

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO
FINAL DA TESE, DEFENDIDA PELA AUTORA
APROVADA PELA COMISSÃO JULGADORA

Mauro

24/11/94

MORFOLOGIA DE BLENDA DE COPOLÍMERO
TRIBLOCO DO TIPO ABC E HOMOPOLÍMEROS

MÁRCIA CRISTINA BRANCIFORTI n/732J
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves†
orientadora

Campinas - SP
(1994)

*A minha pequena grande família,
Pedro, Hegecida, Eliana, Eunice, Moisés,
Helenice, Wilson, Kamila, Tiago, Thierry,
Raelle e Kevin.*

e ao meu namorado André por ser a pessoa tão importante que é.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves, pela brilhante orientação, pelas sugestões e interesse que sempre demonstrou e, principalmente pelo incentivo e amizade;

ao Instituto de Química pela oportunidade concedida;

a Profa. Dra. Iris L. Torriani do Laboratório de Cristalografia Aplicada a raios-X do Instituto de Física "Gleb Wataghin", pelas medidas de raios-X;

aos Profs. Drs. Fernando Galembeck e Suzana P. Nunes pelas sugestões e amizade;

a todos meus professores que durante o meu processo acadêmico foram sem dúvida sempre muito importantes;

a todos os colegas do laboratório;

ao Massami e Nancy pelas figuras;

aos funcionários, principalmente do Instituto de Química;

a meus amigos que amo muito e que sabem que não nos conhecemos ao acaso;

ao CNPq pelo suporte financeiro;

ao Dr. L. J. Fetters e ao Prof. Dr. E. L. Thomas pelo fornecimento do copolímero tribloco e

aos meus pais Pedro e Hegecida.

ABREVIACOES

$\Delta\bar{H}_m$ - entalpia molar de mistura

$\Delta\bar{S}_m$ - entropia molar de mistura

$\Delta\bar{G}_m$ - energia livre molar de Gibbs

IMDS - superficie divisora intermaterial

SI2VP - copolimero tribloco do tipo ABC, poli[estireno-b-isopreno-b-(2-vinilpiridina)]

THF - tetrahidrofurano

PS - poliestireno

PI - poliisopreno

P2VP - poli(2-vinilpiridina)

hPS - homopoliestireno

hPI - homopoliisopreno

hP2VP - homopoli(2-vinilpiridina)

SI - poli(estireno-b-isopreno)

SB - poli(estireno-b-butadieno)

Φ_{PA} - fração volumétrica do polimero A

v/v - mistura volume-volume

\bar{M}_n - massa molecular médio em número

\bar{M}_w - massa molecular médio em massa

\bar{M}_w/\bar{M}_n - ndice de polidispersidade

OsO₄ - tetróxido de smio

CH₃I - iodeto de metila

TEM - microscópio eletrônico de transmissão

EELS - espectrômetro de perda de energia de elétrons

SAXS - espalhamento de raios-X a baixo ângulo

USAXS - espalhamento de raios-X a ultra-baixo ângulo

$^1\text{HRMN}$ - ressonância magnética nuclear de próton

λ - comprimento de onda

d - distância de repetição

L - espaçamento lamelar

L_{\perp} - espaçamento lamelar para regiões com orientação perpendicular ao feixe

$L_{//}$ - espaçamento lamelar para regiões com orientação paralela ao feixe

l_{PA} - espessura do microdomínio do polímero A

a - parâmetro de rede

CMC - curvatura média constante

OBDD - diamante duplo bicontínuo ordenado

OTDD - diamante duplo tricontínuo ordenado

Z - número atômico do elemento

ÍNDICE
RESUMO
ABSTRACT

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1. Blendas Poliméricas | 1 |
| 1.2. Copolímeros Bloco | 4 |
| 1.2.1. Morfologia de Copolímeros Bloco e Blendas | 6 |
| 1.2.2. Métodos de Caracterização Morfológica | 10 |
| 1.2.2.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão | 11 |
| 1.2.2.2. Espalhamento de raios-X a Baixo e Ultra-Baixo Ângulo | 17 |
| 2. OBJETIVO | 21 |
| 3. PARTE EXPERIMENTAL | 22 |
| 3.1. Materiais | 22 |
| 3.2. Preparação de Amostras | 24 |
| 3.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão | 25 |
| 3.4. Espalhamento de Raios-X a Baixo e Ultra-Baixo Ângulo | 26 |

| | |
|---|----|
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 28 |
| 4.1. Copolímero Tribloco Puro | 28 |
| 4.2. Blendas Binárias de Copolímero Tribloco e Homopolímeros | 43 |
| 4.2.1. Blendas com Homopoliestireno | 44 |
| 4.2.2. Blendas com Homopoliisopreno | 58 |
| 4.2.3. Blendas com Homopoli(2-vinilpiridina) | 65 |
| 4.3. Blendas Ternárias de Copolímero Tribloco e Homopolímeros | 74 |
| 4.4. Diagrama Morfológico de Blendas Binárias e Ternárias de Copolímero Tribloco e Homopolímeros | 79 |
| 5. CONCLUSÕES | 82 |
| REFERÊNCIAS | 83 |
| APÊNDICE | 95 |

RESUMO

As morfologias de copolímero tribloco poli[estireno-*b*-isopreno-*b*-(2-vinilpiridina)] (SI2VP) e blendas binárias e ternárias deste copolímero com homopolímeros foram estudadas em função da concentração e da massa molecular dos homopolímeros na blenda. Em nosso estudo, o copolímero tribloco possui faixa estreita de distribuição de massa molecular e composição bem definida. Este copolímero tribloco foi misturado com homopoliestireno (hPS), homopoliisopreno (hPI) e homopoli(2-vinilpiridina) (hP2VP) para formar amostras com morfologias próximas ao equilíbrio. As técnicas de caracterização utilizadas neste estudo foram microscopia eletrônica de transmissão e espalhamento de raios-X a baixo e ultra-baixo ângulo.

A morfologia lamelar foi predominante em blendas binárias contendo copolímero tribloco lamelar SI2VP e concentrações reduzidas de hPS, hPI e hP2VP. O espaçamento lamelar, as espessuras das camadas de PS, PI e P2VP e a área média por junção do copolímero foram calculados a partir do parâmetro de rede lamelar e da fração volumétrica total. À medida que hPS é adicionado ao sistema lamelar, a espessura das camadas de PI e P2VP diminuem, indicando relaxamento das cadeias de poliisopreno e de poli(2-vinilpiridina). A área por junção, uma medida da separação lateral dos blocos do copolímero, aumenta à medida que a concentração de homopoliestireno aumenta e permanece constante com o aumento do peso molecular do homopolímero. Quando a massa molecular do homopolímero é pequeno, as cadeias de hPS podem penetrar e intumescer uniformemente o bloco de PS do copolímero, o que é favorecido pela entropia de mistura. Este intumescimento de blocos de PS se torna assimétrico à medida que a massa molecular do homopolímero ou a concentração de homopolímero aumenta.

Foi observado um aumento acentuado nas espessuras das camadas de P2VP com o aumento da concentração de homopolímero, em blendas binárias preparadas a partir do mesmo copolímero tribloco e hP2VP. Adicionando mais homopolímero à morfologia lamelar conduz, principalmente, a perda de ordem a longo alcance. Morfologias lamelares foram também observadas em blendas binárias de copolímero tribloco e homopoliisopreno. Entretanto, o grau de intumescimento dos microdomínios formados pelo bloco intermediário de PI é dependente do limite imposto pela energia livre conformacional deste bloco.

As várias morfologias observadas em blendas de copolímero tribloco e homopolímeros estão sumarizadas em um diagrama morfológico. Adicionando os vários homopolímeros no copolímero tribloco lamelar, morfologias ordenadas e micelas não ordenadas são formadas.

ABSTRACT

Bulk morphologies of poly(styrene-*b*-isoprene-*b*-2-vinylpyridine) (SI2VP) triblock copolymer and homopolymer binary and ternary blends were studied as a function of homopolymer molecular weight and homopolymer concentration in the blend. In our study, the triblock copolymer was of narrow molecular weight distribution and well defined block composition. This triblock copolymer was blended with homopolystyrene (hPS), homopolyisoprene (hPI) and homopoly(2-vinylpyridine) (hP2VP) to produce samples of near-equilibrium morphologies. The primary tools of this study were transmission electron microscopy and small angle and ultra-small angle x-ray scattering.

The lamellar morphology was prevalent in binary blends containing a lamellar SI2VP triblock copolymer at low hPS, hPI and hP2VP concentrations. The lamellar spacing, the PS, PI and P2VP layer thicknesses and the average area per copolymer junction at the interfaces were calculated from the lamellar lattice parameter and the overall polymer volume fraction. As hPS was added to the lamellar system, the thickness of the PI and P2VP layer decreased indicating polyisoprene and poly(2-vinylpyridine) chain relaxation. The area per junction, a measure of the lateral separation of the copolymer blocks was found to increase as the homopolymer concentration increased and remain constant as the homopolystyrene molecular weight increased. When the homopolymer molecular weight is lower, the hPS chain can penetrate and swell the PS block of the copolymer to a greater extent due to a more favorable entropy of mixing. This swelling of the PS blocks becomes asymmetric as the homopolymer molecular weight or the homopolymer concentration increases.

In binary blends prepared from lamellar SI2VP triblock copolymer and hP2VP a pronounced increase in the P2VP layer thicknesses was observed as the homopoly(2-vinylpyridine) concentration increased. Adding more homopolymer to the lamellar morphology produces primarily loss of long range order. The lamellar morphology was also observed in binary blends of triblock copolymer and homopolyisoprene. However the swelling of PI microphases was limited to a lower extent imposed by the conformational free energy of the PI mid-blocks.

The various morphologies observed in triblock copolymer/homopolymer blends were summarized in a morphology diagram. Upon adding various homopolymers to a lamellar diblock copolymer, ordered morphologies and disordered micelles are accessible.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Blendas Poliméricas

O crescente interesse em misturas de polímeros tem como objetivo principal a obtenção de materiais com propriedades combinadas. Basicamente, os três caminhos possíveis para a obtenção de materiais poliméricos com propriedades novas ou simplesmente úteis são:

- i) através da síntese de novos monômeros, com subsequente polimerização;
- ii) através da síntese de copolímeros e
- iii) através da preparação de misturas.

Tanto a síntese de novos monômeros como a de copolímeros requerem elevado custo de desenvolvimento. Por isso, nas últimas décadas, tem-se dado especial importância para a combinação dos polímeros já existentes [1]. O principal marco de desenvolvimento nesta área ocorreu a partir da primeira guerra mundial, devido a escassez da borracha [2].

Blenda polimérica é definida como uma mistura física de dois ou mais polímeros sem que haja elevado grau de ligações químicas entre os componentes. O grau de dispersão entre as moléculas dos componentes deve ser a mais adequada possível para que ocorra a desejada combinação das propriedades dos polímeros [2].

Os três métodos mais comuns para a obtenção de blendas poliméricas são:

i) Mistura em solução. Os componentes da blenda são solubilizados em um solvente comum que é então evaporado para a obtenção do sólido. Este é um método utilizado principalmente em escala de laboratório e apresenta como principal desvantagem a interferência do solvente na morfologia do material.

ii) Mistura mecânica. Os polímeros são misturados no estado sólido ou fundido. Este é um procedimento bastante utilizado em escala industrial.

iii) Síntese de um polímero na presença de outro. O método é ainda pouco empregado em escala industrial, mas tem adquirido grande importância na preparação de materiais especiais, tais como reticulados poliméricos interpenetrantes e copolímeros.

As propriedades de blendas dependem, primeiramente, da miscibilidade dos componentes envolvidos. Para polímeros miscíveis, as propriedades das blendas podem ser tanto aditivas como podem ocorrer efeitos sinérgicos. No caso onde os componentes são imiscíveis, as propriedades da blenda dependerão não somente das propriedades de cada componente, mas também da morfologia e da adesão entre as fases.

O termo miscibilidade está diretamente relacionado com solubilidade. Polímeros miscíveis possuem uma fase única. Por outro lado, blendas imiscíveis tendem a separar fases, originando misturas heterogêneas. Entretanto, blendas imiscíveis podem ser compatibilizadas por adição de agentes compatibilizantes, que alteram as características interfaciais e morfológicas do material. Blendas compatíveis são misturas poliméricas comercialmente interessantes por possuírem algumas propriedades físicas melhores que a dos polímeros constituintes.

A miscibilidade de uma mistura é determinada pela energia livre molar de Gibbs, $\Delta\bar{G}_m$, através da seguinte equação:

$$\Delta\bar{G}_m = \Delta\bar{H}_m - T\Delta\bar{S}_m \quad (01)$$

onde T é a temperatura absoluta e $\Delta\bar{H}_m$ e $\Delta\bar{S}_m$ são a entalpia e a entropia molar de mistura, respectivamente. Para uma mistura miscível, $\Delta\bar{G}_m$ deve ser negativa e satisfazer um requisito adicional:

$$\left. \frac{\partial^2 \Delta\bar{G}_m}{\partial \phi_i^2} \right|_{T,P} > 0 \quad (02)$$

onde ϕ_i é a composição (fração volumétrica) do componente i e P é a pressão.

Para misturas poliméricas a entropia de mistura é dada por:

$$\Delta\bar{S}_m = -R \left[\left(\phi_1 / r_1 \right) \ln \phi_1 + \left(\phi_2 / r_2 \right) \ln \phi_2 \right] \quad (03)$$

onde r_i é o número de unidades repetitivas por cadeia polimérica ou grau de polimerização.

O efeito da massa molecular dos componentes sobre a miscibilidade pode ser verificado através da entropia de mistura. Para cadeias poliméricas muito grandes a entropia combinatorial tende a zero. Como consequência, os polímeros só serão miscíveis se a entalpia de mistura for favorável, isto é, se a entalpia de mistura for nula ou negativa. Na maioria das vezes a mistura é endotérmica, exceto em casos onde há interações específicas entre as diferentes cadeias poliméricas. A contribuição entálpica para a energia livre de mistura é dada por:

$$\Delta H_m = RT \chi_{12} \cdot \phi_1 \cdot \phi_2 \quad (04)$$

onde χ_{12} é o parâmetro de interação de Flory-Huggins entre os componentes 1 e 2.

Muitos estudos sobre blendas poliméricas estão voltados à miscibilidade e/ou compatibilidade do sistema formado. Outros estão relacionados ao processo de obtenção da mistura. Neste último é estudado o comportamento das fases do sistema frente a diferentes condições de cisalhamento e/ou alongamento, que determinarão a morfologia do sistema e, conseqüentemente, as propriedades finais da blenda polimérica [2,3]. Portanto, uma caracterização completa de blendas poliméricas exige um estudo que correlacione processamento, morfologia e propriedade .

1.2. Copolímeros Bloco

Copolímeros bloco são formados pelo arranjo linear de vários blocos de monômeros [4]. Isto é, um copolímero bloco é a combinação de dois ou mais blocos de polímeros unidos cabeça a cauda por ligações covalentes.

Durante os últimos trinta anos, copolímeros bloco têm apresentado crescente importância e interesse devido, principalmente, as suas propriedades únicas em solução e no estado sólido. Usos mais comuns são como elastômeros termoplásticos, membranas, redutores de viscosidade, adesivos e selantes, surfactantes e, também, como compatibilizantes de blendas de polímeros imiscíveis [5].

Dentro desta classe de copolímeros bloco, há uma variedade de arquiteturas moleculares possíveis, apresentadas na Figura 01.

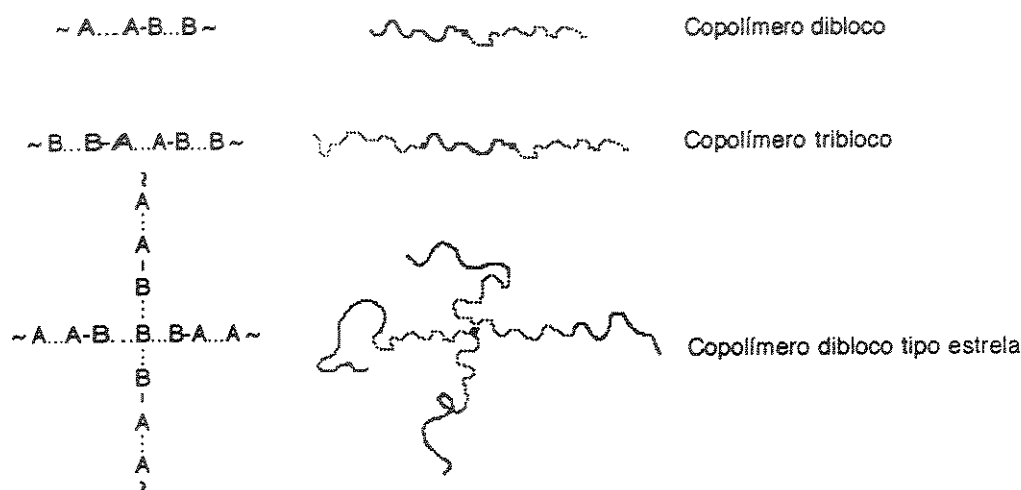


Figura 01- Arquiteturas de copolímeros bloco.

Desde o estudo original da copolimerização aniônica em 1950, uma variedade de novos métodos de polimerização (condensação, Ziegler-Natta, etc.) têm contribuído para expandir o número de classes e arquiteturas de copolímero bloco [6]. Entretanto, a polimerização aniônica permanece sendo o único método viável para a produção de copolímeros bloco quase monodispersos com estruturas bem definidas.

A síntese de copolímeros tribloco do tipo ABC começa a ser citada na literatura em 1974. Muitos destes copolímeros tribloco são compostos de poliestireno (PS) e de polidieno como blocos A e B, enquanto que para o bloco C têm sido utilizados vários polímeros, incluindo poli(2-vinilpiridina) [7,8], poli(oxietileno) [9], poli(acrilonitrila) [10], poli(α -metilestireno) [11], poli(p-terc-

butilestireno) [12], poli(4-vinilbenzildimetilamina) [13], poli(4-vinilpiridina) [14,15,16] e poli(metacrilato de metila) [17].

1.2.1. Morfologia de Copolímeros Bloco e Blendas

A morfologia de blendas imiscíveis de homopolímeros não é periódica e nem facilmente controlada. Dependendo do método de obtenção da mistura, os domínios podem variar muito em termos de forma e tamanho médio.

Entretanto, copolímeros bloco puros contendo blocos imiscíveis ou misturas de copolímeros bloco e homopolímeros apresentam domínios com tamanho controlado. Como os blocos são ligados covalentemente uns aos outros, as fases não podem adquirir dimensões maiores que a própria dimensão da macromolécula [86-88]. Um exemplo de estrutura de domínios de um copolímero bloco AB é ilustrado na Figura 02. Os blocos individuais assumem conformação enovelada quase ao acaso dentro de cada domínio. As junções entre dois blocos se localizam na superfície de divisão intermaterial (IMDS) que se refere à região interfacial entre os domínios A e B.

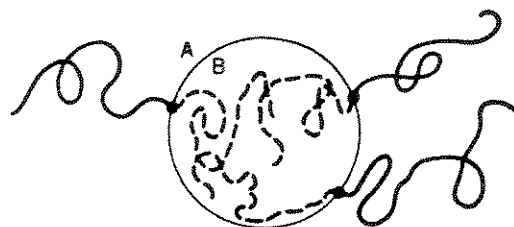


Figura 02 - Modelo de Meier dos domínios do copolímero bloco em morfologia esférica.

É bem conhecido que copolímeros bloco do tipo AB adotam estruturas de microdomínio no regime de forte segregação, isto é, forte interação repulsiva entre as cadeias dos blocos constituintes. Neste regime, polímeros A(B) segregam em microdomínios de A(B), com as junções químicas dos blocos localizadas próximas à região interfacial (Figura 02) [17-21]. A região interfacial característica no interior de copolímero dibloco, poli(estireno-*b*-isopreno) (SI) ou poli(estireno-*b*-butadieno) (SB) é relatada como sendo igual ou menor que 20Å, à temperatura ambiente [22, 23].

Para copolímeros dibloco as estruturas de separação de microdomínios foram previstas através de teorias termodinâmicas estatísticas por Meier [24, 25], Helfand [22, 26-28] e, mais recentemente, por Leibler [29], Kawasaki [30] e Hong, Noolandi e Whitmore [31-33]. A partir destas teorias é possível também prever os tamanhos de microdomínios de equilíbrio para as várias morfologias que copolímeros dibloco podem formar, em função da massa molecular e da composição.

Por exemplo, várias teorias estabelecem que a dependência do espaçamento do domínio lamelar (L) com a massa molecular média em número (\bar{M}_n) do copolímero é dada como: $L \propto \bar{M}_n^a$. O expoente a é $2/3$ ou muito próximo de $2/3$ no regime de forte segregação, onde a espessura da IMDS é suficientemente pequena comparada com o espaçamento do domínio [22,30,34].

A Figura 03 ilustra as sete morfologias ordenadas identificadas no limite de forte segregação para o copolímero dibloco SI. Esta figura também apresenta faixas de fração volumétrica (Φ) bem definidas e concordantes com as previsões teóricas de Helfand [22, 26-28].

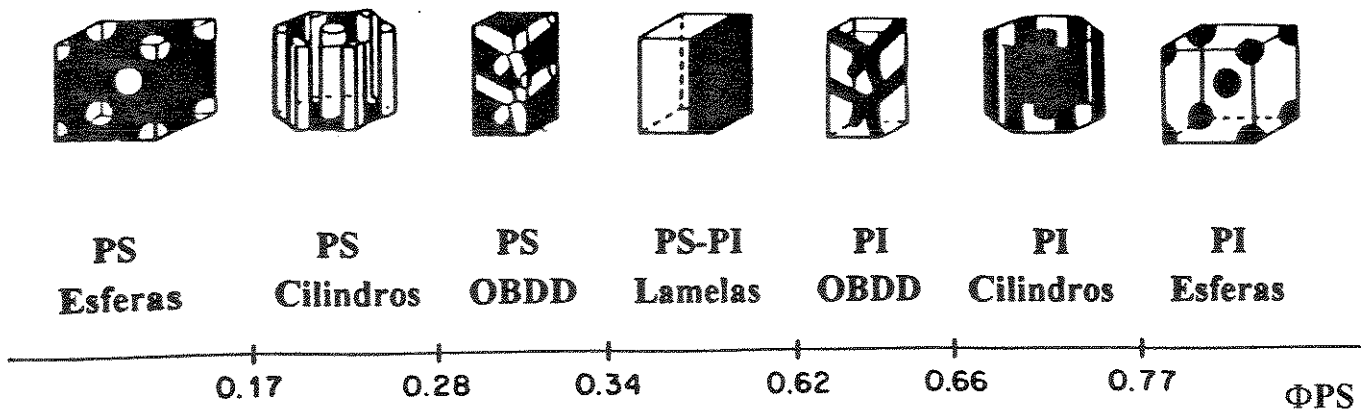


Figura 03 - Representação esquemática das morfologias de equilíbrio do copolímero dibloco poli(estireno-*b*-isopreno).

Aumentando-se o conteúdo do bloco de poliestireno (PS) na composição total do copolímero, ocorre transição de morfologia esférica para cilíndrica (Figura 03). Em ambas morfologias a fase de PS está dispersa na fase contínua do componente majoritário de poliisopreno (PI). Seguindo o aumento na composição de PS no copolímero, observa-se a morfologia de diamante duplo bicontínuo ordenado (OBDD), em um estreito limite de composição. Os componentes minoritário e majoritário da estrutura OBDD são periódicos e contínuos nas três direções. O composto minoritário da morfologia OBDD é arranjado em uma rede interpenetrante com simetria análoga à do diamante [35].

Quando as frações volumétricas das fases de PS e PI se aproximam, a morfologia passa a ser lamelar, como pode ser observado na Figura 03. À medida que o conteúdo de PS aumenta, observa-se inversão de fase e a formação de estruturas de diamante cúbico, cilindros e esferas, do componente minoritário de PI.

A estrutura de microdomínios em copolímeros dibloco AB pode ser descrita em termos de balanço de três fatores físicos. A interação repulsiva entre os blocos A e B tendem a causar aumento nas dimensões dos microdomínios, assim como reduzir a área interfacial. Esta tendência é contrabalanceada por duas forças de origem entrópica: a perda de entropia conformacional para manter a densidade uniforme e a perda de entropia de posição para localizar as junções A-B na região interfacial. Portanto, em copolímeros contendo blocos imiscíveis ocorre penalidade energética para a macromolécula imposta pela morfologia do sistema [36, 37].

Muitos estudos fundamentais têm sido feitos sobre a miscibilidade entre copolímeros dibloco e homopolímeros. Em particular, têm havido uma extensa pesquisa em blendas binárias e ternárias de copolímero dibloco, baseados em poliestireno (PS) e poliisopreno (PI) [2, 3, 23, 38].

