

Síntese e Caracterização de Copolímeros Dibloco Poli(Estireno)-b-Poli(γ -Benzil-*L*-Glutamato)

Janaina da Silva Crespo*, Marcelo Giovanela* e Valdir Soldi†

Resumo

Neste trabalho foi realizada a síntese e a caracterização de copolímeros dibloco formados pelo poli(estireno)-b-poli(γ -benzil-*L*-glutamato) (PS-b-PBLG). O bloco de PS foi sintetizado via polimerização aniônica, enquanto o bloco de PBLG foi sintetizado via polimerização por abertura de anel. Os homopolímeros e copolímeros foram caracterizados por meio de técnicas clássicas de ressonância magnética nuclear de próton e carbono (RMN ^1H e ^{13}C), cromatografia de permeação em gel (GPC) e análise térmica (calorimetria de varredura diferencial (DSC) e termogravimetria (TG)). A caracterização em solução foi realizada utilizando-se a técnica de espalhamento de luz estático (SLS). Na análise de SLS foram determinados parâmetros como a massa molar ponderal média (M_{wm}), o segundo coeficiente virial (A_2) e a concentração crítica (C^*) para os homopolímeros puros e para o copolímero PS₁₀₀-b-PBLG₃₃₀.

Palavras-chave

Copolímeros em bloco, poli(estireno), poli(γ -benzil-*L*-glutamato), espalhamento de luz estático.

Synthesis and Characterization of Poly(Styrene)-b-Poly(γ -Benzyl-*L*-Glutamate) Diblock Copolymers

Abstract

The synthesis and characterization of diblock copolymers formed by poly(styrene) and poly(γ -benzyl-*L*-glutamate) (PBLG) were studied. The PS and PBLG blocks were obtained by anionic and open ring polymerization, respectively. The homopolymers and copolymers were characterized by classical techniques such as nuclear magnetic resonance of proton and carbon (^1H and ^{13}C NMR), gel permeation chromatography (GPC) and thermal analysis (differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TG)). The characterization in solution was performed using static light scattering (SLS). In the analysis by SLS, parameters such as average molar mass (M_{wm}), second virial coefficient (A_2) and critical concentration (C^*) for the pure homopolymers and the copolymer PS₁₀₀-b-PBLG₃₃₀ were determined.

Keywords

Diblock copolymers, poly(styrene), poly(γ -benzyl-*L*-glutamate), static light scattering

I. INTRODUÇÃO

Desde os primeiros estudos sobre copolimerização aniônica de blocos, uma nova variedade de métodos tem contribuído para expandir o número de classes dos copolímeros com novas arquiteturas. Muitas descobertas resultaram em novos materiais de importância econômica, sendo a polimerização aniônica um método viável para a produção de copolímeros de bloco monodispersos com arquitetura definida [1]–[3].

A polimerização de dois monômeros distintos, tais como estireno e isopreno, implica na formação de copolímeros

do tipo A-B. Dentro dessa classe, uma variedade de arquiteturas moleculares pode ser obtida. Por exemplo, a simples combinação obtida em duas etapas de uma polimerização aniônica dos monômeros A e B, leva à formação de copolímeros dibloco A-B. Três etapas de reação são necessárias para a preparação de copolímeros tribloco A-B-A ou B-A-B. Técnicas alternativas de reação com copolímeros dibloco e agentes n-funcionais implicam na obtenção de copolímeros estrela [1], [4], [5].

Copolímeros dibloco formados por dois blocos flexíveis, quimicamente incompatíveis e diferentes, podem levar a uma microseparação de fase com morfologias variadas. O diagrama de fase para copolímeros dibloco flexível-flexível vem sendo estudado e atualmente é bem conhecido [6]–[8]. Essa organização é dependente de um processo não favorável da entalpia de mistura e por uma diminuição da entropia, onde a conexão dos blocos, através de uma ligação covalente, impede uma separação de fase macroscópica. A microseparação de fase dos copolímeros dibloco flexível-flexível depende do

*Centro de Ciências Exatas e da Tecnologia - Universidade de Caxias do Sul.

†Instituto Brasileiro de Tecnologia de Couro, Calçado e Artefatos, Novo Hamburgo - RS; Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Catarina.

jsrespo@ucs.br

Data de envio: 09/07/2014

Data de aceite: 16/08/2014

<http://dx.doi.org/10.18226/23185279.v2iss1p31>

número de unidades monoméricas N ($N = N_A + N_B$), do parâmetro que mede a incompatibilidade entre os blocos (χ) e da fração volumétrica de cada bloco f_A e f_B ($f_A = 1 - f_B$). O produto χN determina o grau de microseparação de fase [9]–[12].

Nas últimas décadas, esses materiais vêm sendo aplicados em diversos setores industriais [13]. Entretanto, devido a essa microseparação de fase, esses copolímeros tornam-se interessantes como blocos construtores na preparação de materiais organizados.

Visando uma aplicação em integrantes ópticos, Thomas et al. [14], [15] investigaram copolímeros dibloco flexível-flexível simétricos de poli(estireno)-b-poli(isopreno) que se organizaram em estruturas periódicas lamelares. Para a preparação de membranas nanoporosas, os copolímeros dibloco tornam-se mais atrativos quando se organizam em cilindros ou mesofases bicontínuas, onde a fase contínua composta por um bloco está presente na matriz do segundo bloco. Visto que copolímeros dibloco flexível-flexível possuem morfologias de separação de fase da ordem de 10–100 nm, a eliminação do bloco formador dos cilindros ou da mesofase bicontínua permite a obtenção de materiais nanoporosos.

Liu et al. [16] estudaram uma série de copolímeros dibloco de poli(t-butilacrilato)-b-poli(2-cinamoiletmetacrilato) (PtBA-b-PCEMA). Com graus de polimerização apropriados, os blocos de PtBA se organizaram em cilindros presentes na matriz polimérica de PCEMA. Uma reticulação da fase de PCEMA e a hidrólise do PtBA resultou em filmes nanoporosos, os quais apresentaram permeabilidade à água. Essa permeabilidade mostrou-se interessante, pois possui uma dependência em relação ao pH da solução e aos diferentes cátions. Ajustando-se o comprimento do bloco de PtBA, o tamanho dos poros no filme variou entre 10–50 nm.

