de fusão do PEO (T_m) nas blendas PEO/PSS. Início e término da primeira corrida: temperatura ambiente e 300°C, respectivamente.

BLENDAS PEO/PSS	T_m (°C)	
	1ª Corrida	2ª Corrida
0/100	-	-
25/75	51,92	52,73
40/60	56,89	47,17
55/45	51,64	38,74
70/30	54,74	38,65
85/15	51,79	50,82
100/0	53,97	55,13

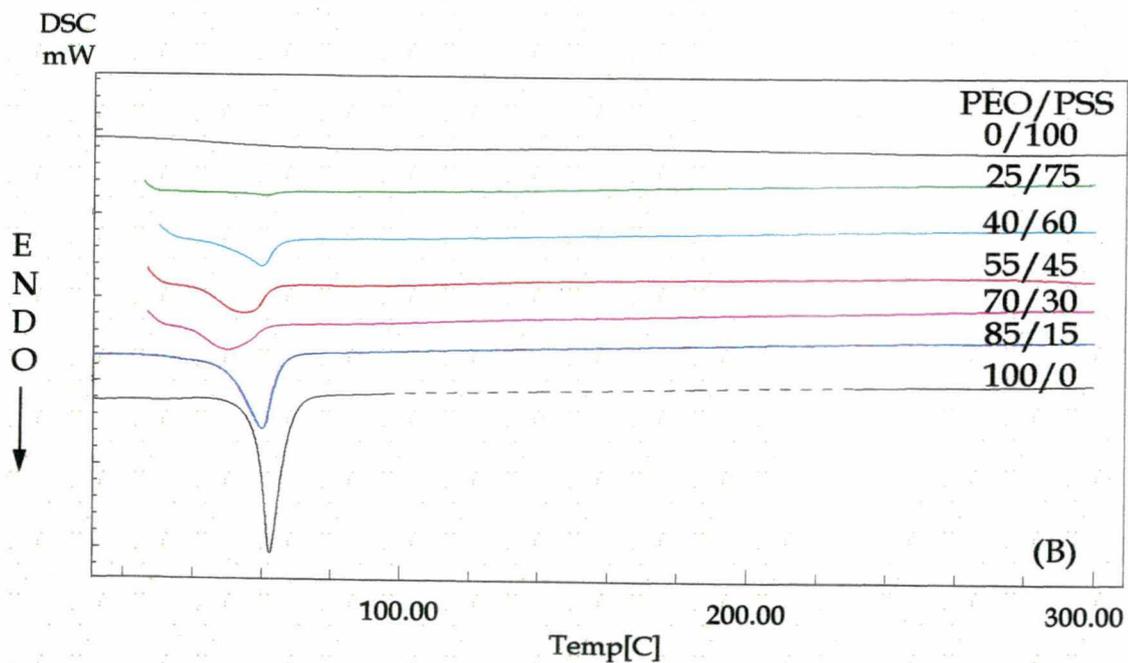
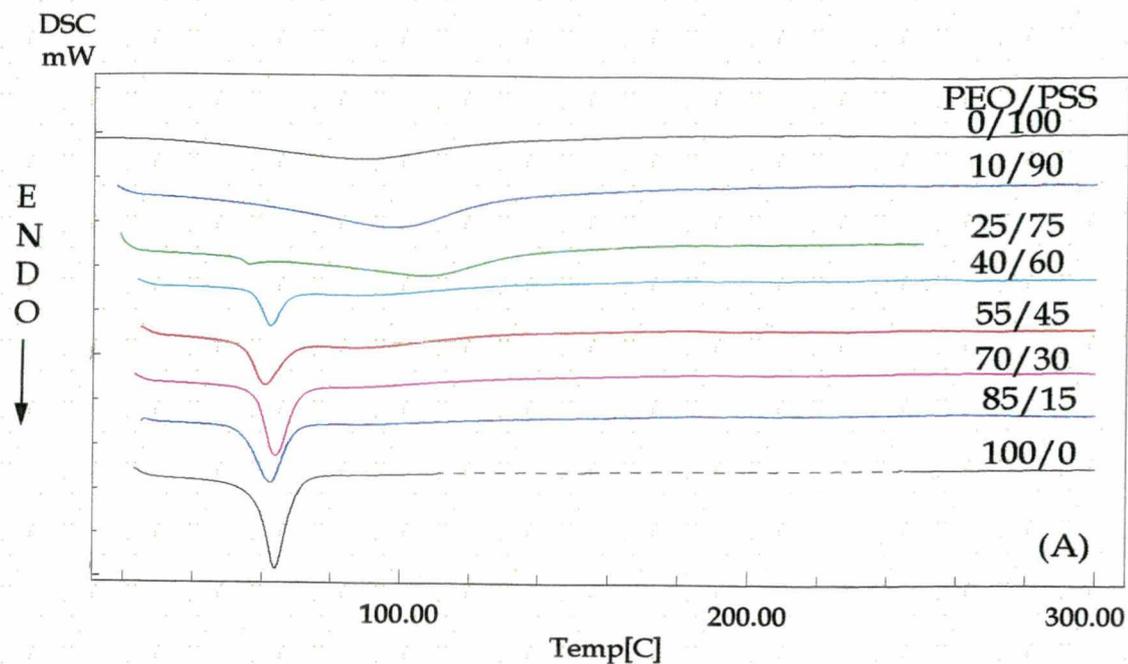


Figura 39. Sobreposição dos termogramas de DSC para diferentes composições das blendas PEO/PSS. (A): primeira corrida; (B) segunda corrida (velocidade de varredura = 10°C/min).

Este decréscimo na temperatura após a primeira corrida provavelmente se deve a formação de uma estrutura cristalina termicamente instável, originando nova forma de cristalização, ou a existência de um ponto eutético. Os termogramas da Figura 40 representam as segundas corridas obtidas para PEO puro e a blenda PEO/PSS (70/30), a partir da variação do intervalo de temperatura de varredura das primeiras corridas, conforme Tabela 8. Observa-se, na análise da Figura 40, que realmente há diferentes formas de cristalização pois aparecem dois picos, um deles próximo da T_m do PEO puro, atribuído a fração de PEO que não está interagindo, e outro abaixo da T_m do PEO puro, atribuído a fração de PEO que de alguma forma está interagindo com o polieletrólito. À medida que a temperatura final da primeira corrida é aumentada, provavelmente, uma maior fração de PEO interage com PSS tendo um ponto máximo a 300°C, onde todo PEO está interagindo. O PEO na presença do PSS cristaliza de forma diferente, sendo a estabilidade térmica desta nova forma menor que a do PEO puro.

Tabela 9. Variação do intervalo de temperatura de varredura das primeiras corridas para a obtenção dos termogramas da Figura 38.