O estudo da morfologia tridimensional de copolímeros bloco, através de microscopia eletrônica de transmissão, tem sido explorado com a finalidade de se ter maior conhecimento sobre o comportamento das fases. Inoue e colaboradores [39] estudaram a habilidade do copolímero bloco em solubilizar homopolímeros por microscopia eletrônica de transmissão. Foi indicado o seguinte critério para o efeito de solubilização: se a massa molecular do homopolímero é igual ou menor que aquela do bloco do mesmo polímero, o homopolímero é solubilizado no respectivo microdomínio; se a massa molecular do homopolímero é muito maior do que a massa molecular do bloco correspondente, o homopolímero é segregado em uma macrofase. Uma importante conclusão destes estudos indicou que a quantidade de homopolímero solubilizado afeta a morfologia de misturas binárias ou ternárias em termos de tamanho, forma e ordenamento espacial [40].

O comportamento morfológico e as propriedades físicas de copolímeros tribloco, ainda não estão claramente entendidas, supostamente devido à dificuldade em obter blocos monodispersos em tamanho. Além disso, existe dificuldade de encontrar solventes não seletivos para os três componentes e também de distinguir as três fases morfológicas por microscopia eletrônica.

A importância do estudo das estruturas destes materiais está diretamente associada ao fato de não existir previsões teóricas das morfologias de equilíbrio para copolímeros tribloco, bem como para blendas destes com homopolímeros.

1.2.2. Métodos de Caracterização Morfológica

As técnicas mais utilizadas para o estudo da morfologia de copolímeros bloco amorfos são: microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS), bem como técnicas de espalhamento de luz a baixo ângulo e de neutrons [5].

TEM é uma técnica que permite a observação direta do arranjo e das dimensões das microfases de copolímeros bloco imiscíveis e suas blendas. Como a resolução desta técnica é da ordem de décimos de nanômetro, é possível caracterizar estruturas de microdomínios de copolímeros bloco que possuem caracteristicamente dimensões de algumas dezenas de nanômetros.

A técnica de SAXS é também utilizada para investigar estruturas com dimensões da mesma ordem de grandeza, normalmente entre 1nm e 200nm [41,42]. Esta técnica aplicada a copolímeros bloco fornece as dimensões médias

da unidade de repetição, além da morfologia que caracteriza o arranjo periódico dos microdomínios existentes.

As técnicas de TEM e SAXS fornecem informações similares, a primeira em escala microscópica (análise local) e a segunda em escala macroscópica (análise média). A seguir as duas técnicas são discutidas em maior detalhe.

1.2.2.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Fundamentos

Na Figura 04 são apresentados alguns sinais transmitidos quando um feixe de elétrons atinge uma amostra.

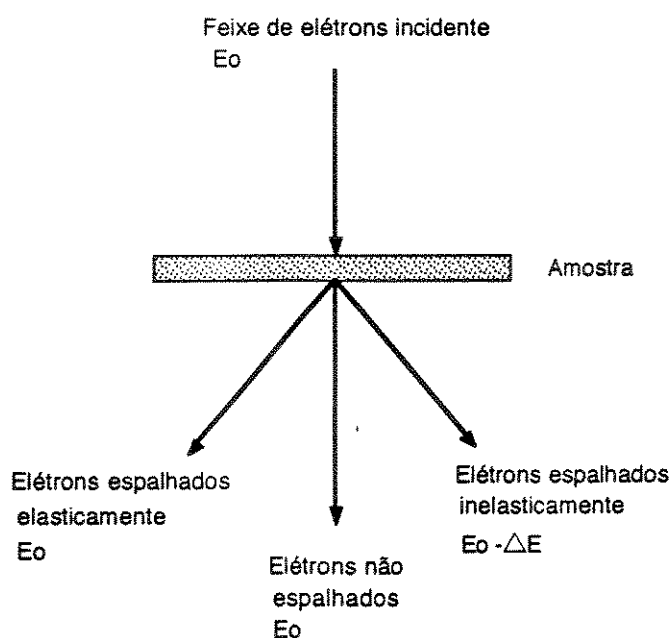


Figura 04 - Representação de alguns sinais gerados pela interação do feixe de elétrons com a amostra.

Os espalhamentos, causados por interações entre elétrons de alta energia e átomos da amostra, são responsáveis pela formação de imagens e fornecem informações sobre a morfologia e a composição da amostra.

Elétrons que atravessam a amostra sem sofrer espalhamento não alteram sua direção ou energia. Eles não carregam informações sobre a amostra, mas influenciam substancialmente o brilho da imagem.

Os elétrons podem ser espalhados elasticamente pelos átomos da amostra. O espalhamento elástico é causado por interações entre elétrons do feixe e os átomos da amostra. Nestas interações os elétrons do feixe incidente são desviados sem sofrer perda de energia.

O espalhamento inelástico é resultado de vários tipos de interação que envolvem perda de energia. Colisões entre elétrons do feixe e amostra resultam na desaceleração dos elétrons incidentes e na transferência de energia dos mesmos para os elétrons da amostra. Uma fração da energia pode ser liberada na forma de raios-X ou como elétrons secundários, que são extremamente úteis para análise. Elétrons transmitidos após choque inelástico carregam informações sobre o tipo de átomo da amostra, isto é, sobre a composição elementar da amostra [43-46].

Instrumentação

Na Figura 05 é apresentado o diagrama esquemático de um microscópio eletrônico de transmissão.

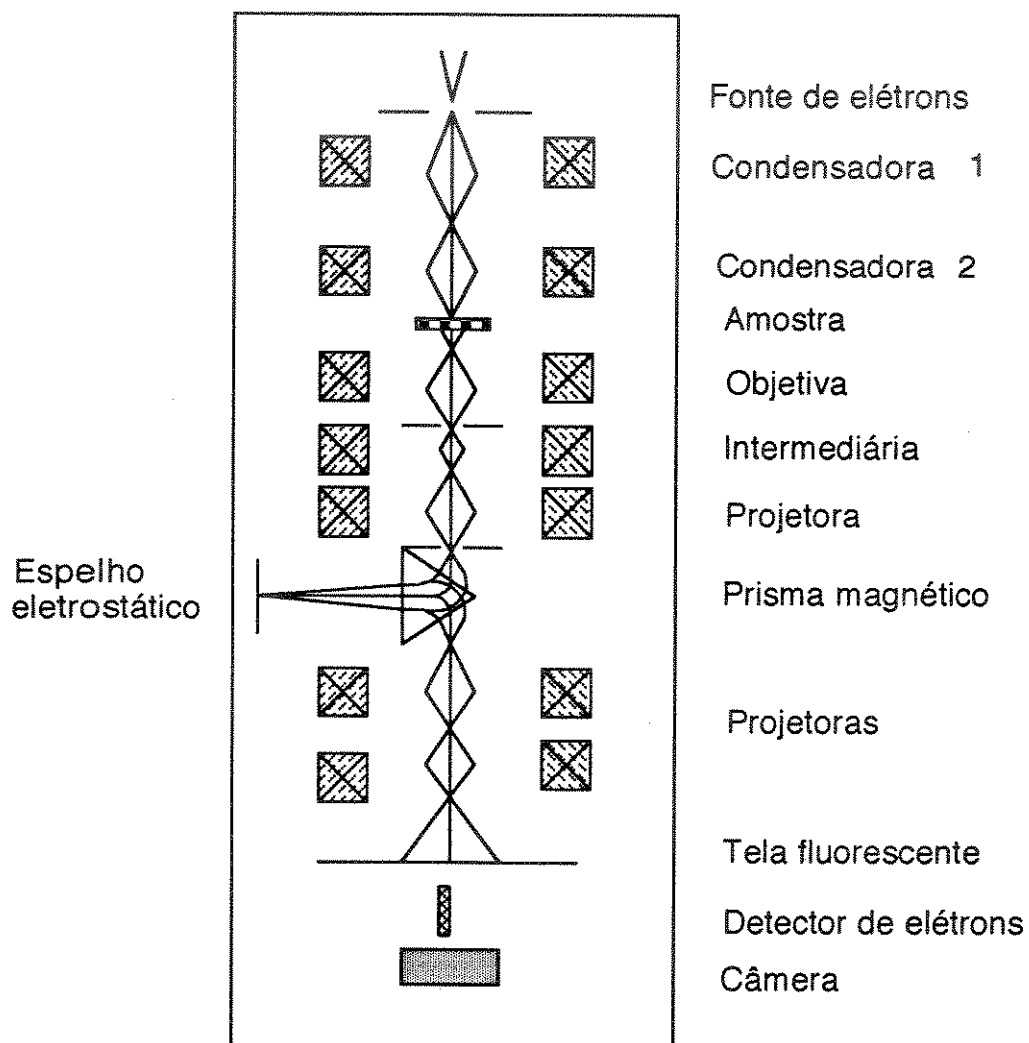


Figura 05 - Diagrama esquemático de um microscópio eletrônico de transmissão.

O sistema de iluminação do microscópio é formado por uma fonte de elétrons e duas lentes condensadoras. A fonte de radiação mais comum em microscópio eletrônico de transmissão utiliza filamento de tungstênio (catodo), onde elétrons são emitidos por um processo termoiônico. Os elétrons emitidos pelo catodo são acelerados por uma diferença de potencial de dezenas a milhão de volts.

Logo abaixo da fonte de elétrons são dispostas duas lentes condensadoras que ajustam o diâmetro e o ângulo de convergência do feixe emitido pela fonte. Estas lentes permitem o controle da área da amostra que é atingida pelo feixe e a intensidade de iluminação local.

Abaixo das lentes condensadoras está localizado o porta-amostras. Dentro do porta-amostras é colocada uma telinha que tem a função de suportar a amostra. Esta telinha é uma malha de metal, geralmente com 3mm de diâmetro [46].

O sistema de imagem do microscópio consiste basicamente de lentes objetivas, intermediárias e projetoras. A imagem formada é observada em uma superfície fluorescente e registrada por uma câmera [46]. Estes componentes são arranjados verticalmente na coluna do microscópio, como indicado na Figura 06.

As lentes objetivas são responsáveis pela primeira ampliação da imagem. No sistema de objetivas existem orifícios que são conhecidos como aberturas angulares. Estas aberturas têm a função de bloquear principalmente os elétrons do feixe transmitido que sofreram espalhamento elástico a partir de um dado ângulo.

Finalmente, têm-se que a imagem em um TEM convencional é formada pelos elétrons não espalhados e pelos elétrons espalhados inelasticamente. As diferenças de espessura, densidade e número atômico na composição da amostra são responsáveis pelas regiões claras e escuras na imagem projetada.

Alguns microscópios possuem um espectrômetro de perda de energia de elétrons (EELS) integrado à coluna ótica, que exclui uma fração dos elétrons espalhados inelasticamente, permitindo a obtenção de maior contraste e resolução.

O espectrômetro de perda de energia do tipo prisma-espelho-prisma é composto por aberturas seletivas e fendas. Os elétrons não espalhados e os espalhados inelasticamente são direcionados para um espelho e refletidos em um prisma. O prisma dispersa os elétrons inelásticos em comprimentos de onda definidos, que são excluídos por uma fenda, resultando em imagens de maior contraste que as convencionais [47].

Preparação de amostra

O principal requisito para a preparação de amostras para TEM é que a amostra seja suficientemente fina para que parte do feixe de elétrons incidente seja transmitido. Entretanto, a melhor espessura de amostra dependerá do tipo de material, da sua forma física e do tipo de informação que é pretendida.

Uma boa amostra deve ter espessura uniforme e ser representativa do interior do material que está sendo estudado. Além disso, a amostra não deve

sofrer alterações durante sua preparação. A técnica de preparação é, portanto, fundamental para que estes requisitos sejam atingidos.

No caso de materiais poliméricos, o método usado para a obtenção de amostra envolve a obtenção de um filme fino com espessura menor que 100nm. Os métodos utilizados dependem da natureza do polímero e de sua forma física. Para materiais espessos a técnica geralmente utilizada é a ultramicrotomia. No caso de soluções ou partículas podem ser obtidas amostras finas ou dispersas por métodos simples. Por exemplo, podem ser preparados filmes suficientemente finos por evaporação do solvente de soluções poliméricas diluídas.

O ultramicrotomo é um instrumento de corte, inicialmente desenvolvido para cortar secções de tecidos biológicos para microscopia ótica. No ultramicrotomo a amostra, com uma área menor que 1mm^2 , é montada em um suporte que se move em direção a uma navalha fixa, como mostrado esquematicamente na Figura 06.

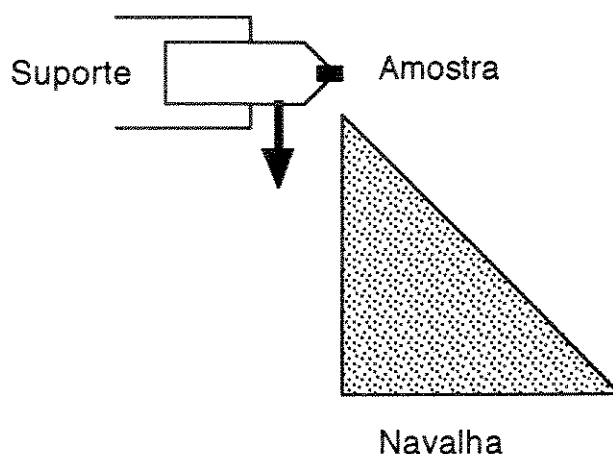


Figura 06 - Representação esquemática da região de corte do ultramicrotomo.

Para preparação de cortes são utilizadas navalhas de aço inoxidável, vidro e diamante. A navalha de vidro apresenta as vantagens de baixo custo e de fácil preparação. A desvantagem é não se manter com corte afiado durante seu uso. Navalhas de diamante são duráveis e muito afiadas, o que permite obter secções muito finas e com espessura uniforme.

O ultramicrotomo pode fazer cortes à temperatura ambiente ou a baixas temperaturas, sendo esta última proporcionada por um sistema criogênico. Os cortes resultantes são coletados e suportados em telinhas de TEM. O método de crioultramicrotomia é muito adequado para produzir secções ultrafinas de polímeros, especialmente aqueles que possuem temperatura de transição vítrea abaixo da temperatura ambiente [46,48].

1.2.2.2. Espalhamento de Raios-X a Baixo (SAXS) e Ultra-Baixo Ângulo (USAXS)

Fundamentos

No sentido geral, o efeito de interferência de raios-X é resultado da variação de densidade eletrônica de diferentes regiões da amostra. Para átomos arranjados regularmente em uma rede espacial, o ângulo de espalhamento 2θ está relacionado com a distância interplanar d pela equação de Bragg, $n\lambda = 2d\sin\theta$. Esta equação indica a existência de uma relação recíproca entre a distância interatômica e o seno do ângulo de espalhamento (θ), onde n é a ordem da reflexão. Os raios-X usados para análise de estrutura têm comprimento de onda (λ) na faixa de 0,5 a 2,5 Å.

Em espalhamento a baixo ângulo, a concentração de elétrons nos sítios atômicos pode ser substituída por distribuições contínuas de elétrons dentro de uma célula unitária que representa a estrutura do sólido. Somente as flutuações de densidade eletrônica sobre distâncias muito grandes, tipicamente de 1 a 200 nm, promovem espalhamento a baixo ângulo. Portanto, muitos cristais simples e fases puras não espalham raios-X em ângulos muito baixos.

Os dois tipos de não uniformidade que são normalmente responsáveis pelo espalhamento de raios-X a baixo ângulo de polímeros sólidos são: i) presença de regiões amorfas e cristalinas que podem apresentar diferentes densidades eletrônicas, e ii) presença de microfases de um polímero dispersas na matriz de outro polímero. A intensidade de espalhamento a baixo ângulo aumenta com a diferença de densidade eletrônica [49].

Normalmente se obtém curvas de intensidade média de radiação espalhada em função do vetor espalhamento (s) que é exatamente o inverso da distância de repetição (d) dos centros que espalham radiação ($d = \lambda / 2 \sin\theta = 1/s$).

A equação de Guinier, relaciona a intensidade média de espalhamento com o raio médio de giro (R_g) de partículas ou fases:

$$I(s) = K e^{-s^2 R_g^2 / 3} \quad (05)$$

onde $K = N (\Delta\rho)^2 V^2$, é uma constante que relaciona o número de partículas N no volume de espalhamento com a diferença entre as densidades eletrônicas da partícula e da matriz ($\Delta\rho$) e com o volume da partícula V .

O quadrado do raio de giro é definido como:

$$Rg^2 = \int (r - r_c)^2 \rho(r) dr / \int \rho(r) dr \quad (06)$$

onde r_c é o centro de massa da partícula e $\rho(r)$ é a densidade eletrônica local da partícula na posição r .

A equação (05) sugere que a inclinação inicial em baixos ângulos na curva de $\ln I(s)$ versus s^2 , resulta no raio de giro $(Rg)^2$.

Se a fase dispersa tem forma geométrica simples, por exemplo esférica, pode-se determinar o raio das micelas esféricas (Rm) através do cálculo de Rg , isto é:

$$Rg = \sqrt{\frac{3}{5}} Rm \quad (07)$$

A lei de Guinier têm sido extensivamente usada para determinar, por exemplo, o tamanho de moléculas de polímero em solução diluída, de micelas esféricas formadas por copolímeros bloco e de inclusões particuladas em polímeros sólidos [4, 50].

Instrumentação

Para medidas de espalhamento de raios-X é necessário uma fonte para irradiar a amostra e um detector para analisar a intensidade de raios-X espalhados em diferentes ângulos.

Raios-X são produzidos em laboratórios pelo bombardeamento de um ânodo alvo com elétrons de alta energia. Em um equipamento de raios-X convencional a potência de operação é de 0,5 a 2 kW. No entanto, esta potência pode ser aumentada para 12 kW usando um ânodo rotatório.

No gerador de ânodo rotatório, o ânodo na forma de um cilindro ou disco é submetido à rotação rápida e à incidência de um feixe de elétrons, sob condições de vácuo e resfriamento. Os raios-X produzidos são monocromatizados usando filtros adequados que selecionam o comprimento de onda.

Em anéis de grande porte como o Doris-III (Hasylab, Alemanha), de energia crítica de 7 a 8 keV, as linhas de feixes são bastante longas. O fluxo de fótons em síncrotrons é da ordem de 10^{12} fótons/mm²/s, o que é muitas vezes maior que o fluxo do gerador de ânodo rotatório (aproximadamente 10^4 fótons/mm²/s).

Um tipo simples de sistema de colimação de raios-X consiste de um par de orifícios ou fendas. A resolução de tal sistema depende das larguras de abertura das fendas e da distância amostra-detector. A máxima resolução pode ser obtida quando as fendas ou orifícios são pequenos e quando existe uma longa distância amostra-detector.

2. OBJETIVO

Esta dissertação tem como principal objetivo caracterizar as morfologias de equilíbrio de blendas binárias e ternárias de copolímero tribloco de tipo ABC e homopolímeros.

As blendas são preparadas a partir do copolímero tribloco poli[estireno-*b*-isopreno-*b*-(2-vinilpiridina)] (SI2VP) e os homopolímeros, poliestireno (hPS), poliisopreno (hPI) e poli(2-vinilpiridina) (hP2VP). Neste trabalho são investigados os efeitos de composição, concentração e massa molecular do homopolímero sobre a estrutura de microdomínios das blendas.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

O copolímero tribloco poli[estireno-*b*-isopreno-*b*-(2-vinilpiridina)] utilizado neste trabalho foi sintetizado e caracterizado pelo Dr. L. J. Fetters da Exxon Research and Development. Copolímeros bloco são sintetizados via polimerização aniônica com o objetivo de se ter maior controle sobre a massa molecular dos blocos.

A polimerização aniônica dos monômeros foi conduzida em alto vácuo (10^{-6} torr) usando-se sec-butil-lítio purificado como iniciador, em uma mistura benzeno/ciclohexano (10/90v/v) à temperatura de 30°C [51]. Em primeiro lugar foi polimerizado o monômero de estireno e removida uma alíquota para a caracterização do bloco de poliestireno formado.

Em seguida foi adicionado monômeros de cis-1,4-isopreno na mistura reacional, usando tetrahydrofurano (THF) como solvente. O copolímero dibloco obtido foi fracionado para remover monômeros residuais e copolímeros de alta massa molecular.

Finalmente foi adicionado monômeros de 2-vinilpiridina à solução de copolímero poli(estireno-*b*-isopreno) (SI) em THF. Durante esta etapa o frasco de reação foi mergulhado em banho de gelo seco contendo 2-propanol (-70°C) para reduzir a ocorrência de reações de ramificação [12, 51].

As distribuições de massas moleculares do bloco de PS e do copolímero tribloco preparado foram obtidas por cromatografia de permeação em gel (modelo Waters 150C), usando-se padrões de PS para calibração. O índice de polidispersidade do bloco de PS foi menor que 1,04 e do copolímero tribloco foi menor que 1,15. A fração molar de cada bloco foi determinada por ressonância magnética nuclear de próton ($^1\text{H NMR}$) a 400MHz, com precisão de 1% em mol. Estes valores estão indicados na Tabela I.

O copolímero tribloco poli[estireno-*b*-isopreno-*b*-(2-vinilpiridina)] é identificado como: SI2VP 33/33/33, onde os números referem-se às frações volumétricas percentuais (Φ) dos blocos de, PS, PI e P2VP, respectivamente. As frações volumétricas percentuais são dadas por:

$$\Phi_A = \frac{\omega_A \rho_A}{\omega_A \rho_A + \omega_B \rho_B + \omega_C \rho_C} \times 100 \quad (08)$$

onde: Φ_A é a fração volumétrica do polímero A no copolímero; ω_A , ω_B , ω_C são as frações de massa dos blocos A, B e C no copolímero e ρ_A , ρ_B , ρ_C são as densidades dos polímeros A, B e C.

O homopoliestireno (hPS) foi obtido da Aldrich e possui massa molecular média em número de $3,9 \times 10^3$ g/mol e índice de polidispersidade de 1,06. Outro hPS foi adquirido da Pressure Chemical Company e também caracterizado pelo Dr. J. L. Fetters (Tabela I). Este homopolímero têm a seguinte massa molecular média em em número e índice de polidispersidade: $1,2 \times 10^4$ g/mol e 1,06, respectivamente. Os homopoliestirenos são designados pelas suas massas

moleculares médias em número, dadas em kg/mol, seguidos por hPS, isto é, 4hPS e 12hPS.

O homopoli(2-vinilpiridina) (hP2VP) e o homopoliisopreno (hPI) foram obtidos da Polymer Laboratories. Segundo dados fornecidos pelo fabricante (Tabela I), os valores das massas moleculares médias em número para hP2VP e hPI são de $2,6 \times 10^3$ e $2,9 \times 10^3$ g/mol, e os valores dos índices de polidispersidade são de 1,29 e 1,05, respectivamente. Estes homopolímeros são designados por: 3hP2VP e 3hPI.

Tabela I - Características do copolímero tribloco e dos homopolímeros utilizados neste trabalho.

| Polímeros | Especificação dos Polímeros | $M_n \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ | | | \bar{M}_w / \bar{M}_n |
|--------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|------|------|-------------------------|
| | | PS | PI | P2VP | |
| Copolímero Tribloco puro | SI2VP 33/33/33 | 14,9 | 13,0 | 15,1 | <1,15 |
| Homopolímeros | 4hPS | 3,9 | -- | -- | 1,06 |
| | 12hPS | 12 | -- | -- | 1,06 |
| | 3hPI | -- | 2,9 | -- | 1,05 |
| | 3hP2VP | -- | -- | 2,6 | 1,29 |

3.2. Preparação de Amostras

O solvente utilizado no preparo de todas as blendas investigadas neste trabalho foi o THF. Foram preparadas soluções poliméricas de aproximadamente 2% em peso e armazenadas em frasco fechado por um período de 24 horas, para possibilitar dissolução completa dos polímeros. Em seguida estas soluções foram

colocadas dentro de pequenos cadinhos de vidro (capacidade de aproximadamente 3ml), onde foram deixadas evaporar lentamente em recipiente fechado, à temperatura ambiente e sob atmosfera saturada de THF, durante o período de uma semana.

Posteriormente as amostras foram colocadas sob vácuo durante 24 horas, para garantir a evaporação total do solvente e evitar formação de bolhas no filme polimérico. Os filmes foram mantidos em estufa a vácuo à temperatura de 120°C por um período de uma semana. Após tratamento térmico, os filmes foram retirados da estufa sob atmosfera de nitrogênio (para evitar a oxidação do material) e resfriados rapidamente em nitrogênio líquido. Este procedimento tem o objetivo de garantir a obtenção de morfologia próxima ao equilíbrio termodinâmico.

