

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Tese de Doutorado

“Utilização de copolímeros em bloco como *scaffolds* para a síntese de materiais inorgânicos com estrutura hierárquica de poros”

Autora: Camila Silva Brey Gil

Orientador: Rodrigo Lambert Oréfice

Belo Horizonte - MG

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Camila Silva Brey Gil

UTILIZAÇÃO DE COPOLÍMEROS EM BLOCO COMO *SCAFFOLDS* PARA A SÍNTESE
DE MATERIAIS INORGÂNICOS COM ESTRUTURA HIERÁRQUICA DE POROS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutora em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Rodrigo Lambert Oréfice

Belo Horizonte-MG

2017

*“Acaso não sabeis...
...que eu sou da Imaculada? ”*

AGRADECIMENTOS

A Deus meu eterno agradecimento, por seu infinito amor, sua bondade e por colocar em meu caminho pessoas em que confio, e as quais hoje eu posso agradecer. A Maria por todas as vezes que me acolheu em seu colo.

Agradeço aos meus pais pelos ensinamentos, incentivos, amor e atenção dedicados a mim. À minha irmã pelo amor e pela companhia nos últimos anos de laboratório. A toda minha família, meu alicerce e fonte de inspiração.

Ao meu orientador, professor Ph.D. Rodrigo Oréfice, pelo tempo dedicado a mim, por sua confiança e ensinamentos.

Ao professor Ph.D. Wiesner por me receber na Universidade de Cornell e por me proporcionar a oportunidade de conhecer mentes brilhantes sem as quais esse trabalho não seria possível. Meus sinceros agradecimentos ao Hiro, Joerg, Yibei e a todos os membros do Wiesner group.

A Dr^a. Patrícia Santiago a quem muito admiro, agradeço por me acompanhar durante toda a minha jornada acadêmica.

Ao meu amigo e companheiro, Tulio. Agradeço pela paciência e por me perturbar com a tentativa de fazermos pesquisa juntos. Amo você!

A todos os pesquisadores do LEPCoM, em especial ao meu amigo Orlando Gama pelos conhecimentos e toda diversão compartilhados.

A todos os funcionários do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG, em especial a Patrícia, Ilda, Andréia e a minha querida sogra Cida.

À minha amiga Ana Pachelli, pelos conhecimentos compartilhados, por toda boa vontade e ajuda com o SAXS.

Aos meus queridíssimos amigos “os melhores” que eu poderia ter. À toda família EJC.

A todos os que cruzaram o meu caminho agradeço por terem permitido e contribuído para que eu chegasse até aqui.

Ao CNPq, CAPES e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE EQUAÇÕES.....	x
LISTA DE ABREVIACÕES.....	xi
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Copolímeros em bloco anfífilos.....	4
3.2 Polimerização aniônica.....	7
3.3 Poli(estireno-b-óxido de etileno).....	9
3.4 Copolímeros automontáveis.....	12
3.5 Materiais mesoporosos ordenados.....	15
3.6 Materiais com estrutura hierárquica de poros.....	18
3.7 Espalhamento de raios-x a baixo ângulo.....	25
3.8 Deposição não eletrolítica.....	28
4. METODOLOGIA.....	31
4.1 Materiais.....	31
4.2 Síntese do copolímero em bloco PS-b-PEO.....	31
4.3 Síntese dos scaffolds.....	34
4.4 Deposição não eletrolítica de níquel.....	37
4.5 Remoção dos scaffolds.....	38

4.6	Caracterização do copolímero em bloco.....	38
4.7	Caracterização das amostras produzidas	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
5.1	Síntese e caracterização do copolímero em bloco PS-b-PEO.....	41
5.2	Síntese dos scaffolds.....	45
5.2.1	Efeito da proporção entre copolímero e aditivo na formação de nanoestruturas ordenadas	58
5.2.2	Efeito da redução da temperatura de evaporação do solvente nas morfologias produzidas	63
5.3	Deposição de níquel e remoção dos scaffolds	69
5.4	Efeito da composição dos vapores presentes durante a evaporação do solvente na estrutura dos filmes	77
6	CONCLUSÕES	85
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	86
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustrações para os tipos de copolímeros em bloco. a) Dibloco; b) Tribloco; c) Multibloco; d) Estrela. Adaptado da referência ²⁸	4
Figura 2: Representação de copolímeros em bloco anfifílicos: Poli(estireno-b-ácido metacrílico) (PS-b-PAM) e Poli(isobutileno-b-óxido de etileno) (PIb-b-PEO). Blocos hidrofóbicos marcados em azul e blocos hidrofílicos em vermelho.	5
Figura 3: Ilustração do copolímero tribloco PEO-PPO-PEO. Adaptado da referência ³²	5
Figura 4: Representação da polimerização aniônica do monômero etileno utilizando o n-butil-lítio como iniciador: (a) etapa de iniciação e (b) etapa de propagação. Adaptado da referência ⁴⁴	7
Figura 5: Esquema da polimerização “viva” seguida da adição de monômeros para a síntese de copolímeros em bloco. Adaptado da referência ⁴⁶	8
Figura 6: Ilustração do copolímero em bloco PS-b-PEO (a) e os monômeros: óxido de etileno (b) e estireno (c).	9
Figura 7: Imagens representativas dos filmes de PS-PEO obtidas por AFM contendo a porcentagem em massa (%m/m) do bloco PEO e a massa molar do copolímero. As dimensões das imagens são de 100 μm^2 para a-d, 4 μm^2 e 1 μm^2 para as figuras ampliadas de e e f, respectivamente ⁷⁴	12
Figura 8: Ilustração da morfologia das fases termodinamicamente estáveis de um copolímero dibloco. A molécula I, referente ao copolímero PS-b-PMMA, é representada de forma simplificada em II. As cadeias se auto-organizam de tal forma que o contato entre os blocos imiscíveis é minimizado, com a estrutura determinada principalmente pela proporção relativa dos dois blocos (f_A). Adaptado da referência ⁷⁹	14
Figura 9: Ilustração esquemática: a) <i>Soft template</i> e b) <i>Hard template</i> . Adaptado da referência ⁸³	16
Figura 10: Imagens dos mesoporos de prata obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). Adaptado da referência ¹⁰¹	17

Figura 11: Exemplos de materiais naturais com estrutura hierárquica de poros. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura e microscopia ótica. Adaptada da referência ¹¹²	19
Figura 12: Ilustração esquemática das estruturas tridimensionais de carbono e óxido metálico: (a,b) Planta adulta antes (a) e após (b) cultivo em solução contendo íon metálico. (c) Diferentes partes da planta separadas e secas. (d) Material obtido após calcinação, moagem, lavagem e sonificação. (e-g) Ilustração da mudança morfológica da célula da planta em diferentes estágios da absorção: (e) antes; (f) após 5 dias; (g) após secagem. (h) Ilustração do compósito calcinado. (i) Diagrama esquemático do material produzido utilizado como eletrodo para baterias de íon lítio. Adaptado da referência ¹¹³	20
Figura 13: Membranas com estrutura hierárquica de poros formadas por carbono e níquel (a-c) e carbono e óxido de níquel (d-f). Adaptado da referência ²⁶	21
Figura 14: Ilustração da síntese de filmes com estruturas hierárquicas de poros utilizando o método SIM ² PLE e diagrama de fases ternário com evolução das mesoestruturas em diferentes condições de evaporação do solvente: DD (<i>double diamond</i>), I-WP (<i>Schoen's</i>) e Hex (hexagonal). Adaptado da referência ²⁷	23
Figura 15: Imagens obtidas por SEM em diferentes magnitudes relativas a fratura de filmes com estrutura hierárquica de poros após remoção do aditivo (a-d). Cromatograma obtido por GPC dos filmes (e). Curvas obtidas por SAXS (f). Adaptado da referência ²⁷	24
Figura 16: Diagrama esquemático da determinação do ângulo de espalhamento feito por SAXS. Adaptado da referência ¹²⁹	25
Figura 17: Curvas SAXS 1D (a) e 2D (b) e ilustração esquemática (c) da estrutura cúbica de corpo centrado. Adaptado da referência ¹³⁰	26
Figura 18: Reações de oxi-redução nas etapas de ativação (a) e deposição do níquel (b).	29
Figura 19: Diagrama ilustrativo da deposição de níquel em <i>micropatters</i> de Poli(ácido acrílico) (PAA): 1. Adsorção de íons paládio; 2. Deposição de níquel nos locais onde o paládio foi adsorvido; 3. Deposição de níquel auto-catalítica. Adaptado da referência ¹³⁷	30
Figura 20: Ilustração da polimerização do bloco de estireno.	33
Figura 21: Ilustração da polimerização do bloco de óxido de etileno.	34

Figura 22: Preparo dos filmes <i>via casting</i> utilizando formas de alumínio sobre uma placa com aquecimento controlado cobertas com uma doma de vidro.....	34
Figura 23: Fluxograma ilustrativo dos parâmetros utilizados na síntese dos <i>scaffolds</i>	36
Figura 24: Ilustração da etapa de deposição não eletrolítica de níquel: Imersão do scaffold nas soluções de cloreto de estanho II (a), cloreto de paládio II (b) e sulfato de níquel (c).	38
Figura 25: Etapas de iniciação (a) e propagação (b) da polimerização aniônica do estireno utilizando o sec-butil-lítio como iniciador. Adaptado da referência ⁴⁴	41
Figura 26: Cromatograma referente ao bloco de poliestireno e massa molar máxima obtida.....	42
Figura 27: Representação das reações de <i>end-capping</i> (a) e terminação (b) do bloco PS. Adaptado da referência ¹³⁹	43
Figura 28: Representação das reações de reativação do bloco de PS (a) e adição do segundo bloco de PEO (b).....	43
Figura 29: Espectro obtido por próton NMR para o copolímero em bloco sintetizado PS-b-PEO.	44
Figura 30: Cromatograma referente ao copolímero em bloco PS-b-PEO e massa molar máxima obtida.....	45
Figura 31: Avaliação de amostras preparadas por casting a 130°C em diferentes condições de umidade: (a,c) preparadas a 2% e (b,d) a 45% de umidade. Círculo vermelho: macroporos; Círculo azul: bolhas.	47
Figura 32: Avaliação de amostras preparadas por <i>casting</i> em diferentes temperaturas de evaporação do solvente: (a-c) a 120 °C,(d-f) a 110 °C.....	48
Figura 33: Avaliação de amostras preparadas por <i>casting</i> em diferentes temperaturas de evaporação do solvente: (a-c) a 100 °C, (d-f) a 90 °C.....	49
Figura 34: Ilustração representativa da disposição dos poros cilíndricos em um arranjo hexagonal e a distância entre o centro dos poros (<i>d-spacing</i>) característicos da morfologia hexagonal cilíndrica.	50

Figura 35: Curvas de espalhamento obtidas por SAXS e informações sobre q^* e d -spacing para amostras preparadas em diferentes temperaturas.....	52
Figura 36: Curvas obtidas por TGA (linha sólida) e DTG (linha pontilhada) referentes ao copolímero PS-b-PEO (vermelho) e aos filmes sem aditivo (azul) e com aditivo (preto).	53
Figura 37: Deconvolução da curva original de DTG para os filmes contendo aditivo.....	54
Figura 38: Curvas de DSC referentes ao primeiro aquecimento das amostras de filme com aditivo (a), filme sem aditivo (b) e copolímero puro (c).....	56
Figura 39: Curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento das amostras de filme com aditivo (a), filme sem aditivo (b) e copolímero puro (c).....	57
Figura 40: Curvas de DSC referentes ao resfriamento das amostras de filme com aditivo (a), filme sem aditivo (b) e copolímero puro (c).....	58
Figura 41: Filmes preparados com diferentes porcentagens de aditivo: 10% (a,b); 20% (c,d); 30% (e,f).....	59
Figura 42: Linhas das composições da blenda utilizada na síntese de novos <i>scaffolds</i> . Adaptação do diagrama de fases proposto por Sai e colaboradores ²⁷	60
Figura 43: Imagens obtidas por SEM (a-d) das amostras contendo 40 (a,b) e 50 (c,d) % (m/m) de aditivo	61
Figura 44: Curvas SAXS e valores para q^* e d -spacing nas amostras com diferentes porcentagens de PEG.	62
Figura 45: Amostras preparadas em diferentes temperaturas de evaporação do solvente: (a-c) 80 °C; (d-f) 70 °C; (g-i) 60°C.....	64
Figura 46: Curvas SAXS 1D para amostras preparadas em diferentes temperaturas: 60 °C (a); 70 °C (b) e 80 °C (c).	66
Figura 47: Imagens obtidas por SEM das amostras com morfologia hexagonal (a) e <i>double diamond</i> (b), obtidas a 90 e 70 °C respectivamente.....	67
Figura 48: Histogramas de frequência e distribuição normal do diâmetro dos poros das morfologias hexagonal (a) e <i>Double Diamond</i> (b).....	68