Segunda corrida	Primeira corrida	
	$T_{INICIAL}$ (°C)	T_{FINAL} (°C)
a*	~ 25	300
b	~ 25	100
c	~ 25	200
d	~ 25	250
e	~ 25	300

* PEO puro

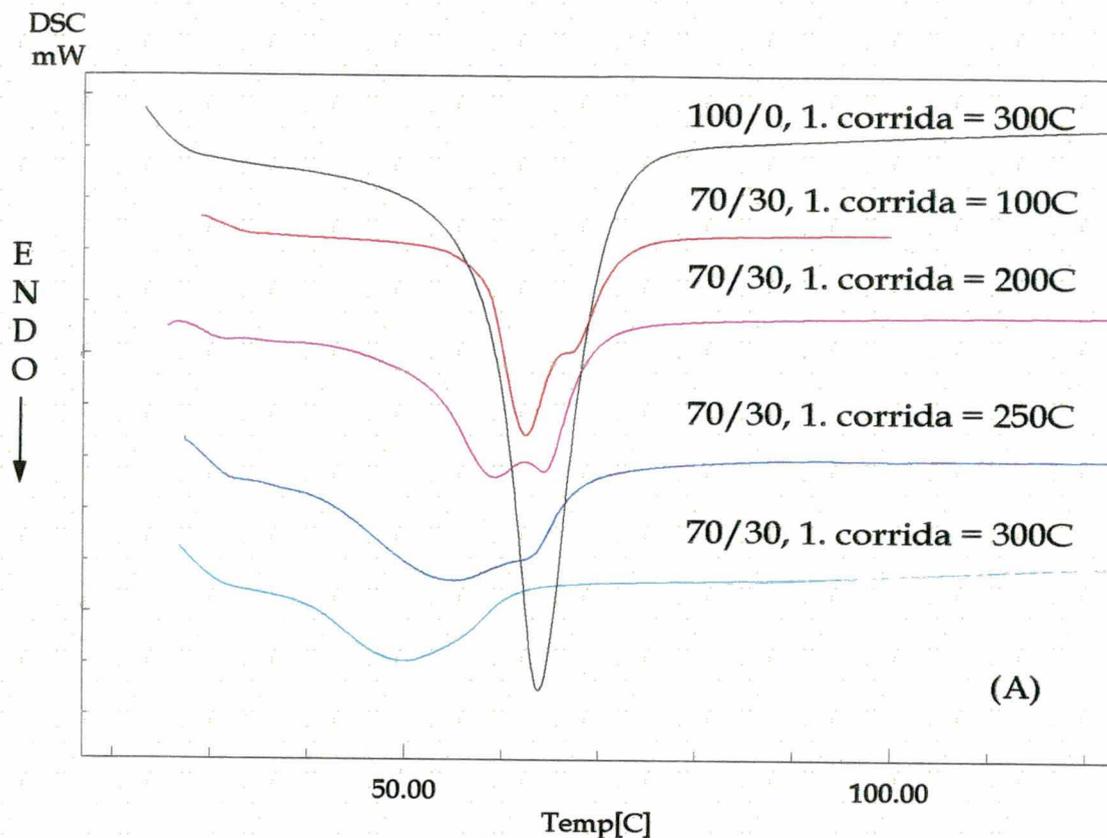


Figura 40. Termogramas de DSC para a blenda PEO/PSS (70/30) obtidos na segunda corrida com temperatura final das primeiras corridas de 100, 200, 250 e 300°C (velocidade de varredura = 10°C/min).

As análises termogravimétricas das blendas PEO/PSS e componentes puros estão mostrados na Figura 41. O PSS apresenta no intervalo de 25°C a 700°C uma perda de massa total de ~60% que ocorre em quatro estágios sendo o primeiro referente ao primeiro pico no termograma de DSC, Figura 38 (presença de impurezas). Observa-se que a percentagem de perda de massa total diminui com o aumento da percentagem de PSS enquanto que a perda de massa até 100°C aumenta com a percentagem de PSS na blenda. Estas análises mostram também que a perda de estabilidade térmica em algumas blendas, conforme discutido anteriormente, não é um fator

importante na explicação das formas dos picos da Figura 40. Logo, o efeito observado na Figura 40 deve-se a diferentes formas de cristalização do PEO, ou seja, a diferentes formas de orientação das cadeias deste devido a presença do PSS.

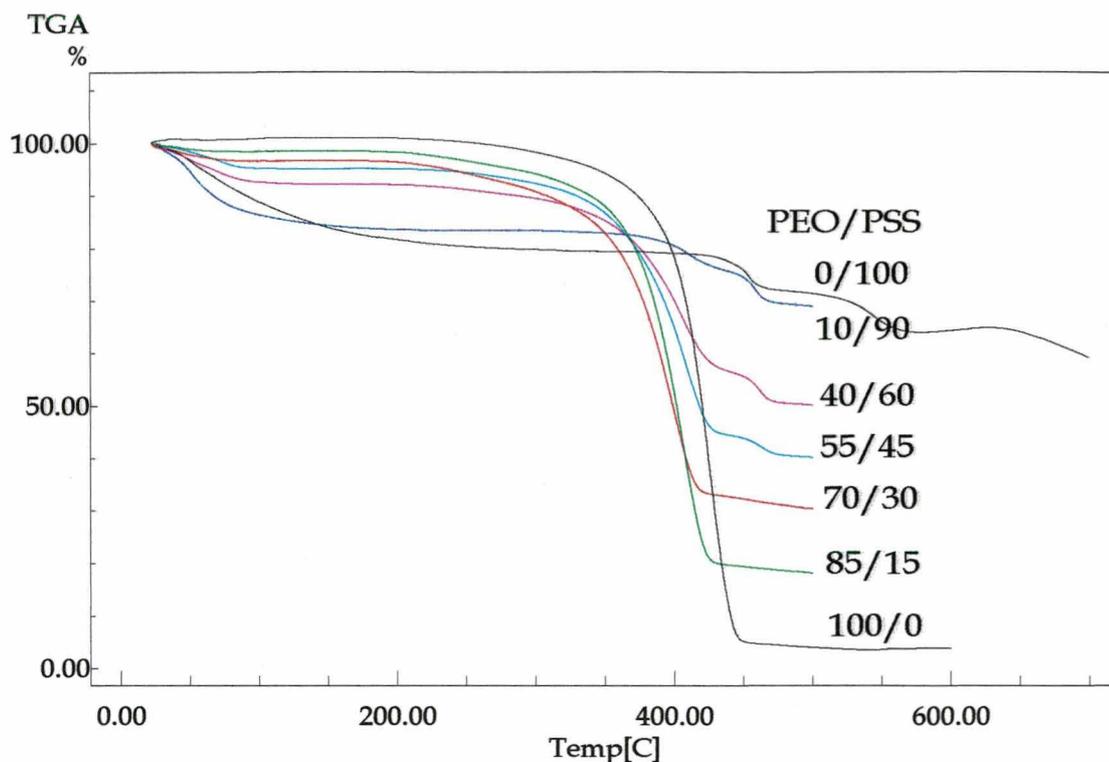


Figura 41. Termogramas de TGA para PSS, PEO e blendas PEO/PSS a diferentes composições.