3.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As amostras para a análise por TEM foram obtidas através de ultramicrotomia à temperatura de -100°C, utilizando-se ultramicrótomo Reichert Ultracut com acessório crio FC4. Filmes de aproximadamente 0,5mm de espessura, obtidos segundo procedimento descrito anteriormente (item 3.2), foram inicialmente desbastados com o uso de facas de vidro e aço inoxidável. Secções finas de 70nm de espessura foram obtidas com o uso de uma navalha de diamante Diatome®.

Cada secção obtida foi coletada com um delicado anel de arame embebido em solução concentrada de sacarose e transferida para uma telinha de TEM. O conjunto foi cuidadosamente colocado sobre a superfície de água bidestilada, para remover totalmente a sacarose, e deixado secar. Os filmes finos suportados em

telinhas foram expostos a vapores de tetróxido de ósmio (OsO_4) durante 4 horas, e iodeto de metila (CH_3I) por um período de 12 horas. OsO_4 e CH_3I foram utilizados como agentes de coramento seletivo para os blocos de poliisopreno e poli(2-vinilpiridina), respectivamente. Após estas etapas, as telinhas com as amostras foram normalmente inseridas no porta-amostra do microscópio eletrônico de transmissão ZEISS EM902.

3.4. Espalhamento de Raios-X a Baixo (SAXS) e Ultra-Baixo (USAXS) Ângulo

As amostras para SAXS e USAXS foram preparadas de forma semelhante à descrita no item 3.2. No entanto, foi utilizado um recipiente de PTFE com formato especial para a secagem do filme. Este recipiente possui as dimensões descritas na Figura 7a, adequadas para ajuste do filme de polímero ao porta-amostra, Figura 7b, utilizado nos experimentos de SAXS e USAXS.

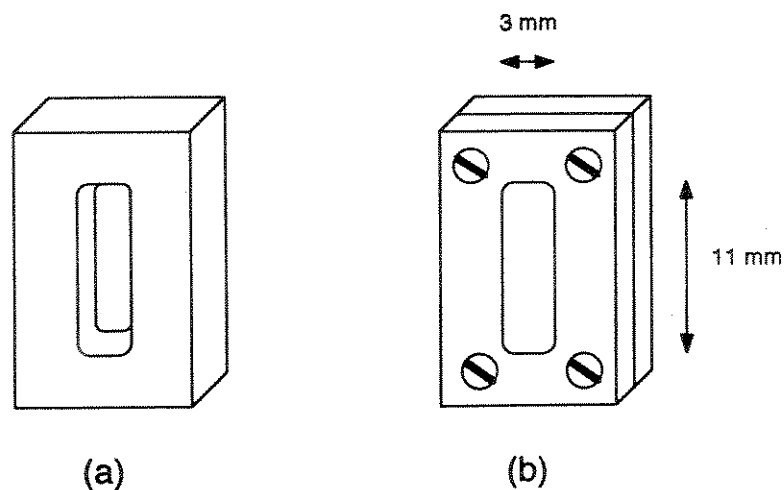


Figura 7 - a) Recipiente de PTFE usado para a secagem de filmes; b) porta-amostra usado em ensaios de SAXS e USAXS.

Os experimentos de SAXS foram realizados no Laboratório de Cristalografia Aplicada e Raios-X do Instituto de Física "Gleb Wataghin"; UNICAMP. Os ensaios de USAXS foram realizados no Laboratório de Radiação Síncrotron HASYLAB, em Hamburgo.

Os experimentos de SAXS foram conduzidos em um equipamento que permite colimação linear de alta resolução. Os raios-X são gerados por uma fonte modelo Rotaflex Rigaku-Denki - RU200-z com ânodo rotatório de cobre, que utiliza voltagem de 30kV e corrente de filamento de 30-50mA. Um filtro de níquel é usado para permitir obtenção de radiação $\text{CuK}\alpha$ monocromática, com comprimento de onda de 1,542Å. A intensidade de espalhamento é coletada por um detector linear unidimensional sensível a posição (TEC), localizado a uma distância de 495mm da amostra. A intensidade de espalhamento é corrigida subtraindo-se o espalhamento pelo ar (background).

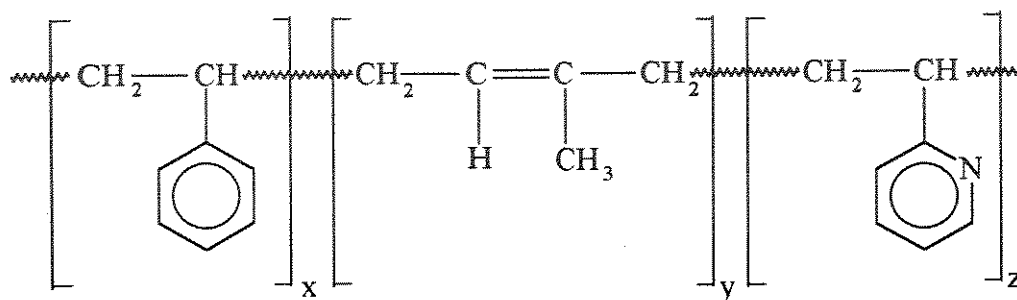
Os filmes espessos de cada blenda foram montados em suporte padrão e expostos por 30min à radiação-X, sendo os dados coletados à temperatura ambiente. As amostras foram examinadas mantendo-se o feixe de raios-X perpendicular à superfície dos filmes.

Para experimentos de USAXS utilizou-se a nova linha experimental BW4 do anel DORIS-III. Este instrumento possui colimação pontual que define a área irradiada da amostra e permite remover o espalhamento parasítico ocasionado pelo sistema de fendas. Na detecção foi utilizado um detector bidimensional sensível à posição, distanciado a 4m da amostra. As amostras foram expostas por 15min à radiação-X monocromática. Estes experimentos foram realizados para apenas algumas amostras.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Copolímero Tribloco Puro

Os três blocos de polímeros que formam o copolímero tribloco, poli[estireno-*b*-isopreno-*b*-(2-vinilpiridina)] (SI2VP), são imiscíveis entre si e, como consequência, ocorre separação de três microfases. Este copolímero tribloco é amorfo no estado sólido e sua estrutura molecular é:



onde x , y e z são números inteiros que representam o número de monômeros para os diferentes blocos de polímeros.

Algumas propriedades dos polímeros formadores do copolímero tribloco SI2VP são apresentadas na Tabela II.

Tabela II - Propriedades dos três polímeros formadores do copolímero tribloco SI2VP.

| Bloco | T _g (°C) ^a | ρ(g.cm ⁻³) ^b | δ(cal.cm ⁻³) ^{1/2} c | $\bar{M}_n \times 10^4$ (gmol ⁻¹) |
|---------|----------------------------------|-------------------------------------|---|---|
| PS | 90 | 1,03 | 8,6 - 9,3 | 1,49 |
| (cis)PI | -72 | 0,91 | 7,4 - 8,4 | 1,30 |
| P2VP | 104 | 1,05 | 10,0 - 12,0 | 1,51 |

a : temperatura de transição vítrea.

b : densidade.

c : parâmetro de solubilidade

Em trabalho anterior [52], investigou-se a influência do tipo de solvente na morfologia de separação da fase do copolímero tribloco puro SI2VP em diferentes frações volumétricas dos três blocos constituintes. Observou-se que as amostras preparadas através da solubilização do copolímero em THF apresentam morfologias ordenadas características, uma vez que THF é um solvente não seletivo para os três blocos.

Um solvente não seletivo dissolve igualmente os blocos da macromolécula, resultando assim em uma solução homogênea, semelhante à solução de um homopolímero [53]. À medida que o solvente é evaporado a concentração atinge um valor crítico no qual a solução começa a apresentar mesofases (domínios esféricos, cilíndricos, lamelares).

A morfologia final do sólido pode ser afetada pelo tipo de solvente, no caso de um solvente seletivo para um dado bloco (fator termodinâmico), pela velocidade de evaporação do solvente (fator cinético), bem como pela

polidispersidade do copolímero. Se a velocidade de evaporação do solvente é mais rápida ou próxima à velocidade de relaxação da transição morfológica, uma estrutura não ordenada e rígida é formada, proibindo o sistema de obter a morfologia de equilíbrio característica do estado sólido [54].

Hashimoto e colaboradores [55] estudaram a variação de morfologia em mistura de copolímero bloco SI e poli(feniléter), em função da velocidade de evaporação do solvente durante o processo de separação de fase. Foi observado que ocorre separação de microfase em amostras preparadas por evaporação lenta de solvente, e separação de macrofase para amostras preparadas por evaporação rápida de solvente.

Neste trabalho, as amostras do copolímero tribloco puro SI2VP, bem como de suas blendas, foram preparadas por dissolução em THF e evaporação lenta de solvente. Este solvente possui parâmetro de solubilidade (δ) de $8,6 \text{ (cal.cm}^3)^{1/2}$, que é próximo aos parâmetros dos três blocos do copolímero (Tabela II). Portanto, pode ser considerado como um solvente não seletivo para o copolímero SI2VP. O procedimento experimental adotado neste trabalho permite a obtenção de morfologias próximas ao equilíbrio [56].

As Figuras 8a e 8b apresentam as micrografias eletrônicas de transmissão para a amostra de SI2VP 33/33/33 submetidas a coramento com OsO_4 e CH_3I , respectivamente.

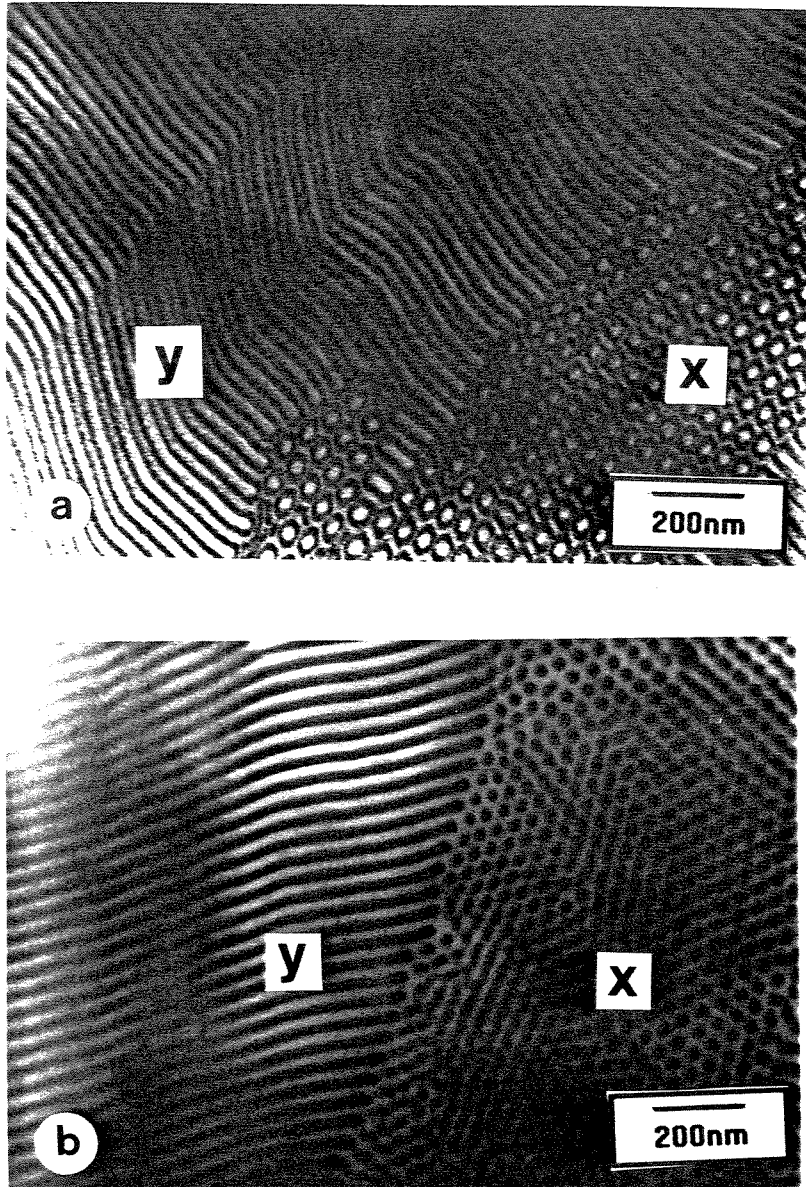
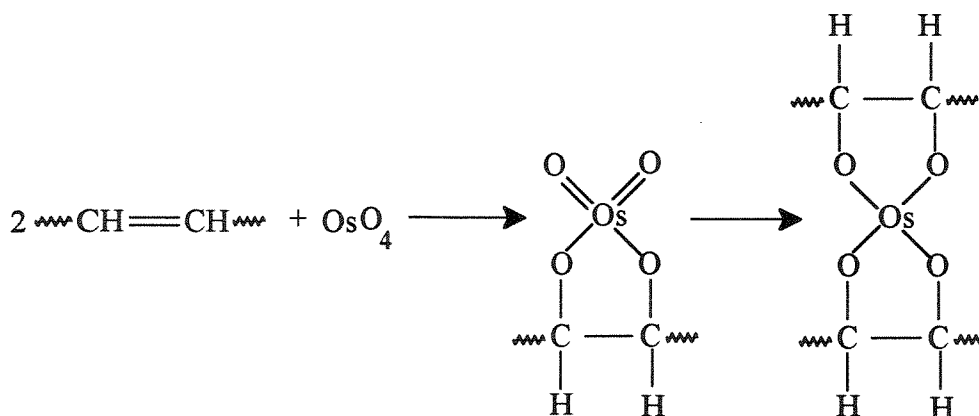


Figura 8 - Micrografias eletrônicas de transmissão do copolímero tribloco puro SI2VP 33/33/33: a) mostra coramento seletivo com OsO_4 e b) coramento com CH_3I .

O contraste de imagem em TEM é resultado da variação de densidade eletrônica entre as estruturas presentes. Infelizmente muitos polímeros são compostos de elementos de baixo número atômico que apresentam pequena variação de densidade eletrônica. Alguns métodos têm sido utilizados para melhorar o contraste em TEM como, por exemplo, métodos de sombreamento com metal e coramento. Sombreamento é normalmente utilizado para melhorar contraste de topografia.

O método de coramento envolve a incorporação química ou física de átomos pesados no polímero, a fim de aumentar a densidade local. Um exemplo de agente seletivo de coramento é o tetróxido de ósmio. Este óxido reage com ligações duplas carbono-carbono, aumentando o espalhamento de elétrons em regiões onde o metal pesado foi incorporado e melhorando o contraste da imagem microscópica [57].



Como o OsO_4 reage seletivamente com as ligações olefinicas, as regiões escuras observadas na micrografia eletrônica (Figura 8a) são atribuídas a microdomínios de PI. Já o coramento com CH_3I é resultado da adsorção física do iodeto em microfases de P2VP [46]. Na Figura 8b, portanto, as regiões de cor

escuras são referentes a microdomínios de P2VP e as regiões claras são características de microfases de PS, uma vez que este polímero não é corado por nenhum dos corantes utilizados.

A morfologia do copolímero tribloco puro observada por TEM é constituída por microdomínios cilíndricos formados pelos blocos de poli(2-vinilpiridina) (P2VP) que são envolvidos por camada de poliisopreno (PI) e distribuídos hexagonalmente em matriz de poliestireno (PS). Esta morfologia é observada pela sobreposição das Figuras 8a e 8b, onde temos o dois tipos de coramento utilizados. Esta morfologia é chamada de cilindros duplos ordenados.

Nas micrografias são observados dois tipos de projeção da morfologia, indicadas com X e Y. A projeção topo do empacotamento hexagonal de cilindros (X) é observada em regiões onde o feixe de elétrons está paralelo ao eixo dos cilindros de copolímero. Por outro lado, quando o feixe de elétrons é orientado perpendicularmente aos cilindros duplos, a imagem projetada resultante se assemelha a uma imagem de "quatro-camadas-lamelares" (Y), na qual são observadas camadas alternadas de coloração branca, preta, cinza e preta, correspondentes à sequência PS-PI-P2VP-PI. Estes dois tipos de projeções da morfologia do copolímero puro estão apresentadas esquematicamente na Figura 9.

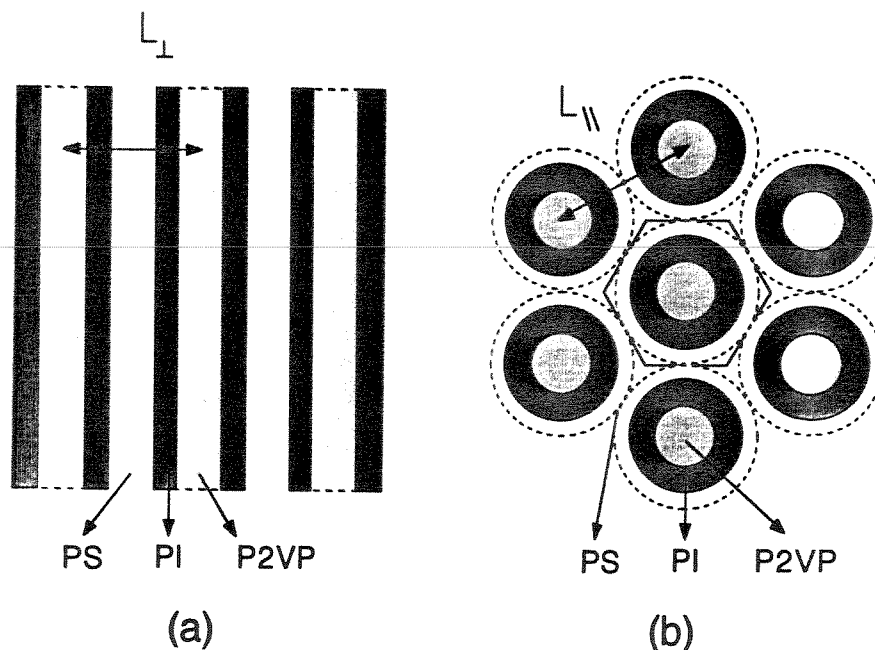
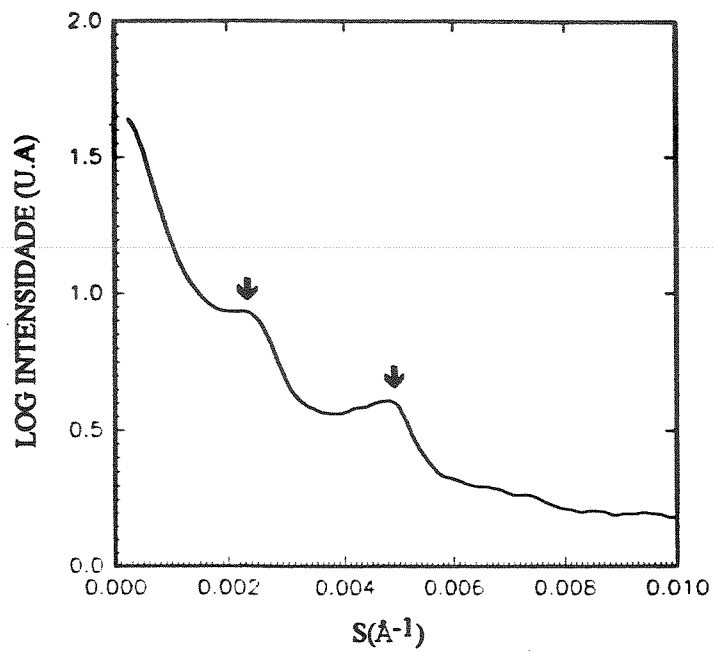


Figura 9 - Representação esquemática de dois tipos de projeções da morfologia do copolímero SI2VP: a) perpendicular e b) paralela ao feixe; indicando também o espaçamento lamelar L .

A frequência da projeção topo da morfologia cilíndrica deve ser baixa, pois qualquer outra orientação dos cilindros em relação ao feixe de elétrons resulta no outro tipo de projeção. Assim como em policristais, regiões com diferentes orientações da estrutura são aqui também chamadas de grãos.

Morfologia de cilindros para copolímeros tribloco do tipo ABC foi também observada por Matsushita [58] para o copolímero poli[estireno-*b*-(4-vinilbenzil)dimetilamina-*b*-isopreno] (PS-PA-PI). Matsushita observou que a morfologia do filme de tribloco preparado a partir de solução de dioxano era formada por cilindros de PS envolvidos por uma camada de PA e distribuídos em uma matriz de PI. Neste caso, a composição volumétrica percentual dos blocos de PS, PA e PI dentro desta morfologia foi de 31, 22 e 47 %, respectivamente.

A Figura 10, mostra as intensidades de espalhamento de raios-X a baixo e ultra-baixo ângulo para o copolímero tribloco SI2VP 33/33/33.



a

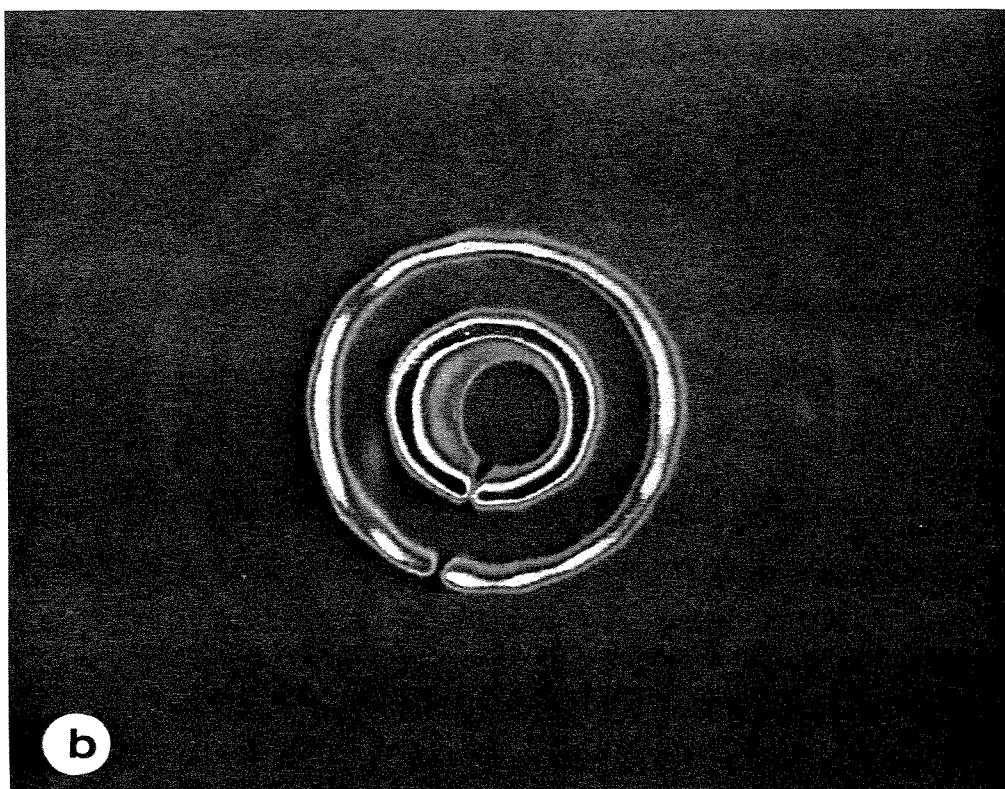


Figura 10 - a) curva de espalhamento de raios-X a baixo ângulo; b) diagrama de espalhamento de raios-X a ultra-baixo ângulo, para o copolímero tribloco puro SI2VP 33/33/33.

Uma das características do copolímero tribloco utilizado neste trabalho é que os blocos de PS e P2VP possuem densidades eletrônicas próximas e, portanto, não apresentam contraste nos experimentos de SAXS. Isto simplifica a análise dos dados, pois permite o uso de modelo de duas fases. Desta forma, uma das fases de espalhamento é formada pelos blocos de PS e P2VP e a outra pelo bloco de PI. A partir dos dados de SAXS pode-se determinar a unidade de repetição e o tipo de estrutura do material, conforme descrição feita no apêndice.

Os diagramas de espalhamento de raios-X a ultra-baixo ângulo (USAXS) são formados por anéis conhecidos por anéis de Debye-Scherrer. Em experimentos de USAXS são obtidas informações similares às de SAXS. Porém, a melhor resolução da técnica permite a obtenção de um maior número de reflexões para identificação da estrutura do material. Além disso, as reflexões são apresentadas em uma figura bidimensional que também possibilita a análise da orientação macroscópica.

O centro do diagrama corresponde ao feixe transmitido que não sofreu espalhamento. Como a intensidade do feixe é muito alta é colocado um anteparo (beam stop) para bloquear o feixe direto. As diferentes cores apresentadas no diagrama de anéis estão associadas a diferentes intensidades de espalhamento de raios-X. As escalas de cores utilizadas nos diagramas que serão discutidos são apresentadas na Figura 11.