Figura 49: Diagrama ilustrativo da deposição de níquel nas estruturas de PS-b-PEO.	70
Figura 50: Fotografia do filme puro (a), após a deposição do níquel (b) e após a remoção do copolímero (c).	70
Figura 51: Imagens dos filmes com morfologia hexagonal (a-b) e DD (c-d) após remoção da camada superficial polimérica por limpeza com plasma.	72
Figura 52: Ilustração esquemática da conectividade dos poros com morfologia hexagonal (a) e <i>double diamond</i> (b). Adaptado das referências ^{78, 154}	72
Figura 53: Imagens obtidas por TEM da amostra com estrutura DD após a deposição de níquel.	73
Figura 54: Imagens obtidas após remoção do BCP sob ar (a-c) e sob atmosfera de N ₂ (d-f).....	74
Figura 55: Difratoograma de raios-x das amostras tratadas termicamente em ar (NiO) e atmosfera redutora (Ni). Padrões em formatos de barras representam a posição esperada dos picos que caracterizam níquel metálico (preto) e óxido de níquel (cinza).	75
Figura 56: Curvas de espalhamento SAXS da amostra pura (a), após solução de paládio (b) e de níquel (c) e após tratamento térmico sob ar (d) e sob atmosfera redutora (e).	77
Figura 57: Filmes preparados sem adição de vapor extra de solvente (a-b) e com a adição de vapores de metanol (c-d), xileno (e-f) e benzeno (g-h).	79
Figura 58: Filmes preparados utilizando vapor de água para saturar a atmosfera interna à doma. Em (b) superfície próxima à forma de alumínio e em (c) próxima à atmosfera.	80
Figura 59: Curvas SAXS 1D para amostras preparadas em atmosfera saturada com: metanol (a), água (b), xileno (c) e benzeno (d).	81
Figura 60: Medidas obtidas para ângulo de contato nas superfícies dos filmes preparados sem adição de vapor extra (a,b) e com a adição de vapores de xileno (c,d), benzeno (e,f), água (g,h) e metanol (i,j). Inset: ilustração da classificação das superfícies dos filmes preparados.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Copolímeros em bloco tipo Pluronic [®] fornecidos pela BASF. Adaptado da referência ³³	6
Tabela 2: Reflexões correspondentes ao tipo de estrutura ordenada. Adaptado da referência ¹³¹ .	27
Tabela 3: Fator utilizado para calcular o d-spacing de acordo com a morfologia da célula unitária utilizada como referência.	28
Tabela 4: Porcentagem em massa dos filmes produzidos.....	36
Tabela 5: Soluções utilizadas na deposição de níquel.	37
Tabela 6: Propriedades obtidas por GPC e NMR do copolímero formado (PS-b-PEO) e dos seus blocos individualmente (PS e PEO).....	45
Tabela 7: Valores de área obtidos a partir da integração das curvas DTG após deconvolução e porcentagem dos componentes dos filmes contendo aditivo.	55

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Equação de Flory-Huggins.....	13
Equação 2: Lei de Bragg.....	26
Equação 3: Vetor espalhamento.....	26
Equação 4: d-spacing.	26
Equação 5: Número de mols do iniciador (N), sendo m_{total} a massa total e M_{PS-PEO} a massa molar do copolímero em bloco.....	32
Equação 6: Massa de estireno (m_S) utilizada, sendo m_{total} a massa total e M_{PS-PEO} a massa molar do copolímero em bloco e M_{PS} a massa molar do bloco PS.	32
Equação 7: Cálculo do d-spacing para a morfologia hexagonal cilíndrica.....	51
Equação 8: Cálculo do d-spacing para a morfologia double diamond.	65
Equação 9: Cálculo do d-spacing para a morfologia single diamond.....	76

LISTA DE ABREVIACÕES

AFM – Microscopia de Força Atômica
BCP's – Copolímeros em Bloco
BET - Brunauer, Emmett, Teller
CDCl₃ – Clorofórmio Deuterado
CHESS – Cornell High Energy Synchrotron Source
C₃H₆O₃ – Ácido Lático
DMAB – 4-Dimetilamino Benzaldeído
DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial
GPC – Cromatografia de Permeação de Gel
HCl – Ácido Clorídrico
HLB – Balanço Hidrofílico-Lipofílico
H₂O -Água
IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada
LNLS – Laboratório Nacional de Luz Sincrotron
Mn(NO₃)₂ – Nitrato de Manganês (II)
Mw – Massa Molar
Na₃C₆H₅O₇ – Citrato de sódio
NiSO₄ – Sulfato de Níquel
PdCl₂ – Cloreto de Paládio (II)
PDI – Índice de Polidispersão
PEG – Poli(etilenoglicol)
PEO - Poli(óxido de etileno)
PIb-b-PEO - Poli(isobutileno-b-óxido de etileno)
PPO - Poli(óxido de propileno)
PS – Poli(estireno)
PS-b-PLLA – Poli(estireno-b-ácido lático)
PS-b-PMMA - Poli(estireno-b-metacrilato de metila)
SAXS – Espalhamento de raios-x a baixo ângulo
SEM – Microscopia Eletrônica de Varredura

SIM²PLE - *Spinodal decomposition Induced Macro and mesophase separation Plus Extraction by rinsing*

SnCl₂- Cloreto de Estanho (II)

SNIPS -*Self-assembly and Nonsolvent Induced Phase Separation*

TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão

THF – Tetrahidrofurano

TGA – Análise Termogravimétrica

XRD – Difração de raios-x

RESUMO

Materiais inorgânicos com estrutura hierárquica de poros são de grande interesse em aplicações como catálise, adsorção, separação, conservação e armazenamento de energia devido a propriedades como: altas taxas de difusão, elevada área superficial e elevado volume de poros. Neste trabalho, foi demonstrado o preparo de estruturas hierárquicas com porosidade ordenada a partir da automontagem de copolímeros em bloco (BCPs). Para a síntese dos *scaffolds* foi utilizado um método baseado na automontagem de estruturas por decomposição espinodal (SIM²PLE) de uma blenda polimérica formada pelo copolímero poli(estireno-*b*-óxido de etileno) e o homopolímero poli(etileno glicol) (PEG 400) como aditivo. Foi avaliada a influência de diferentes parâmetros como umidade, temperatura, composição da blenda polimérica e a influência de vapores na formação de estruturas hierárquicas com mesoporos ordenados. A partir da variação de temperatura foi possível variar a morfologia dos mesoporos obtendo-se o tipo hexagonal a 90 °C e a morfologia cúbica *double diamond* a 70 °C. Esses *scaffolds* foram então utilizados como *templates* para a síntese de materiais inorgânicos com estrutura hierárquica de poros a partir da deposição não eletrolítica de níquel seguida da remoção do copolímero por diferentes tratamentos térmicos. Essa deposição foi realizada de forma eficiente apenas nos *scaffolds* com morfologia *double diamond* e o sucesso da deposição atribuído principalmente a rede tridimensional interconectada de poros característica dessa morfologia e ausente no tipo hexagonal. Foram obtidas estruturas hierárquicas de materiais inorgânicos como o óxido de níquel e níquel metálicos para as amostras tratadas termicamente em ar e atmosfera redutora, respectivamente. As análises por espalhamento de raios-x a baixo ângulo (SAXS) permitiram verificar uma transição da morfologia *double diamond* dos *scaffolds* para a morfologia *single diamond* das estruturas inorgânicas.

ABSTRACT

Hierarchical porous inorganic materials are of great interest for applications in catalysis, adsorption, separation, energy conversion and storage due to properties as high diffusion rates, high surface area and high pore volumes. In this work, it was demonstrated the preparation of hierarchical structures with ordered porosity from the self-assembly of block copolymers (BCPs). The scaffolds were synthesized using the SIM²PLE method that takes advantage of the spinodal decomposition induced in a block copolymer/extractable additive system (poly(styrene-*b*-ethylene oxide) / PEG 400). The influence of different parameters such as humidity, temperature, polymer blend composition and influence of vapors in the formation of hierarchical structures with ordered mesopores were evaluated. From the temperature variation different mesopores morphology were obtained as the hexagonal type at 90 °C and the double diamond cubic morphology at 70 °C. These scaffolds were then used as hard templates for the synthesis of inorganic materials with hierarchical structure of pores based on the electroless deposition of nickel followed by the removal of the copolymer by different thermal treatments. This deposition was efficient on scaffolds with double diamond morphology and the deposition success attributed mainly to the three-dimensional interconnected pores characteristic of the double diamond morphology and absent in the hexagonal morphology. Inorganic materials with hierarchical structures such as nickel oxide and nickel metal were obtained from thermally treated samples under air and reducing atmosphere, respectively. The SAXS patterns indicated a transition from the double diamond morphology of the scaffolds to a single diamond morphology for the inorganic structures.

1. INTRODUÇÃO

O número de estudos e desenvolvimento de técnicas para a obtenção de materiais inorgânicos com estrutura hierárquica de poros¹⁻³ é crescente nos últimos anos. Tais materiais vêm sendo extensivamente estudados devido a suas propriedades como elevada área superficial e eficiente transporte de massa, que são desejadas em diversas aplicações, tais como processos catalíticos⁴⁻⁷ e conversão e armazenamento de energia⁸⁻¹⁰.

Materiais metálicos com estrutura nanoporosa agregam, às propriedades dos metais, aquelas associadas às nanoestruturas, gerando materiais com elevadas condutividades elétrica e térmica, baixas densidades relativas, elevadas porosidade e área superficial. Dentre as técnicas mais utilizadas para a produção dessas estruturas metálicas nanoporosas está a dissolução química e eletroquímica de componentes conhecida como *dealloying*¹¹⁻¹³, sendo também utilizadas técnicas como a sol-gel¹⁴⁻¹⁶ e a síntese por combustão^{17, 18}. Apesar desses métodos serem eficientes na produção de metais nanoporosos eles apresentam limitações quanto a ordenação dos poros formados, produzindo materiais altamente desordenados¹⁹⁻²¹. Uma alternativa é a utilização de *scaffolds* produzidos a partir da automontagem de copolímeros em bloco (BCPs) como *template*, ou seja, modelo para a obtenção de materiais metálicos com estrutura ordenada de poros²¹⁻²⁵.

Apesar dos diversos estudos envolvendo a utilização de BCPs como *template* para a síntese de materiais inorgânicos nanoporosos, ainda são poucos os trabalhos que descrevam a síntese desses materiais inorgânicos com estruturas hierárquicas de poros. Um trabalho descrevendo esse tipo de material foi publicado por Gu e colaboradores²⁶, entretanto, a estrutura formada não possuiu mesoporos ordenados.

Recentemente, foi desenvolvido por Sai e colaboradores²⁷, um método para a preparação de estruturas poliméricas hierárquicas que combinam macro e mesoporos, sendo possível a obtenção de mesoporos ordenados. Esse método, chamado de SIM²PLE (*Spinodal decomposition Induced Macro and mesophase separation Plus Extraction by rinsing*), se baseia na separação de fases induzida por decomposição espinodal de uma mistura polimérica de BCP e aditivo e exposição dos poros por extração desse aditivo por lavagem.