III.5. MICROSCOPIA ÓPTICA E ELETRÔNICA DE VARREDURA

Na Figura 42 são mostradas as micrografias ópticas dos componentes PEO e ION puros e blendas PEO/ION, obtidas num microscópio de transmissão com polarizadores cruzados com um aumento de 12,5 vezes. O

PEO a partir do polímero fundido, cristaliza na forma esferulítica, que consiste numa área birrefringente circular mostrando uma parte escura em forma de cruz de Malta. O ION mostra apenas alguns cristais, vistos como pontos claros. Analisando-se as micrografias das blendas PEO/ION, 85/15 e 55/45, pode se observar a mesma forma de cristalização do PEO puro e a presença de regiões delineadas por uma linha clara. Próximo a estas linhas claras inicia a cristalização do PEO (55/45), ou seja, há domínios nítidos de PEO e ION nas blendas os quais podem ser melhor vistos na blenda com composição 25/75.

O PSS puro foi aquecido até 300°C, resfriado lentamente até a temperatura ambiente e nenhuma mudança, como fusão ou crescimento de cristais, foi observada (Figura 43). As blendas PEO/PSS com 85/15 e 40/60 apresentam cristais esferulíticos, entretanto a forma dos esferulitos é diferente e são menores comparativamente ao PEO puro. A presença do PSS na blenda perturba, portanto, a cinética de cristalização do PEO. Domínios são observados apenas na blenda 10/90, porém estes podem ser atribuídos também à pequena percentagem de PEO na mistura.

As micrografias apresentadas na Figura 44 foram obtidas através de microscópio eletrônico de varredura (MEV) e mostram a morfologia das superfícies de fratura de PEO, PSS e blendas PEO/PSS. Não são observados domínios específicos nas blendas. Nas blendas PEO/PSS, 85/15, observa-se uma morfologia semelhante ao PEO puro e em 10/90 semelhante ao PSS puro. São observadas diferentes morfologias nas blendas com 40/60 e 70/30. Estas são comparáveis à observada no complexo PEO-NaI da literatura com característica lamelar em forma de diamante⁸.

A Figura 45 mostra a morfologia da superfície de fratura da blenda PEO/ION, 70/30, comparativamente ao PEO puro e blenda PEO/PSS, 70/30. Na blenda PEO/ION o componente em menor quantidade (ION) aparece em forma de glóbulos, ou seja, domínios, indicando imiscibilidade.

Os dados de microscopia óptica e eletrônica de varredura indicam parcial miscibilidade nas blendas PEO/PSS e imiscibilidade em PEO/ION, compatível com as demais análises.

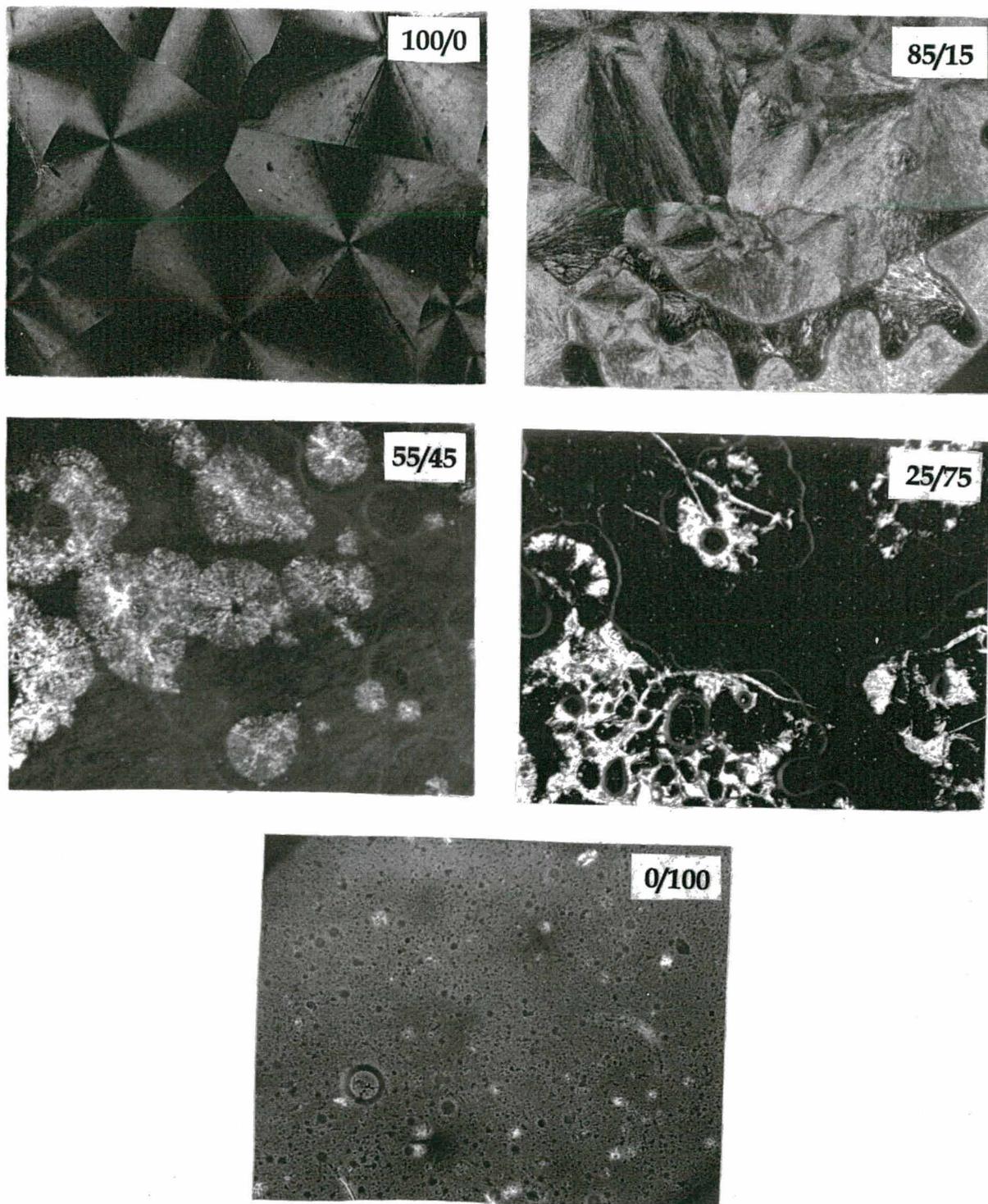


Figura 42. Sequência de fotos de microscopia de transmissão, com polarizadores cruzados, das blendas PEO/ION nas percentagens em peso de 100/0, 85/15, 55/45, 25/75 e 0/100.