Substituindo-se um dos blocos de um copolímero dibloco flexível-flexível por um bloco rígido, obtém-se um copolímero dibloco rígido-flexível. Para a obtenção de um bloco rígido é necessária a escolha de monômeros adequados que possam manter uma estrutura rígida após polimerização. No caso dos peptídios, como o poli(γ -benzil-*L*-glutamato), a rigidez é mantida pela estrutura secundária de α -hélice formada pelas interações entre os grupos NH e CO da cadeia principal [17].

No copolímero dibloco rígido-flexível, a organização não é determinada somente pela separação de fase, mas é também afetada por outros processos. Um fenômeno que compete com a separação de fase, durante o processo de organização, é o fato de que esses copolímeros podem agregar os segmentos rígidos em uma fase cristalina. A adição de um segmento rígido leva a uma diferença importante na mobilidade dos blocos, implicando no aumento do parâmetro χ , em comparação aos copolímeros dibloco flexível-flexível. Uma teoria mais concreta sobre o diagrama de fases desses copolímeros ainda não está disponível. Alguns estudos teóricos indicam a formação de mesofases nemáticas e esmélicas. Entretanto, essas teorias ainda não explicam morfologias lamelares e outras que vêm sendo observadas [9]. Simulações computacionais indicam que a existência de um bloco rígido afeta as estruturas na microseparação de fase, devido à energia elástica presente nos domínios desses blocos [18].

Zhong e François [19] prepararam copolímeros dibloco

rígido-flexível poli(p-fenileno)-b-poli(estireno) (PPP-b-PS). A massa molar do segmento rígido (PPP) ficou entre 250–13000 g mol⁻¹, e a do bloco flexível (PS) foi mantida constante em 34000 g mol⁻¹. Após aquecimento e evaporação de uma solução de CS₂, esses copolímeros formaram filmes porosos com morfologia de favo de mel. Os filmes, com tamanho dos poros da ordem de micrômetros, estavam organizados em estruturas hexagonais.

Chen et al. [20] investigaram a organização de copolímeros poli(estireno)-b-poli(hexilisocianato) (PS-b-PHIC), com massas molares totais da ordem de $7,0 \times 10^4 - 1,8 \times 10^6$ g mol⁻¹ e com fração volumétrica do bloco rígido (f_{PHIC}) variando entre 0,42–0,98. Após a obtenção dos filmes em tolueno, esses copolímeros apresentaram morfologias diferentes daquelas observadas em copolímeros dibloco flexível-flexível. Com o comprimento do segmento rígido menor ($f_{PHIC} = 0,42$), esse copolímero organizou-se em uma morfologia ondulatória lamelar. O aumento do comprimento do bloco rígido ($f_{PHIC} = 0,73-0,90$) resultou em uma fase lamelar zig-zag.

Lecommandoux et al. [21] estudaram oligômeros de poli(estireno)-b-poli(γ -benzil-*L*-glutamato) (PS-b-PBLG). O grau de polimerização (D_p) do bloco flexível (PS) foi constante e igual a 10 unidades, e para o bloco rígido (PBLG) na faixa de 10–80 unidades. Os experimentos de espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS) indicaram que esses copolímeros organizam-se em estruturas periódicas com morfologias colunares hexagonais. O tamanho das estruturas supramoleculares foi da ordem de 0,5–4,5 nm, valores muito menores do que os observados anteriormente em copolímeros dibloco flexível-flexível.

Estudos recentes [9], [18]–[22] indicam que copolímeros dibloco rígido-flexível podem ser utilizados como blocos construtores para a preparação de materiais organizados. Inicialmente, essas moléculas podem organizar-se em uma separação de fase com morfologias na ordem de nanômetros, não acessíveis pelos copolímeros dibloco flexível-flexível. Além disso, essas morfologias são diferentes das observadas anteriormente nos copolímeros dibloco flexível-flexível. Finalmente, copolímeros dibloco rígido-flexível podem levar à obtenção de materiais organizados que exibem propriedades específicas, tais como estruturas supramoleculares, não necessitando de processos adicionais ou modificação das etapas [9].

Dentro deste contexto, esse trabalho teve por objetivo realizar a síntese e a caracterização de copolímeros dibloco do tipo rígido-flexível. A parte flexível é composta pelo poli(estireno) (PS) e a parte rígida pelo poli(γ -benzil-*L*-glutamato) (PBLG).

II. MATERIAL E MÉTODOS

A. Materiais utilizados

Os monômeros utilizados na obtenção do bloco flexível, estireno (Aldrich) e estireno deuterado (Aldrich 99% d_8), o iniciador da polimerização sec-butil Li (1,3 mol L⁻¹ em ciclohexano, Aldrich), e os demais solventes e reagentes, foram previamente purificados e secos para a utilização em polimerização aniônica [21], [23]. Os monômeros utilizados na obtenção do bloco rígido, ácido *L*-glutâmico

5-benzil éster e o trifosgênio, foram adquiridos da Fluka e Aldrich, respectivamente. Os homopolímeros poli(γ -benzil-*L*-glutamato) com D_p de 51 e 297 foram adquiridos da Sigma-Aldrich.