Nesse trabalho, será descrita uma nova forma de fabricação de materiais inorgânicos através da utilização de *scaffolds* de copolímeros em bloco obtidos pelo método SIM²PLE como suporte para a deposição não eletrolítica de níquel. Gerando assim, materiais inorgânicos com estrutura hierárquica contendo mesoporos ordenados com destaque para a transferência de estrutura ordenada dos *scaffolds* utilizados para o novo material formado.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

- Obter materiais inorgânicos com estrutura hierárquica de poros a partir da deposição não eletrolítica de níquel em *scaffolds* de copolímeros em bloco obtidos pelo método SIM²PLE.

2.2 Objetivos específicos

- Preparar filmes de PS-b-PEO com estrutura hierárquica de poros e mesoporos ordenados utilizando o método SIM²PLE;
- Avaliar a influência dos parâmetros de preparação dos filmes na estrutura formada;
- Preencher com níquel, por deposição não eletrolítica, os mesoporos formados;
- Remover por diferentes tratamentos térmicos o copolímero em bloco;
- Avaliar a transferência da estrutura do filme polimérico para os materiais formados.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Copolímeros em bloco anfifílicos

Copolímeros em bloco (BCPs) são macromoléculas que consistem em dois ou mais blocos de polímeros ligados covalentemente entre si. Os BCPs são formados por uma sequência de monômeros combinados em diferentes arquiteturas e classificados de acordo com a organização dos blocos, como dibloco, tribloco, multibloco (para os tipos lineares) e estrela (Figura 1)²⁸.

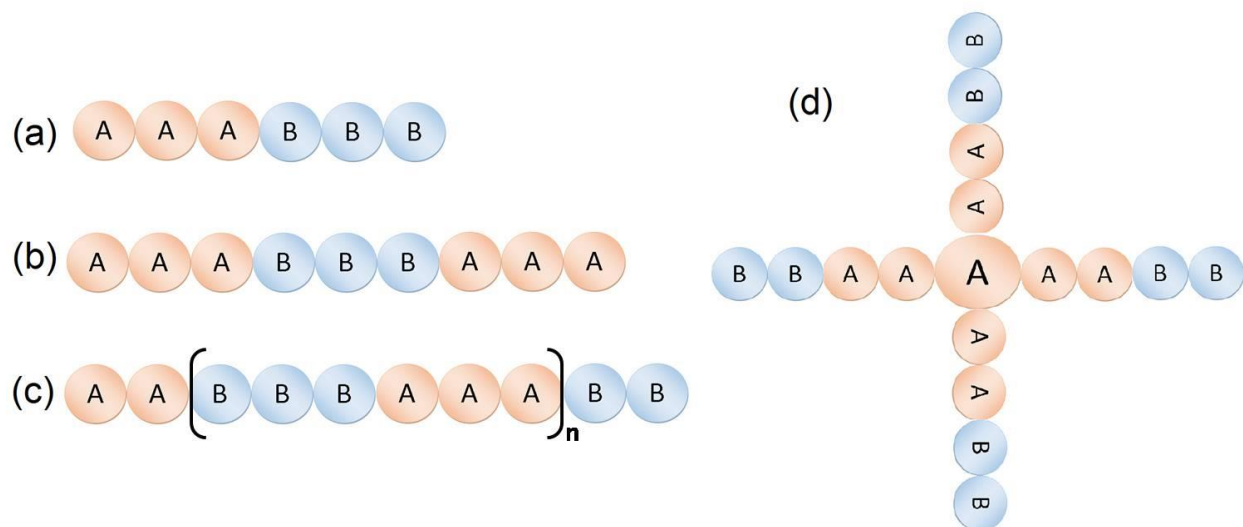


Figura 1: Ilustrações para os tipos de copolímeros em bloco. a) Dibloco; b) Tribloco; c) Multibloco; d) Estrela. Adaptado da referência²⁸.

Os copolímeros em bloco apresentam a vantagem de unir, por meio de ligações covalentes, blocos semelhantes ou blocos muito distintos, o que possibilita a formação de uma gama muito extensa de diferentes copolímeros com propriedades características dos blocos constituintes. Quando a síntese desses copolímeros envolve a união de blocos quimicamente distintos e normalmente imiscíveis, ela gera copolímeros conhecidos como anfifílicos²⁹. O termo anfifílico é utilizado para definir moléculas que possuem afinidade por quaisquer dois solventes que sejam incompatíveis um com o outro, ou também pode ser definido como moléculas que possuem em suas estruturas regiões de caráter hidrofílico e regiões de caráter hidrofóbico (Figura 2)³⁰.

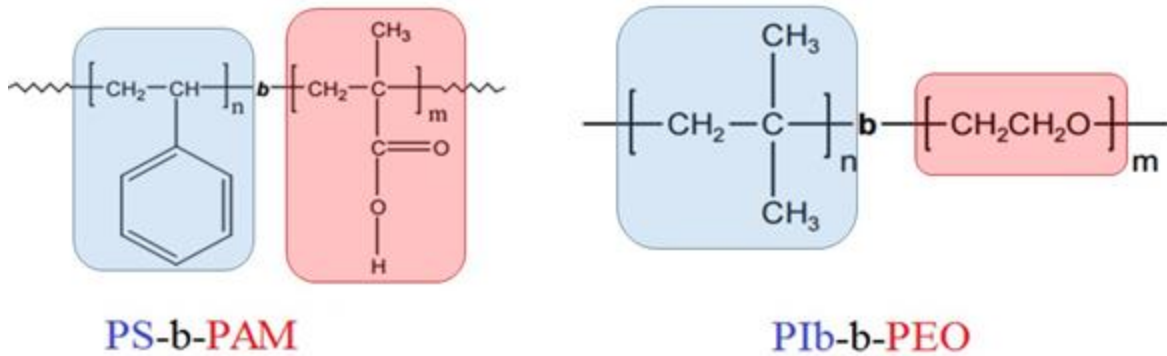


Figura 2: Representação de copolímeros em bloco anfifílicos: Poli(estireno-b-ácido metacrílico) (PS-b-PAM) e Poli(isobutileno-b-óxido de etileno) (PIb-b-PEO). Blocos hidrofóbicos marcados em azul e blocos hidrofílicos em vermelho.

A união de blocos com miscibilidades distintas resulta em copolímeros com propriedades que possibilitam que esses materiais sejam utilizados nas mais variadas aplicações. Além disso, é possível alterar as propriedades e a solubilidade do copolímero variando o tamanho e a proporção dos blocos. Um exemplo disso são os copolímeros tribloco do tipo Poli(óxido de etileno-b-óxido de propileno-b-óxido de etileno), PEO_x - PPO_y - PEO_x , onde X e Y representam o número de unidades de PEO e de PPO, respectivamente. Esses copolímeros chamados poloxamer e conhecidos comercialmente como Pluronic[®], são formados por dois blocos hidrofílicos PEO e um bloco hidrofóbico PPO, conforme ilustrado na Figura 3^{31,32}.

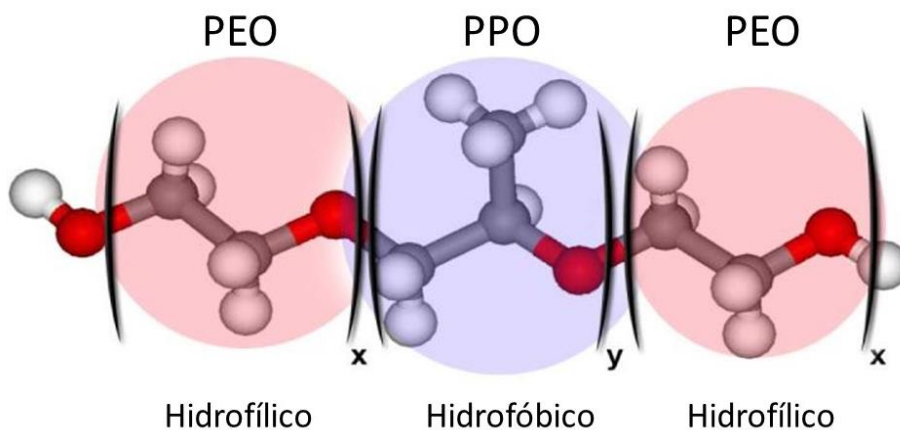


Figura 3: Ilustração do copolímero tribloco PEO-PPO-PEO. Adaptado da referência³².

Os diferentes valores de massa molar (M_w) e as diferentes proporções entre os blocos, irão proporcionar propriedades características a cada copolímero, como no caso dos copolímeros do tipo Pluronic® L61, P85 e F127 descritos na Tabela 1. Esses copolímeros podem ser caracterizados segundo o balanço hidrofílico-lipofílico (HLB) que mede o grau de hidrofobia ou hidrofília da molécula, podendo ser utilizado para prever suas propriedades³³. Os valores de HLB diminuem com o aumento da hidrofobia do material e aumentam com o aumento da hidrofília. Observando-se os valores de HLB listados para os copolímeros na Tabela 1, pode-se afirmar que o aumento da fração de bloco hidrofóbico (PPO) em relação ao bloco hidrofílico (PEO) leva a diminuição do HLB, portanto, o caráter hidrofóbico é maior no Pluronic® L61³³.

Além das proporções entre os blocos, a massa molar do copolímero também irá definir algumas propriedades finais como, por exemplo, o estado físico do copolímero. No caso do Pluronic®, o estado físico é indicado pela primeira letra do seu código: as letras indicam que o copolímero se apresenta na forma líquida (L), pastosa (P) ou em flocos (F), correspondente ao estado sólido³⁴. Esses copolímeros tendem a ser líquidos, quando possuem massas molares baixas, e pastoso ou sólido com o aumento da massa molar. Com isso, variando-se a composição e o tamanho do copolímero em bloco é possível obter materiais com as mais variadas propriedades. O tamanho dos blocos, sua proporção e a massa molar do copolímero podem ser definidos durante sua síntese.

Tabela 1: Copolímeros em bloco tipo Pluronic® fornecidos pela BASF. Adaptado da referência³³.

Pluronic®	Massa Molar ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Composição	HLB
L61	1950	PEO ₂ -PPO ₃₀ -PEO ₂	3
P85	4600	PEO ₂₆ -PPO ₄₀ -PEO ₂₆	16
F127	12600	PEO ₁₀₀ -PPO ₆₆ -PEO ₁₀₀	22

A síntese de copolímeros em bloco pode ser feita por meio de diferentes técnicas de polimerização que incluem a polimerização aniônica^{35, 36}, catiônica^{37, 38}, e por radical livre³⁹, dentre outras. A escolha do tipo de síntese a ser utilizada depende do tipo de copolímero que se deseja formar, bem

como da infraestrutura disponível. Diante disso, dar-se-á ênfase apenas a técnica utilizada nesse trabalho, polimerização aniônica.

3.2 Polimerização aniônica

A polimerização aniônica é uma polimerização de adição que acontece seguindo as etapas de iniciação, propagação e terminação⁴⁰. A etapa de iniciação da polimerização aniônica se dá por uma adição nucleofílica à dupla ligação do monômero, ou seja, a adição de um ânion ao monômero através da sua ligação dupla (Figura 4a)^{41, 42}. Dentre os agentes nucleofílicos mais utilizados nesse tipo de polimerização, estão os carbânions, em particular os alquil-lítios⁴³. Na etapa de propagação, ocorre o crescimento da cadeia polimérica com o ataque nucleofílico do centro ativo (formado na iniciação) a uma molécula do monômero. Ocorrendo a transferência do centro ativo de monômero a monômero (Figura 4b).

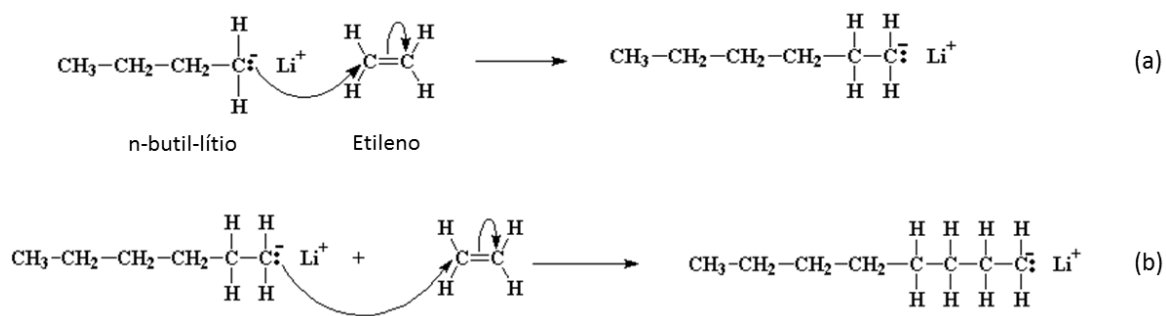


Figura 4: Representação da polimerização aniônica do monômero etileno utilizando o n-butil-lítio como iniciador: (a) etapa de iniciação e (b) etapa de propagação. Adaptado da referência⁴⁴.