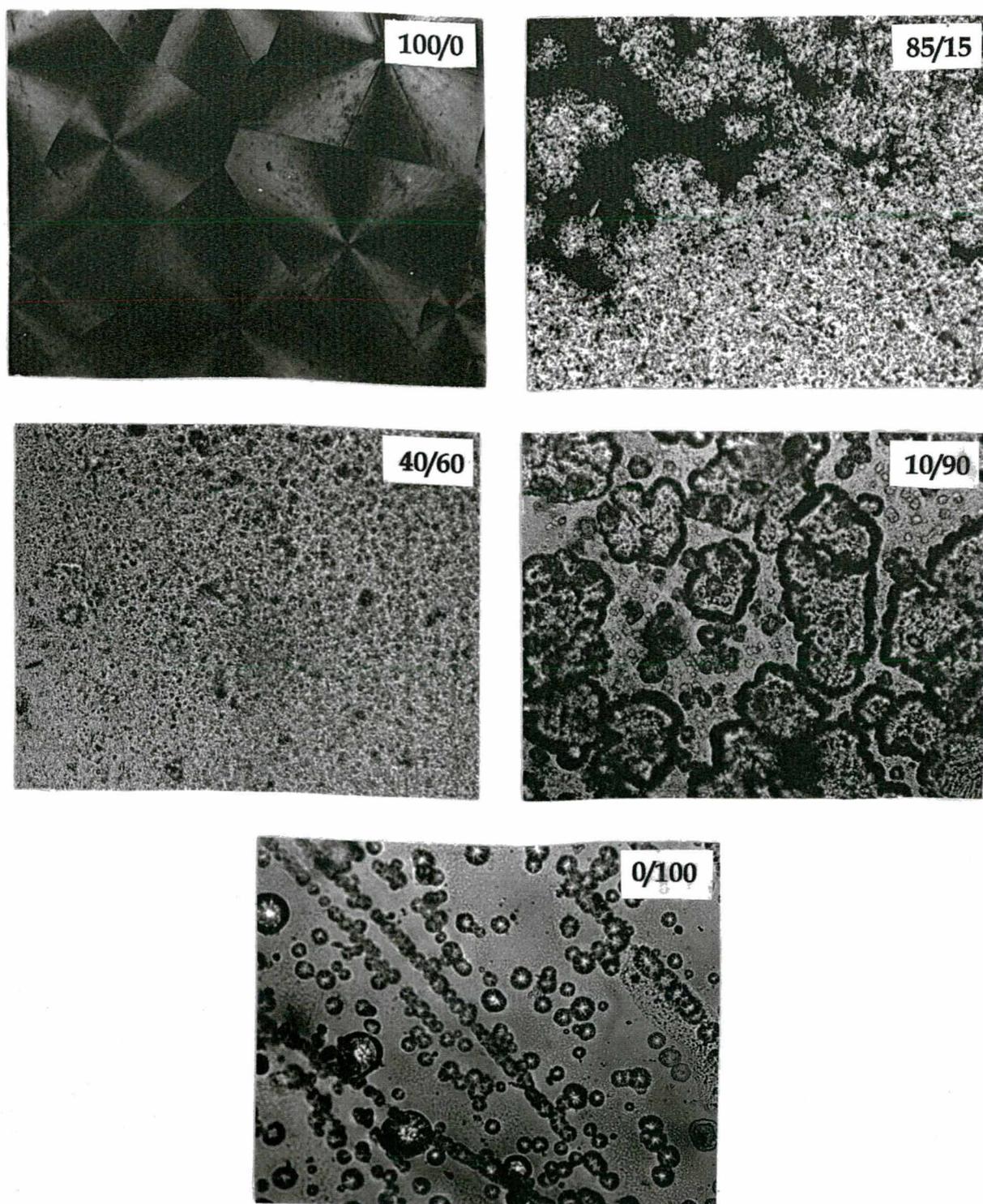


Figura 43. Sequência de fotos de microscopia de transmissão, com polarizadores cruzados, das blendas PEO/PSS nas percentagens em peso de 100/0, 85/15, 40/60, 10/90 e 0/100.