Figura 11 - Escalas de cores dos diagramas de USAXS:

Anéis com intensidade uniforme ao longo de um raio fixo indicam orientação ao acaso de grãos e, portanto, que o sistema é efetivamente isotrópico. Anéis não uniformes representam orientação macroscópica preferencial da estrutura. Esses dois padrões de espalhamento são apresentados esquematicamente na Figura 12.

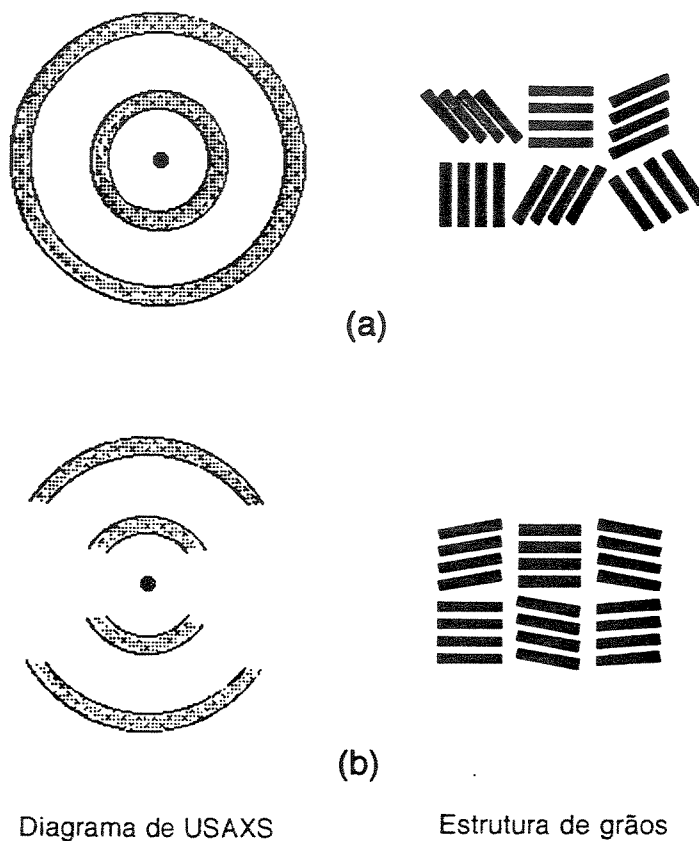


Figura 12 - Representação dos padrões de espalhamento de USAXS. a) diagrama de anéis uniformes, referentes a grãos sem qualquer orientação preferencial e b) diagrama de anéis não uniformes, referentes a grãos que apresentam orientação preferencial.

Na curva de SAXS obtida para a amostra de SI2VP 33/33/33, Figura 10a, pode-se observar dois máximos referentes as duas reflexões permitidas. A unidade de repetição calculada a partir do primeiro pico é de 417Å. O diagrama de USAXS para a mesma amostra, Figura 10b, apresenta três anéis de espalhamento ao redor do feixe incidente central. As razões de espaçamento entre as reflexões da maior ordem e a primeira reflexão são de 1; 0,51; e 0,25, características da 1ª, 2ª e

4ª reflexões permitidas da morfologia lamelar. A intensidade de espalhamento para cada anel se mantém uniforme ao longo do raio da circunferência, indicando a inexistência de orientação preferencial das lamelas.

A ausência da reflexão lamelar de 3ª ordem ocorre sempre que um dos componentes apresenta 1/3 da fração volumétrica total [16]. Como as densidades eletrônicas de PS e P2VP são iguais, a fração volumétrica total desses blocos corresponde a 2/3, enquanto que a fração volumétrica de PI é de 1/3.

A análise das micrografias das Figuras 8a e 8b sugerem que as diferentes imagens projetadas são resultantes de grãos com diferentes orientações da morfologia cilíndrica, resultado discordante do obtido por USAXS. Entretanto, deve ser considerado que imagens de TEM fornecem informações morfológicas localizadas e são projeções bidimensionais de uma estrutura tridimensional. Estas são as principais razões para a utilização de outra técnica complementar à microscopia eletrônica para caracterização morfológica.

O resultado obtido através de espalhamento de raios-X a baixo ângulo representa a morfologia média da amostra, pois a região analisada é três ordens de grandeza superior à região normalmente observada por TEM. Combinando-se os resultados de TEM, SAXS e USAXS pode-se dizer que a morfologia predominante para o copolímero tribloco SI2VP 33/33/33 é lamelar.

A morfologia lamelar também foi encontrada para copolímeros dibloco simétricos, como por exemplo: poli(estireno-*b*-isopreno) [35,59,60] e poli[estireno-*b*-2(vinilpiridina)] [59].

Matsushida e colaboradores em publicações recentes [61, 62] apresentaram duas diferentes morfologias para o copolímero tribloco SI2VP. Foi observada uma morfologia chamada de três fases e quatro camadas lamelares para frações volumétricas percentuais dos blocos de PS, PI e P2VP de 32, 35 e 33%, respectivamente. Outra morfologia observada foi a de diamante duplo tricóntínuo ordenado (OTDD), para fração volumétrica percentual do bloco central de PI de 48 a 66% e frações volumétricas similares para os blocos de PS e P2VP.

Em estudos sobre morfologias lamelares de copolímeros dibloco puros foram determinadas a dependência de espaçamentos de domínios com a massa molecular e com a mudança de conformação das cadeias. A relação entre o espaçamento dos domínios lamelares (L) e a massa molecular média em número foi encontrada experimentalmente como sendo $L \sim \overline{M}_n^{2/3}$, para os copolímeros poli(estireno-*b*-isopreno) e poli[estireno-*b*-2(vinilpiridina)] [34, 63, 64]. O valor do expoente da massa molecular média em número de um polímero amorfo no estado sólido é próximo de 1/2. Para copolímeros dibloco em morfologia lamelar o valor do expoente é maior que 1/2, indicando que as cadeias de polímero apresentam estiramento perpendicular à interface que separa os microdomínios.

Experimentos de espalhamento de neutrons a baixo ângulo têm sido conduzidos para investigar as conformações de blocos deuterados de copolímero nas direções laterais (paralela à interface) e axiais (perpendicular a interface) [21, 65, 66]. Foi determinado que a cadeia polimérica está contraída lateralmente e estendida axialmente na morfologia lamelar, quando comparada com as dimensões médias de uma cadeia não perturbada de polímero amorfo no estado sólido. Portanto, o arranjo de copolímeros bloco em morfologia lamelar perturba as conformações da cadeia macromolecular.

Para o copolímero em estudo o expoente obtido é de 0,57, utilizando o valor de $L = 417\text{\AA}$ determinado por SAXS. Este resultado indica que a cadeia de copolímero tribloco está com conformação menos perturbada que copolímeros dibloco no mesmo tipo de morfologia.

A partir dos dados de SAXS é também possível caracterizar a IMDS do copolímero SI2VP 33/33/33 através de outros parâmetros que caracterizam a morfologia lamelar e que estão introduzidos no apêndice. Em primeiro lugar a curvatura média na interface PS-PI é definida como zero para a morfologia lamelar ($H_{\text{lam}} = 0$), que é a morfologia predominante para o copolímero tribloco em estudo.

Observações via microscopia eletrônica de transmissão têm mostrado que a IMDS entre duas microfases é aproximadamente uma superfície de curvatura média constante (CMC) [56, 67, 68, 83]. Entretanto, em publicação recente [69] relatou-se a observação de uma superfície interfacial distintamente não CMC na estrutura de cilindros duplos ordenados para o mesmo copolímero tribloco.

A área por junção para morfologia lamelar (σ_{lam}) é determinada a partir do parâmetro de rede e da composição do sistema. Neste caso é admitido que as fases são puras e possuem espessura interfacial zero. σ_{lam} nas interfaces PS-PI e PI-P2VP é dada pela equação:

$$\sigma_{\text{lam}} = \frac{4M_{\text{PI}}}{a_{\text{lam}} N_{\text{av}} \rho_{\text{PI}} (1 - \Phi_{\text{PS}} - \Phi_{\text{P2VP}})} \quad (09)$$

onde: a_{lam} é o parâmetro de rede, M_{PI} é a massa molecular do bloco de PI, N_{av} é o número de Avogadro e ρ_{PI} é a densidade de PI. Φ_{PS} e Φ_{P2VP} são as frações volumétricas para os blocos de PS e P2VP, respectivamente.

As espessuras das camadas (l) de PS, PI e P2VP, são dadas em função da fração volumétrica do polímero (Φ_A) e do espaçamento lamelar (L) ou seja:

$$L = l_{PS} + l_{PI} + l_{P2VP}$$

$$l_{PI} = \Phi_{PI} L$$

$$l_{PS} = \Phi_{PS} L$$

$$l_{P2VP} = L - l_{PS} - l_{PI} = (1 - \Phi_{PS} - \Phi_{PI}) L$$

Como o copolímero SI2VP 33/33/33 apresenta composição volumétrica idêntica para os três blocos, têm-se que as espessuras para os três diferentes microdomínios (l_{PS} , l_{PI} e l_{P2VP}) são iguais. Os valores calculados através de dados de SAXS para a área por junção na interface PS-PI e para estas espessuras são de 161Å^2 e 139Å , respectivamente.

Os espaçamentos lamelares foram também obtidos através de medidas diretas de micrografias do copolímero tribloco. Estas medidas foram feitas para uma série de projeções perpendiculares e paralelas, como indicadas na Figuras 9.

O espaçamento lamelar médio obtido para regiões com orientação perpendicular ao feixe (L_{\perp}) é de 417Å , enquanto que o espaçamento médio obtido para orientação paralela ao feixe ($L_{//}$) é de 448Å . Comparativamente, observa-se valores próximos ao espaçamento lamelar obtido a partir de SAXS (417Å).

4.2. Blendas Binárias de Copolímero Tribloco e Homopolímeros

As amostras de blendas para análise por TEM foram submetidas simultaneamente aos dois tipos de coramento, com OsO₄ e CH₃I, para distinguir as três microfases nas micrografias destas blendas.

As blendas são identificadas pela fração volumétrica percentual total que inclui o bloco e o respectivo homopolímero utilizado na preparação. O homopolímero é designado pela sua massa molecular média em número aproximada em kg/mol (Tabela I). Estes dois parâmetros definem completamente a blenda uma vez que tanto o copolímero tribloco SI2VP 33/33/33 como a temperatura utilizada no tratamento térmico das blendas são mantidos constantes.

Para as blendas binárias de copolímero tribloco e homopolímeros a fração volumétrica percentual total do bloco e do respectivo homopolímero é dada pela equação:

$$\Phi_A = \frac{(\omega_A + \omega_{hA})\rho_A}{(\omega_A + \omega_{hA})\rho_A + \omega_B\rho_B + \omega_C\rho_C} \times 100 \quad (10)$$

4.2.1 Blendas com homopoliestireno

Foram preparadas quatro blendas com homopoliestireno de baixa massa molecular, identificado por 4hPS e uma blenda com homopoliestireno de alta massa molecular, identificado por 12hPS (Tabela I).

As blendas com 4hPS possuem as seguintes composições volumétricas percentuais em PS: 40%; 52%; 65% e 84%. A Figura 13 apresenta as micrografias eletrônicas de transmissão para estas blendas.

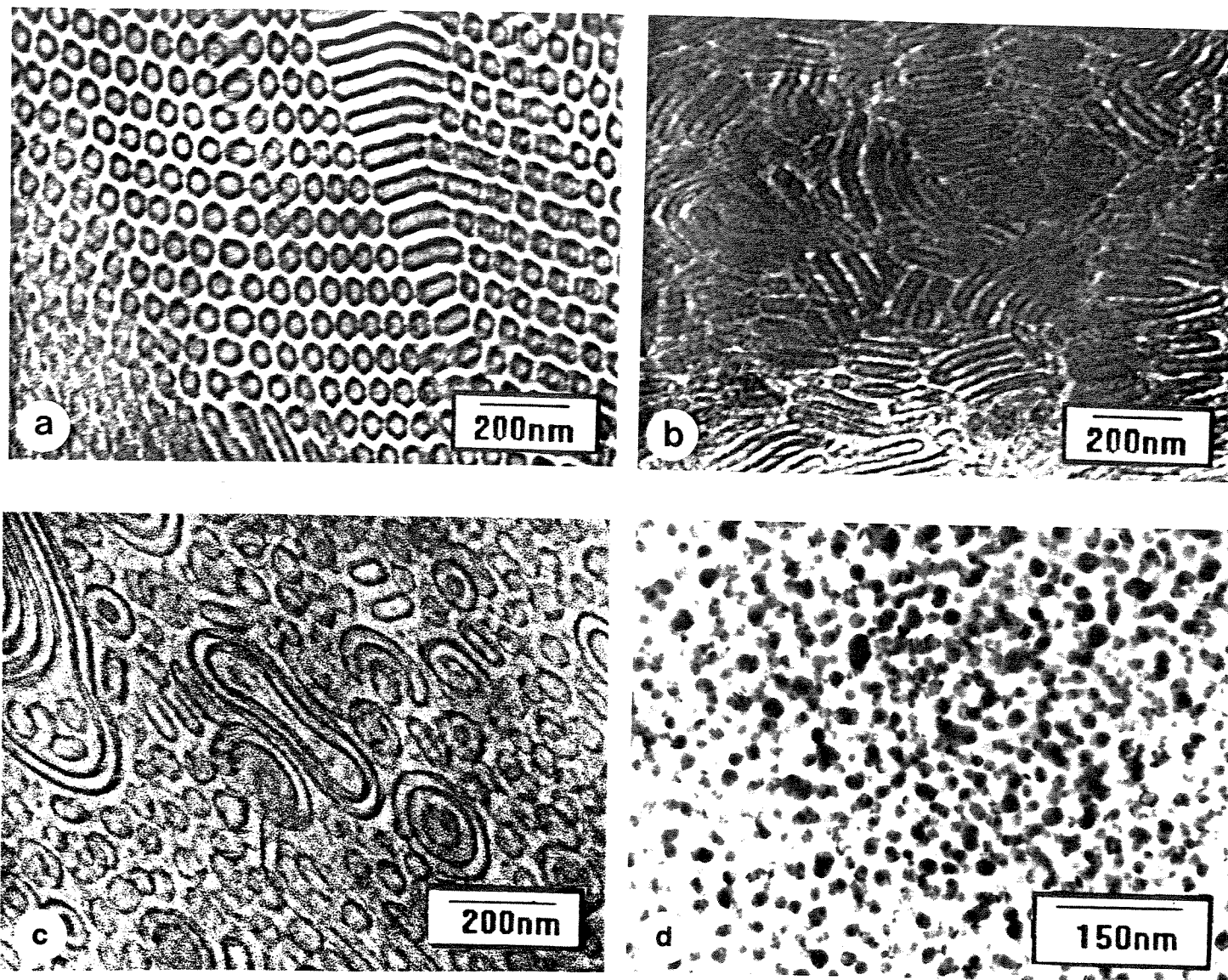


Figura 13 - Micrografias eletrônicas de transmissão para as blendas de copolímero tribloco SI2VP 33/33/33 e homopoliestireno 4hPS, em diferentes frações volumétricas percentuais em PS: a) 40%, b) 52%, c) 65% e d) 84%.

O mesmo tipo de morfologia do copolímero tribloco SI2VP 33/33/33 puro foi obtido para a blenda 40% 4hPS, como pode ser observado na projeção de topo mostrada na Figura 13a. A morfologia denominada de cilindros duplos ordenados é constituída por microdomínios cilíndricos formados pelos blocos de P2VP envoltos por camada de PI e distribuídos hexagonalmente em matriz de PS. Em outras regiões da micrografia observa-se estruturas de camadas alternadas de PS-PI-P2VP-PI. Este resultado indica a distribuição uniforme do homopolímero 4hPS na microfase formada pelo bloco de PS, que é mantida como a matriz da estrutura.

Aumentando-se a concentração de homopolímero 4hPS na blenda obtem-se frações volumétricas totais de PS de 52%, 65% e 84%. A micrografia na Figura 13b mostra a transição da estrutura regular anterior para estrutura menos ordenada de lamelas polidispersas. As Figuras 13c e 13d indicam a formação de microdomínios esféricos. Na última micrografia (Figura 13d) não é possível distinguir exatamente os microdomínios formados pelos polímeros de PI e P2VP. As morfologias pouco ordenadas para estas três blendas indicam que não ocorre distribuição uniforme do homopolímero 4hPS em microdomínios de PS, uma vez que os microdomínios de PI e P2VP não se encontram distribuídos de forma regular na matriz.

Os resultados de SAXS obtidos para as mesmas composições das blendas binárias com homopoliestireno 4hPS estão apresentados na Figura 14.

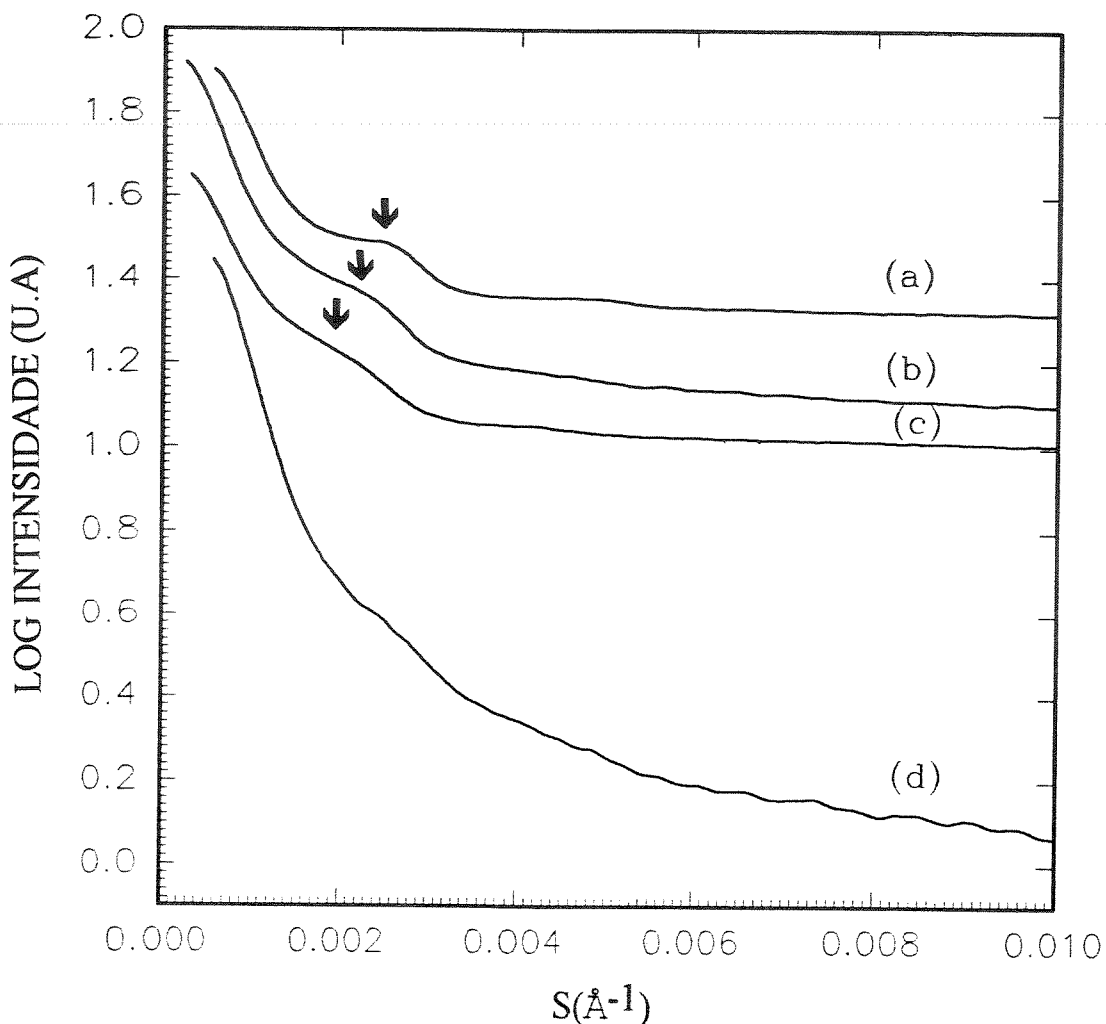


Figura 14 - Curvas de espalhamento de raios-X a baixo ângulo para as blends de copolímero tribloco SI2VP 33/33/33 e homopoliestireno 4hPS, em diferentes frações volumétricas percentuais em PS: a) 40%, b) 52%, c) 65% e d) 84%.

A presença de apenas um pico de reflexão nas três primeiras curvas da Figura 14 impossibilita a caracterização da morfologia dessas blends. Entretanto, estes resultados mostram uma perda sistemática da estrutura ordenada, que é notada pela perda de intensidade nos picos de 1ª ordem à medida que a composição do homopolímero aumenta na blenda.

Em muitos trabalhos [40, 54, 71-73] o perfil das curvas de espalhamento SAXS apresenta até seis máximos, como por exemplo no trabalho de Hashimoto e colaboradores [73] para blendas de SI e hPS. Neste trabalho foram caracterizadas cinco reflexões indicando a existência de estrutura lamelar alternada com ordem espacial a longo alcance. Também para morfologia de cilindros foram obtidas seis reflexões, com razões características da rede hexagonal.

Os máximos observados nas curvas 14(a), 14(b) e 14(c) correspondem a distâncias de repetição de 400Å, 444Å e 513Å, respectivamente. O aumento na distância de repetição com o aumento da concentração de 4hPS também comprova a ocorrência de intumescimento dos microdomínios de PS por hPS.

Aumentando-se o conteúdo de homopolímero 4hPS na blenda causa, tipicamente, um leve decréscimo inicial seguido por aumento no espaçamento lamelar. Por exemplo, para o copolímero puro SI2VP 33/33/33 tem-se o espaçamento lamelar de 417Å, enquanto que para as blendas de 40% e 52% 4hPS obtém-se espaçamentos de 400 e 444Å, respectivamente (Tabela III).

Estudos prévios de blendas de copolímero dibloco e homopolímeros têm relatado a redução no espaçamento lamelar [74]. O decréscimo inicial do espaçamento lamelar é mais pronunciado e se estende para concentrações maiores de homopolímeros quando estes apresentam baixa massa molecular [35]. Quan e colaboradores relataram a contração do espaçamento lamelar em blendas de copolímero tribloco e homopolímeros quando 20% em peso de homopolímero de baixa massa molecular é adicionado ao microdomínio formado pelo bloco intermediário do mesmo polímero [75].

A partir dos resultados de TEM foram também obtidos os valores de espaçamento lamelar para as blendas com frações de 40% e 52%. Os espaçamentos lamelares médios obtidos são de 398 e 412Å, que são próximos dos valores obtidos por SAXS (Tabela III).

Com os dados de SAXS pode-se também calcular os valores das espessuras dos três microdomínios presentes. As espessuras dos microdomínios de PS, PI e P2VP para a blenda 40% 4hPS são de 160, 120 e 120Å, respectivamente, e para a blenda 52% 4hPS são de 230, 107 e 107Å, respectivamente. Estes valores são também apresentados na tabela III. A adição de 4hPS ao copolímero causa aumento da espessura do microdomínio de PS (l_{PS}) e uma diminuição nas espessuras dos microdomínios de PI e P2VP (l_{PI} e l_{P2VP}) para estas blendas, em relação ao copolímero puro. Este resultado indica a ocorrência de expansão axial nos microdomínios de PS e contração axial (perpendicularmente à interface) nos microdomínios de PI e P2VP, como indicado esquematicamente na Figura 15.