Quando a polimerização acontece com a ausência de uma reação de terminação espontânea esta é chamada de polimerização viva “*living polymerization*”⁴⁵. Em uma polimerização aniônica do tipo “viva”, a etapa de propagação ocorre até que os monômeros sejam completamente consumidos e o centro ativo continua presente, permitindo que o sistema continue a se propagar, caso mais monômeros sejam adicionados (Figura 5). A terminação do copolímero pode ser feita pela adição de um agente de terminação⁴¹.

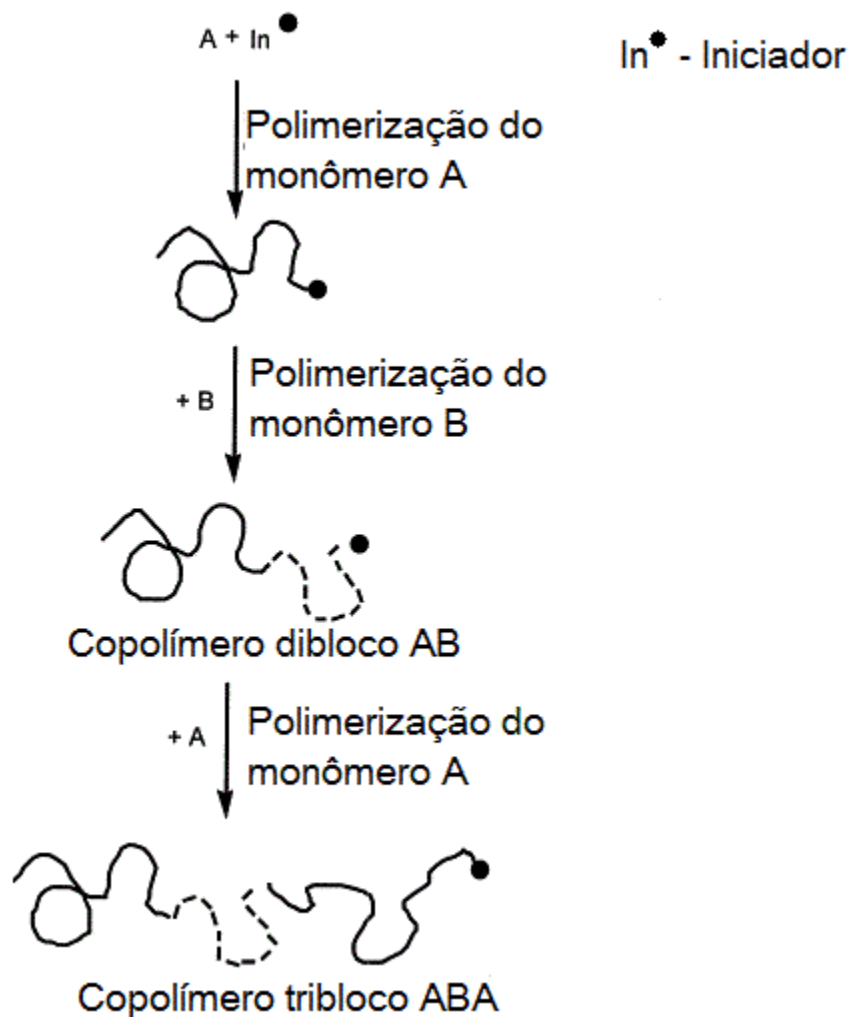


Figura 5: Esquema da polimerização “viva” seguida da adição de monômeros para a síntese de copolímeros em bloco. Adaptado da referência⁴⁶.

Apesar de, ao longo dos anos, outras formas de polimerização “viva” terem sido desenvolvidas, a polimerização aniônica “viva” ainda é uma das melhores formas de polimerização para preparação de copolímeros em bloco baseados em monômeros de estireno, isopreno, 1,3-butadieno e 2-vinilpiridina, devido ao alto controle sobre a massa molar e a estreita distribuição das mesmas resultando em copolímeros com baixa dispersidade(PDI)^{47, 48}.

A polimerização aniônica “viva” do monômero de estireno é considerada o tipo ideal de sistema “vivo” produzido por esse tipo de polimerização, permitindo a síntese de variados tipos de copolímeros em bloco, dentre eles o PS-b-PEO⁴⁸.

3.3 Poli(estireno-b-óxido de etileno)

O PS-b-PEO é um copolímero dibloco anfifílico que apresenta em sua estrutura um bloco hidrofílico (PEO) e um bloco hidrofóbico (PS) como ilustrado na Figura 6a. Esse copolímero pode ser sintetizado por polimerização aniônica “viva” com a adição do óxido de etileno à cadeia polimérica de estireno.

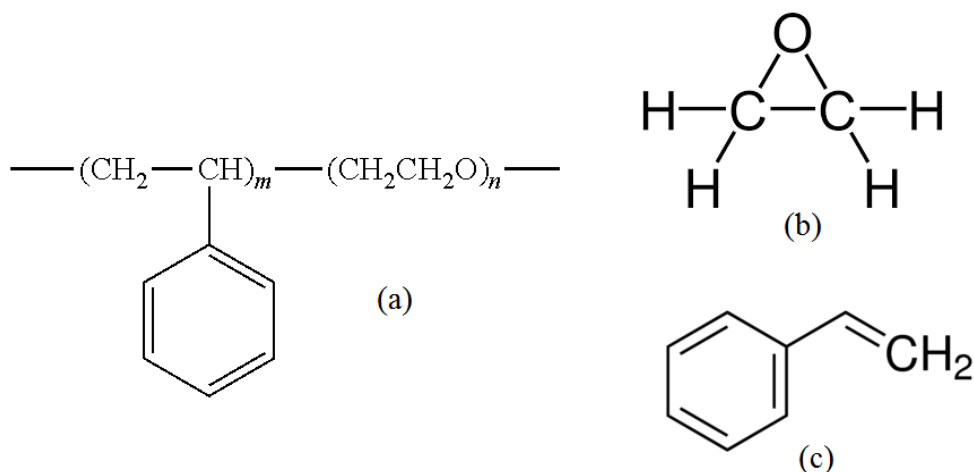


Figura 6: Ilustração do copolímero em bloco PS-b-PEO (a) e os monômeros: óxido de etileno (b) e estireno (c).

O poli(óxido de etileno), cujo monômero é o óxido de etileno (Figura 6b), é um polímero cristalino, solúvel em água, disponível em uma ampla faixa de massas molares (M_w). O poli(óxido de etileno) com baixa massa molar, normalmente abaixo de $20.000 \text{ g.mol}^{-1}$, é conhecido também como poli(etileno glicol) (PEG)⁴⁹. Essa ampla faixa de massas molares é responsável pela grande variação de propriedades em diferentes PEO. Como exemplo podemos citar que esse polímero, em temperatura ambiente, pode ser líquido ($M_w < 600 \text{ g.mol}^{-1}$), pastoso ($M_w < 3000 \text{ g.mol}^{-1}$) e sólido ($M_w > 3000 \text{ g.mol}^{-1}$). Outras propriedades que variam com a massa molar são as temperaturas de

fusão e de transição vítrea (Tg), como exemplo, valores de Tg como -42 e -54 °C para o PEO com massa molar de 1.100 e 450.000 g.mol⁻¹, respectivamente⁵⁰.

Estudos relacionados ao PEO têm sido realizados ao longo de muitos anos principalmente devido a sua vasta gama de propriedades como biocompatibilidade, baixa toxicidade e baixa temperatura de transição vítrea⁵¹. Além disso, possui capacidade de formar ligações de hidrogênio devido a presença do grupo hidroxila em suas extremidades⁵². Essas propriedades permitem que o PEO e seus copolímeros sejam utilizados em variadas aplicações como: liberação controlada de fármacos^{53, 54}, surfactantes³⁴, modificadores de superfície^{55, 56}, dispositivos eletroquímicos^{57, 58}, dentre outras.

O poliestireno é um polímero termoplástico sintetizado a partir do monômero de estireno (Figura 6c) e possui temperatura de transição vítrea próxima de 100 °C⁵⁹⁻⁶¹. Devido a seu baixo custo, facilidade de processamento e não toxicidade, o PS atático é amplamente utilizado em diversos produtos como embalagens^{62, 63}, adsorventes^{64, 65}, automóveis^{66, 67} e espumas⁶⁸⁻⁷⁰. Dentre as limitações do poliestireno podemos citar o fato de não ser biodegradável⁷¹ e também o fato de ser um material rígido e frágil⁷².

A utilização de blocos de poliestireno e poli(óxido de etileno) para compor um mesmo copolímero permite unir propriedades desejáveis de ambos, minimizando o efeito das limitações existentes quando utilizados separadamente. Um exemplo disso é a utilização desse copolímero em aplicações como eletrólitos usados em baterias. Para tal aplicação, alguns requisitos como elevado valor de constante dielétrica, baixa temperatura de transição vítrea e capacidade de solvatação de íons lítio são atendidas pelo PEO, por outro lado, propriedades como alto módulo de elasticidade e integridade mecânica são atendidas pelo bloco de PS⁷³.

As características finais do copolímero formado estão diretamente ligadas ao processo de associação dos blocos, variando de acordo com a composição e a massa molar dos mesmos. Propriedades como a solubilidade do BCP pode variar de acordo com a proporção e o tamanho dos blocos, como exemplificado anteriormente para os copolímeros do tipo Pluronic[®]. O PS-b-

PEO é sempre solúvel em solventes como tetrahidrofurano e tolueno, podendo também ser solúvel em água e metanol caso presente baixa massa molar e o PEO como bloco em maior proporção⁵⁰.

Um estudo sobre a influência da composição do copolímero PS-b-PEO na formação de nanoestruturas foi realizado por Glagola e colaboradores⁷⁴. Foram preparados filmes em um substrato de mica pela técnica de Langmuir–Blodgett utilizando copolímeros com o bloco PEO invariável ($M_w = 17.000 \text{ g.mol}^{-1}$) e o bloco PS com massas molares variando de 3.600 a 200.000 g.mol^{-1} . As nanoestruturas formadas foram avaliadas por microscopia de força atômica (AFM) representadas na Figura 7. O filme obtido apresentou a superfície superior formada pelo bloco PS (representado na figura como os domínios mais claros) e a superfície inferior formada pelo bloco PEO que foi adsorvido no substrato devido ao caráter hidrofílico da mica (representados pelo fundo escuro). Foi possível observar que os filmes com porcentagem de 7,4 % de PEO apresentaram estrutura semelhante ao que foi chamado de continentes (Figura 7a). Com porcentagens de 12,2 e 20,5 % de PEO, as amostras apresentaram morfologia tipo espaguete (Figura 7b-c). Foi observado que em menor porcentagem de PEO, a quantidade dessa morfologia aumentou. As amostras contendo acima de 34,7% de PEO formaram estruturas com morfologia semelhante a pontos (dots) (Figura 7d-f). Mostrando a possibilidade de se controlar a morfologia formada por meio da variação entre a composição dos blocos de um copolímero e a potencial aplicação desse estudo na formação de *templates*.