B. Síntese do bloco flexível poli(estireno ou estireno-deuterado(d_8)) $_n$ funcionalizado com o agente de terminação 1-(3-cloropropil)-2,2,5,5-tetra-metil-1-aza-2,5-disilaciclopentano (CTMAD)

O estireno e o estireno deuterado foram polimerizados à temperatura ambiente, sob pressão reduzida em solução de cicloexano, utilizando-se *sec*-butil Li como iniciador. Após 24 h, a reação foi finalizada com a adição em excesso de cinco vezes do agente de terminação-funcionalização CTMAD. O solvente foi então rotaevaporado e o resíduo sólido dissolvido em tetraidrofurano. O grupo protetor 2,2,5,5-tetra-metil-2,5-disilaciclopentano foi removido pela adição de uma solução de HCl/THF 10/90 (v/v). Essa solução foi mantida sob agitação à temperatura ambiente por 24 h e, em seguida, concentrada em um rotaevaporador. O resíduo foi dissolvido em CH_2Cl_2 e repetidas extrações foram realizadas com solução saturada de NaHCO_3 até pH neutro. A fase orgânica foi separada e seca com MgSO_4 , sendo posteriormente filtrada e concentrada em rotaevaporador. A partir desta etapa, a purificação do polímero foi dependente do D_p previsto. O PS ($D_p = 100$) foi precipitado duas vezes em metanol, sendo seco em estufa a vácuo a 50°C e estocado em dessecador para a segunda etapa de síntese. O PS_{d8} ($D_p = 50$) foi precipitado uma vez em metanol. As impurezas e o PS_{d8} não funcionalizado foram removidos por cromatografia em coluna (coluna $30 \times 3,5$ cm, sílica gel 60 Å, Aldrich). Inicialmente, a coluna foi eluída com CH_2Cl_2 para separar o PS_{d8} não funcionalizado. Em seguida, trocou-se o eluente para CH_2Cl_2 /metanol 90/10 (v/v), e o PS_{d8} funcionalizado foi coletado. Após rotaevaporação do solvente e precipitação do polímero em metanol, o produto foi seco em estufa a vácuo, à temperatura de 50°C , sendo estocado em dessecador para a segunda etapa de síntese.

C. Síntese dos copolímeros PS_n -b-PBLG $_m$

A síntese do bloco rígido foi realizada sob agitação, em um balão dotado de um tubo dessecante de sílica gel azul, sob atmosfera de argônio. Para a polimerização do segundo bloco, 2,5 g do monômero *N*-carboxianidrido derivado do ácido *L*-glutâmico 5-benzil éster (Bn-Glu-NCA) foram dissolvidas em 15 mL de dimetilformamida (DMF) anidra. Em seguida, uma solução de 5 mL de DMF contendo o primeiro bloco de PS_n -NH $_2$ ou PS_{nd8} -NH $_2$ foi adicionada. O PS funcionalizado foi o iniciador da reação de polimerização do monômero Bn-Glu-NCA. A mistura reacional foi mantida sob agitação, à temperatura ambiente, por um período de 5 dias. A solução foi concentrada em rotaevaporador, sendo que os copolímeros foram precipitados em dietiléter, filtrados e secos em estufa a vácuo à temperatura de 50°C . A Figura 1 apresenta as etapas de síntese desses copolímeros.

D. Caracterização dos homopolímeros e copolímeros

Na primeira etapa de síntese, o PS_n -NH $_2$ foi caracterizado por RMN ^1H (Bruker 250 MHz), utilizando-se CDCl_3 como

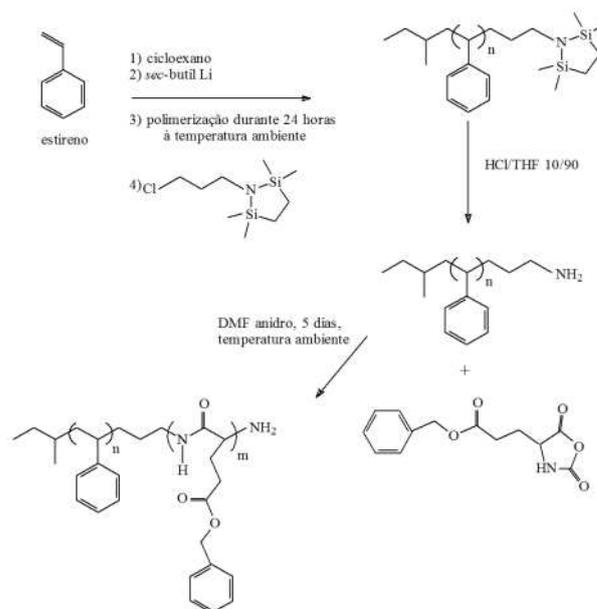


Fig. 1: Esquema da síntese de obtenção dos copolímeros dibloco PS_n -b-PBLG $_m$.

solvente. A massa molar ponderal média (M_{wm}) e o índice de polidispersidade (I_p) do PS_n -NH $_2$ e do PS_{nd8} -NH $_2$ foram obtidos por GPC, utilizando-se um cromatógrafo equipado com uma bomba Jasco 880-PU ($0,8 \text{ mL min}^{-1}$, 97 kg cm^{-2}) e uma coluna PSS-SDV (8×300 mm, 50 \AA). Tetraidrofurano foi utilizado como fase móvel e o tempo de eluição foi monitorado por espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta (detector UV-C, Rainin Dynamax) e por índice de refração (RI) (detector RI-4, Varian).

Para as análises de calorimetria de varredura diferencial (DSC), utilizou-se um DSC-50 da Shimadzu com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, fluxo de N_2 de 50 mL min^{-1} em uma faixa de temperatura de 0 – 200°C . A análise de TG, por sua vez, foi realizada em um TGA-50 da Shimadzu com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, fluxo de N_2 de 50 mL min^{-1} em uma faixa de temperatura de 25 – 900°C .

As medidas de espalhamento de luz estático (SLS) foram realizadas a 25°C , utilizando-se um equipamento ALV 5000 (Langen-FRG) equipado com uma mesa pneumática High Performance Laminar Flow Isolator I-2000 Series (New Port) e um banho de controle de temperatura Haake F6/C40 (Haake). A fonte de luz foi um laser de hélio polarizado verticalmente, com $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ e potência de 4 mW . A intensidade de luz espalhada foi medida, variando-se o ângulo de 20° a 150° (Laser Goniometer, ALV/SP-125 S/N 91), em um detector Photon Counting Module (Perkin Elmer).