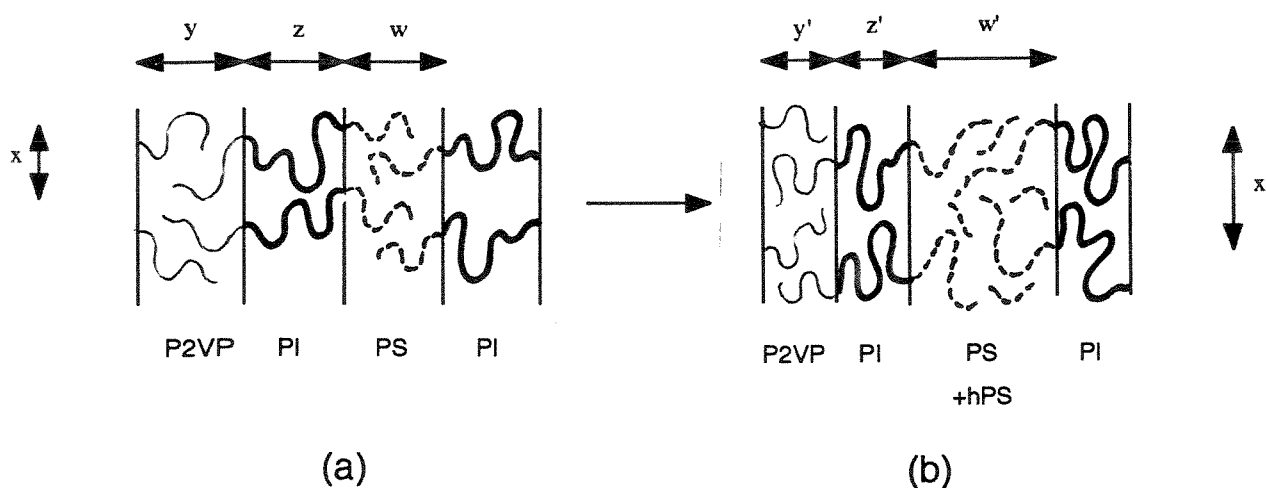


Figura 15 - Representação esquemática do efeito de intumescimento na estrutura lamelar de blendas por homopolímero. (a) representa a estrutura de lamelas de dimensões x , y , z e w ; (b) representa o aumento nas dimensões $x' > x$ e $w' > w$ e a diminuição nas dimensões $y' < y$ e $z' < z$, devido ao intumescimento.

Para as blendas com frações volumétricas de 40% e 52% foram também determinadas as áreas por junção (σ_{lam}) na interface PS-PI. Os valores de σ_{lam} obtidos para o copolímero tribloco puro e para as blendas de 40% e 52% 4hPS são de 161, 184 e 208Å², respectivamente. A área por junção para as blendas de morfologia lamelar é, portanto, maior que a área para o copolímero puro SI2VP 33/33/33, aumentando à medida que a concentração de hPS aumenta. Este resultado indica que as moléculas do copolímero se distanciam lateralmente (na direção da interface) devido ao intumescimento do microdomínio de PS. Por outro lado, as espessuras dos microdomínios de PI e P2VP devem diminuir para manter as densidades constantes. Estes efeitos são também indicados esquematicamente na Figura 15.

Os parâmetros de espaçamento lamelar e área por junção não foram obtidos para as blendas de 4hPS com frações volumétricas de PS de 65% e 84%, pois estas blendas apresentam morfologias não regulares. Entretanto, é discutido na literatura que o aumento de curvatura de interface é acompanhado pelo aumento de σ [35].

A ausência de reflexões na curva de espalhamento obtida para a blenda de 84% 4hPS (Figura 14(d)) indica a ausência de estruturas regulares e periódicas. Este resultado é concordante com o obtido por TEM, onde foram observadas esferas irregulares distribuídas sem qualquer ordem (Figura 14d). O espalhamento central difuso na curva de SAXS é proveniente de flutuações de densidade eletrônica. A partir dos dados de espalhamento foi obtida a curva de Guinier (Figura 16) para estimar o raio de micela (R_m). O valor calculado para R_m a partir do coeficiente angular da tangente da curva é de 256Å.

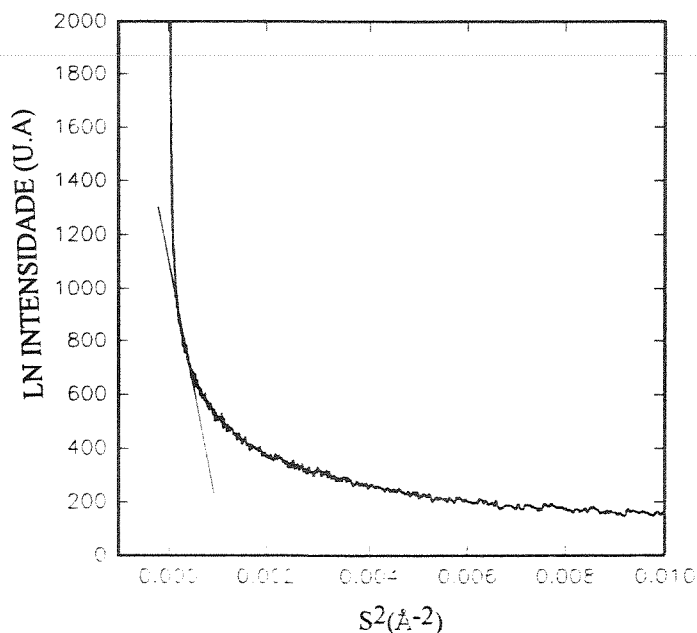


Figura 16 - Curva de Guinier para a blenda de copolímero tribloco SI2VP 33/33/33 e homopoliestireno 4hPS com fração volumétrica percentual de 84%.

Medidas de espalhamento de raios-X a ultra-baixo ângulo foram realizadas para apenas duas blendas com 4hPS. A blenda com fração volumétrica de 40% apresenta características morfológicas interessantes por apresentar estrutura ordenada de microdomínios (Figura 14a). Apesar do resultado de TEM indicar morfologia de cilindros duplos ordenados, não foi possível caracterizar esta morfologia por SAXS. Entretanto, no diagrama de espalhamento apresentado na Figura 17a, pode-se observar quatro anéis correspondentes às quatro primeiras reflexões permitidas, com razões entre as reflexões de maior ordem e a primeira reflexão de 1; 0,50, 0,33 e 0,26. Estas razões são características de morfologia lamelar (segundo Tabela V do apêndice). O diagrama de USAXS também indica orientação preferencial das lamelas e cilindros devido aos anéis apresentarem intensidades não uniformes ao longo de um raio fixo.

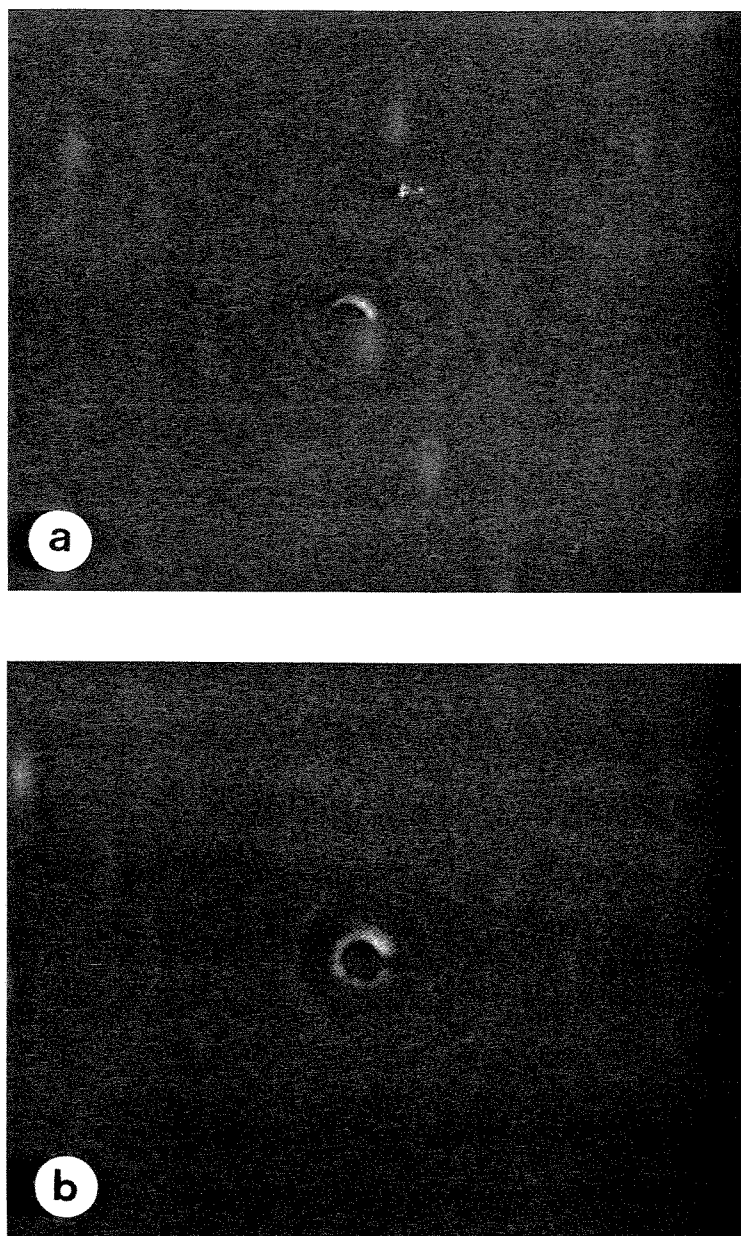


Figura 17 - Diagramas de espalhamento de raios-X a ultra-baixo ângulo para blendas de copolímero tribloco SI2VP e homopoliestireno 4hPS, com diferentes frações volumétricas percentuais em PS: a) 40% e b) 65%. As intensidades de espalhamento correspondem a escala de cor nº 2.

Assim como para o copolímero tribloco puro, este último resultado não confirma a morfologia de cilindros duplos observada por microscopia. Os resultados nos dois casos sugerem a coexistência de duas fases morfológicas na morfologia desta blenda. A fase lamelar é também predominante neste caso.

No diagrama da Figura 17b observa-se apenas um anel difuso ao redor do feixe incidente central. Neste caso, o resultado apenas indica a ocorrência de orientação aleatória das estruturas de grãos presentes na blenda 65% 4hPS.

As Figuras 18 e 19 apresentam a micrografia eletrônica de transmissão e o diagrama de USAXS para a blenda binária do copolímero tribloco SI2VP 33/33/33 e homopoliestireno de massa molecular de 12.000 g/mol, identificado por 12hPS. Esta blenda possui fração volumétrica percentual de 40% em PS, e é especificada por 40% 12hPS.

Segundo a Figura 18, a blenda 40% 12hPS possui estrutura formada por múltiplas camadas concêntricas dos polímeros PS, PI e P2VP, distribuídas na matriz de PS. Estruturas similares na literatura são chamadas de "onion-rings". Na presente dissertação, este tipo de morfologia será denominada por esferas multilamelares. As distâncias irregulares entre as esferas multilamelares sugerem que uma quantidade significativa do homopolímero está formando a matriz.

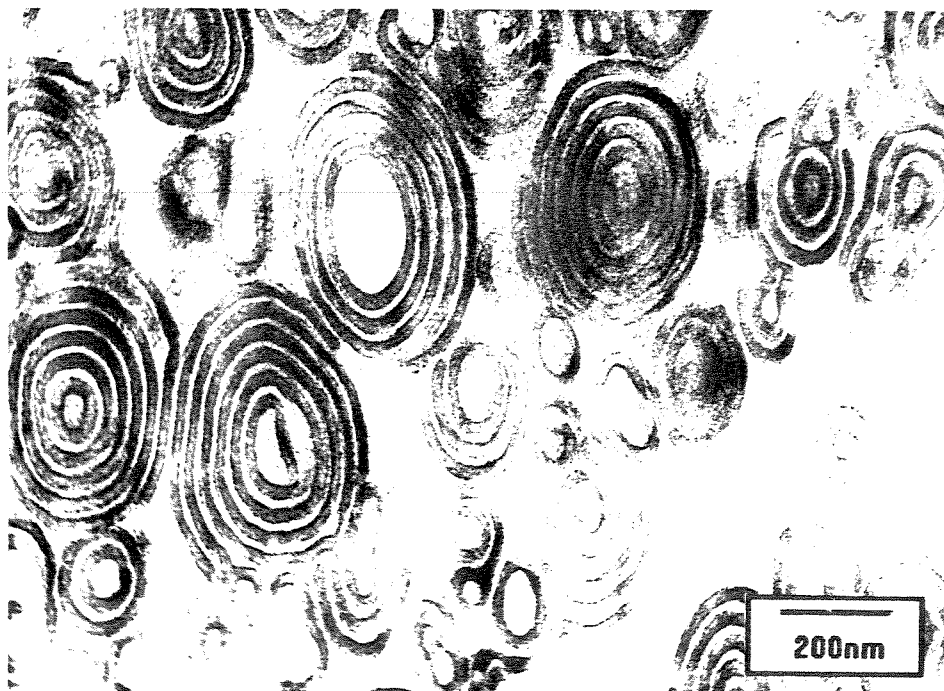


Figura 18 - Micrografia eletrônica de transmissão para a blenda de copolímero tribloco SI2VP 33/33/33 e homopoliestireno 12hPS, de fração volumétrica percentual de 40% em PS.

Estrutura morfológica semelhante foi também encontrada no trabalho de Thomas e colaboradores [76] para blenda do copolímero dibloco poli(estireno-*b*-butadieno) (SB) e homopoliestireno de massa molecular de 35.000 g/mol. Os blocos de PS e PB do copolímero dibloco possuem massa molecular de 10,2 e 23,7 kg/mol, respectivamente.

A Figura 19 apresenta o diagrama de espalhamento USAXS para a mesma blenda. Este diagrama é formado por quatro anéis de espalhamento ao redor do feixe incidente central, sendo que estes anéis não apresentam intensidade uniforme ao longo da sua circunferência. Este resultado é indicativo da existência de estruturas com orientação preferencial. As razões entre as reflexões são de 1; 0,49; 0,34 e 0,20 que correspondem às 1^a, 2^a, 3^a e 5^a reflexões permitidas para a estrutura lamelar.

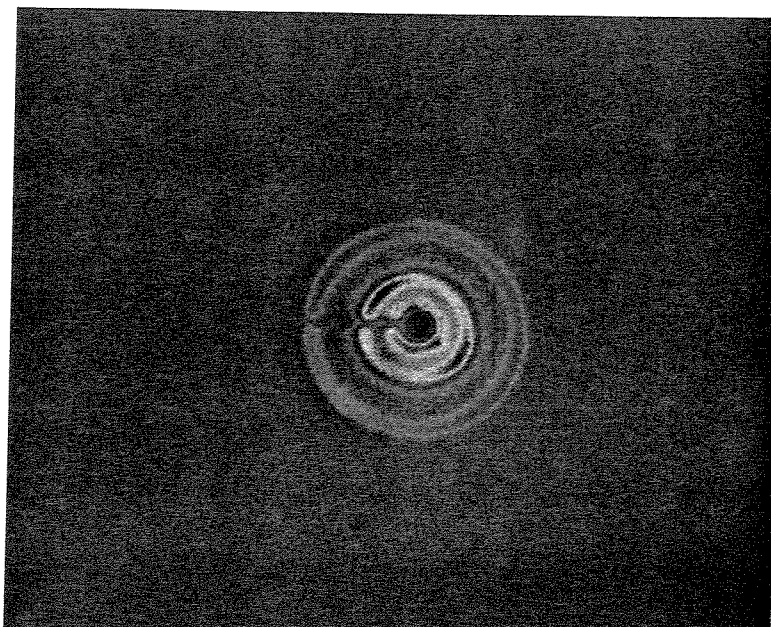


Figura 19 - Diagrama de espalhamento de raios-X a ultra-baixo ângulo para a blenda de copolímero tribloco SI2VP e 12hPS, de fração volumétrica percentual em PS de 40%. As intensidades de espalhamento correspondem a escala de cor nº 2.

O espaçamento lamelar médio nas estruturas esféricas da blenda 40% 12hPS foi determinado através de TEM e SAXS. Estes resultados coincidem no valor de 460Å e estão apresentados na Tabela III.

Comparando-se as Figuras 13a e 18 pode ser avaliado o efeito da massa molecular do homopoliestireno sobre a morfologia de equilíbrio de blendas com concentração fixa. As morfologias observadas por TEM são de lamelas e cilindros duplos ordenados para a blenda 40% 4hPS, contrastando com a morfologia de esferas multilamelares observada para a blenda 40% 12hPS.

No trabalho de Kawai e colaboradores [77] foi estudado detalhadamente o efeito da adição de hPS e hPI na morfologia das blendas com o copolímero dibloco SI. Foi observado que em blendas onde a massa molecular do homopolímero é maior que do bloco de PS não ocorre solubilização nos domínios correspondentes, pois o homopolímero forma seus próprios domínios.

Koberstein e colaboradores [75, 78] apresentaram um estudo extenso sobre o comportamento de solubilização de homopolímeros em copolímeros dibloco, indicando a ocorrência de solubilização uniforme versus solubilização localizada, em função dos pesos moleculares envolvidos. Foi observado que homopolímeros de baixa massa molecular tendem a ser solubilizados uniformemente nos domínios (solubilização uniforme) e que homopolímeros de alta massa molecular tendem a ser solubilizados entre os domínios de copolímero (solubilização localizada).

Com base no modelo simplificado de estruturas lamelares foram utilizados os resultados de USAXS para calcular as espessuras de microdomínios e área por junção para a blenda 40% 12hPS. Estes valores são apresentados na Tabela IV para facilitar a comparação com os valores obtidos para o copolímero puro e para a mesma blenda com 4hPS.

Tabela IV - Parâmetros de área por junção e espessura dos microdomínios para blendas de copolímero SI2VP 33/33/33 e homopolímeros 4hPS e 12hPS.

| Especificação da amostra | Espessura dos microdomínios | | | |
|--------------------------|----------------------------------|--------------|--------------|----------------|
| | σ_{lam} (Å ²) | l_{PS} (Å) | l_{PI} (Å) | l_{P2VP} (Å) |
| SI2VP 33/33/33 | 161 | 139 | 139 | 139 |
| 40% 4hPS | 184 | 160 | 120 | 120 |
| 52% 4hPS | 208 | 230 | 107 | 107 |
| 40% 12hPS | 160 | 184 | 138 | 138 |

Os resultados apresentados na tabela acima claramente indicam que o homopolímero 4hPS penetra nos microdomínios formados pelos blocos de PS, o que é evidenciado pelo aumento de l_{PS} e σ_{lam} . Devido ao aumento de σ_{lam} observa-se também que as espessuras dos microdomínios de PI e P2VP diminuem, para manter as densidades desses microdomínios constantes. A contração das camadas de PI e P2VP indica relaxação das cadeias de PI e P2VP da conformação perturbada do copolímero puro, onde as cadeias estão axialmente alongadas e lateralmente contraídas. Portanto, a adição de 4hPS ao copolímero reduz a energia livre conformacional dos outros blocos [35].

As espessuras dos microdomínios de PS (l_{PS}) para o copolímero puro e para as blendas 40% 4hPS e 40% 12hPS são de 139, 160 e 184Å, respectivamente. Este aumento indica que ocorre expansão axial (perpendicular às interfaces) mais acentuada para hPS de maior massa molecular. Por outro lado, as áreas por junção para o copolímero puro e blendas 40% 4hPS e 40% 12hPS são de 161, 184 e 160Å². Nota-se que a área por junção para a blenda com homopoliestireno de mais

alta massa molecular se mantém próxima ao valor de área obtido para o copolímero puro. Este resultado indica que não há expansão lateral para a blenda com 12 hPS. Os valores obtidos para as espessuras dos microdomínios de PI e P2VP também confirmam este resultado. A pequena alteração das espessuras dos microdomínios, em relação ao copolímero puro, evidenciam que o intumescimento ocorre preferencialmente na direção perpendicular à interface.

Estes resultados sugerem que o homopolímero de massa molecular menor se distribui mais uniformemente no respectivo microdomínio que o homopolímero de maior massa molecular. A menor mistura entre 12hPS e o bloco de PS produz uma menor expansão lateral. Conseqüentemente, a expansão axial aumenta e o intumescimento se torna não uniforme quando a massa molecular de hPS é maior, para uma concentração fixa de hPS. A menor entropia de mistura para homopolímeros de maior massa molecular justifica o intumescimento assimétrico.

4.2.2. Blendas com homopoliisopreno

A Figura 20 apresenta as micrografias eletrônicas de transmissão das blendas binárias de copolímero SI2VP 33/33/33 com homopoliisopreno 3hPI.

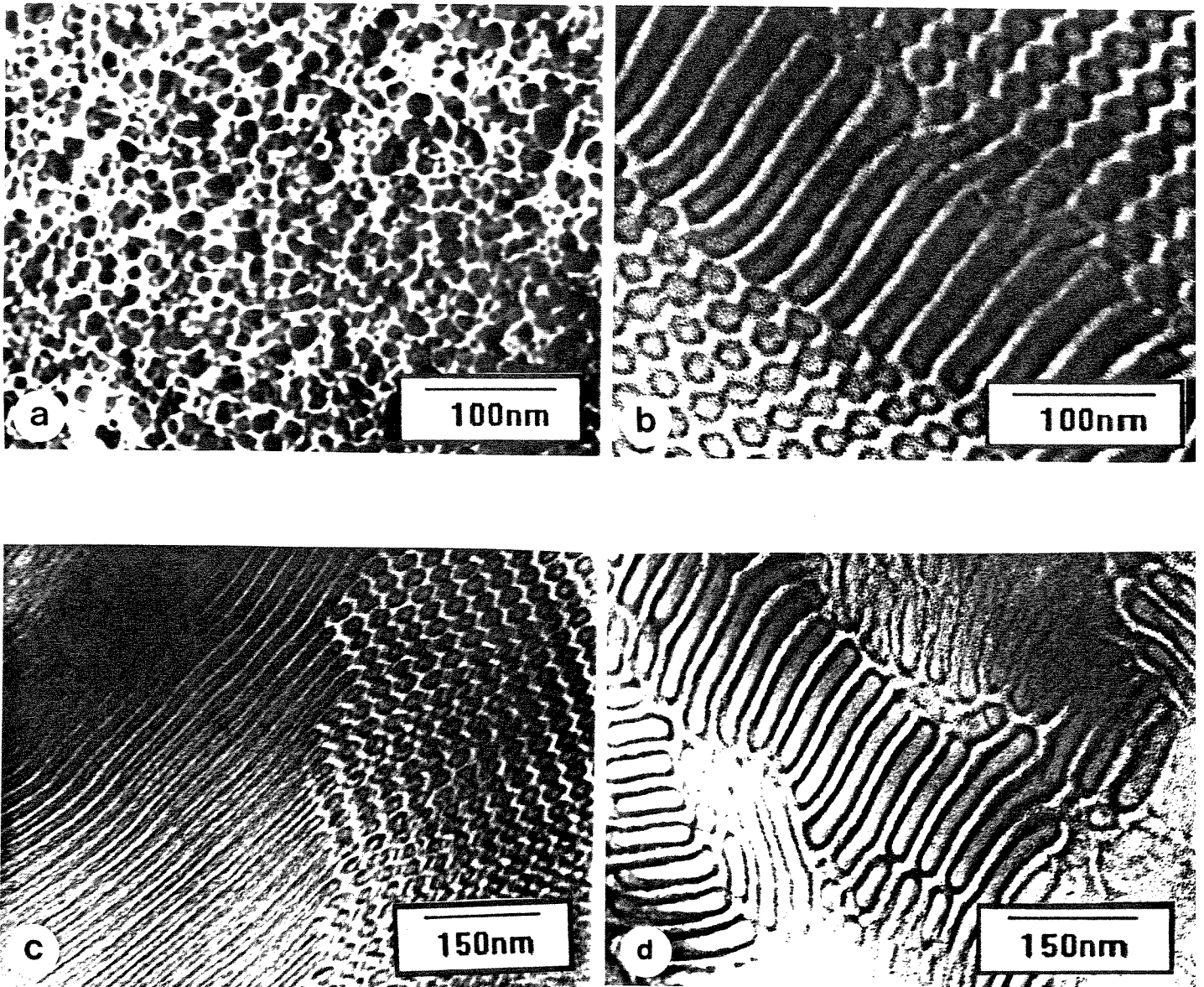


Figura 20 - Micrografias eletrônicas de transmissão para as blendas de copolímero tribloco SI2VP 33/33/33 e homopoliisopreno 3hPI, em diferentes frações volumétricas percentuais em PI: a) 42%, b) 54%, c) 60% e d) 65%.

As Figuras 20a e 20b mostram as morfologias de blendas obtidas com frações volumétricas percentuais de 42% e 54% em PI, respectivamente. A Figura 20a apresenta morfologia de esferas polidispersas. Esta morfologia é caracterizada por esferas de P2VP envoltas por uma camada de PI e distribuídas irregularmente na matriz de PS. Na Figura 20b observa-se morfologia de cilindros duplos ordenados, similar ao copolímero tribloco puro.

Aumentando-se ainda mais a fração volumétrica total do polímero PI o mesmo tipo de morfologia é observada. A Figura 20c mostra grãos com projeções de topo da morfologia cilíndrica e grãos com camadas alternadas, para a blenda de porcentagem volumétrica total de PI de 60%. Para a blenda 65% 4hPI (Figura 20d) observa-se morfologia de lamelas curtas. Entretanto, este tipo de morfologia foi observada em apenas algumas regiões da amostra, podendo não ser representativa da estrutura interna deste material.