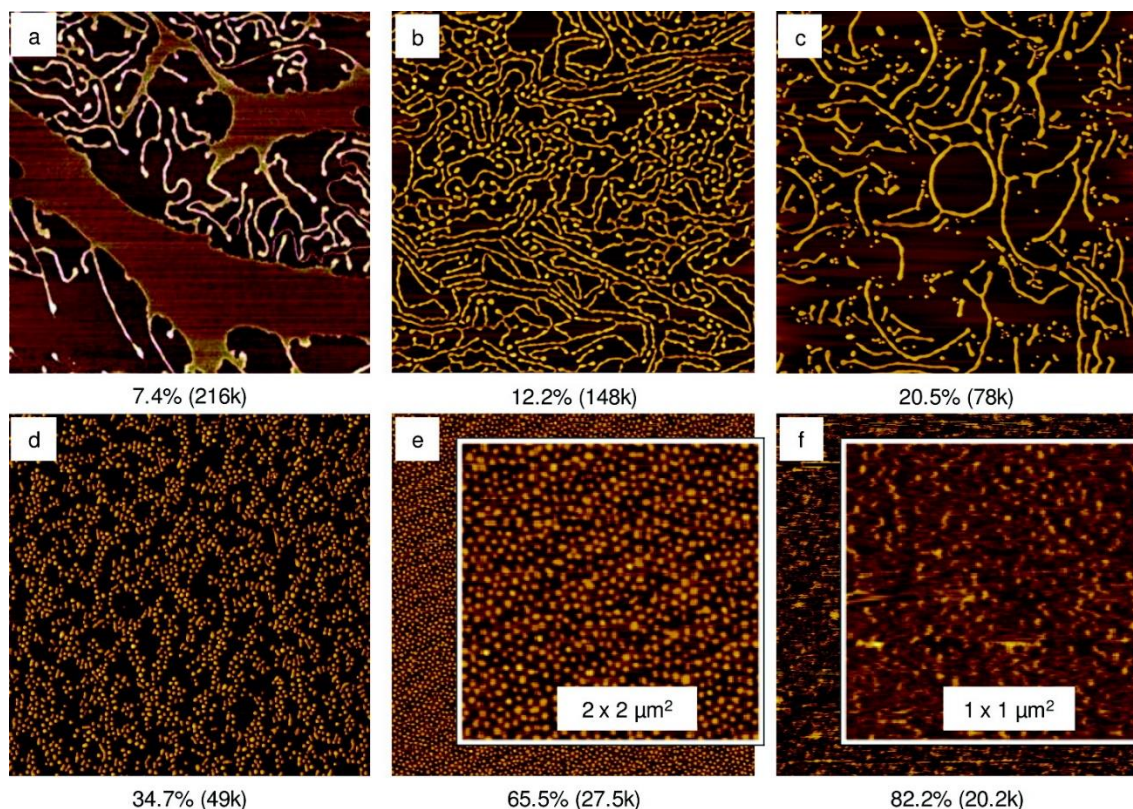


Figura 7: Imagens representativas dos filmes de PS-PEO obtidas por AFM contendo a porcentagem em massa (%m/m) do bloco PEO e a massa molar do copolímero. As dimensões das imagens são de $100 \mu\text{m}^2$ para a-d, $4 \mu\text{m}^2$ e $1 \mu\text{m}^2$ para as figuras ampliadas de e e f, respectivamente⁷⁴.

O PS-*b*-PEO é também muito utilizado devido à forte força de segregação entre os blocos, permitindo a sua auto montagem em estruturas bem definidas que podem ser utilizadas como suporte (*scaffolds*) para o crescimento de células e partículas inorgânicas, e também como *templates*, ou seja, modelos para a fabricação de nanoestruturas⁷⁵.

3.4 Copolímeros automontáveis

Copolímeros em bloco anfifílicos, como o PS-PEO, possuem a capacidade de automontagem (*self-assembly*), ou auto-organização espontânea através de interações não covalentes. Esses copolímeros, devido a incompatibilidade termodinâmica entre os blocos poliméricos, podem se

auto-organizar em uma orientação preferencial onde o contato entre os blocos semelhantes é maximizado e o contato entre os blocos distintos, minimizado, formando as microfases^{30, 76}.

Para que a automontagem ocorra é necessário que os componentes do copolímero tenham mobilidade, ocorrendo normalmente quando usados acima das suas temperaturas de transição vítrea, ou em soluções, sendo o estado estacionário do material definido por um balanço entre forças de atração e repulsão⁷⁷. Quando os copolímeros estão fundidos ou em solventes não seletivos, a força de separação entre as fases é ocasionada pela interação repulsiva entre os blocos constituintes do copolímero. Já em solvente seletivo, deve ser levado em consideração as diferentes solubilidades dos blocos constituintes³⁰.

O parâmetro de Flory-Huggins (χ_{AB}) descreve a força motriz para essa separação da microfase (Equação 1), onde z é o número de vizinhos mais próximos por unidade de repetição no polímero, $k_B T$ é a energia térmica, e ϵ_{AB} , ϵ_{AA} e ϵ_{BB} são as energias de interação por monômeros entre A e B, A e A, e B e B, respectivamente. Os valores de χ_{AB} indicam interações favoráveis ou desfavoráveis^{78, 79}.

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

Equação 1: Equação de Flory-Huggins.

Dois outros parâmetros que também determinam a morfologia da microfase são o grau de polimerização (N) e a composição relativa dos blocos (f). Quando acontece a separação em microfases, os microdomínios formam um arranjo regular característico de uma estrutura periódica. Fases periódicas comuns para copolímeros incluem: estrutura cúbica de corpo centrado, cilindros hexagonais, giróides bicontínuos e lamelas (Figura 8). Copolímeros dibloco (A-B) têm sua microfase separada na escala nanométrica (5-100nm) e são capazes de produzir nanoestruturas complexas com várias morfologias, dependendo da fração de um bloco em relação ao outro (f_A e f_B)^{78, 79}.

As transições entre o estado ordenado e desordenado conhecidas como transições ordem-desordem podem acontecer com a variação de temperatura do sistema. Em baixas temperaturas a interação entre os blocos é dominante, ocasionando a formação das microfases, ou seja, de um estado ordenado. Já em altas temperaturas o sistema é dominado por fatores entrópicos levando a formação de fases desordenadas⁷³.

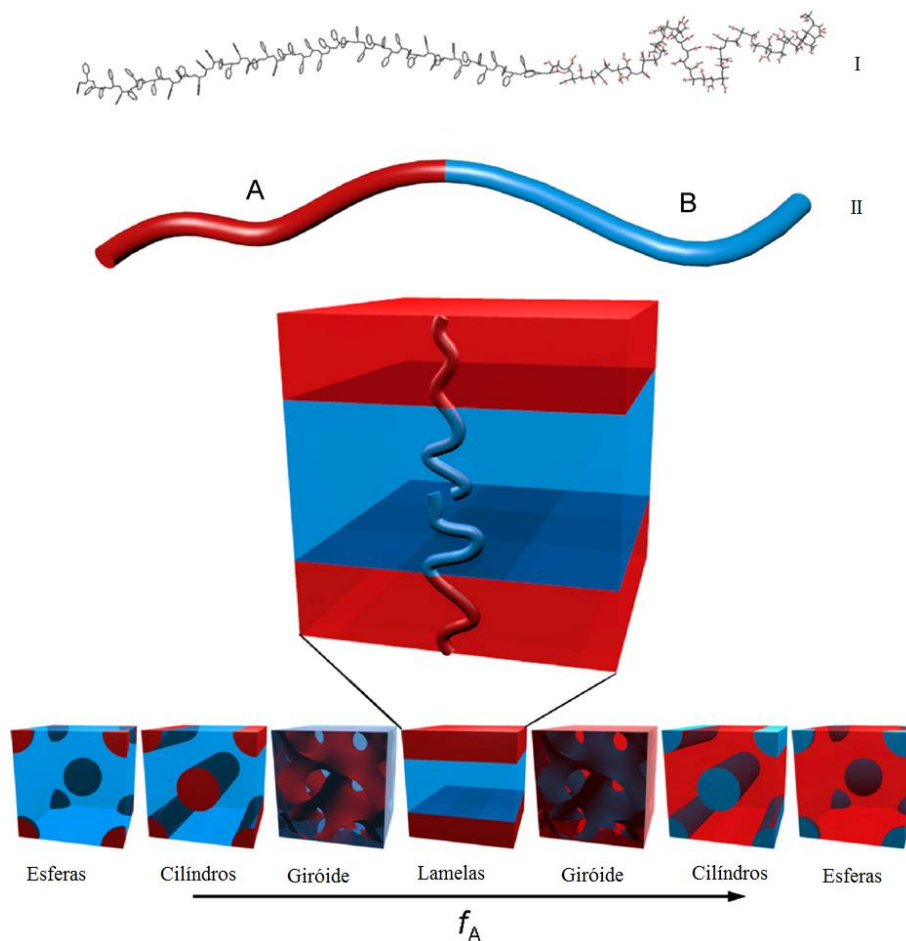


Figura 8: Ilustração da morfologia das fases termodinamicamente estáveis de um copolímero dibloco. A molécula I, referente ao copolímero PS-b-PMMA, é representada de forma simplificada em II. As cadeias se auto-organizam de tal forma que o contato entre os blocos imiscíveis é minimizado, com a estrutura determinada principalmente pela proporção relativa dos dois blocos (f_A). Adaptado da referência⁷⁹.

A automontagem de copolímeros em bloco pode ser dividida em estáticas ou dinâmicas. A automontagem estática acontece de forma autônoma, em equilíbrio, ou quando não há forças externas relevantes, enquanto que a dinâmica ocorre fora do equilíbrio, na presença de forças externas, onde a estrutura formada depende da energia externa aplicada ao sistema⁸⁰. A automontagem é utilizada para produzir nanoestruturas que imitam sistemas naturais, como o crescimento celular e a mineralização dos ossos, onde forças de interação fracas são usadas para controlar o arranjo espacial das montagens.

Semelhante ao DNA em sistemas biológicos, os BCPs armazenam informações em sua sequência primária. Essas informações podem ser lidas ou usadas diretamente para estruturar outros materiais com características nanométricas bem definidas pelo do método *bottom-up* (de baixo para cima). O alto grau de controle da morfologia 3D nessa pequena escala de comprimento é difícil de ser alcançado por métodos convencionais como o *top-down* (de cima para baixo). Comparados ao DNA, os BCPs têm baixa complexidade da sequência primária o que os tornam sinteticamente mais acessíveis em larga escala, mas com conteúdo de informação suficiente para permitir a automontagem em nanoestruturas complexas^{78,79}.

3.5 Materiais mesoporosos ordenados

Materiais mesoporosos são formados por poros com diâmetros entre 2 e 50 nm⁸¹. O termo ordenado é utilizado para materiais com mesoporos de mesma morfologia alinhados/organizados de forma regular⁸². Eles apresentam poros interconectados com morfologia e tamanho controláveis, além disso, também é possível controlar a composição química das paredes dos poros⁸³. Essas propriedades, aliadas a elevada área superficial (~800 a 1000 m².g⁻¹), tornam esses materiais aplicáveis em áreas como liberação controlada de fármacos⁸⁴⁻⁸⁶, catálise⁸⁷⁻⁹⁰, adsorção^{91,92}, armazenamento e conversão de energia⁹³⁻⁹⁵.

A síntese de mesoestruturas ordenadas se baseia principalmente na utilização de *templates*, ou seja, utilização de modelos para a réplica dessas estruturas. A utilização de *templates* vem sendo estudada desde a síntese dos primeiros materiais mesoporosos de sílica⁹⁶. Os métodos de

transferência da estrutura por *templates* podem ser classificados como “*hard*” e “*soft*”, ilustrados na Figura 9.

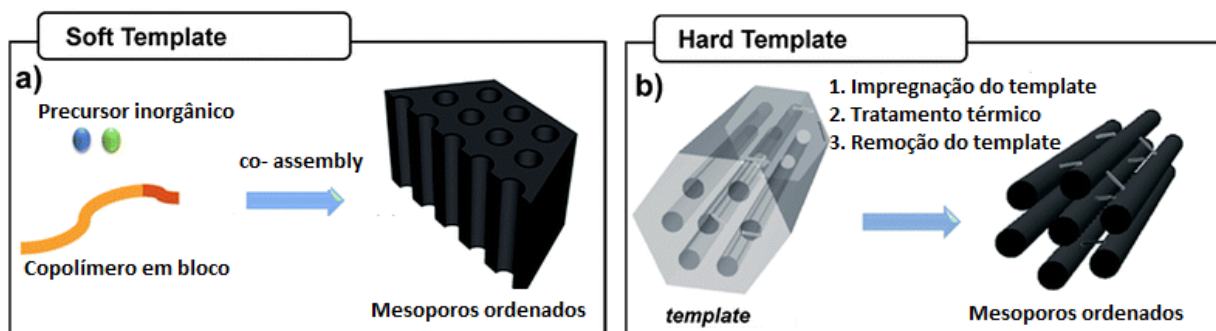


Figura 9: Ilustração esquemática: a) *Soft template* e b) *Hard template*. Adaptado da referência⁸³

No método *soft template*, Figura 9a, a estrutura ordenada é obtida por meio de uma auto-organização que envolve um copolímero em bloco anfifílico e também outras espécies, como por exemplo, precursores inorgânicos e nanopartículas, formando um material híbrido orgânico-inorgânico^{83, 97}. O copolímero é responsável pela formação da mesoestrutura, sendo também chamado de agente direcionador da estrutura, sendo removido do material formado por lavagem ou tratamento térmico, gerando materiais inorgânicos com estrutura ordenada de poros^{83, 97}.