III. RESULTADOS

Os copolímeros sintetizados nesse trabalho são do tipo flexível-rígido, onde o segmento rígido é formado pelo peptídeo PBLG. A estrutura secundária de α -hélice desse peptídeo reforça a estrutura rígida. Essa estrutura de α -hélice é estabilizada pela ligação de hidrogênio entre os grupos NH e CO da cadeia principal [24]. Nesse trabalho foram estudados os seguintes polímeros:

- a) homopolímero flexível poli(estireno) hidrogenado (PS₁₀₀) e deuterado (PS_{50d8});
- b) homopolímero rígido poli(γ -benzil-*L*-glutamato) (PBLG₅₁ e PBLG₂₉₇);
- c) copolímero dibloco flexível-rígido PS₁₀₀-b-PBLG₃₃₀;
- d) copolímeros dibloco flexível-rígido, onde o PS é deuterado (PS_{44d8}-b-PBLG₂₃, PS_{44d8}-b-PBLG₅₄ e PS_{44d8}-b-PBLG₇₂).

A. Caracterização dos materiais

Após a síntese, todos os copolímeros foram caracterizados, através das técnicas de RMN ¹³C, GPC, DSC e TG. Os resultados obtidos nessas análises estão apresentados na Tabela I e serão discutidos a seguir.

Na primeira etapa de síntese (PS_n e PS_{nd8}), os polímeros foram obtidos com rendimentos superiores a 85% e *I_p* próximo de 1,00, devido à utilização do método de polimerização aniônica. O grau de repetição da cadeia previsto foi obtido como indicam os resultados da análise de GPC. Na obtenção dos copolímeros, o rendimento ficou na faixa de 60–75%, associado a um aumento da polidispersidade. Este tipo de resultado é comumente observado na síntese de copolímeros em bloco [21], [23].

As Figuras 2(a) e 2(b) apresentam os cromatogramas de GPC para os copolímeros de bloco sintetizados. Utilizando-se os valores de *M_{wm}* obtidos por GPC, foi calculado o *D_p* do bloco de PBLG. Os mesmos indicaram uma boa correlação com o *D_p* previsto, quando da adição do iniciador da polimerização. Entretanto, cabe ressaltar que os valores de *M_{wm}*, obtidos por GPC, são relativos a um padrão de referência interna de PS.

O grau de repetição da cadeia de PBLG foi obtido por RMN ¹³C, através de uma relação entre picos característicos do PS e do PBLG [21], [23]. A Figura 3 apresenta o espectro de RMN ¹³C para o PS_{44d8}-b-PBLG₅₄. Comportamento similar foi observado para os demais copolímeros. O pico principal utilizado para a determinação da relação *n/m* (onde *n* é o grau de repetição do PS e *m* é o grau de repetição do PBLG) foi o de número 1, que está situado em 65,2 ppm.

Apesar da técnica de GPC utilizar como padrão de referência interna o PS, os valores de *D_p* obtidos para o bloco rígido de PBLG, por RMN ¹³C e por GPC, foram similares. Isso indica que a rota sintética sugerida para a obtenção desses copolímeros foi válida, visto que o *D_p* previsto foi atingido. Para a descrição dos copolímeros ao longo da discussão do trabalho, estabeleceu-se a relação *n/m* obtida por RMN ¹³C.

As análises de DSC (resultados não apresentados) para o PS₁₀₀ e PS_{44d8} apresentaram uma temperatura de transição vítrea (*T_g*) na faixa de 31°C e uma temperatura de fusão (*T_m*) na faixa de 100°C. O PBLG₅₁ apresentou somente uma *T_m* em 125°C, enquanto que o PBLG₂₉₇ apresentou uma *T_m* e uma *T_g* em 78,5°C e 31,4°C, respectivamente. Os valores de *T_m* e *T_g* determinados para os homopolímeros puros estão de acordo com valores citados na literatura [25], [26]. Como a *T_m* e *T_g* do PS e do PBLG foram similares, os copolímeros apresentaram somente uma *T_g* na faixa de 31,5–42,6°C e uma *T_m* na faixa de 98,4–120°C.

A Figura 4 apresenta as curvas de TG e DTG obtida para os copolímeros deuterados. A curva para o copolímero

PS₁₀₀-b-PBLG₃₃₀ (termograma não apresentado) apresentou comportamento similar. As análises de TG indicaram uma estabilidade térmica maior do PS em relação ao PBLG. Os copolímeros apresentaram duas perdas de massa, sendo a primeira referente ao bloco de PBLG e a segunda ao bloco de PS. Para os copolímeros deuterados, o aumento da porcentagem em massa do bloco de PBLG, levou a uma diminuição da intensidade da DTG referente ao bloco de PS.