Uma outra blenda com concentração ainda maior de homopolisopreno, com fração volumétrica total de PI de 78%, foi também preparada. Esta blenda apresentou morfologia similar à obtida para a blenda de porcentagem volumétrica total de PI de 65% (Figura 20d). Porém, após a preparação do filme desta amostra observou-se que na sua superfície havia grande quantidade de hPI, uma vez que este homopolímero é um líquido viscoso. Esta observação indica que parte do homopolímero não foi incorporado na blenda.

A expansão perpendicular às interfaces PS-PI e PI-P2VP foi evidenciada pelo aumento da espessura do microdomínio de PI (l_{PI}) à medida que a concentração de hPI aumenta. Os valores de l_{PI} para as blendas de 54, 60 e 65% em PI são de 255, 256 e 297Å, respectivamente.

Os resultados de SAXS obtidos para estas blendas de copolímero SI2VP 33/33/33 e homopoliisopreno estão apresentadas na Figura 21. As curvas apresentadas nesta figura mostram apenas um máximo de interferência, que impossibilita a caracterização da morfologia dessas blendas através apenas dos resultados de SAXS. A partir da posição da primeira reflexão da Figura 22(a) obtem-se a distância de repetição da estrutura de 400Å.

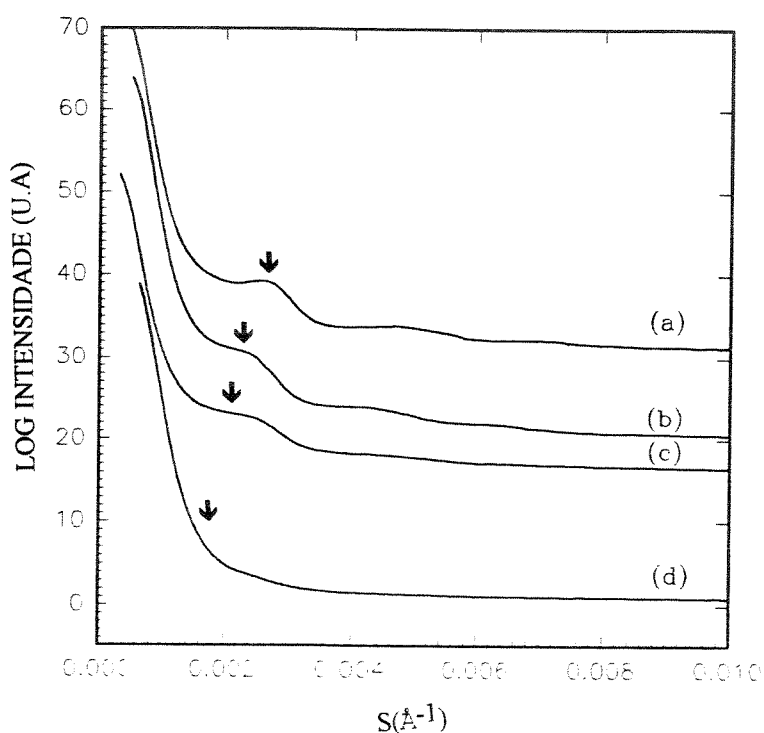


Figura 21 - Curvas de espalhamento de raios-X a baixo ângulo para as blendas de copolímero tribloco SI2VP 33/33/33 e homopoliisopreno 3hPI, em diferentes frações volumétricas percentuais em PI: a) 42%, b) 54%, c) 60% e d) 65%.

Comparando-se as curvas 22(b), 22(c) e 22(d) verifica-se nitidamente que houve perda da estrutura regular, obtendo-se distâncias de repetição calculadas a partir do primeiro pico de 417Å, 426Å e 457Å, respectivamente.

Resultados análogos foram obtidos para as distâncias médias de repetição a partir das micrografias das Figuras 21b, 21c e 21d, cujos valores são de 405Å, 426Å e 373Å, respectivamente. A curva 21(d) apresenta um perfil de espalhamento difuso proveniente da não regularidade da estrutura, que também foi observada no resultado de TEM (Figura 21d). A discrepância entre os resultados de TEM e SAXS para as distâncias de repetição da blenda de maior concentração de hPI é mais uma evidência da não regularidade desta estrutura. Todos estes resultados são apresentados na Tabela III.

Admitindo-se que as moléculas de 3hPI são distribuídas preferencialmente em microdomínios formados pelos blocos de PI, o grau de intumescimento deve ser limitado, uma vez que este é o bloco intermediário do copolímero tribloco. O intumescimento dos microdomínios de PI deve ser acompanhado pelo aumento do espaçamento entre as estruturas presentes, pois a densidade deve ser mantida constante nos três microdomínios. Como consequência, o bloco de PI deve se estender perpendicularmente às interfaces PS-PI e PI-P2VP, o que seria possível até um determinado limite imposto pela energia livre conformacional do bloco de PI [35, 79]. Estes efeitos são indicados esquematicamente na Figura 22 para uma estrutura lamelar.

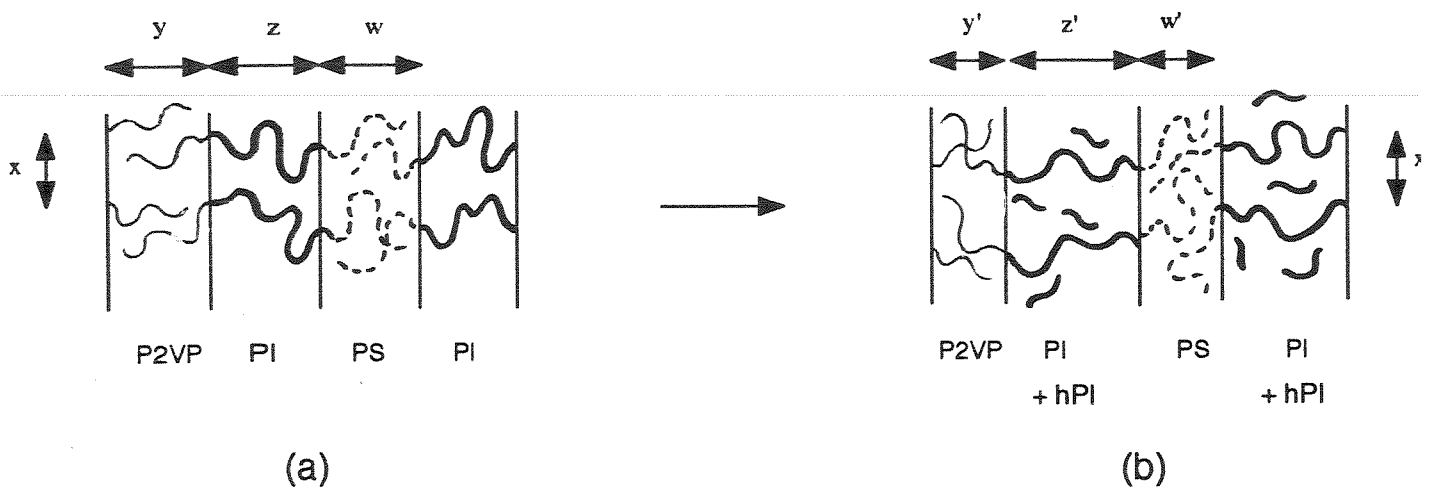


Figura 22 - Representação esquemática do efeito de intumescimento de homopoliisopreno na estrutura lamelar de blendas. (a) representa a estrutura de lamelas de dimensões x , y , z e w ; (b) representa o aumento na dimensão $z' > z$ e a diminuição nas dimensões $y' < y$ e $w' < w$, devido ao intumescimento.

Para as blendas 54%, 60% e 65% 3hPI notou-se a diminuição na área por junção nas interfaces PS-PI e PI-P2VP de 98, 87 e 75Å², respectivamente (Tabela III). A ausência de expansão lateral das junções nas interfaces PS-PI e PI-P2VP em função da concentração de hPI indica que não houve distribuição uniforme de hPI na direção perpendicular às interfaces.

A Figura 23 apresenta os diagramas de espalhamento USAXS para as blendas 42% e 60% 3hPI. O diagrama da Figura 23a apresenta apenas um anel difuso ao redor do feixe central, cuja intensidade de espalhamento se mantém praticamente uniforme ao longo do raio da circunferência. Este resultado evidencia estruturas sem qualquer ordenamento, concordando assim com a morfologia observada por TEM (Figura 20a).

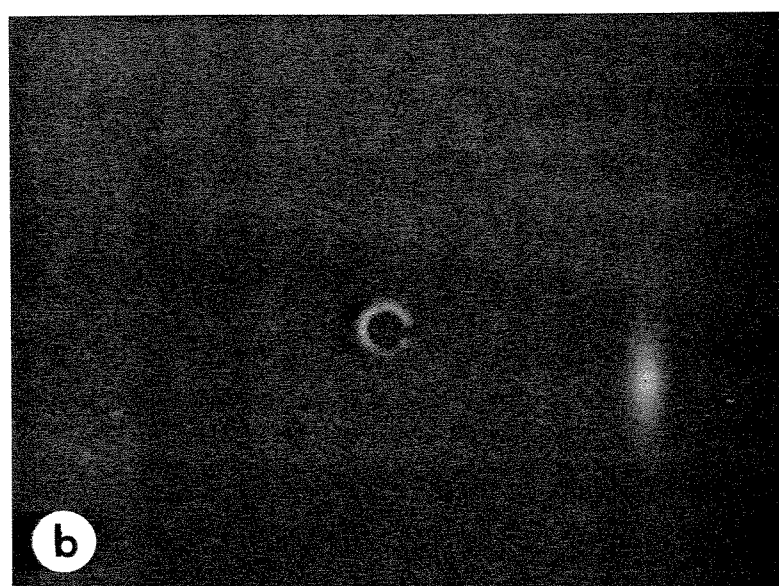
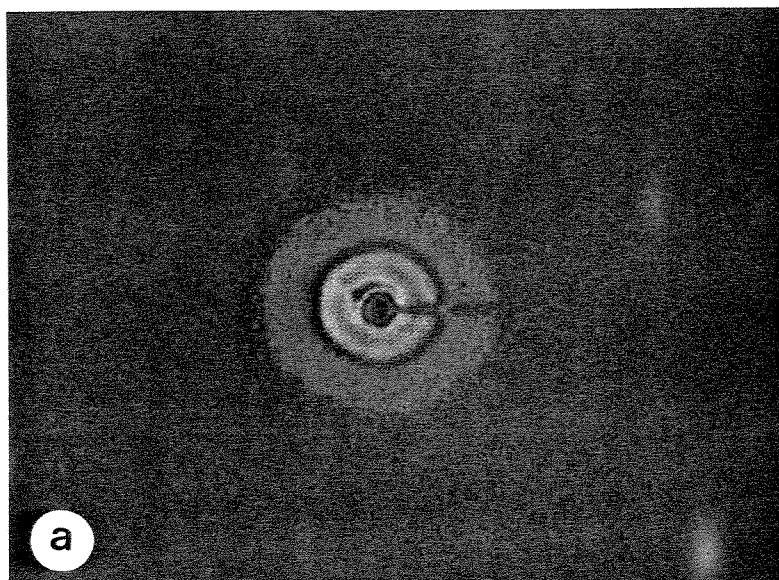


Figura 23 - Diagramas de espalhamento de raios-X a ultra-baixo ângulo para as blendas de copolímero tribloco SI2VP e homopoliisopreno 3hPI, com diferentes frações volumétricas percentuais em PI: a) 42% e b) 60%. As intensidades de espalhamento correspondem a escala de cor nº 2.

Não foi possível caracterizar a morfologia da blenda de 60% de PI por SAXS devido ao aparecimento de apenas um pico de interferência. Entretanto, através de USAXS são obtidos dois anéis, como pode ser observado no diagrama da Figura 23b.

A intensidade de espalhamento para estes anéis não se mantém uniforme ao longo do raio do anel e as razões entre as reflexões são de 1 e 0,50. Com base em apenas duas reflexões o resultado de USAXS indica a presença de estruturas lamelares com baixa orientação preferencial de grãos. Portanto, a predominância da morfologia lamelar em relação a de cilindros duplos é novamente comprovada por espalhamento de raios-X a ultra-baixo ângulo.

4.2.3. Blendas com homopoli(2-vinilpiridina)

As micrografias de blendas binárias de copolímero tribloco e homopoli(2-vinilpiridina) são apresentadas na Figura 25. Assim como nas blendas anteriores, observa-se alterações morfológicas devido à distribuição de moléculas de 3hP2VP em microdomínios formados pelos blocos de P2VP. A adição de pequena quantidade de 3hP2VP leva a obtenção de morfologia caracteristicamente lamelar, como pode ser confirmado através da Figura 25a. Neste caso, porém, as lamelas se propagam em distâncias maiores, indicando ordem espacial a longo alcance, quando comparadas com regiões lamelares observadas em outras blendas.

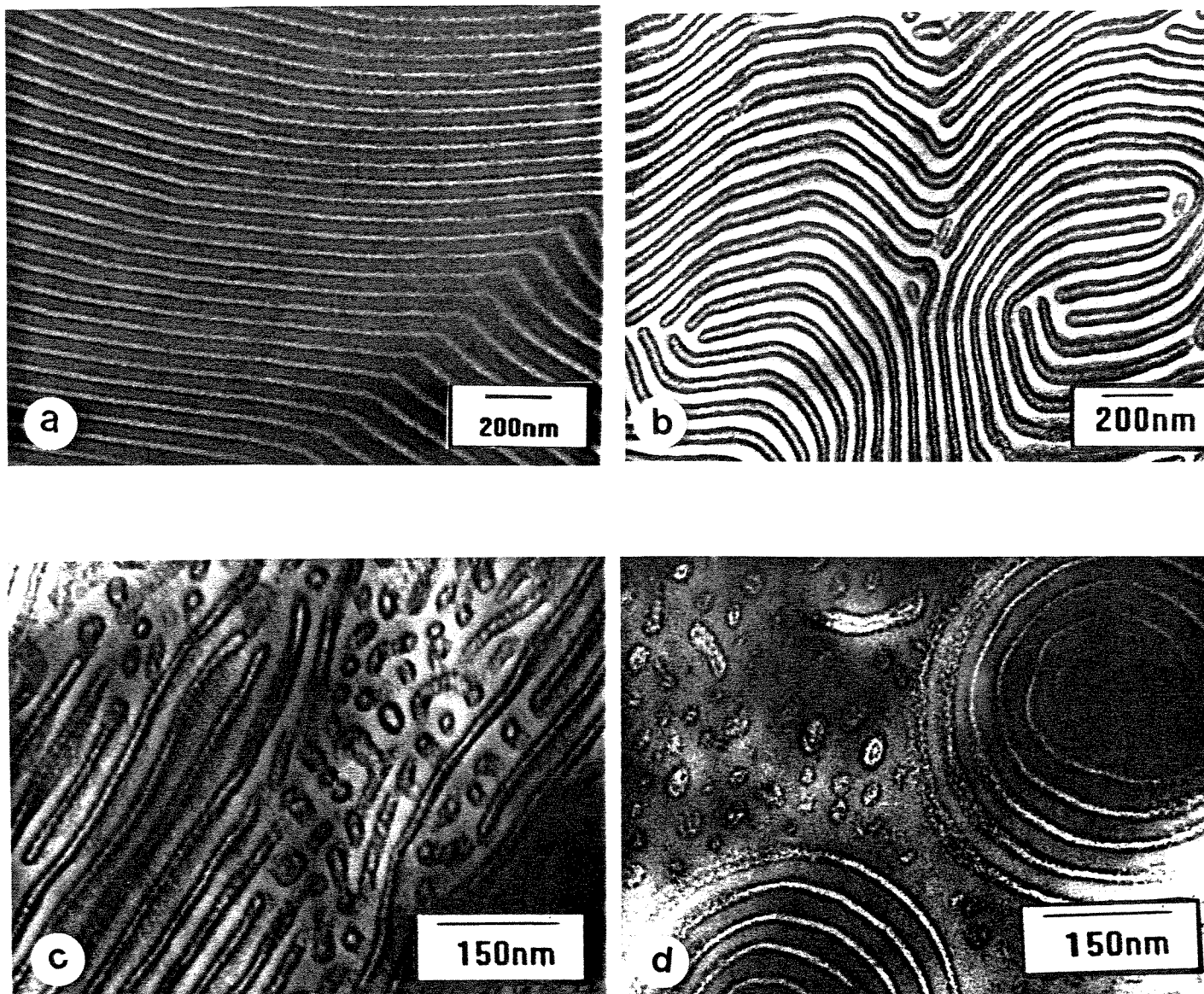


Figura 24 - Micrografias eletrônicas de transmissão para as blendas de copolímero tribloco SI2VP 33/33/33 e homopoli(2-vinilpiridina) 3hP2VP, em diferentes frações volumétricas percentuais em P2VP: a) 40%, b) 52%, c) 65% e d) 77%.

Aumentando-se a fração volumétrica de P2VP pela adição de maior quantidade de 3hP2VP na blenda formam-se lamelas curtas (grãos com menores dimensões) e onduladas, segundo micrografia da Figura 24b. Ondulações similares de interfaces foram também relatadas por Cohen e colaboradores [80] para a transição morfológica de cilindros para lamelas em copolímeros dibloco SI.

Ptaszynski e colaboradores investigaram o comportamento das fases de blends binárias de copolímero dibloco e homopolímero. A adição de pequena quantidade de homopolímero ao copolímero, seletivamente ondula o sistema sem alterar a morfologia. Foi investigado o espaçamento do domínio lamelar e as espessuras dos microdomínios de blends binárias contendo o copolímero dibloco SI lamelar, com massa molecular total de aproximadamente 9×10^4 g/mol e 44% (em peso) de poliestireno e homopoliestireno [81]. Neste caso o espaçamento do domínio lamelar e a espessura do microdomínio de poliestireno aumentam com o aumento da concentração de homopoliestireno. Este resultado foi obtido para homopolímero com massa molecular menor (cerca de 1/4) que o do bloco de poliestireno.

Aumentando-se sucessivamente a fração volumétrica de P2VP na blenda observa-se formação de estruturas menos regulares de lamelas e cilindros (Figura 24c). Entretanto, esta morfologia é bem diferente daquela do copolímero tribloco puro. Os aspectos característicos desta morfologia são: i) a coerência do domínio lamelar é consideravelmente baixa, pois as interfaces são ondulantes, e as dimensões de grãos são pequenas; ii) existem regiões onde os cilindros causam defeitos na morfologia lamelar. Este tipo de morfologia foi também observada por Sakurai e colaboradores [82] para o sistema de copolímero tribloco poli(estireno-

b-butadieno-*b*-estireno) (SBS) de fração volumétrica percentual total para os blocos de PS de 56%.

A blenda de fração volumétrica total de P2VP igual a 77% é apresentada na Figura 24d. Observa-se neste caso a coexistência de duas fases morfológicas distintas: esferas multilamelares do tipo "onion-rings" distribuídas em uma matriz contendo micelas irregulares. Estas micelas caracterizam a ocorrência de domínios aproximadamente esféricos distribuídos irregularmente na matriz de P2VP e 3hP2VP. A presença de tais micelas no interior da amostra indica que uma fração das moléculas do copolímero foram aprisionadas dentro da matriz de P2VP durante a separação de fase. A perda de ordem a longa distância é causada pela distribuição não uniforme de homopolímero.

A Figura 25 apresenta as curvas de espalhamento SAXS para as blendas do copolímero SI2VP 33/33/33 e o homopolímero 3hP2VP. A curva 25(a) apresenta a intensidade de espalhamento da blenda de composição 40% em P2VP. A distância de repetição ou espaçamento lamelar obtido a partir da primeira reflexão é de 417Å. As razões de espaçamento entre as três reflexões obtidas e a de primeira ordem são de 1; 0.51 e 0.34, e correspondem às três primeiras reflexões permitidas para a estrutura lamelar [apêndice].

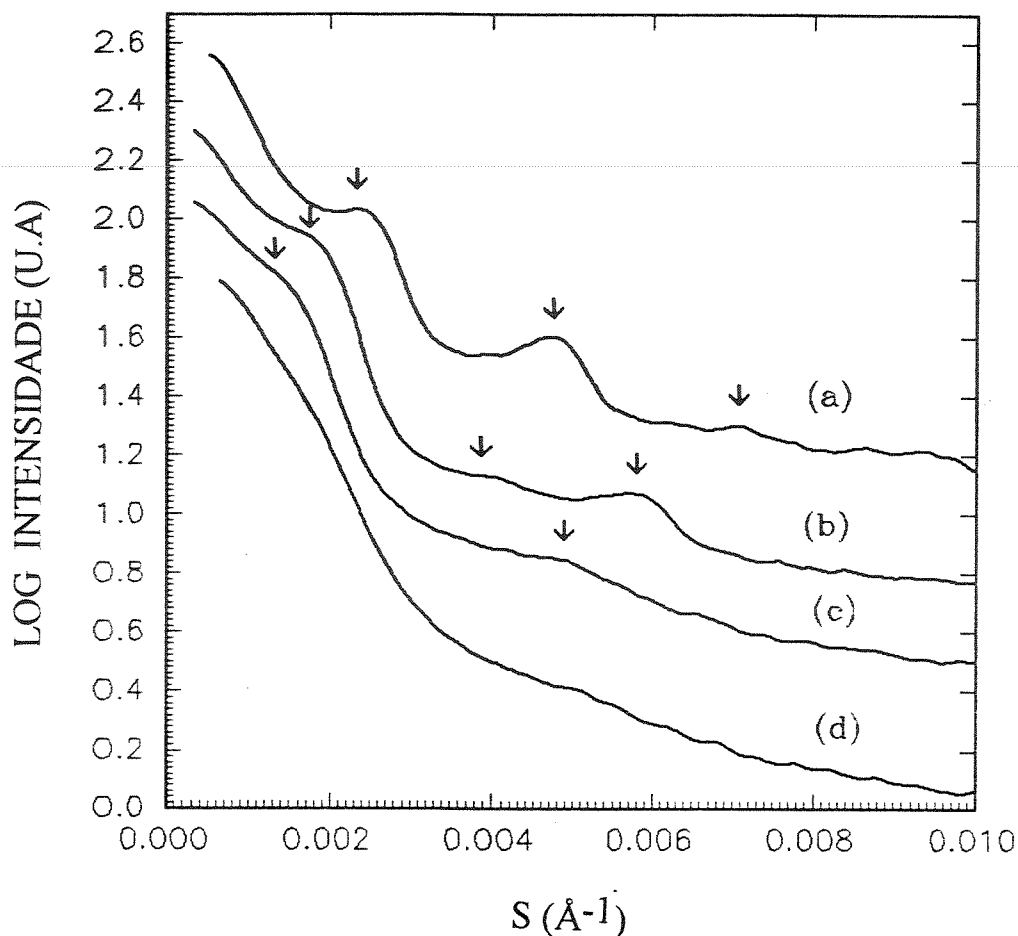


Figura 25 - Curvas de espalhamento de raios-X a baixo ângulo para as blendas de copolímero tribloco SI2VP 33/33/33 e homopoli(2-vinilpiridina) 3hP2VP, em diferentes frações volumétricas percentuais em P2VP: a) 40%, b) 52%, c) 65% e d) 77%.

As curvas 25(b) e 25(c) apresentam as intensidades de SAXS das blendas com frações volumétricas de P2VP de 52% e 65%, respectivamente. Estas curvas mostram picos de interferência para os quais não é possível caracterizar as morfologias correspondentes.

Nas estruturas lamelares destas blendas tanto os espaçamentos lamelares (L) como as espessuras dos microdomínios de P2VP (l_{P2VP}) aumentam à medida que a concentração de 3hP2VP aumenta. Estes resultados são encontrados na Tabela III. Os valores de L calculados a partir dos dados de SAXS são de 417, 625 e 714Å, enquanto que os mesmos calculados a partir da imagem microscópica são de 375, 586 e 693Å, para as blendas com fração volumétrica total de P2VP de 40%, 52% e 65%, respectivamente. Estes resultados também indicam a expansão axial de microdomínios lamelares formados pelo bloco que sofreu intumescimento.

Além disso, comparando-se os espaçamentos lamelares obtidos para blendas de copolímero com hPS e hP2VP, nota-se que o aumento na distância de repetição é mais acentuado no segundo caso. Por exemplo, para uma concentração fixa de homopolímero na blenda foram obtidas as distâncias de 444 e 625Å, para as blendas 52% 4hPS e 52% 3hP2VP, respectivamente. Portanto, a expansão axial de microdomínios é muito mais efetiva quando ocorre intumescimento em microdomínios de P2VP.

A variação irregular na área por junção das blendas de P2VP com morfologia lamelar também é causada pelo aumento acentuado nas distâncias de repetição. Estes resultados são também apresentados na Tabela III. Além disso, deve-se também considerar que a expressão utilizada para a determinação de área por junção foi obtida a partir de um modelo geométrico de estruturas de lamelas ordenadas. Tal modelo não deve se aplicar adequadamente às blendas 52% e 65% 3hP2VP (Figura 24b e 24c), que apresentam ondulações nas interfaces entre as lamelas.