No método *hard template*, Figura 9b, são utilizados como *template* materiais em seu estado sólido, ou seja, estruturas com mesoporos já formados⁹⁷. Nesse caso, a formação de um novo material mesoporoso pode ser feita através do preenchimento dos mesoporos do *template* com o material ou os precursores do que se deseja formar, seguido pela remoção do *template*⁹⁸.

Comparando-se o *soft* e o *hard template*, pode-se dizer que o *hard template* é um método mais demorado e trabalhoso pois envolve mais etapas que o *soft*, além disso, a morfologia obtida fica limitada a morfologia do *template*. Entretanto, é altamente eficaz na preparação de mesoestruturas que complementam a forma original do *template*^{98, 99}. Já o *soft template* requer um número menor de etapas na produção de mesoestruturas e é um método eficiente para síntese do tipo *bottom up*. Entretanto, esse método envolve o controle do *self-assembly* que utiliza outras espécies além do copolímero em bloco. Outra desvantagem é que a estrutura formada pode facilmente desintegrar

com a remoção do *template*^{98, 99}. Como alternativa para contornar as limitações de cada método, alguns trabalhos vêm utilizando os dois métodos em uma mesma rota sintética^{98, 100, 101}.

No trabalho realizado por Shon e colaboradores¹⁰¹ é utilizada uma combinação dos dois métodos para a obtenção de mesoporos. O primeiro, considerado *soft template*, envolve a utilização de um copolímero, o Pluronic®, como agente direcionador da estrutura para uma fonte de sílica, o reagente orto silicato de tetraetila. Ambos são colocados em solução de ácido clorídrico e a formação da estrutura ocorre com a evaporação do solvente. O copolímero é então removido por calcinação formando uma estrutura de sílica mesoporosa. O segundo, *hard template*, envolve a impregnação da estrutura de sílica com uma solução contendo nitrato de prata. O *template* é então removido por lavagem em solução de hidróxido de sódio. As imagens apresentadas na Figura 10 confirmam a obtenção das estruturas de prata formadas por mesoporos ordenados.

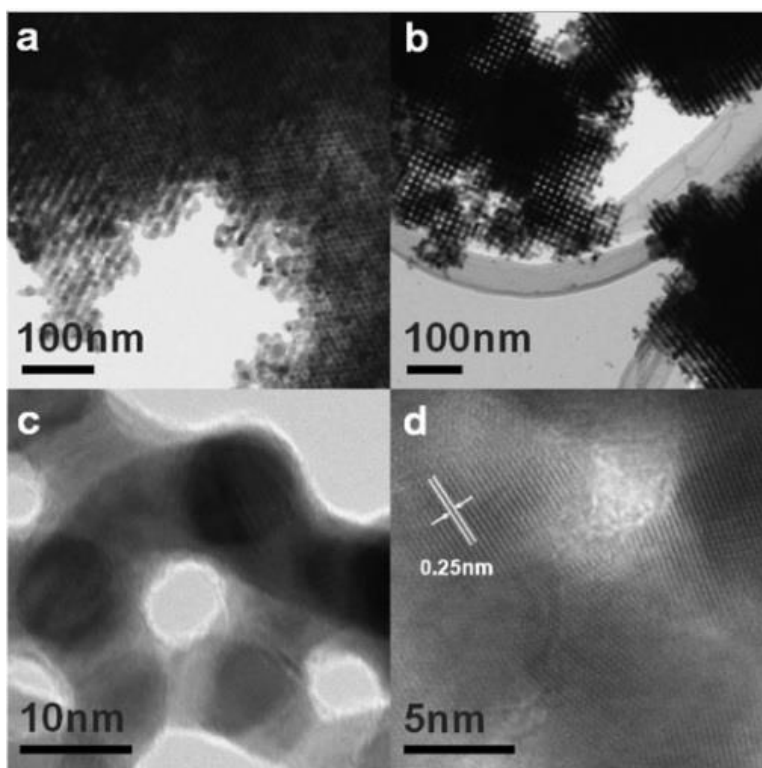


Figura 10: Imagens dos mesoporos de prata obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). Adaptado da referência¹⁰¹.

3.6 Materiais com estrutura hierárquica de poros

Alguns materiais podem apresentar, em uma mesma estrutura, diferentes escalas de porosidade. Os poros são classificados pela IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) em três classes de acordo com seu tamanho: Macroporosos, com diâmetro de poros superior a 50 nm, mesoporosos, com diâmetros entre 2 e 50 nm, e microporosos, com diâmetros inferiores a 2 nm⁸¹. A palavra “nano” se refere a tamanhos entre 1 e 100 nm, portanto, todas as três classes de poros citadas acima podem ser denominadas de nanoporos, quando possui tamanho de diâmetro dentro desse intervalo⁹⁷.

As zeólitas, nanomateriais baseados em alumínio silicatos, são exemplos de materiais microporosos extensamente utilizados nas indústrias químicas e petroquímicas devido a suas propriedades de catálise^{102, 103} e adsorção^{104, 105}. Materiais microporosos apresentam ultra-alta área superficial (em alguns estudos foram obtidos valores como 2.420¹⁰⁶ e 2.869¹⁰⁷ m².g⁻¹). Apesar de intensamente utilizados, os materiais microporosos apresentam como limitação a pequena abertura dos poros, a qual pode ser superada pelo uso de materiais mesoporosos que apresentam tamanhos de poros com aberturas mais acessíveis^{102, 103}.

Já os materiais macroporosos apresentam áreas superficiais mais baixas (em alguns trabalhos foram obtidos valores de 10¹⁰⁸ e 74¹⁰⁹ m².g⁻¹). Entretanto, esses materiais apresentam uma área superficial mais acessível devido ao seu diâmetro de poros, o que torna esses materiais aplicáveis em cromatografia¹¹⁰ e na separação de componentes biológicos¹¹¹.

Uma estrutura contendo poros em diferentes dimensões é conhecida como estrutura hierárquica de poros. Materiais com estruturas hierárquicas são abundantes em sistemas biológicos (Figura 11) e são formadas por meio de interações fracas e condições ambientais. Esses materiais naturais servem como inspiração para a geração de estruturas hierárquicas sintéticas¹¹².

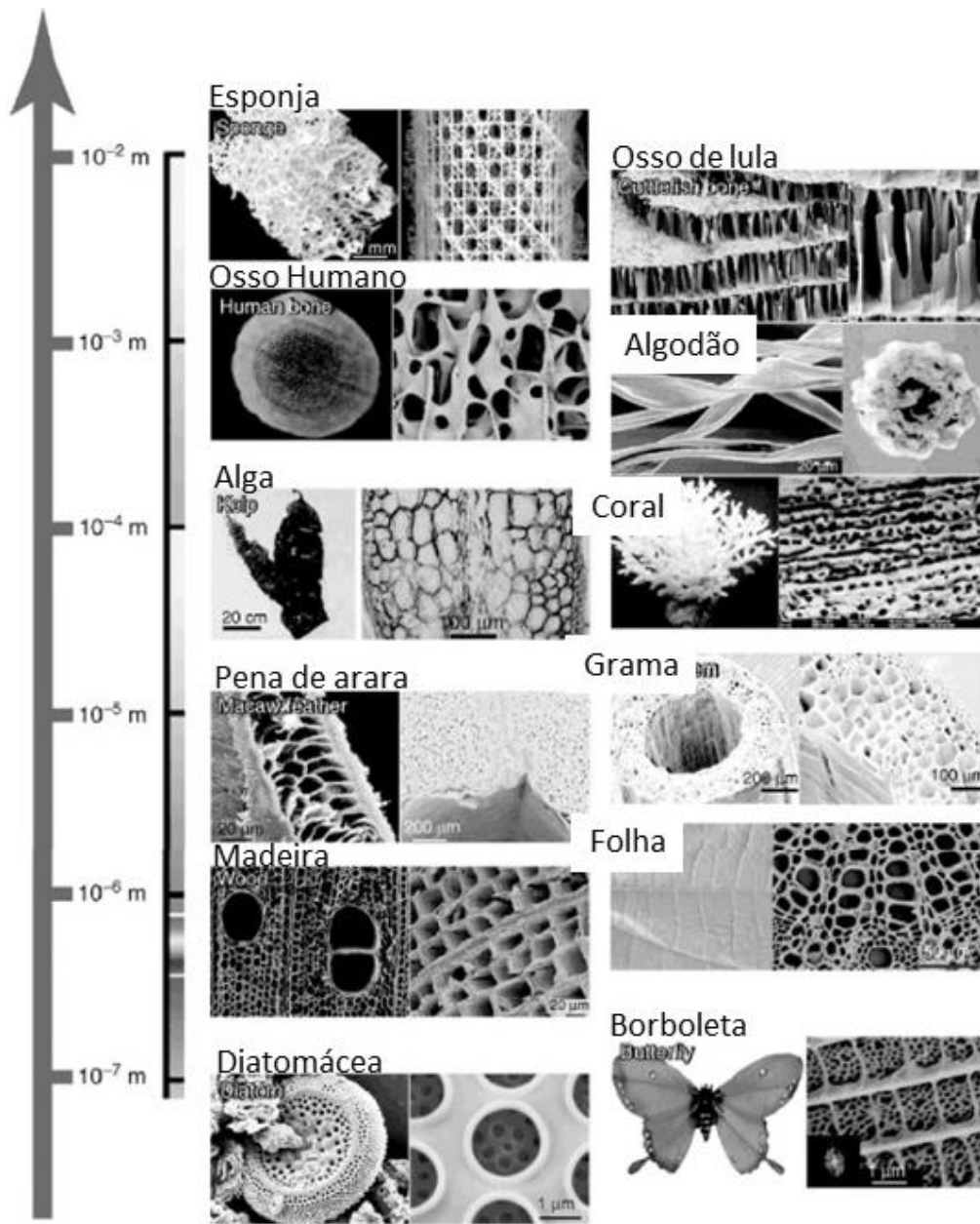


Figura 11: Exemplos de materiais naturais com estrutura hierárquica de poros. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura e microscopia ótica. Adaptada da referência¹¹².

A utilização de materiais naturais como *hard template* pode ser visto no trabalho descrito por Zhu e colaboradores¹¹³. Nele foram utilizadas mudas de plantas (que apresentam estrutura hierárquica) para a obtenção de estruturas sintéticas com hierarquia de poros com aplicação como eletrodos. Mudas de plantas foram transplantadas para crescimento hidropônico em soluções aquosas

contendo sais metálicos dissolvidos (SnCl_2 e $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$). Conforme ilustrado pela Figura 12, após o crescimento das plantas e absorção do sal metálico disponível na solução, as plantas foram cortadas e separadas por partes (Figura 12c). Por calcinação em atmosfera inerte (Figura 12d), foi feita a conversão das estruturas em nanocompósitos de carbono e o óxido do íon metálico absorvido com estrutura hierárquica de poros (Figura 12h). As propriedades eletroquímicas das amostras produzidas foram avaliadas e mostraram que a estrutura hierárquica de poros presente no material auxiliou no transporte de íons e elétrons, e também suportou o carregamento mecânico durante os ciclos eletroquímicos, funcionando como um eletrodo de bateria de alta densidade de potência.