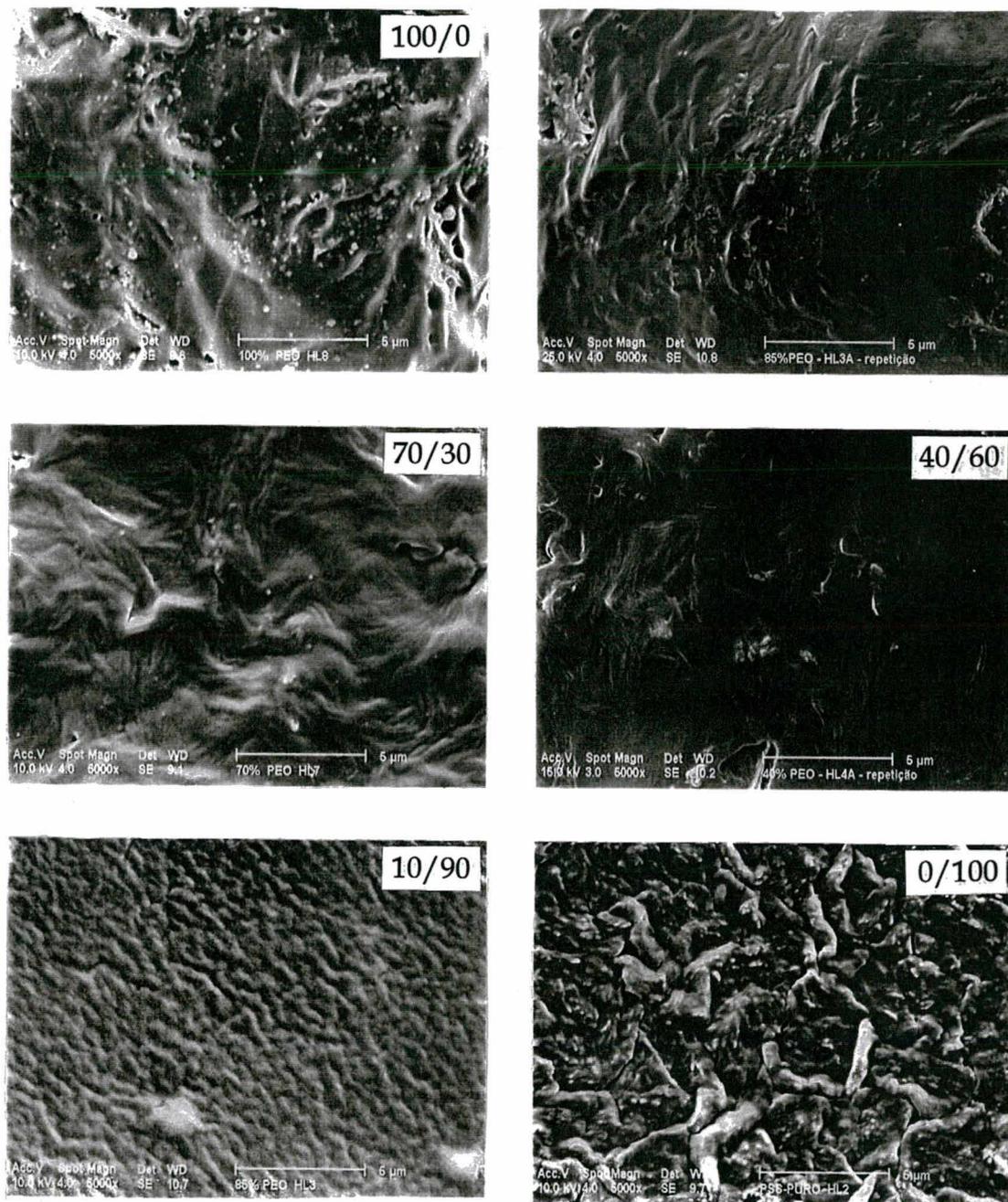


Figura 44. Micrografias de MEV para as blendas PEO/PSS com aumento de 5000x.

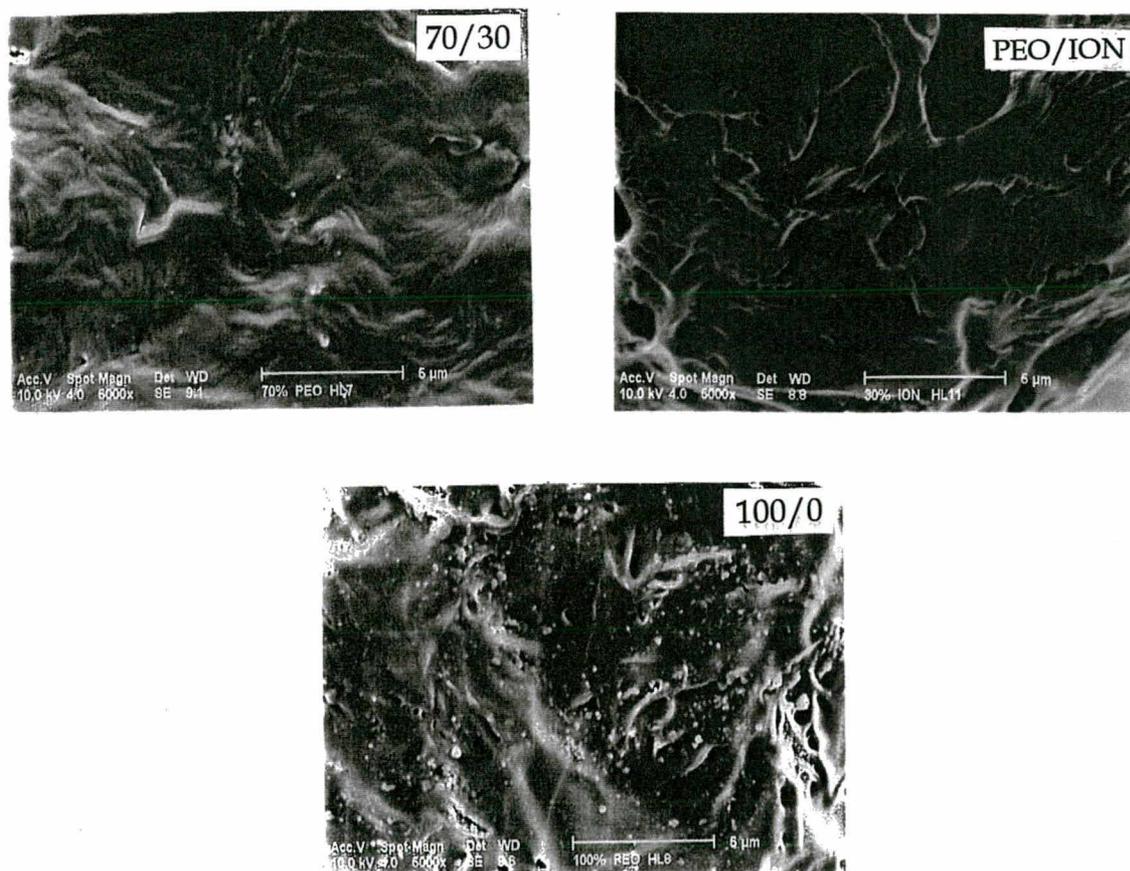


Figura 45. Micrografias de MEV do PEO puro e blends PEO/PSS, 70/30 PEO/ION, 70/30, com aumento de 5000 x.

CAPÍTULO IV

IV. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

IV.1. CONCLUSÕES

A partir :

Do alargamento na banda correspondente aos grupamentos sulfonato do PSS e estiramento do grupo C-O-C do PEO, da mudança conformacional deste com o aumento da percentagem de PSS na blenda PEO/PSS e da ausência de mudanças nos espectros das blendas PEO/ION observados por espectroscopia de infravermelho;

Da superioridade dos valores das viscosidades aparente das blendas PEO/PSS comparativamente aos das blendas PEO/ION e dos valores de alfa determinados a partir de medidas de viscosidade;

Do predomínio da conformação do PSS nas blendas PEO/PSS e da existência de um excesso de carga negativa nas blendas PEO/PSS resultante da coordenação do PEO com o contraíon sódio do PSS, observados pela técnica da fluorescência;

Do não deslocamento da temperatura de fusão do PEO e da presença de domínios nas blendas PEO/ION; do efeito do PSS na cinética de cristalização do PEO e da ausência de domínios nas blendas PEO/PSS verificados por análise térmica, microscopia óptica e eletrônica de varredura;

Pode-se concluir que blendas PEO/ION são imiscíveis, não apresentando interações entre os componentes e que blendas PEO/PSS são parcialmente miscíveis. A interação que ocorre entre os componentes da blenda PEO/PSS pode ser melhor visualizada no modelo proposto na Figura

46. O contraíon sódio do PSS desempenha um papel importantíssimo nesta interação, fazendo a ponte entre o PEO e PSS através da coordenação simultânea com ambos.