A curva de espalhamento SAXS para a blenda 77% 3hP2VP (Figura 25(d)) não apresenta reflexões, indicando a ausência de estruturas regulares e periódicas. As estruturas de esferas multilamelares, observadas por TEM (Figura 24d), podem não ser tão frequentes para contribuir para o espalhamento. O espalhamento difuso obtido neste caso é considerado proveniente de inhomogeneidades menores, ou seja, causado pelas micelas irregulares dispersas na matriz.

A partir da curva de Guinier apresentada na Figura 26 foi estimado o raio médio de micela de 212Å.

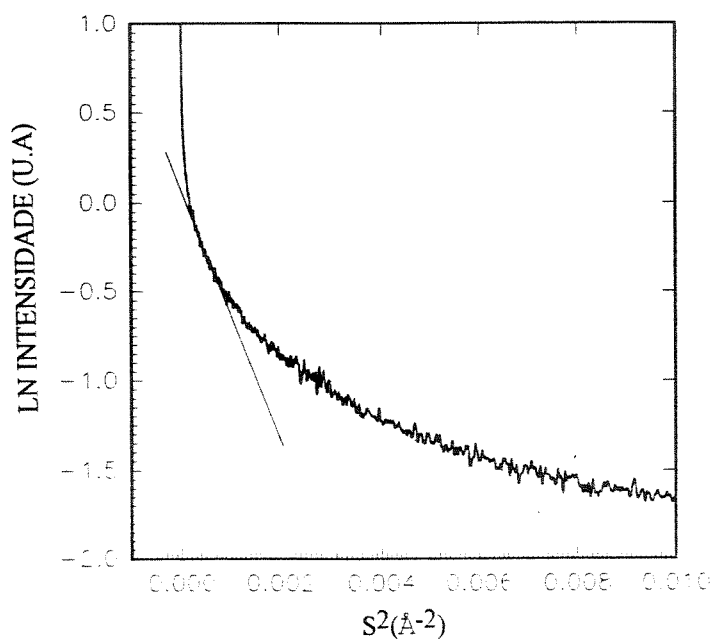


Figura 26 - Curva de Guinier para a blenda de copolímero tribloco SI2VP 33/33/33 e homopoli(2-vinilpiridina) 3hP2VP com fração volumétrica percentual de P2VP de 77%.

Os diagramas de espalhamentos de raios-X a ultra-baixo ângulo referentes as blendas 40 e 65% 3hP2VP, são apresentados na Figura 27.

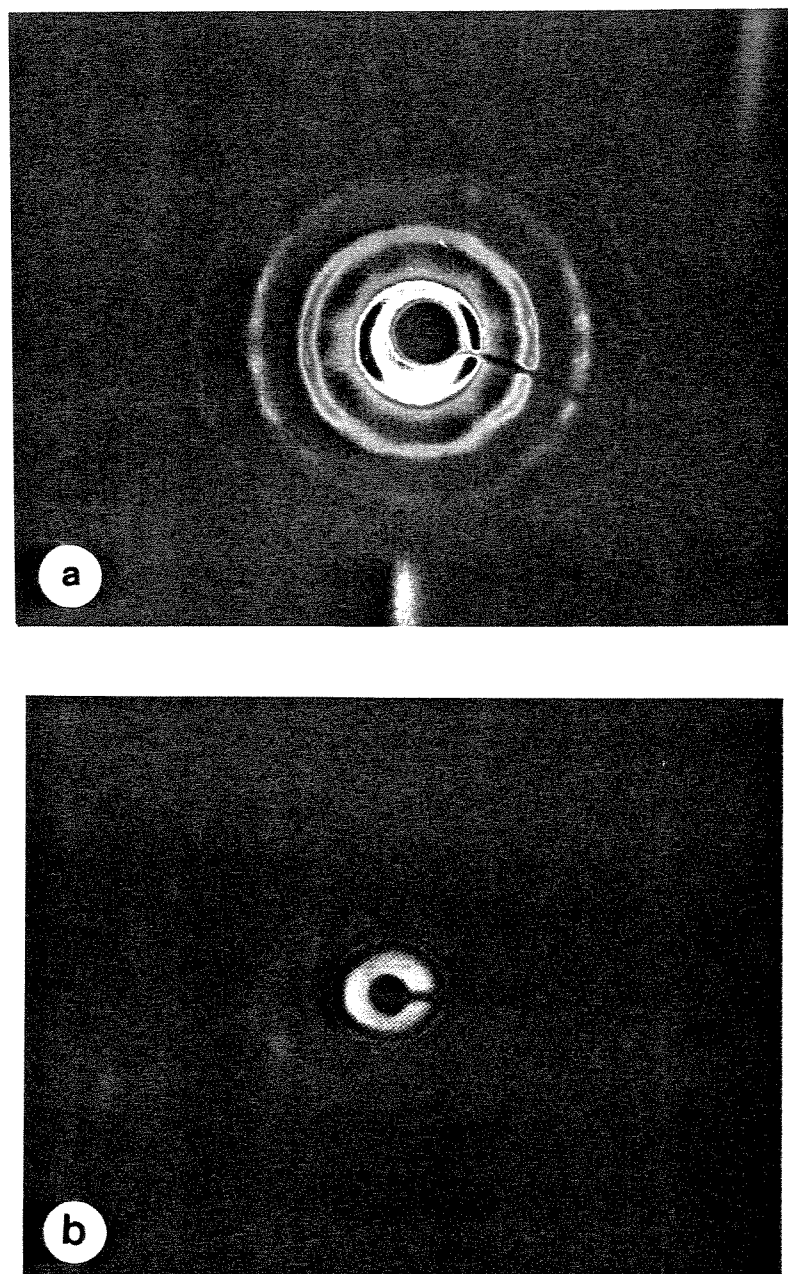


Figura 27 - Diagramas de espalhamento de raios-X a ultra-baixo ângulo para as blendas de copolímero tribloco SI2VP e homopoli(2-vinilpiridina) 3hP2VP, com diferentes frações volumétricas percentuais em P2VP: a) 40%, escala de cor nº1 e b) 65%, escala de cor nº2.

No diagrama de espalhamento para a blenda de fração volumétrica de 40% (Figura 27a) nota-se a presença de quatro anéis simétricos e uniformes, indicando morfologia de grãos orientados aleatoriamente. As razões entre as quatro reflexões de maior ordem e a de primeira ordem são de 1; 0,50; 0,33 e 0,24, respectivamente. Estes valores indicam que a amostra apresenta morfologia lamelar.

Já o diagrama de espalhamento para a blenda de fração volumétrica de 65% (Figura 27b) apresenta apenas três anéis completos ligeiramente distorcidos, com razões entre as reflexões de maior ordem e a primeira reflexão de 1; 0,50 e 0,34, características da 1ª, 2ª e 3ª reflexões da estrutura lamelar. Este diagrama de espalhamento é também indicativo de estrutura isotrópica.

4.3. Blendas Ternárias de Copolímero Tribloco e Homopolímeros

Foram preparadas duas blendas ternárias. A primeira blenda foi obtida pela mistura de copolímero SI2VP 33/33/33 e homopolímeros: 4hPS e 3hPI. A segunda blenda foi obtida pela mistura do copolímero SI2VP 33/33/33 e homopolímeros: 4hPS e 3hP2VP. A fração volumétrica para cada polímero na blenda é dada por: $\Phi_{PS}/\Phi_{PI}/\Phi_{P2VP}$ que corresponde a 45/45/10 para a primeira blenda e 45/10/45 para a segunda. Estas blendas são, portanto, identificadas durante o texto como: 4hPS/3hPI 45/45/10 e 4hPS/3hP2VP 45/10/45.

A fração volumétrica percentual total de cada polímero para a primeira blenda ternária de copolímero tribloco e homopolímero é dada pela equação:

$$\Phi_A = \frac{(\omega_A + \omega_{hA}) \rho_A}{(\omega_A + \omega_{hA}) \rho_A + (\omega_B + \omega_{hB}) \rho_B + \omega_C \rho_C} \times 100 \quad (12)$$

As micrografias destas blendas ternárias são apresentadas na Figura 28. Assim como nas blendas anteriores, observa-se alterações morfológicas devido à distribuição das moléculas dos homopolímeros nos correspondentes microdomínios do copolímero.

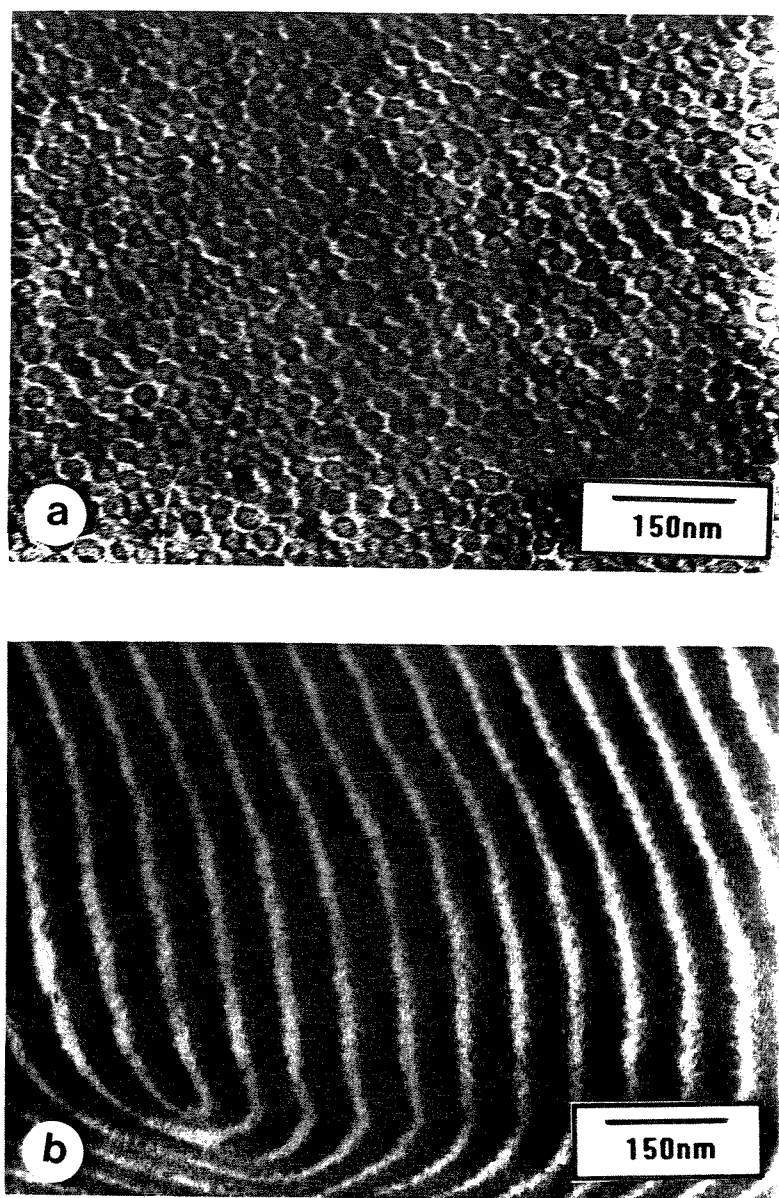


Figura 28 - Micrografias eletrônicas de transmissão para as blendas ternárias de copolímero tribloco SI2VP 33/33/33 e homopolímeros: a) 4hPS/3hPI 45/45/10 e b) 4hPS/3hP2VP 45/10/45.

A Figura 28a apresenta a morfologia para a blenda 4hPS/3hPI 45/45/10, a qual apresentou estrutura não ordenada de esferas polidispersas, onde blocos de P2VP estão envoltos por blocos de PI intumescidos por hPI e distribuídos na matriz de PS intumescidas com hPS.

A morfologia da blenda ternária 4hPS/3hP2VP 45/10/45, Figura 28b, apresenta unicamente a morfologia lamelar. Neste caso, porém, observa-se lamelas curtas e onduladas, morfologia esta semelhante à observada para a blenda binária 52% 3hP2VP (Figura 24b).

O resultado de SAXS para estas blendas ternárias são apresentados na Figura 29. A curva de espalhamento para a blenda 4hPS/3hPI 45/45/10, apresentada na Figura 29(a), não mostra picos de interferência. Através da curva de Guinier, apresentada na Figura 30, foi possível estimar o raio de micela de 296Å para as estruturas esféricas presentes.

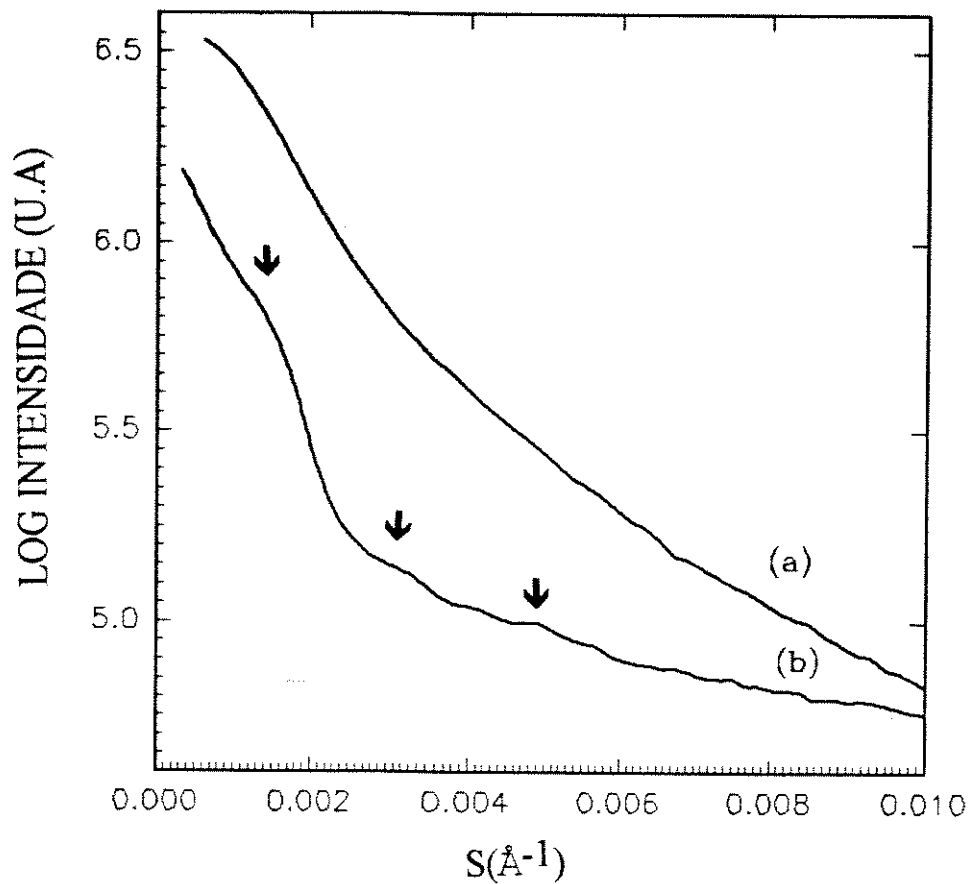


Figura 29 - Curvas de espalhamento de raios-X a baixo ângulo para as blendas ternárias de copolímero tribloco SI2VP 33/33/33 e homopolímeros: a) 4hPS/3hPI 45/45/10 e b) 4hPS/3hP2VP 45/10/45.

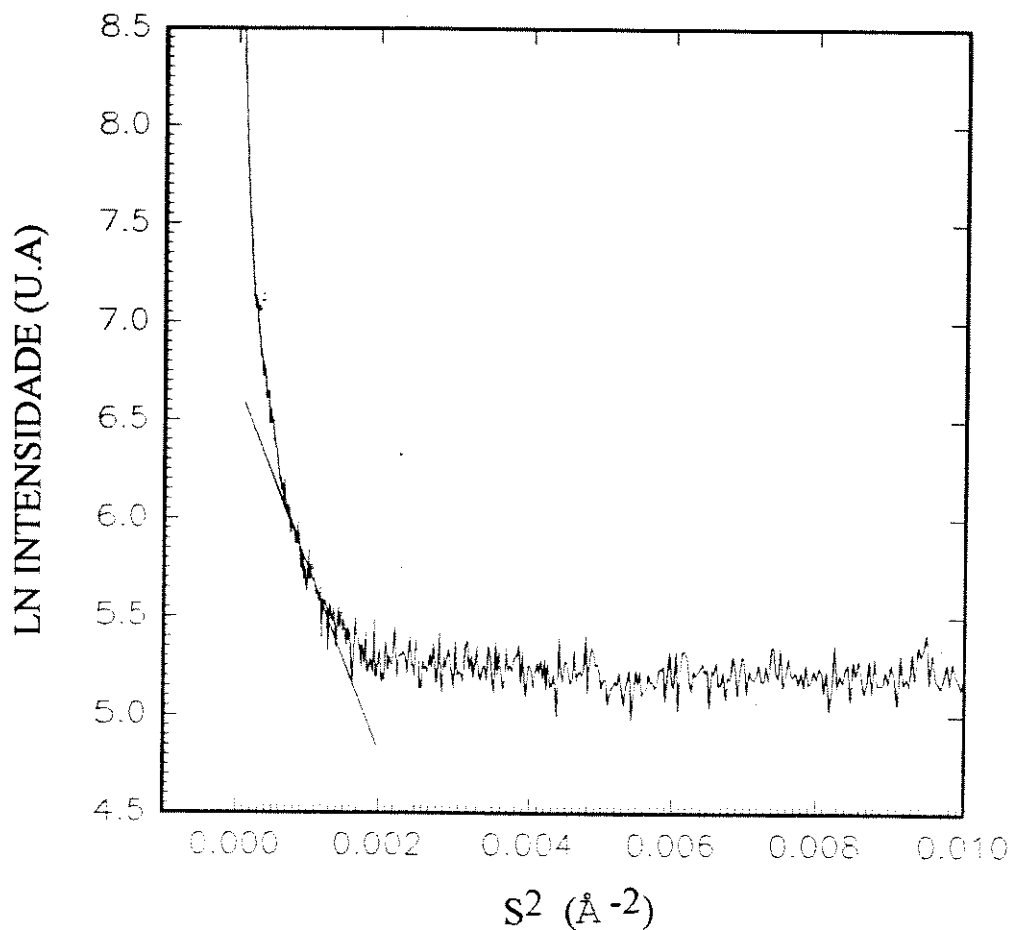


Figura 30 - Curva de Guinier para a blenda ternária de copolímero tribloco SI2VP 33/33/33 e homopolímeros: 4hPS/3hPI 45/45/10.

Na curva de espalhamento 29(b), obtida para a blenda 4hPS/3hP2VP 45/10/45, pode-se observar três picos de baixa intensidade, referentes às 1ª, 2ª e 3ª reflexões características da estrutura lamelar. As razões entre as reflexões de maior ordem e a primeira reflexão permitida são de 1; 0,48 e 0,32. A distância de repetição calculada a partir do primeiro pico de interferência é de 661Å.

Na estrutura lamelar desta última blenda, 4hPS/3hP2VP 45/10/45, observa-se aumento no espaçamento lamelar (L) bem como nas espessuras dos microdomínios de PS e P2VP (l_{PS} e l_{P2VP}) em relação ao copolímero tribloco puro (Tabela III). Os valores de L , l_{PS} e l_{P2VP} calculados a partir dos dados de SAXS são de 661Å, 297Å e 297Å, respectivamente. Resultado análogo para o espaçamento lamelar foi obtido a partir da micrografia correspondente (Figura 29b) cujo valor é de 650Å.

Para a mesma blenda ternária foi determinada a área por junção (σ_{lam}) nas interfaces PS-PI e PI-P2VP. O valor de σ_{lam} obtido é de 335Å² e, portanto, maior que a área para o copolímero puro SI2VP 33/33/33 (161Å²). Este resultado indica que as moléculas do copolímero se distanciam lateralmente devido ao intumescimento nos microdomínios de PS e P2VP por 4hPS e 3hP2VP, respectivamente. Todos estes resultados são também apresentados na Tabela III.

A Tabela III resume os resultados de TEM e SAXS obtidos para copolímero SI2VP 33/33/33 e blendas binárias e ternárias com homopolímeros.

4.4. Diagrama Morfológico de Blendas Binárias e Ternárias de Copolímero Tribloco e Homopolímeros.

Uma grande quantidade de dados morfológicos estão organizados em um diagrama de fácil entendimento visual, onde são observadas as transições morfológicas e a perda de ordem a longo alcance.

O diagrama morfológico, apresentado na Figura 31, foi construído para as blendas de copolímero tribloco de composição constante e homopolímeros de massa molecular constante. Os outros três parâmetros moleculares correspondentes às frações volumétricas percentuais totais dos polímeros de PS, PI e P2VP na blenda, são indicados pelas coordenadas do diagrama.

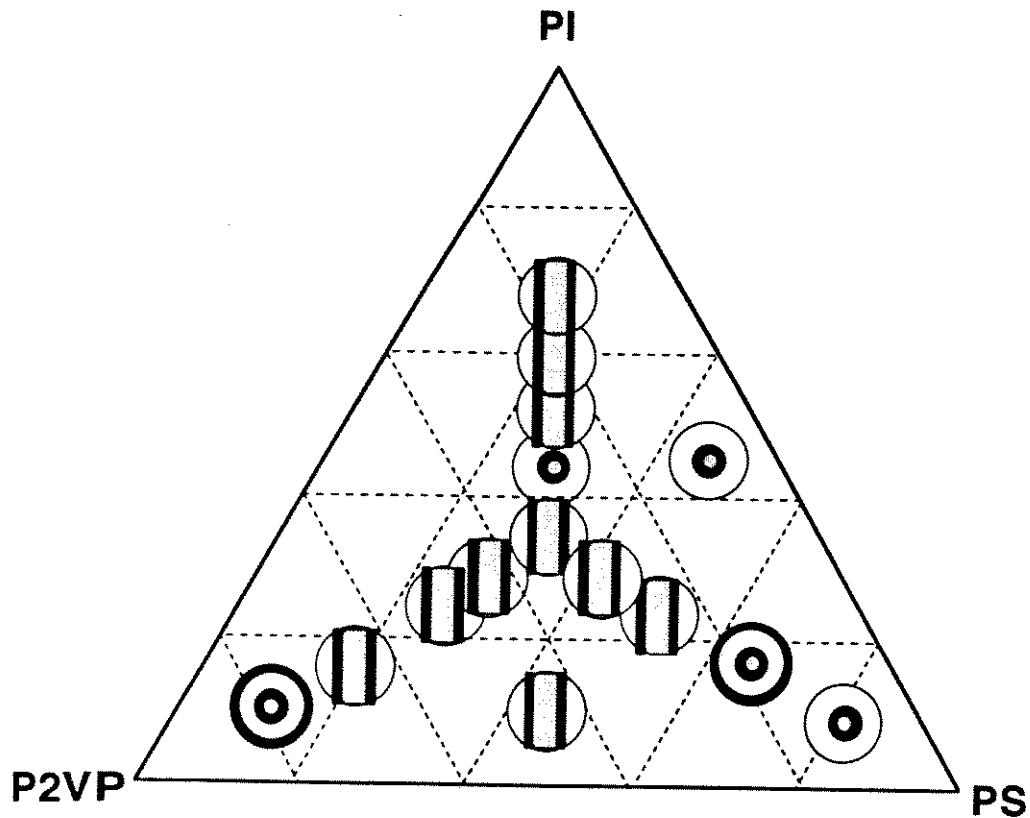


Figura 31 - Diagrama morfológico de misturas binárias e ternárias de copolímero tribloco SI2VP 33/33/33 e homopolímeros 4hPS, 3hPI e 3hP2VP.