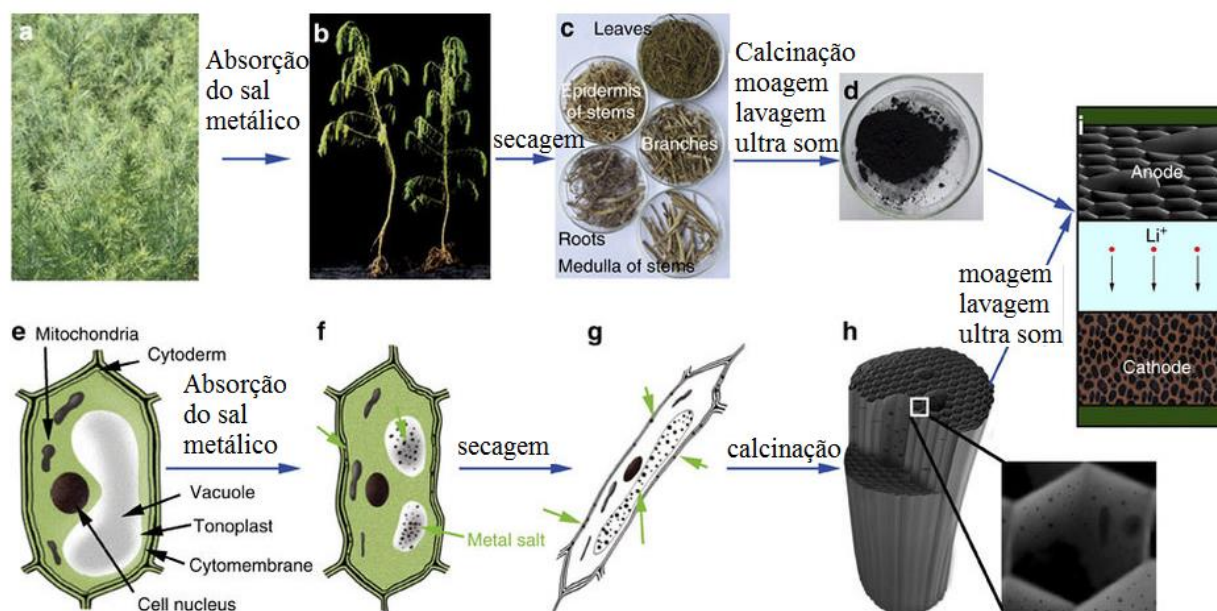


Figura 12: Ilustração esquemática das estruturas tridimensionais de carbono e óxido metálico: (a,b) Planta adulta antes (a) e após (b) cultivo em solução contendo íon metálico. (c) Diferentes partes da planta separadas e secas. (d) Material obtido após calcinação, moagem, lavagem e sonificação. (e-g) Ilustração da mudança morfológica da célula da planta em diferentes estágios da absorção: (e) antes; (f) após 5 dias; (g) após secagem. (h) Ilustração do composto calcinado. (i) Diagrama esquemático do material produzido utilizado como eletrodo para baterias de íon lítio. Adaptado da referência¹¹³.

Além de materiais naturais, materiais sintéticos também são utilizados como *hard template* como descrito por Gu e colaboradores²⁶. Foram produzidas membranas de copolímeros em bloco automontáveis (poli(isopreno-b-estireno-b-4-vinilpiridina), pelo método SNIPS (*Self-assembly and Nonsolvent Induced Phase Separation*) que envolve automontagem e separação de fases induzida por um não solvente. As estruturas hierárquicas geradas foram utilizadas como *templates* para a síntese de materiais inorgânicos, transferindo para esses materiais uma estrutura hierárquica de poros, entretanto, a estrutura formada não possui mesoporos ordenados. Nos *templates* formados por SNIPS, foi feita a deposição não eletrolítica de níquel e, após a formação de um híbrido metal-polímero, o material foi submetido a tratamento térmico para remoção do *template*, gerando estruturas inorgânicas de carbono e níquel metálico (tratamento térmico em nitrogênio) e carbono e óxido de níquel (tratamento térmico em ar) (Figura 13).

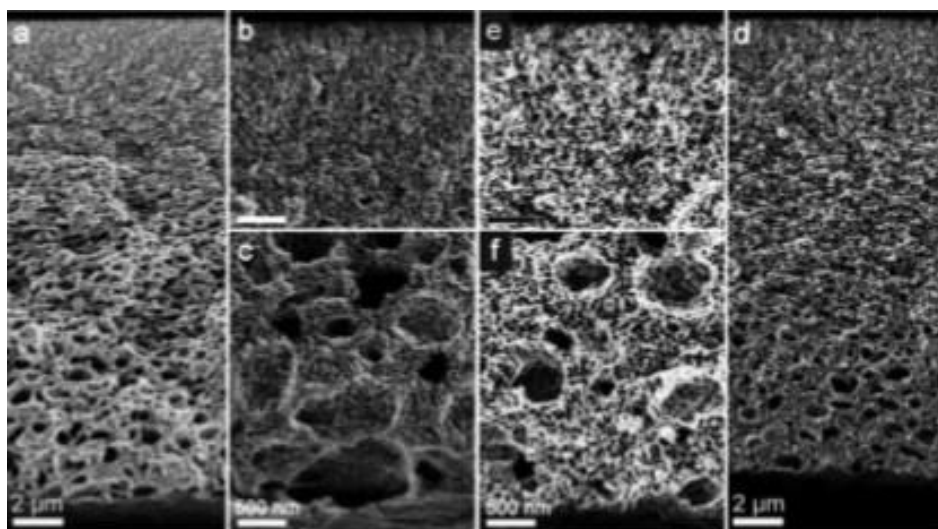


Figura 13: Membranas com estrutura hierárquica de poros formadas por carbono e níquel (a-c) e carbono e óxido de níquel (d-f). Adaptado da referência²⁶.

Materiais com estrutura hierárquica de poros podem ser utilizados em inúmeras aplicações que exijam altas taxas de difusão, de área superficial e de volume de poros. Essas propriedades são provenientes da combinação de micro e mesoporos, responsáveis principalmente pelo volume de poros e área superficial, e macroporos que conferem ao sistema elevada taxa de difusão e maior acessibilidade aos sítios ativos¹¹⁴. Com isso, catálise^{6, 7}, adsorção^{115, 116}, conversão e

armazenamento de energia^{117, 118}, separação^{119, 120} e biomateriais^{121, 122} são apenas algumas das diversas aplicações desses materiais.

Copolímeros em bloco vêm sendo extensivamente utilizados na obtenção dessas estruturas por variadas metodologias que incluem o SNIPS^{26, 123}, citado anteriormente e também pode-se destacar um método desenvolvido na Universidade de Cornell por Sai e colaboradores denominado (SIM²PLE), capaz de gerar estruturas com mesoporos ordenados²⁷. O SIM²PLE (*Spinodal decomposition Induced Macro and mesophase separation PPlus Extraction by rinsing*) é um método de obtenção de estruturas hierárquicas de poros baseada na decomposição espinodal e extração por lavagem.

A separação de fases em sistemas poliméricos induzida por decomposição espinodal é um método bem conhecido, cujos primeiros trabalhos publicados datam da década de 70¹²⁴. Para blendas poliméricas, a separação de fases por decomposição espinodal acontece quando uma mistura contendo mais de um componente polimérico é submetida a um estado supersaturado por meio do controle da temperatura ou rápida evaporação do solvente. Considerando o diagrama de fases proposto por Sai e colaboradores (Figura 14) pode-se ver uma representação da região de decomposição espinodal indicada pela curva tracejada e a região metaestável indicada pela curva cheia. O sistema, inicialmente em uma região homogênea estável, é então submetido a uma mudança nas condições externas, como a temperatura, sendo levado a um estado de não equilíbrio (região espinodal), ocorrendo a segregação em duas fases estáveis¹²⁵.

No SIM²PLE, essa decomposição espinodal acontece em uma blenda composta por copolímero em bloco e aditivo conforme ilustrado na Figura 14. Quando esse sistema é submetido à condições específicas de evaporação do solvente, ocorre a separação de fases, onde uma fase é rica em aditivo e a outra fase rica em BCP contendo uma porção do aditivo que foi seletivamente absorvido por um dos blocos²⁷. Como o aditivo utilizado foi o PEG 400¹⁷, que possui caráter hidrofílico, ele irá, por meio de ligações de hidrogênio, interagir com o bloco hidrofílico. Com a lavagem dos filmes com metanol todo o aditivo é removido, gerando assim macroporos nas fases que eram ricas em aditivo e mesoporos com a remoção do aditivo absorvido pelo bloco hidrofílico, o que gera uma estrutura hierárquica de poros.

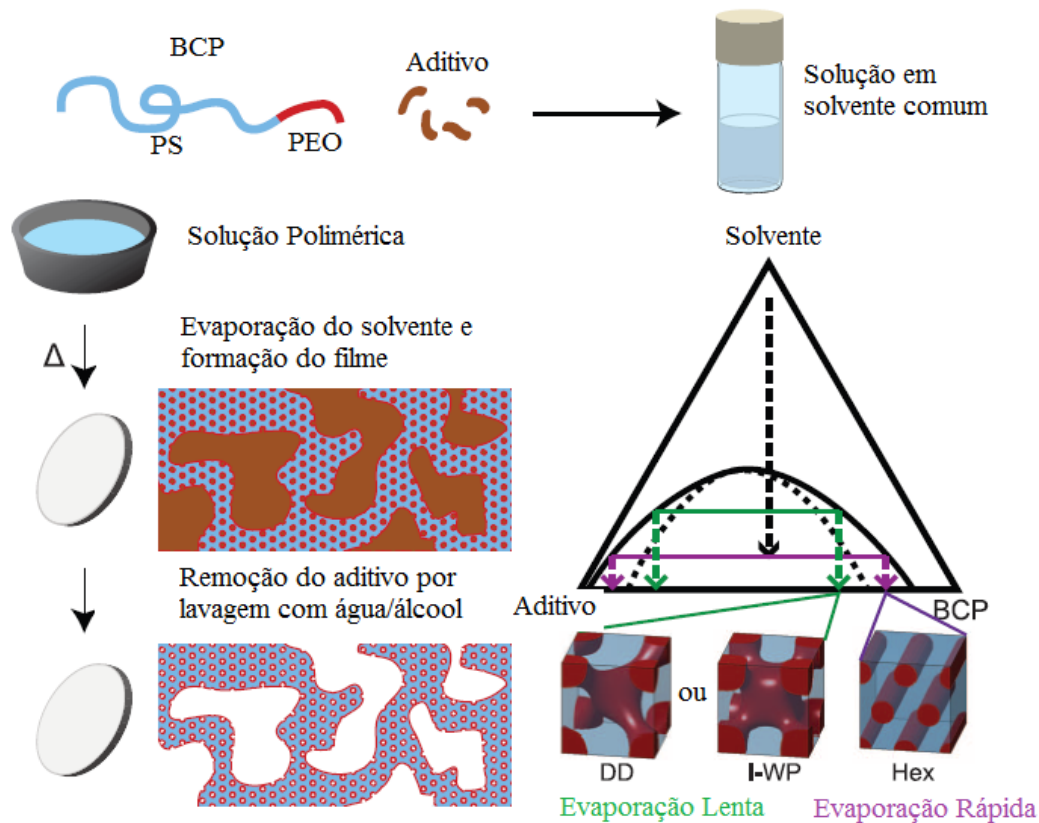


Figura 14: Ilustração da síntese de filmes com estruturas hierárquicas de poros utilizando o método SIM²PLE e diagrama de fases ternário com evolução das mesoestruturas em diferentes condições de evaporação do solvente: DD (*double diamond*), I-WP (*Schoen's*) e Hex (hexagonal). Adaptado da referência²⁷.

Conforme mostrado no diagrama de fases da Figura 14, diferentes taxas de evaporação do solvente levaram a formação de estruturas com morfologias diferentes, essa mudança na temperatura de evaporação leva a diferentes posições na região de decomposição espinodal. Conforme observado pelos autores, altas temperaturas levam a uma região mais “profunda” do diagrama resultando em menor absorção do aditivo pelos domínios ricos em copolímero em bloco, já em temperaturas menores ocorre maior absorção do aditivo pelos domínios do copolímero, resultando nas morfologias hexagonais e *double diamond* observadas²⁷.