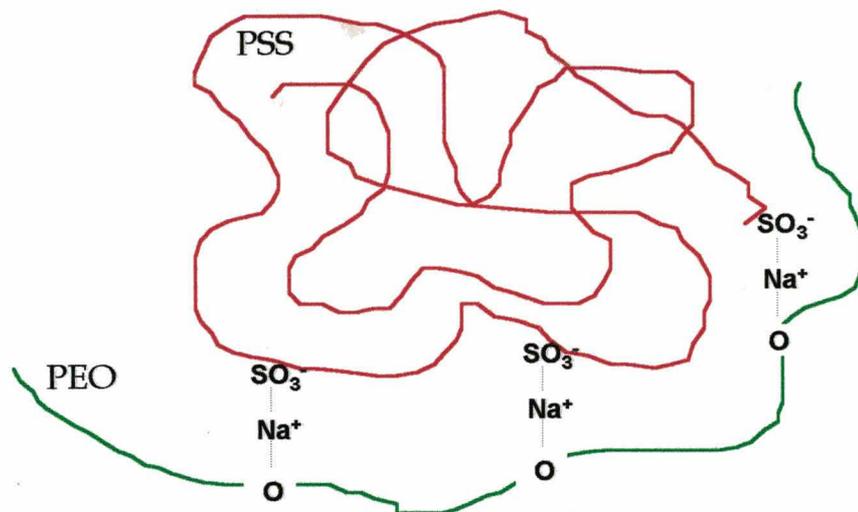


Figura 46. Modelo de interação de PEO com PSS nas blenda PEO/PSS.

IV. 2. RECOMENDAÇÕES

A seguir são enumeradas algumas considerações para trabalhos futuros inerentes aos sistemas estudados:

- como os filmes PEO/PSS aparentemente apresentaram uma boa resistência à ruptura, sugere-se avaliar as propriedades mecânico-dinâmicas dos mesmos.
- o uso de sondas fluorescentes adsorvidas nos filmes de PEO/polieletrólito é sugerido.
- extração de um dos componentes com um solvente seletivo para analisar por microscopia eletrônica a morfologia da interface polímero-polieletrólito.

CAPÍTULO V

V. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ZOPPI, R. A., PAOLI, M. A. "Elastômeros condutores derivados de polipirrol e borracha de EPDM: preparação e propriedades". *Polímeros*, 3, p. 19-31, 1995.
2. *Encyclopedia of chemical Technology*, in: Kirk-Othmer, New York: John Wiley & Sons, 118, p. 616-630, 1982.
3. SCHICK, M. J. *Nonionic surfactants - physical chemistry*, New York: Marcel Dekker Inc., 23, , cap. 15 e 16, p. 881-927, 1987.
4. BALEY, JR. F. E., CALLARD, R. W. "Some properties of poly(ethylene oxide) in aqueous solution". *J. Appl. Polymer Sci.* 1: 56, p. 56-62, 1959.
5. ORTIZ, M., KEE, D. D., CARREAU, P. J. "Rheology of concentrated poly(ethylene oxide) solutions". *J. Rheol.* 38:3, p. 519-539, 1994.
6. BALEY, JR. F. E., POWELL, G. M., SMITH, K. "High Molecular weight polymers of ethylene oxide". *Ind. Eng. Chem.* 50:8, p. 8-11, 1958.
7. TSUTSUI, T., TANAKA, T. "Molecular association complexes of some ionene polymers with thiourea". *Polymer J.* 8:6, p. 487-493, 1976.
8. MACCALLUM, J. R., VINCENT, C. A. *In: Polymer electrolyte reviews-2*, England: Elsevier Science Publishers LTD, 338 p., 1989.
9. ARMAND, M. B., CHABAGNO, J. M., DUCLOT, A. *Second International Meeting on Solid Electrolytes*, Scotland: ST Andrews, , 20-22 Sept., Extended Abstract, 1978.
10. WINNIK, F. M., WINNIK, M. A., TAZUKE, S. "Interactions of hydroxypropylcellulose with aqueous surfactants: fluorescence probe studies and a look at pyrene labeled polymer". *J. Phys. Chem.* 91:1, p. 594-597, 1987.
11. NAPPER, D. H. *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*, London: Academic Press, p. 141, 1983.

12. OLOFSSON, G., WANG, G. "Interactions between surfactants and uncharged polymers in aqueous solution studied by microcalorimetry". *Pure & Appl. Chem.* 66:3, p. 527-532, 1994.
13. WITTE, F. M., ENGBERTS, J. B. F. N. "Micelle-Polymer complexes: aggregation number, micellar rate effects and factors determining the complexation process". *Colloids and Surfaces* 36, p. 417-425, 1989.
14. XIA, J., DUBIN, P. L., KIM, Y. "Complex formation between poly(oxyethylene) and sodium dodecyl sulfate micelles: light scattering, electrophoresis, and dialysis equilibrium studies". *J. Phys. Chem.* 96:16, p. 6805-6811, 1992.
15. KRESHECK, G. C., HARGRAVES, A. W. "Enthalpy titration studies of the binding of surfactants to polyvinylpyrrolidone". *J. Coll. Interface Sci.* 83:1, p. 1-10, 1981.
16. CABANE, B. "Structure of some polymer-detergent aggregates in water". *J. Phys. Chem.* 81: 17, p. 1639-1645, 1977.
17. SMITH, M. L., MULLER, N. "Fluorine magnetic resonance and equilibrium dialysis study of the binding of sodium 12,12,12,12-trifluorododecylsulfate by polyethylene glycol". *J. Coll. Interface Sci.* 52, p. 507-515, 1975.
18. WILHELM, M., ZHAO, C. L., WINNIK, M. A. et al. "Poly(styrene-ethylene oxide) block copolymer micelle formation in water: a fluorescence probe study" *Macromolecules* 24:5, p. 1033-1040, 1991.
19. ISE, N., YAMANAKA, J., MATSUOKA, H. et al. "Revisit to the intrinsic viscosity-molecular weight relationship of ionic polymers. 2. Viscosity behavior of salt-free aqueous solutions of sodium poly(styrenesulfonates)". *J. Am. Chem. Soc.* 112:2, p. 587-592, 1990.
20. KUNITAKE, T., NAKASHIMA, N., TAKARABE, K. et al. "Vesicles of polymeric bilayer and monolayer membranes". *J. Am. Chem. Soc.* 103, p. 5945, 1981.
21. SOLDI, V. "Correlação entre estrutura e propriedades catalíticas de polieletrólitos do tipo ioneno". *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Instituto de Química, 1987.
22. AYRES, A. B. "Estudo das propriedades de polieletrólitos do tipo [n,22]-ioneno em solução aquosa". *Dissertação de mestrado*, UFSC, Florianópolis, 1991.