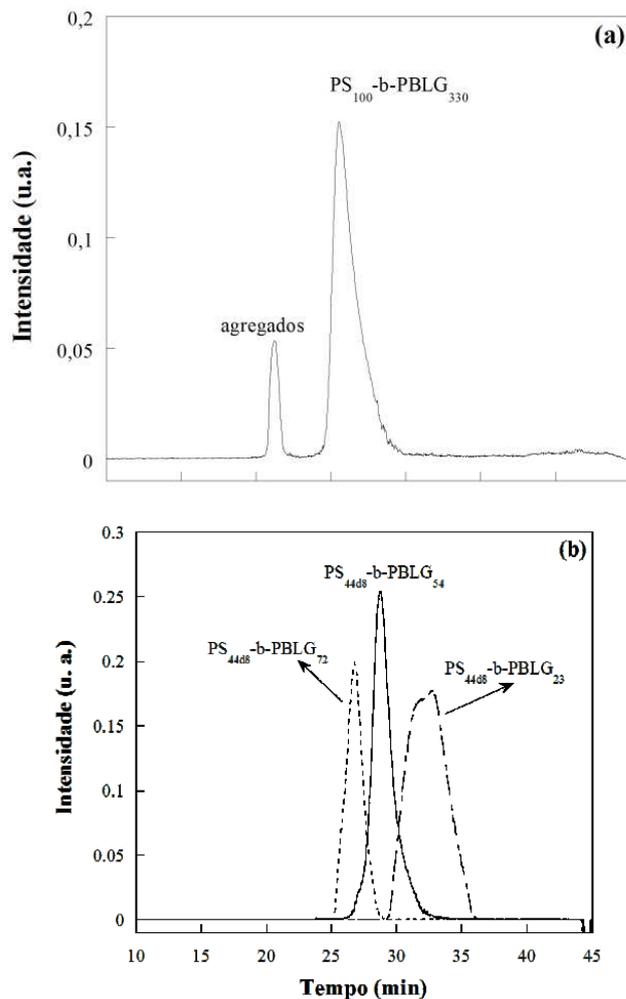


Fig. 2: Cromatogramas de GPC obtidos para os copolímeros sintetizados: (a) PS₁₀₀-b-PBLG₃₃₀ e (b) PS_{44d8}-b-PBLG₂₃, PS_{44d8}-b-PBLG₅₄ e PS_{44d8}-b-PBLG₇₂.

Pela análise de RMN ¹³C foi possível obter a relação *n/m*. Com essa relação calculou-se a porcentagem em massa do bloco de PBLG. Para os copolímeros PS₁₀₀-b-PBLG₃₃₀, PS_{44d8}-b-PBLG₂₃, PS_{44d8}-b-PBLG₅₄ e PS_{44d8}-b-PBLG₇₂ foram encontrados valores de 87, 50, 70 e 76%, respectivamente. Analisando a perda de massa (análises de TG) referente ao bloco de PS e ao bloco de PBLG, e normalizando-se a porcentagem obtida para 100%, obteve-se a porcentagem de perda de massa do bloco de PBLG. Os valores encontrados para os copolímeros PS₁₀₀-b-PBLG₃₃₀, PS_{44d8}-b-PBLG₂₃, PS_{44d8}-b-PBLG₅₄ e PS_{44d8}-b-PBLG₇₂ foram de 90, 45, 68 e 80%, respectivamente. Esses valores indicam uma boa correlação com os valores obtidos por RMN ¹³C, indicando que a relação utilizada para a determinação do

TABELA I: Resultados obtidos na caracterização dos materiais

Amostra	D_p previsto ^(a) (n/m)	D_p obtido ^(b) (n/m)	M_W ^(c) (g mol ⁻¹)	D_p obtido ^(d) (n/m)	I_p ^(e)	T_g/T_m ^(f) (°C)	T(°C) / Perda de massa (%) ^(g)
PS _n	100/ ---	---	10623	100/ ---	1,04	30,1/103	468/98,9
PS _{nd8}	50/ ---	---	4917	44/ ---	1,03	31,5/94,1	438/98,6
PBLG ₅₁ ^h	---	---	15185	--- /69	1,70	--- /125	333/84,3
PBLG ₂₉₇ ^h	---	---	61929	--- /282	1,46	31,4/78,5	364/83,6
PS _n -b-PBLG _m	100/350	100/330	94072	100/380	1,48	35,1/120	370/75,9 464/7,95
PS _{nd8} -b-PBLG _m	50/25	44/23	11500	44/30	1,36	31,5/107	358/40,6 480/49,2
PS _{nd8} -b-PBLG _m	50/50	44/54	16315	44/52	1,28	42,6/120	354/57,7 478/27,6
PS _{nd8} -b-PBLG _m	50/75	44/72	21996	44/78	1,20	32,8/98,4	318/61,6 451/14,6

(a) Grau de repetição da cadeia previsto em relação ao volume de iniciador adicionado para o início da polimerização;

(b) Grau de repetição da cadeia obtido para o PBLG em relação ao PS, determinado por RMN ¹³C;

(c) Massa molar ponderal média obtida por GPC, utilizando-se como eluente THF (PS_n e PS_{nd8}) e DMF (copolímeros, PBLG₅₁ e PBLG₂₉₇). Padrão de referência poli(estireno);

(d) Grau de repetição da cadeia obtido por GPC;

(e) Índice de polidispersidade obtido por GPC;

(f) Temperaturas de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_m) obtidas por DSC;

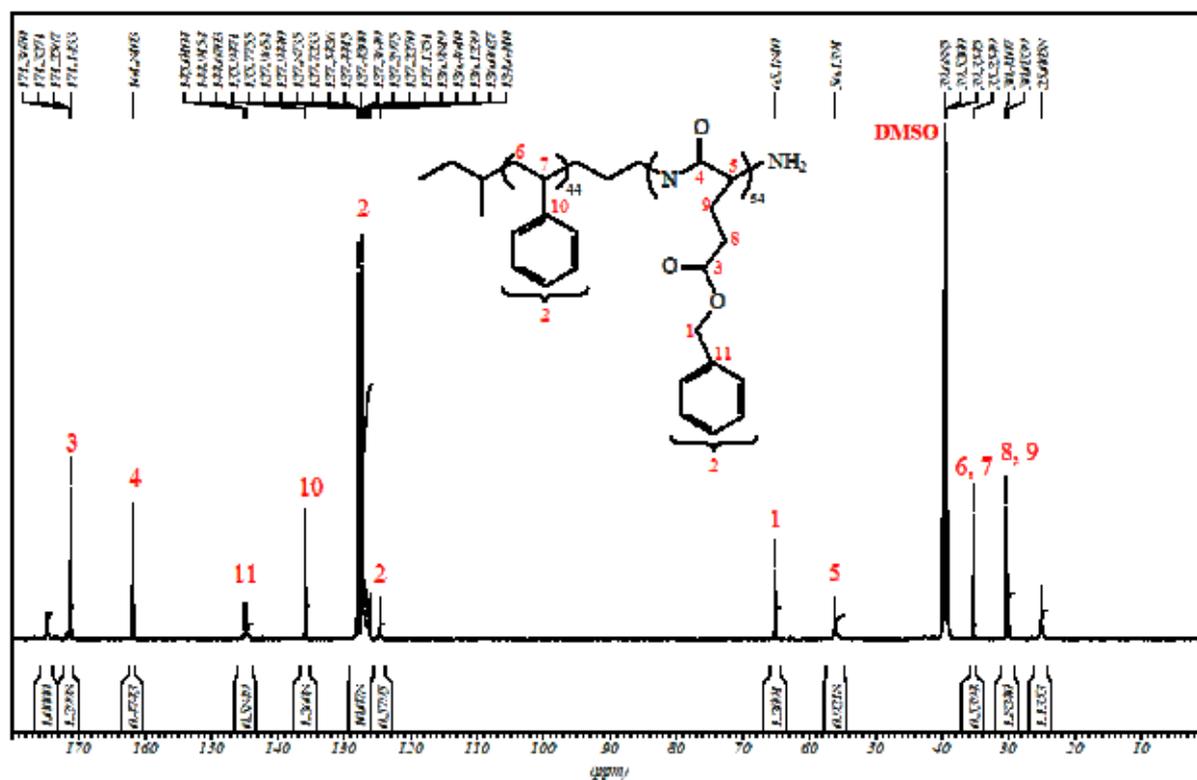
(g) Temperatura obtida pela derivada termogravimétrica (DTG) e perda de massa obtida por TG;