II - Resultados de TEM e SAXS obtidos para copolímero SI2VP 33/33/33 e blends binárias e ternárias com homopolímeros.

| Figuras | Especificação da amostra | Morfologia | Parâmetro de rede a (Å) (±1%) | Área por junção σ_j lam (Å ²) (±1%) | Distância de repetição d (Å) | | Espessura dos microdomínios lamelares | | | R _{rel} |
|----------|--------------------------|--|-------------------------------------|--|---------------------------------|--------|---------------------------------------|---------------------|-----------------------|------------------|
| | | | | | TEM | SAXS | I _{PS} (Å) | I _{PI} (Å) | I _{P2VP} (Å) | |
| | | | | | (± 25) | (±1%) | | (±1%) | | |
| | | | | | | | | | | |
| 0 e 12 | SI2VP 33/33/33 | Lamelas | 417 | 161 | 417 * | 417 | 139 | 139 | 139 | ... |
| 4a e 17a | 40% 4hPS | Lamelas | 400 | 184 | 398 * | 400 | 160 | 120 | 120 | ... |
| 14b, 14b | 52% 4hPS | Lamelas polidispersas | 444 | 208 | 412 | 444 | 230 | 107 | 107 | ... |
| 4c e 17b | 65% 4hPS | Esferas polidispersas | 513 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | ... |
| 14d e 16 | 84% 4hPS | Esferas polidispersas | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 2:1 |
| 5 e 19 | 40% 12hPS | Esferas multilamelares | 460 ** | 160 | 460 | 460 ** | 184 | 138 | 138 | ... |
| 1a e 23a | 42% 3hPI | Esferas polidispersas | 400 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | ... |
| 5 e 21b | 54% 3hPI | Lamelas | 417 | 98 | 405 * | 417 | 96 | 225 | 96 | ... |
| 1c e 23b | 60% 3hPI | Lamelas | 426 | 87 | 426 * | 426 | 85 | 256 | 85 | ... |
| 5 e 21d | 65% 3hPI | Lamelas desordenadas | 457 | 75 | 373 | 457 | 80 | 297 | 80 | ... |
| 5a e 27a | 40% 3hP2VP | Lamelas | 417 | 177 | 375 | 417 | 125 | 125 | 167 | ... |
| 5 e 25b | 52% 3hP2VP | Lamelas curtas | 625 | 148 | 586 | 625 | 150 | 150 | 325 | ... |
| 5c e 27b | 65% 3hP2VP | Lamelas | 714 | 182 | 693 | 714 | 125 | 125 | 464 | ... |
| 5d e 26 | 77% 3hP2VP | Esferas polidispersas e multilamelares | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 2:1 |
| 5: 29a | 4hPS/3hPI 45/45/10 | Esferas polidispersas | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 29:6 |
| 5b e 30 | 4hPS/3hP2VP 45/10/45 | Lamelas | 661 | 335 | 650 | 661 | 297 | 66 | 297 | ... |

obtido por medidas na projeção perpendicular ao feixe L_{\perp} .

obtido através do experimento de espalhamento de USAXS.

5. CONCLUSÕES

a) blendas do copolímero tribloco SI2VP e hPS formam morfologias periódicas para frações volumétricas percentuais totais de PS de 40 e 52%.

i) devido ao intumescimento uniforme dos blocos de PS por hPS, os microdomínios de PS expandem axialmente e lateralmente em relação a interface PS-PI com o aumento na concentração do homopolímero. Este intumescimento é favorecido pela entropia de mistura.

ii) o aumento no peso molecular de homopoliestireno provoca apenas expansão axial dos microdomínios de PS, indicando que o intumescimento é assimétrico.

iii) concentrações maiores de homopolímero promovem perda de ordem a longo alcance e formação de esferas polidispersas.

b) blendas do copolímero tribloco SI2VP e hPI apresentam estruturas de lamelas ordenadas para frações volumétricas percentuais totais de PI de 54 e 60%.

i) os microdomínios de PI expandem axialmente em relação as interfaces PS-PI e PI-P2VP com o aumento na concentração do homopolímero, até um dado limite imposto pela energia livre conformacional do bloco de PI.

ii) para concentrações maiores de homopolímero não ocorre incorporação efetiva do mesmo em microdomínios correspondentes, ocorrendo separação de macrofase.

c) blendas do copolímero tribloco SI2VP e hP2VP apresentam estruturas de lamelas ordenadas para frações volumétricas percentuais totais de P2VP de 40, 52 e 65%.

i) ocorre expansão axial acentuada causada pelo intumescimento de hP2VP em microdomínios de P2VP, causado pelo intumescimento mais efetivo desse bloco.

ii) concentração maior de homopolímero também promove perda de ordem a longo alcance e formação de estruturas com micelas esféricas e multilamelares.

REFERÊNCIAS

1. Olabisi, O., Roberson, L.M. and Shaw, M. T.; Polymer-Polymer Miscibility, Academic Press, New York, 1979.
2. Utracki, L.A.; Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology, Hanser Publi., New York, 1989.
3. Han, C.D.; Multiphase Flow in Polymer Processing, Academic Press, New York, 1981.
4. Jenkins, A. D. and Loening, K. L.; In: Comprehensive Polymer Science, Polymer Characterization, Ed. by Colin Booth & Colin Price, Pergamon, Oxford, Vol. 1, 13-54 (1989).
5. Riess, G.; Hurtrez, G. and Bahadur, P.; Block Copolymers. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Wiley-Interscience Publisher, V.2, p.379-434 (1985).
6. Szwarc, M., Levy, M. and Milkovich, R., "Polymerization initiated by electron transfer to monomer. A new method of formation of block polymers.", *J. Am. Chem. Soc.* 78, 2656-2657 (1956).
7. Price, C.; Lally, T. P. and Stubbersfield, R.; *Polymer* 15, 541 (1974).
8. Luxton, A. R., Quig, A., Delvaux, M.J and Fetters, L.; *J. Polymer* 19, 1320 (1978).

9. Koester, D.W.; Bantjes, A.; Feijen, J. and Lyman, D. J.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 16, 511 (1978).
10. Komatsu, K.; Harada, I.; Ohshima, N. and Takahashi, M. *Japanese Patent to Japan Synthetic Rubber Co.*, 15028 (1975).
11. Fielding-Russel, G.S. and Pillai, P.S.; *Polymer* 15, 97 (1974).
12. Fetters, L.J.; Firer, E. M. and Dafauti, M.; "Synthesis and properties of block copolymers.4. Poly(p-terc-butylstyrene-diene-p-terc-butylstyrene) and Poly(p-terc-butylstyrene-isoprene-styrene)".; *Macromolecules* 10,1200-1207 (1977).
13. Matsushita, Y., Choshi, H., Fujimoto, T. and Nagasawa, M. ; "Preparation and morphological properties of a triblock copolymer of the ABC type".; *Macromolecules* 13, 1053-1058 (1980).
14. Arai, K. ;Kotaka, T.; Kitano, Y. and Yoshimura, K.; "Synthesis and morphological behavior of a new ABC three block polymer".; *Macromolecules* 13, 455-457 (1980).
15. Luxton, A.R.; Quig, A.; Delvaux, M. and Fetters, L.; *J. Polymer* 19, 1320 (1978).
16. Arai, K.; Kotaka, T.; Kitano, Y. and Yoshimura, K.; "Poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-4vinylpyridine) three block polymers. Synthesis, characterization, morphology and mechanical properties".; *Macromolecules* 13, 1670-1678 (1980).

17. Stadler, R. and Auschra, C.; "New ordered morphologies in ABC triblock copolymers"; *Macromolecules* 26, 2171-2174 (1993).
18. Hashimoto, T.; Shibayama, M.; Kawai, H.; "Domain-boundary structure of styrene-isoprene block copolymer films cast from solution .2. Quantitative estimation of the interfacial thickness of lamellar microphase system"; *Macromolecules* 10, 377-384 (1977).
19. Hashimoto, T.; Shibayama, M.; Kawai, H.; "Domain-boundary structure of styrene-isoprene block copolymer films cast from solution .6. Effect of temperature on spherical microdomains structure"; *Macromolecules* 14, 1196-1202 (1991).
20. Hashimoto, T.; Shibayama, M.; Kawai, H.; "Domain-boundary structure of styrene-isoprene block copolymer films cast from solution .7. Quantitative studies of solubilization of homopolymers in spherical domains systems"; *Macromolecules* 14, 844-851 (1981).
21. Hasegawa, H., Hashimoto, T., Hawaii, H., Lodge, T.P., Amis, E.J., Glinka, C.J. and Han, C.C., "SANS e SAXS studies on molecular conformation of a block polymer in microdomain space", *Macromolecules* 18, 67-78 (1985).
22. Helfand, E., Wasserman, Z. R., "Block copolymer theory .4. Narrow interphase approximation", *Macromolecules* 9, 879-888 (1976).

23. Kinning, D.J., Thomas, E.L., and Fetters, L.J.; "Morphological studies of micelle formation in block copolymer/homopolymer blends". *J. Chem. Phys.*, 90(10), 5806-5825 (1989).
24. Meier, D. J., *J. Polym. Sci.* 26, 81 (1969).
25. Meier, D.J., Burke, J. and Weiss, V.; In: Block and Graft Copolymers, Syracuse University Press, Syracuse, New York, 1973.
26. Helfand, E., Wasserman, Z. R.; "Block copolymer theory.5. Spherical domains".; *Macromolecules* 11, 960-970 (1978).
27. Helfand, E., Wasserman, Z. R.; "Block copolymer theory. 6. Cylindrical domains"; *Macromolecules* 13, 994-998 (1980).
28. Fredrickson, G.H.,and Helfand, E.; "Fluctuation effects in the theory of microphase separation in block copolymers". *J. Chem. Phys.*, 87(1), 697-705 (1987).
29. Leibler, L.; "Theory of microphase separation in block copolymers".; *Macromolecules* 13(6), 1602-1617 (1980).
30. Ohta, T.; Kawasaki, K.; "Equilibrium morphology of block copolymer melts".; *Macromolecules* 19, 2621-2632 (1986).
31. Noolandi, J.; Hong, K.M.; "Theory of inhomogeneous multicomponent polymer systems".; *Macromolecules* 14, 727-736 (1981).

32. Whitmore, M.D.; Noolandi, J.; "Self-consistent theory of block copolymer blends; Neutral solvent".; *J. Chem. Phys.* 93, 2946-2955 (1990).
33. Noolandi, J.; Hong, K.M.; "Interfacial properties of immiscible homopolymer blends in the presence of block copolymers".; *Macromolecules* 15, 482-492 (1982).
34. Hashimoto, T.; Shibayama, M.; Kawai, H.; "Domain-boundary structure of styrene-isoprene block copolymer films cast from solution .4. Molecular-weight dependence of lamellar microdomains".; *Macromolecules* 13, 1237-1247 (1980)
35. Winey, K.I., Ph. D. Dissertation, University of Massachusetts, Amherst (1991).
36. Leibler, L., Orland, H. and Wheeler, J.C.; "Theory of critical micelle concentration for solutions of block copolymer".; *J. Chem. Phys.* 79(7), 3550-3557 (1993).
37. Milner, S.T.; "Polymer brushes".; *Science* 251, 905-914 (1991).
38. Riess, G., Jolivet, Y.. In: Copolymers, Polyblends and Composites, Adv. Chem. Ser. 142, American Chemical Society, 243 (1975).
39. Inoue, T.; Soen, T.; Hashimoto, T. and Kawai, H.; *Macromolecules* 3, 87 (1970).

40. Hashimoto, H., Fujimura, M., Hashimoto, T., and Kawai, H.; "Domain-boundary structure of styrene-isoprene block copolymer films cast from solutions. 7. Quantitative studies of solubilization of homopolymers in spherical domain systems". *Macromolecules* 14, 844-851 (1981).
41. Grubber, R.J., Ahuja, S. and Seanor, D., X-ray diffraction. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Wiley-Interscience Publisher, V.17, p.944-990 (1989).
42. Baltá-Calleja, F. J. and Vonk, C.G.; X-Ray Scattering of Synthetic Polymers, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1982.
43. Wischnitzer, S.; Introduction to Polymer Science Microscopy; third edition, Pergamon Press (1981).
44. Thomas, E.L. Electron Microscopy. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Wiley-Interscience Publisher, V.5, p.645-687 (1986).
45. Goldstein, J.I.. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. New York, Plenum Press (1984).
46. Sawyer, L.C. and Grubb, D. T.; Polymer Microscopy, New York, Chapman and Hall, p.16-109 (1987).
47. Kunz, M.. Electron spectroscopic imaging studies on semicrystalline and block copolymer system. Macromoleculare Chemie , Macromoleculare Symposium. 23, p. 57-72 (1989).

48. Reid, N.; Ultramicrotomy. In: Practical Methods in Electron Microscopy . edited by Audrey M. Glauert, North-Holland Publishing Company, New York, (1974).

49. Alexander, E. L.; X-ray Diffraction Methods in Polymer Science, new York, Wiley (1980).

50. Kakudo, M. and Kasai, N.; X-ray diffraction by polymers, Elsevier Publishing Company, New York, p.392-396 (1972).

51. Morton, M. and Fetters, L. J.; "Anionic polymerization of vinyl monomers". *Rubber Chem. Techn.* 48(3), 209-359 (1985).

52. Gonçalves, M. C., Gobran, D. A. e Thomas, E. L. ; "Caracterização Morfológica de Filmes de Copolímero Tribloco do Tipo ABC". ; *Anais do I Congresso Brasileiro de Polímeros*, 5 a 7 de Nov., p. 887-890 (1991).

53. Elias, H.G., Macromolecules 1 - Structure and Properties, Second edition, Plenum Press, New York, p.203-219, 1984.

54. Shibayama, M.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T. and Kawai, H.; "Microdomain structure of an ABC-type triblock polymer of polystyrene-poly[(4-vinylbenzyl)dimethylamine]-polyisoprene cast from solutions".; *Macromolecules* 15, 274 (1982).

55. Hashimoto, T., Kimischima, K. and Hasegawa, H.; Self-assembly and patterns in binary mixtures of SI block copolymer and PPO".; *Macromolecules* 24, 5704-5712 (1991).
56. Thomas, E. L., Anderson, D.M, Hoffman, D. and Henkee, C. J., "Periodic area-minimizing surfaces in block copolymers", *Nature* 334, 598-601 (1988).
57. Kato, K.; *Polym. Lett.* 4, 35 (1966).
58. Matsushida, H., Yamada, K., Hattori, T., Fujimoto, T., Sawada, Y., Nagasawa, M., and Matsui, C.; "Morphologies of ABC type triblock copolymers with different compositions".; *Macromolecules* 16, 10-13 (1983).
59. Ishizu, K., Yamada, Y. and Fukutomi, T.; "Orientation on microdomains of diblock copolymers". *Polymer*, 31, 2047 (1990).
60. Matsushida, Y., Mogi, Y., Mukai, H., Watanabe, J. and Noda, I.; "Preparation and morphology of multiblock copolymers of the (AB)_n type"; *Polymer*, 35(2), 246 (1994).
61. Matsushida, Y., Mogi, Y., Mori, K., Watanabe, J. and Noda, I.; "Tricontinuous morphology of triblock copolymers of the ABC type". *Macromolecules* 25, 5412-5415 (1992).

62. Matsushita, Y., Mogi, Y., Kotsuji, H., Mori, K., Kaneko, Y. and Noda, I.; "Preparation and morphology of triblock copolymers of ABC type". *Macromolecules* 25, 5408-5411 (1992).
63. Matsushita, Y.; Mori, K., Nagasawa, M., Saguchi, R., Chang, T., Noda, I., Glinka C.J., and Han C.C.; "Molecular weight dependence of lamellar domain spacing of diblock copolymer in bulk". ; *Macromolecules* 23(19), 4317-4321, (1990).
64. Riess, G.; Schlienger, M. and Marti, S.; *J. Macromol. Sci. Phys.* 17, 355-362 (1980).
65. Hadziioannou, G.; Picot, C.; Skoulios, A.; Ionescu, M.L.; Mathis, A.; Duplessix, R.; Gallot, Y; Lingelser, J.P. ; "Low-angle scattering study of the lateral extension of chains in lamellar styrene-isoprene block copolymers".; *Macromolecules* 15, 263-267 (1982).
66. Matsushita, Y., Mori, K., Saguchi, R., Noda, I., Nagasawa, M., Chang, T., Glinka, C.J., and Han, C.C.; "Chain conformation of a block polymer in a microphase separated structure". ; *Macromolecules* 23, 4317-4321 (1990).
67. Gido, S. P.; Modeling grain morphology and grain boundaries in microphase separated block copolymers, Ph. D. Dissertation, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (1991).

68. Hashimoto, T., Koizumi, S., Hasegawa, H., Izumitami, T. and Hyde, S. T., "Observation of Mesh and Structures in block copolymer homopolymer mixtures"; *Macromolecules* 25, 1433-1439 (1992).
69. Gonçalves, M.C., Thomas, E. L., Gido, S. P. and Schwark, D. W., "Observation of a non-constant mean curvature interface in a ABC triblock copolymer", *Macromolecules* 26, 2636-2640 (1993).
70. Gobran, D.A.; Phase separation and morphology of diblock and segmented block copolymers, Ph. D. Dissertation, University of Massachusetts, Amherst (1990).
71. Sakurai, S., Kawada, H. and Hashimoto, T.; Thermoreversible morphology transition between spherical and cylindrical microdomains of block copolymers; *Macromolecules* 26, 5796-5802 (1993).
72. Hashimoto, T., Yamasaki, K. Koizumi, S. and Hasegawa, H.; "Ordered structure in blends of block copolymers. 1. Miscibility criterion for lamellar block copolymers". *Macromolecules* 26, 2895-2904 (1993).
73. Hashimoto, T. and Tanaka, H.; "Ordered structures of block polymer/homopolymer mixtures. 3. Temperature dependence". *Macromolecules* 24, 5713-5720 (1991).
74. Hashimoto, T.; Tanaka, H.; Hasegawa, H.; "Ordered structure in mixtures of a block copolymer and homopolymers. 2. Effects of molecular weight of homopolymers"; *Macromolecules* 23, 4378-4386 (1990).

75. Quan, X.; Gancarz, I.; Koberstein, J.T.; Wignall, G.D.; "Effect of homopolymer molecular weight on the morphology of block copolymer homopolymer blends"; *Macromolecules* 20, 1431 (1987).
76. Kinning, D.J., Winey, K.I. and Thomas, E. L.; "Structural transitions from spherical to nonspherical micelles in blends of poly(styrene-butadiene) diblock copolymer and polystyrene homopolymers". *Macromolecules* 21, 3502- 3506 (1988).
77. Kawai, H., Hashimoto, T.; Miyoshi, K.; Uno, T. and Fujimaura, M.; *J. Macromol. Sci. Phys.* 17, 427 (1980).
78. Quan, X.; Gancarz, I.; Koberstein, J.T.; Wignall, G.D. and Wilson, F. C.; "Spatial distribution of homopolymer chains in a block copolymer matrix". In: *Abstracts of the Materials Research Society*, December (1986).
79. Winey, K.I., Thomas, E. L., Fetters, L. J.; "Swelling a lamellar diblock copolymer with homopolymer: Influences of homopolymer concentration and molecular weight"; *Macromolecules* 24, 6182-6188 (1991).
80. Cohen, R. E. and Bates, F. S. *J. Polym. Sci.; Polym. Phys. Ed.* 18, 2143 (1980).
81. Ptaszynski, B., Terrise, J. and Skoulios, A., *Makromol. Chem.*, 176, 3483-3492, (1975).

82. Sakurai S., Momii T., Taie K., Shibayama M. and Nomura S.; "Morphology transition from cylindrical to lamellar microdomain of block copolymers"; *Macromolecules*, 26, 485-498 (1993).

83. Winey, K., Thomas, E.L. and Fetters, L. J.; "Ordered morphologies in binary blends of diblock copolymer and homopolymer and characterization of their intermaterial dividing surfaces"; *J. Chem. Phys.* 95(12), 9367-9375 (1991).

APÊNDICE

Parâmetros de Caracterização Morfológica Calculados a Partir de Dados de SAXS

Tipo de Rede e Parâmetro de Rede

O perfil de SAXS de copolímeros bloco apresenta picos de interferência específicos do tipo de estrutura ou rede (lamelar, cilíndrica, esférica). A distância de repetição (d) de microdomínios, ou seja, a distância entre os centros que espalham a radiação, determina a posição dos picos ou vetores de espalhamento (s) de acordo com a equação de Bragg, $\lambda = 2d\text{sen}\theta = (2/s)\text{sen}\theta$, onde θ é o ângulo de espalhamento e λ é o comprimento de onda dos raios-X [42,49].

Cada tipo de estrutura exibe uma sequência característica de distâncias de repetição (d), dada abaixo em função do parâmetro de rede (a) e dos índices de Miller das reflexões permitidas. Por exemplo, a morfologia lamelar que é periódica em uma direção tem uma distância de repetição que produz múltiplas reflexões:

$$d_n(\text{lam}) = a_{\text{lam}}/n \quad n = 1,2,3,4\dots \quad (13)$$

onde n é a ordem de reflexão e a_{lam} é o parâmetro de rede da célula unitária lamelar ou o espaçamento do microdomínio lamelar (L). Em morfologias lamelares, o parâmetro de rede é calculado pela posição do primeiro pico de interferência de SAXS e é exatamente igual à distância de repetição, ou seja, $a_{\text{lam}} = d_1 = 1/s = L$.

Também para a morfologia lamelar as razões entre as reflexões de maior ordem e a primeira reflexão são dadas por:

$$d_n(\text{lam})/d_1(\text{lam}) = 1.00, 0.50, 0.33, 0.25, \dots \quad (14)$$

Essas razões são usadas para identificar o tipo de rede [42, 49, 50]. Tipicamente, picos de ordens superiores a seis não são observados em sistemas de copolímeros bloco [35, 83].

A Tabela V apresenta as razões entre as reflexões de maior ordem e a primeira reflexão para os quatro tipos de estrutura de rede observadas em copolímero dibloco: esferas em rede cúbica de corpo centrado (BCC), OBDD, cilindros em rede hexagonal e lamelas [16].

Tabela V - Razões entre as reflexões de maior ordem e a primeira reflexão.

| Tipo de rede | Reflexões permitidas | | | | | | | |
|--------------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| BCC | 1 | 0,816 | 0,707 | 0,577 | 0,447 | 0,408 | 0,378 | 0,354 |
| OBDD | 1 | 0,816 | 0,707 | 0,577 | 0,500 | 0,471 | 0,447 | 0,426 |
| Hexagonal | 1 | 0,577 | 0,500 | 0,378 | 0,333 | 0,289 | 0,277 | 0,250 |
| Lamelas | 1 | 0,500 | 0,333 | 0,250 | 0,200 | 0,167 | 0,142 | 0,125 |

Portanto, estas quatro estruturas podem ser facilmente distinguidas através do padrão de espalhamento SAXS, desde que este apresente um mínimo de três reflexões.

Superfície Divisora Intermaterial

Dados de SAXS também permitem a caracterização da superfície divisora intermaterial (IMDS) que caracteriza a estrutura de separação de microdomínios de copolímeros bloco a partir dos parâmetros de rede. Por exemplo, a IMDS entre os microdomínios de um copolímero dibloco AB é caracterizada pela curvatura média interfacial, área média interfacial por junção do copolímero e pelas dimensões dos microdomínios A e B. A Figura 29 ilustra uma IMDS [83].

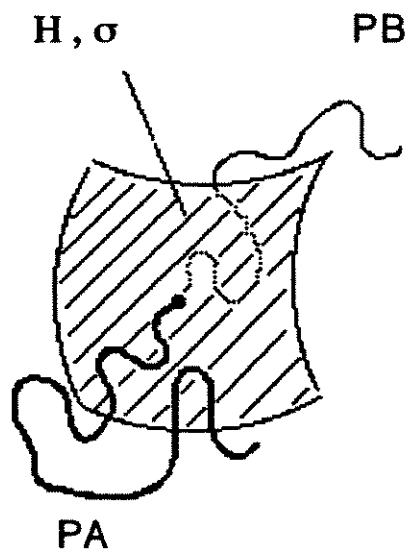


Figura 29 - Desenho esquemático da superfície de divisão intermaterial (área hachurada) que separa os microdomínios formados pelos blocos de PA e PB.

Curvatura Média Interfacial

A curvatura média interfacial (H) descreve em parte a natureza da interface entre os componentes PA e PB. A curvatura em um dado ponto na superfície é definida como a média aritmética de duas curvas principais [56].

A curvatura média interfacial é determinada a partir de considerações geométricas simples. Para isto é assumido que as fases são puras e possuem espessura interfacial zero. Para lamelas a H_{lam} é definida como zero.

Área Média Interfacial por Junção do Copolímero

A área interfacial média por junção (σ) é definida como sendo a área da interface por junção de copolímero. Por exemplo, para microdomínios lamelares formados por blocos de PA e PB, σ é dada por:

$$\sigma_{lam} = \frac{2M_{PB}}{a_{lam} N_{av} \rho_{PB} (1 - \Phi_{PA})} \quad (15)$$

onde: a_{lam} é o parâmetro de rede para morfologia lamelar; M_{PB} é o peso molecular do bloco de PB; Φ_{PA} é a fração volumétrica de PA; ρ_{PB} é a densidade de PB e N_{av} é o número de Avogadro [79, 83].

Os três parâmetros (L , H , e σ) também fornecem informações a respeito do rearranjo das moléculas do copolímero necessário para acomodar a penetração do homopolímero dentro da respectiva microfase, ou seja, a mudança nas dimensões das camadas de PA e PB devido à incorporação de homopolímeros.