23. DARIO, J. B. "Propriedades físico-químicas de polieletrólitos do tipo [n,22]-ioneno modificados funcionalmente". *Dissertação de mestrado*, UFSC, Florianópolis, 1992.
24. VIEIRA, I. "Estudo das propriedades de [n,14]-ionenos através de sondas fluorescentes". *Dissertação de mestrado*, UFSC, Florianópolis, 1992.
25. SOLDI, M. "Interação entre polieletrólitos do tipo ioneno e poli(4-estirenosulfonato de sódio)". *Dissertação de mestrado*, UFSC, Florianópolis, 1992.
26. FUJII, M. "Ionic dissociation of ionene polymers in aqueous solutions". *J. Polymer Sci.* **24**, p. 39-44, 1986.
27. RIETZ, R. R., MEYER, W. H., SPIESS, H. W. et al. "Mn(II) coordination and ionic conductivity in ionene glasses". *Acta Polymer.* **45**, p. 252-256, 1994.
28. REMBAUM, A., BAUMGARTNER, W., EISENBERG, A. "Aliphatic ionenes". *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **6**, p. 159, 1968.
29. REMBAUM, A. "Polyelectrolyte Complexes". *J. Macromol. Sci. Chem.* **A(3)**, 87, 1969.
30. REMBAUM, A., NOGUCHI, H. "Reactions of N, N, N', N'- tetramethyl- α -w-diaminoalkanes with α ,w-dihaloalkanes. II. x-y reactions". *Macromolecules* **5**, p. 261, 1972.
31. SCHMIR, M., REMBAUM, A. "Sedimentation equilibrium of high charge density cationic polyelectrolytes". *Polym. Sci. Technol.* **2**, p. 327, 1973.
32. KODA, S., HASHITANI, R., NOMURA, H. "Counterion binding of ionene polymers in water-acetone mixtures by means of activity measurement". *Polymer J.* **20** :4, p. 357, 1988.
33. YEN, S. P. S., CLASSON, D., REMBAUM, A. "Polimerization of 3-Dimethylamino-n-propyl chloride and formation of star-shaped and branched polyelectrolytes". *Polym. Sci. Technol.* **2**, p. 291, 1973.
34. HARDY, L. C., SHRIVER, D. F. "Preparation and electrical response of solid polymer electrolytes with only one mobile species". *J. Am. chem. Soc.* **107**:13, p. 3823-3828, 1985.
35. TSUTSUI, T., SATO, T., TANAKA, T. "Glass transition in aliphatic ionenes". *Polymer J.* **5**:3, p. 332-334, 1973.

36. RIETZ, R. R., RHOR, K. S., MEYER, W. H. et al. "Anion dynamics and conductivity in glass polyelectrolytes a two-dimensional solid state NMR study". *Solid State Ionics* 68, p. 151-158, 1994.
37. GULLYAYEVA, G. ZH., POLETAYEVA, O. A., KALACHEV, A. A. et al. "Study of water-soluble polyelectrolyte complexes prepared using sodium polyacrylate and [5,22]-ionene bromide". *Vysikamol Soedin* 18:12, p. 2800-2805, 1976.
38. OHNO, H., TSUCHIDA, E. "Fluorescence study of the formation of polyelectrolyte complexes in aqueous medium". *Makromolekules Chem. Rapid. Commun.* 1, 585-589, 1980.
39. OKUBO, T., HONGGYO, K., ENOLIDA, A. "Kinetics of polyelectrolyte complexation studied by the conductance stopped-flow technique". *J. Chem. Faraday - Trans* 1, 80, p. 2087-2098, 1984.
40. BORTEL, E., KOCHANOWSKI, A. "Complexation between quaternary ammonium salts and high molecular weight poly(ethylene oxide)". *Makromol Chem.* 185, p. 1409-1417, 1984.
41. BORTEL, E., STYSLO, M. "Influence of different water soluble polymers and poly(ethylene oxide)/ionene complexes on sedimentation of suspended particles and filter cake resistance". *Angewandte Makromolekulare Chemie* 138, p. 61-73, 1986.
42. COHEN, J., PRIEL, Z. "Viscosity of dilute polyelectrolyte solutions". *J. Chem. Phys.* 88:11, p. 7111-7116, 1988.
43. RINAUDO, M., MILAS, M., GANTER, J. L. M. S. "On viscosity of sodium poly(styrene sulphonate), a flexible polyelectrolyte". *J. Polymer* 33:1, p. 113-116, 1992.
44. REED, W. F. "A conformational interpretation for the peak of reduced viscosity for polyelectrolytes at low ionic strength". *J. Chem. Phys.* 101:3, p. 2515-2521, 1994.
45. TURRO, N. J., OKUBO, T. "Polyelectrolyte effect on fast interionic reactions. Quenching of cationic phosphorescence probes with $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ in the presence of anionic polyelectrolytes". *J. Phys. Chem.* 86:9, p. 1535-1539, 1982.

46. TURRO, N. J., OKUBO, T., CHUNG, C. J. et al. "Polyelectrolyte-enhanced excimer formation of bis(α -naphthylmethyl)ammonium chloride and (α -naphthylmethyl)ammonium chloride". *J. Am. Chem. Soc.* **104**:18, p. 4799-4803, 1982.
47. TURRO, N., PLEROLA, I. F. "Binding of (arylmethyl)ammonium cations by polyelectrolytes. Evidence for hydrophobic and electrostatic interactions". *J. Phys. Chem.* **87**:87, p. 2420-2423, 1983.
48. TURRO, N. J., OKUBO, T. "Microscopic environment of poly(styrenesulfonate) macroions. Emission and absorption spectra, lifetime, and depolarization measurements of a cationic fluorescence probe under high pressure". *J. Am. Chem. Soc.* **104**:11, p. 2985-2988, 1982.
49. ABUIN, E. B., SCAIANO, J. C. "Exploratory study of the effect of polyelectrolyte-surfactant aggregates on photochemical behavior". *J. Am. Chem. Soc.* **106**:21, p. 6274-6283, 1984.
50. OLABISI, O. ROBESON, L. M., SHAW, M. T. *Polymer-Polymer Miscibility*. New York : Academic Press, 370p., 1979.
51. LIZYMOL, P. P., THOMAS, S. "Binary polymer systems-interactions in solutions and their relationship to solid state compatibility". *Eur. Polym. J.* **30**:10, p. 1135-1142, 1994.
52. SUN, Z., WANG, W., FENG, Z. "Criterion of polymer-polymer miscibility determined by viscometry". *Eur. Polym. J.* **28**:10, p. 1259-1261, 1992.
53. RAVAL, H., DEVI, S. "Evaluation of the compatibility of polystyrene/poly(vinyl acetate) blends through viscosity measurements". *Angew. Makromol. Chem.* **227**, p. 27-34, 1995.
54. MUNIZ, E. C. "Miscibilidade e separação de fases de blendas poliméricas". *Tese de doutoramento*, Universidade Estadual de Campinas, 1993.
55. ZEMKE, G. W. "Síntese de benzilcelulose e estudo de obtenção de blendas poliméricas com poliestireno". *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Maringá, 1994.
56. COLEMAN, M. M., PAITER, P. C. "Fourier transform infrared spectroscopy: probing the structure of multicomponent polymer blends". *Appl. Spectr. Rev.* **23**: 3/4, p. 255-346, 1984.