(h) Polímero comercial (D_p fornecido pelo fabricante);

--- não se aplica ao sistema;

ⁿ: D_p do PS ou PS_{nd8};

^m: D_p do PBLG.


 Fig. 3: Espectro de RMN ¹³C do copolímero dibloco PS_n-b-PBLG_m.

grau de repetição da cadeia polimérica do PBLG foi válida.

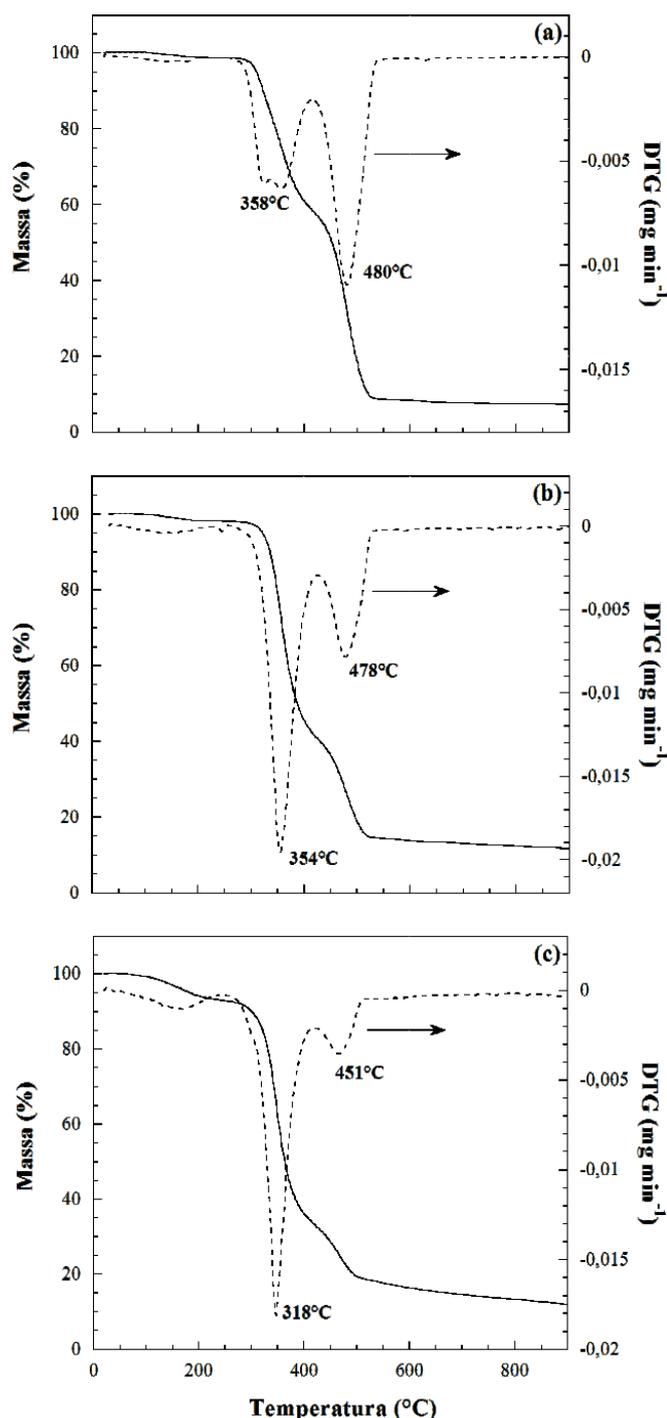


Fig. 4: Curvas de TG e DTG obtidas para os copolímeros deuterados: (a) PS_{44d8}-b-PBLG₂₃, (b) PS_{44d8}-b-PBLG₅₄ e (c) PS_{44d8}-b-PBLG₇₂.

B. Caracterização do copolímero PS₁₀₀-b-PBLG₃₃₀ e homopolímeros PS₁₀₀ e PBLG₂₉₇ por espalhamento de luz estático (SLS)

O copolímero PS₁₀₀-b-PBLG₃₃₀ foi caracterizado por análises de SLS. O método de Zimm-Plot [27], [28] foi utilizado para a análise da intensidade de luz espalhada pelo copolímero e pelos homopolímeros puros PS₁₀₀ e PBLG₂₉₇. As amostras foram preparadas no regime diluído ($C < C^*$) nas

concentrações de 1, 5, 10, 15 e 20 mg mL⁻¹, em DMF. A concentração crítica (C^*) representa a faixa de concentração onde se inicia a sobreposição das cadeias. O solvente DMF foi escolhido, pois o mesmo estabiliza a formação de α -hélice do PBLG, além de evitar a agregação do sistema [29], [30]. Os valores da massa molar ponderal média (M_{wm}) e do segundo coeficiente virial (A_2) foram obtidos [28], [29]. A Tabela II apresenta esses valores, a relação n/m obtida por SLS, a concentração crítica (C^*) e o incremento do índice de refração (dn/dc).

O valor de A_2 foi positivo para o copolímero e os homopolímeros, sugerindo que ocorreu uma boa interação entre polímero-solvente e que os mesmos encontram-se no estado expandido, nessas condições (DMF, T = 25°C).

A concentração crítica C^* está relacionada com A_2 e M_{wm} , indicando a dependência da interação da cadeia polimérica com o solvente. O valor de C^* indica que no regime de concentração escolhido, os polímeros encontram-se não entrelaçados.

IV. CONCLUSÕES

A síntese de copolímeros dibloco flexível-rígido foi possível, utilizando-se a técnica de polimerização aniônica controlada (síntese do bloco de PS) e polimerização por abertura de ciclo (síntese do bloco de PBLG). Os copolímeros sintetizados apresentaram um rendimento na síntese de aproximadamente 60% com um índice de polidispersidade na faixa de 1,00–1,48. O grau de repetição da cadeia de PS e PS_{d8} determinado por GPC foi de 100 e 44 unidades, respectivamente. Para o PBLG esse valor foi determinado por RMN ¹³C em comparação aos valores obtidos para o PS e o PS_{d8}. Os copolímeros sintetizados apresentaram a seguinte composição: PS₁₀₀-b-PBLG₃₃₀, PS_{44d8}-b-PBLG₂₃, PS_{44d8}-b-PBLG₅₄ e PS_{44d8}-b-PBLG₇₂, onde os sub-índices representam o grau de repetição de cada bloco. As análises de DSC para os copolímeros mostraram a presença de uma T_m e de uma T_g na faixa de 94–125°C e de 30–40,6°C, respectivamente. As análises de TG indicaram perdas de massa na faixa de 318–370°C e de 450–480°C, correspondentes aos blocos de PBLG e de PS, respectivamente. As análises de SLS realizadas para o copolímero PS₁₀₀-b-PBLG₃₃₀ apresentaram uma M_{wm} de 57650 g mol⁻¹, um A_2 de $3,986 \times 10^{-7}$ mol dm³ g⁻² e uma C^* de 43 mg mL⁻¹.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro.

V. REFERÊNCIAS

- [1] F. Bates, and G. Fredrickson, "Block copolymer thermodynamics: Theory and experiment," *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 41, no. 1, pp. 525–557, 1990.
- [2] N. Hadjichristidis, H. Iatrou, et al., "Anionic polymerization: high vacuum techniques," *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, vol. 38, no. 18, pp. 3211–3234, 2000.
- [3] T. Lodge, "Block copolymers: Past successes and future challenges," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 204, no. 2, pp. 265–273, 2003.
- [4] Y. Matsushita, Y. Mogi, et al., "Preparation and morphology of multiblock copolymers of the (ab)_n type," *Polymer*, vol. 35, no. 2, pp. 246–249, 1994.

TABELA II: Resultados obtidos na caracterização dos materiais

Amostra ^(a)	M _w (g mol ⁻¹)	n/m ^(b)	A ₂ (mol dm ³ g ⁻²)	C*(mg mL ⁻¹) ^(c)	dn/dc ^(d)
PS ₁₀₀ -b-PBLG ₃₃₀	57650	102/215	3,986×10 ⁻⁷	21	0,1228
PS ₁₀₀	10670	102/ ---	2,594×10 ⁻⁷	180	0,1648
PBLG ₂₉₇	64940	--- /296	2,622×10 ⁻⁷	30	0,1160

(a) Solvente: DMF, T = 25°C;

(b) De acordo com o M_{wm} obtido por SLS;(c) Calculada através da relação 1/(2A₂ M_{wm});

(d) De acordo com a referência [25] (para o copolímero, o valor foi calculado em relação aos valores dos homopolímeros puros);

--- não se aplica ao sistema;

n: D_p do PS;m: D_p do PBLG.