57. WARFIELD, R. W., HARTMANN, B. - "Corresponding states relationship for electrical resistivity of glassy polymers". *J. Polymer*, 23;3, p. 336-9, 1982.
58. QUINTANA, J. R., CELESTROS, L. C., PELTEIRO, M. C. et al. "Study of the melting and crystallization behavior of poly(ethylene-oxide) - poly(vinyl alcohol) blends". *J. Polymer* 32:15, p. 2793, 1991.
59. KWAK, C. T., HAYAKAWA, K. "Surfactant-polyelectrolyte interactions. 1. Binding of dodecyltrimethylammonium ions by sodium dextran sulfate and sodium poly(styrenesulfonate) in aqueous solution in the presence of sodium chloride". *J. Phys. Chem.* 86, p. 3866-3870, 1982.
60. ECKERT, A., HSIAO, J. S., WEBBER, S. E. "Photophysics of adsorbed and solution phase end-tagged poly(ethylene oxide)". *J. Phys. Chem.* 98:46, p. 12025-12031, 1994.
61. HSIAO, J. S., ECKERT, A. R., WEBBER, S. E. "Excited-state electron transfer from anthracene and pyrene covalently end-tagged onto poly(ethylene oxide)". *J. Phys. Chem.* 98:46, p. 12032-12039, 1994.
62. MORRISON, M. E.; DORFMAN, R. C. WEBBER, S. E. et al. "Quenching kinetics of anthracene covalently bound to a polyelectrolyte. 1. Effects of ionic strength". *J. Phys. Chem.* 98, 5534-5540, 1994.
63. TURRO, J. N., OKUBO, T. "Intramolecular excimer formation in aqueous solutions of sodium poly(styrenesulfonate)". *J. Phys. Chem.* 86:9, p. 1485-1487, 1982.
64. SEMERAK, S. N., FRANK, W. C. "Excimer fluorescence as a molecular probe of polymer blend miscibility. 6. Effect of molecular weight in blends of poly(2-vinylnaphthalene) with poly(methyl methacrylate)". *Macromolecules* 17, p. 1148-1157, 1984.
65. AMRANI, F., HUNG, J. M., MORAWETZ, H. "Studies of polymer compatibility by nonradiative energy transfer". *Macromolecules* 13:3, p. 649-653, 1980.
66. MIKES, F., MORAWETZ, H., DENNIS, K. S. "Characterization of polymer compatibility by nonradiative energy transfer. Application to binary mixtures containing kinetically prepared polystyrene, anionically prepared poly(α -methyl-styrene), or poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether)". *Macromolecules* 13:4, p. 969-671, 1980.

67. ZHAO, Y., LÉVESQUE, J., ROBERGE, P. C. et al. "A study of polymer blends by nonradiative energy transfer fluorescence spectroscopy". *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 27, p. 1955-1970, 1989.
68. LISSI, E. A., ABUIN, E. "Aggregation number of sodium dodecyl sulfate micelles formed on poly(ethylene oxide) and polyvinylpyrrolidone chains". *J. Colloid Interface Sci.* 105:1, p. 1, 1985.
69. VOIGVT-MARTIN, I. G., LEISTER, K. H., ROSENAU, R. et al. "Kinetics of phase separation in polymer blends for deep quenches". *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 24, p. 723-751, 1986.
70. BRANDRUP, J., IMMERGUR, E. H. *Polymer Handbook*, 3. ed. New York: John Wiley & Sons, p. VII/183-VII/184, 1989.
71. WEILL, G. "Relation between molecular structure and the viscosity in solution". *International Workshop on plant polysaccharides, structure and function* (CNRS-INRA, proceedings), Nantes, p. 113-124, 1984.
72. TAGER, A. "Mechanical properties of polymer solutions and gels". In: *Physical chemistry of polymers*, Moscow: Mir publishers, 2. ed., cap. 15, p. 453-488, 1978.
73. GALMAN, R. K., BARTH, G. "Viscosity studies of hydrophobically modified (hidroxyethyl) cellulose". In: *Glass, J. E. Water soluble polymer*, Washington: Am. Chem. Soc., p. 101-110, 1986.
74. VINOGRADOV, G. V., MALKIN, A. YA. In: *Rheology of polymers*, Moscow: Mir Publishers, 467 p., 1980.
75. SEVERS, E. T. Introduction. In: *Rheology of polymers*, New York: Reinhold Publishing Corporation, Cap. 1, p. 1-7, 1962.
76. BRETAS, R. S. "A reologia dos polímeros para leigos e iniciados". *Plástico moderno* 176, p. 28-35, 1987.
77. DEALY, J. M. In: *Rheometers for Molten Plastics*, New York: Van Nostrand Reinhold Company, 302 p., 1982.
78. SIKDAR, K. S., ORÉ, F. "Viscosity measurements of non-Newtonian slurry suspensions using rotating viscometers". *Ind. Eng. Chem. Process Des. dev.* 18:4, p. 722-726, 1979.

79. HAÜGEN, P., TUNG, M. A. "Rheograms for power-fluids using coaxial cylinder viscometers and a template method". *J. Inst. Can. Sci. Technol. Aliment.* 9:2, p. 98-104, 1976.
80. HYMAN, W. A. "Rheology of power law fluids". *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15:3, p. 215-218, 1976.
81. SOLDI, V., ERISMANN, N. M., QUINA, F. H. "Fluorescent probe studies of amphiphilic ionene polyelectrolyte". *Atual. de Físico-Química Orgânica* 118, p. 118-129, 1986.
82. SILVEIRA, C. A. "Uso do viscosímetro Brookfield em determinações reológicas". *Polímeros: Ciência e tecnologia*, nov/dez, p. 41-43, 1991.
83. MORTIMER, C. T. "Differential scanning calorimetry". *Thermochem. its appl. Chem. Biochem. Syst.* 119, p. 47-60, 1984,
84. YOSHIHARA, T., TADOKORO, H., MURAHASHI, S. "Normal vibrations of the polymer molecules of helical conformation. IV. Polyethylene oxide and polyethylene-d₄ oxide". *J. Chem. Phys.* 41:9, p. 2902-2911, 1964.
85. MIYAKE, A. "CH₂ rocking frequencies of ethylene glycol and its derivatives in relation to the configuration of polyethylene glycol". *J. Am. Chem. Soc.* 82:20, p. 3040-3042, 1960.
86. KALYABASUDARAM, K., THOMAS, J. K. "Environmental effects on vibronic band intensities in pyrene monomer fluorescence and their application in studies of micellar systems". *J. Am. Chem. Soc.* 99:7, p. 2039-2044, 1977.
87. SOLDI, V.; ERISMANN, N. M., QUINA, F. H. "Micelle-mimetic ionene polyelectrolyte". *J. Am. Chem. Soc.* 110:15, p. 5137-5143, 1988.
88. LAKOWICZ, J. R. *In: Principles of Fluorescence Spectroscopy*, New York: Plenum Press, 495 p., 1983.
89. SHETKAR, M. D. *Mol. Photochem.* 6, p. 191, 1974.