- [5] H. Gao, and K. Matyjaszewski, "Synthesis of functional polymers with controlled architecture by crp of monomers in the presence of cross-linkers: From stars to gels," *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 34, no. 4, pp. 317–350, 2009.
- [6] F. Bates, "Polymer-polymer phase behavior," *Science*, vol. 251, no. 4996, pp. 898–905, 1991.
- [7] L. Leibler, "Theory of microphase separation in block copolymers," *Macromolecules*, vol. 13, no. 6, pp. 1602–1617, 1980.
- [8] G. H. Fredrickson, and F. S. Bates, "Dynamics of block copolymers: Theory and experiment," *Annual Review of Materials Science*, vol. 26, no. 1, pp. 501–550, 1996.
- [9] H.-A. Klok, and S. Lecommandoux, "Supramolecular materials via block copolymer self-assembly," *Advanced Materials*, vol. 13, no. 16, pp. 1217–1229, 2001.
- [10] M. W. Matsen, and F. S. Bates, "Unifying weak- and strong-segregation block copolymer theories," *Macromolecules*, vol. 29, no. 4, pp. 1091–1098, 1996.
- [11] F. S. Bates, and G. H. Fredrickson, "Block copolymers-designer soft materials," *Physics Today*, vol. 52, no. 2, pp. 32–38, 1999.
- [12] Y. A. Kriksin, P. G. Khalatur, et al., "Microphase separation of diblock copolymers with amphiphilic segment," *Soft Matter*, vol. 5, pp. 2896–2904, 2009.
- [13] G. Riess, C. Hurtez, and P. Badahur, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, 2nd edition, 1985.
- [14] J. T. Chen, E. L. Thomas, et al., "Zigzag morphology of a poly(styrene-*b*-hexyl isocyanate) rod-coil block copolymer," *Macromolecules*, vol. 28, no. 5, pp. 1688–1697, 1995.
- [15] A. Urbas, R. Sharp, et al., "Tunable block copolymer/homopolymer photonic crystals," *Advanced Materials*, vol. 12, no. 11, pp. 812–814, 2000.
- [16] G. Liu, J. Ding, et al., "Thin films with densely, regularly packed nanochannels: Preparation, characterization, and applications," *Chemistry of Materials*, vol. 11, no. 8, pp. 2233–2240, 1999.
- [17] H. Block, *Poly(γ-Benzyl-L-Glutamate) and Other Glutamic Acid Containing Polymers*, Science Publishers, 1983.
- [18] M. Motoyama, N. Yamazaki, et al., "Microphase separation in rod-coil copolymers," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 72, no. 5, pp. 991–994, 2003.
- [19] X. F. Zhong, and B. François, "Kinetics of 1,3-cyclohexadiene polymerization initiated by organolithium compounds in a non-polar medium, I. pure propagation step," *Die Makromolekulare Chemie*, vol. 191, no. 11, pp. 2735–2741, 1990.
- [20] J. Chen, E. Thomas, et al., "Self-assembled smectic phases in rod-coil block copolymers," *Science*, vol. 273, no. 5273, pp. 343–346, 1996.
- [21] H.-A. Klok, J. F. Langenwalter, and S. Lecommandoux, "Self-assembly of peptide-based diblock oligomers," *Macromolecules*, vol. 33, no. 21, pp. 7819–7826, 2000.
- [22] J.-H. Ryu, B.-K. Cho, and M. Lee, "Supramolecular assembly of rigid-flexible block molecules into organized nano-structures," *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 27, no. 9, pp. 1270–1282, 2006.
- [23] S. Lecommandoux, M.-F. Achard, et al., "Self-assembly of rod-coil diblock oligomers based on α-helical peptides," *Macromolecules*, vol. 34, no. 26, pp. 9100–9111, 2001.
- [24] A. Ciferri, *Supramolecular Polymers*, Marcel Dekker, 2000.
- [25] J. Brandrup, E. Immergut, and E. Grulke, *Polymer Handbook*, A Wiley-Interscience Publication, Wiley, 1999.
- [26] A. Moment, and P. Hammond, "Block copolymers of polystyrene and side-chain liquid crystalline siloxanes: Morphology and thermal properties," *Polymer*, vol. 42, no. 16, pp. 6945–6959, 2001.
- [27] P. Lindner, and T. Zemb, *Neutron, X-ray and Light Scattering*, North-Holland delta series. Elsevier, 1991.
- [28] C. Johnson, and D. Gabriel, *Laser Light Scattering*, Dover Books on Physics Series. Dover Publications, Incorporated, 2012.
- [29] J. Powers Jr., and W. Peticolas, "Aggregation of poly(γ-benzyl-L-glutamate) in mixed solvent systems," *Biopolymers*, vol. 9, no. 2, pp. 195–203, 1970.
- [30] P. Doty, J. Bradbury, and A. Holtzer, "Polypeptides. IV. the molecular weight, configuration and association of poly(γ-benzyl-L-glutamate) in various solvents," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 78, no. 5, pp. 947–954, 1956.



Janaina da Silva Crespo possui graduação em Química (1997), mestrado em Físico-Química (1999) e doutorado em Físico-Química (2003) pela Universidade Federal de Santa Catarina, com período sanduíche na École Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux (França). Atualmente, é professora adjunta / nível II da Universidade de Caxias do Sul (UCS), diretora da Regional Sul da Associação Brasileira de Polímeros (ABPOL) e coordenadora interina do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PGMAT) da UCS. Tem experiência na área de Química, com ênfase em materiais poliméricos, atuando principalmente nos seguintes temas: desenvolvimento e caracterização de elastômeros com aditivos de fontes renováveis, nanocompósitos elastoméricos com propriedades de barreira, desenvolvimento de materiais poliméricos para a indústria automobilística e filmes finos de polieletrólitos com nanopartículas metálicas/TiO₂ para aplicações bactericidas e produção de hidrogênio.



Marcelo Giovanela possui graduação em Química (1997) e doutorado em Química Analítica (2003) pela Universidade Federal de Santa Catarina, com período sanduíche no Laboratoire de Physico-Toxicochimie des Systèmes Naturels da Université de Bordeaux I (França). Realizou seu estágio pós-doutoral em Química Analítica Ambiental (2010) no Institut des Sciences de la Terre (ISTO) da Université d'Orléans (França). Atualmente, é professor adjunto / nível II e coordenador-chefe responsável pelo Núcleo de Pesquisas em Geoquímica (NupGeo) e vice-coordenador do Laboratório de Filmes Finos (LFF) do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia (CCET) da Universidade de Caxias do Sul (UCS), onde coordena vários projetos de pesquisa. Tem experiência na área de Química, com ênfase em Análise de Traços e Química Ambiental, atuando principalmente nos seguintes temas: águas superficiais e subterrâneas, sedimentos, substâncias húmicas, efluentes industriais, adsorção, filmes finos, nanocompósitos de alginato-argila, nanopartículas metálicas e compósitos ferromagnéticos.



Valdir Soldi possui graduação em licenciatura em Química pela Universidade Federal de Santa Catarina (1977), tem mestrado em Química pela Universidade Federal de Santa Catarina (1982), doutorado em Química (Físico-Química) pela Universidade de São Paulo (1987) e pós-doutorado pela Universidade do Estado de New Jersey-USA (1993-1994). Atualmente, é professor associado atuando como pesquisador e orientador nos Programas de Pós-Graduação em Química e Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina. Em termos de pesquisa, atua no estudo das propriedades físico-químicas de polímeros (caracterização, efeitos de aditivos, estabilidade), com ênfase em: filmes e biofilmes aplicados à área de alimentos e na incorporação e liberação controlada de princípios ativos, e no estudo de sistemas nano estruturados (nanopartículas, micelas), obtidos a partir de copolímeros em bloco para aplicação no transporte e liberação de fármacos.