Na Figura 15 (a-d) é possível observar as imagens referentes aos macro e mesoporos formados. Além da observação dos poros formados, a confirmação da remoção do aditivo por lavagem foi feita também por GPC (Figura 15e). Os mesoporos dos filmes obtidos utilizando uma temperatura de evaporação do solvente de 130 °C foram caracterizados por SAXS e a curva compatível com as reflexões características da morfologia hexagonal cilíndrica (Figura 15f).

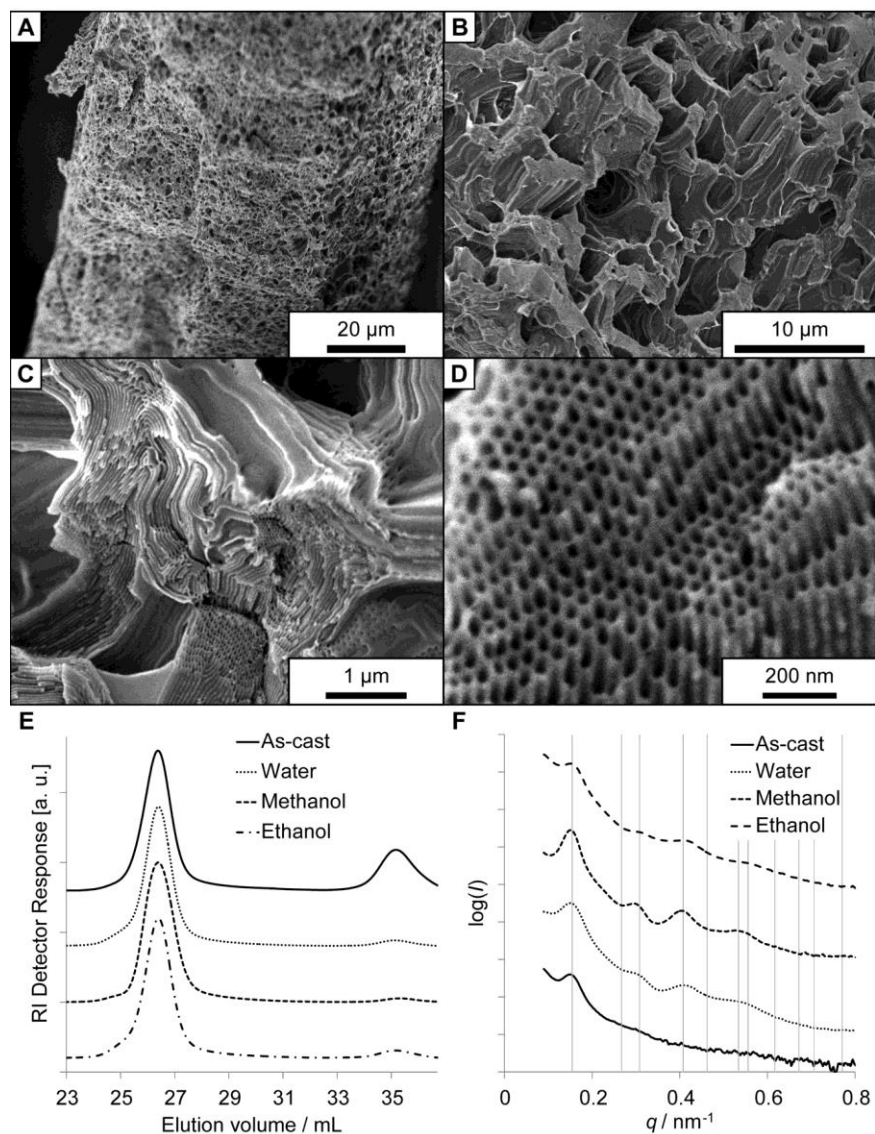


Figura 15: Imagens obtidas por SEM em diferentes magnitudes relativas a fratura de filmes com estrutura hierárquica de poros após remoção do aditivo (a-d). Cromatograma obtido por GPC dos filmes (e). Curvas obtidas por SAXS (f). Adaptado da referência²⁷.

3.7 Espalhamento de raios-x a baixo ângulo

O espalhamento de raios-x a baixo ângulo (SAXS) é uma das técnicas mais importantes de caracterização estrutural de mesoestruturas ordenadas¹²⁶. O SAXS é assim chamado, pois se limita a um intervalo de pequenos ângulos, frequentemente entre 0,1 a 10,0°, sendo utilizado para o estudo de estruturas da ordem de 1 a 100 nm¹²⁷. A periodicidade dessas estruturas faz com que o espalhamento de raios-x seja uma ferramenta capaz de determinar sua geometria estrutural e seu parâmetro de rede.

Nas análises por SAXS (Figura 16), a amostra é exposta a uma radiação incidente (K_0) de comprimento de onda específico. Essa radiação interage com os elétrons do material resultando em uma radiação espalhada (K_1) gerando um padrão de espalhamento com informações referentes a amostra. A presença de picos de espalhamento está relacionada com as diferentes densidades eletrônicas entre as fases¹²⁸.

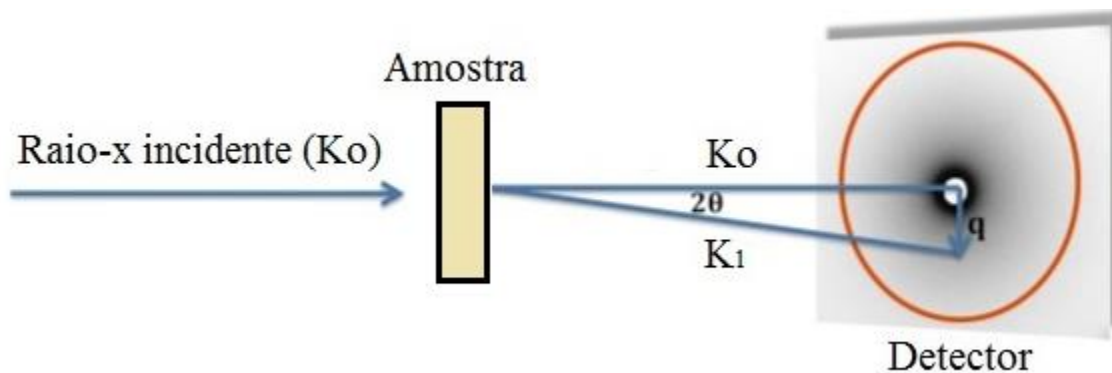


Figura 16: Diagrama esquemático da determinação do ângulo de espalhamento feito por SAXS.

Adaptado da referência¹²⁹.

Uma vez que as morfologias formadas nessas mesoestruturas são atribuídas a grupos ordenados que seguem um padrão de simetria e repetição, a análise da difração, ou espalhamento, desses materiais é a mesma utilizada para estruturas cristalinas. A lei de Bragg, representada pela Equação 2, relaciona o ângulo da radiação incidente (θ), a distância entre planos em um sistema ordenado (d), e o comprimento de onda da radiação incidente (λ), sendo n um número inteiro. A Equação 3

define o módulo do vetor espalhamento (q) e a Equação 4 determina a distância entre os planos em função do vetor espalhamento⁹⁷. Essa distância d , conhecida como *d-spacing*, corresponde à distância do centro de uma das fases ao centro da outra fase.

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Equação 2: Lei de Bragg.

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$$

Equação 3: Vetor espalhamento.

$$d = \frac{2\pi}{q}$$

Equação 4: *d-spacing*.

A análise por SAXS pode gerar uma imagem 2D referente ao padrão de espalhamento da amostra (Figura 17b) caso a detecção dos feixes espalhados ocorra em duas dimensões. Ao se integrar os dados coletados, é possível construir um padrão de espalhamento 1D (Figura 17a). Esse padrão 1D consiste em um gráfico de intensidade da radiação difratada (I) em função do vetor de espalhamento q , sendo o primeiro pico designado por q^* ¹²⁸.

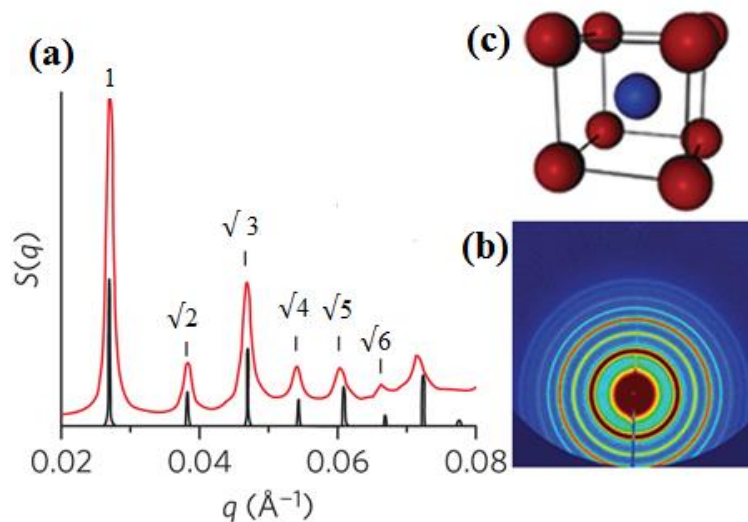


Figura 17: Curvas SAXS 1D (a) e 2D (b) e ilustração esquemática (c) da estrutura cúbica de corpo centrado. Adaptado da referência¹³⁰.

Para a caracterização de sistemas ordenados são utilizadas como base estruturas cristalinas, sendo um total de 7 sistemas cristalinos, 14 retículos bravais e 32 grupos pontuais resultando em 230 grupos espaciais⁹⁷. A identificação da morfologia característica da estrutura analisada pode ser feita por meio do SAXS utilizando-se a razão entre o pico analisado q e o pico primário q^* (q/q^*), dessa forma são obtidos valores referentes às possíveis reflexões dos sistemas ordenados. A partir dessas reflexões é possível identificar a morfologia referente a célula unitária da estrutura cristalina utilizada como referência a Tabela 2 estão listadas as reflexões correspondentes a alguns tipos de morfologias. As possíveis reflexões para a estrutura cúbica de corpo centrado estão indicadas na Figura 17a. A análise desses dados pode ser feita em softwares específicos que relacionam os padrões de espalhamento obtidos ao tamanho, forma e estrutura geral da amostra¹²⁸.

Tabela 2: Reflexões correspondentes ao tipo de estrutura ordenada. Adaptado da referência¹³¹.

Morfologia	(q/q^*)
Lamelar	1, 2, 3, 4, 5...
Hexagonal cilíndrica	1, $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{7}$, $\sqrt{9}$...
Cúbica de corpo centrado	1, $\sqrt{2}$, $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{5}$...
Cúbica de face centrada	$\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{8}$, $\sqrt{11}$, $\sqrt{12}$...
Cúbica <i>gyroid</i>	$\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{7}$, $\sqrt{8}$, $\sqrt{10}$...
Cúbica <i>double diamond</i>	$\sqrt{2}$, $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{6}$, $\sqrt{8}$...

Por estar associado à distância entre os planos, o *d-spacing*, também é relacionado aos índices de Miller (hkl), representando o parâmetro de rede da célula unitária correspondente a uma estrutura cristalina. Nesse caso, a conversão de q a um valor de *d-spacing* passa a depender da morfologia, ou seja, da simetria da rede cristalina utilizada como referência. Portanto, para calcular o *d-spacing* deve-se multiplicar o valor de *d-spacing* calculado pela Equação 4 por um fator característico de cada morfologia (Tabela 3).

Tabela 3: Fator utilizado para calcular o *d-spacing* de acordo com a morfologia da célula unitária utilizada como referência.

Morfologia	<i>Fator de multiplicação</i>
Hexagonal cilíndrica	$\sqrt{1,33}$
Cúbica de corpo centrado	$\sqrt{2}$
Cúbica de face centrada	$\sqrt{3}$
Cúbica <i>gyroid</i>	$\sqrt{6}$
Cúbica <i>double diamond</i>	$\sqrt{2}$

3.8 Deposição não eletrolítica

A deposição de metais em superfícies não condutoras vem sendo feita ao longo de anos através de técnicas como a deposição não eletrolítica, pulverização e metalização a vácuo, e também de deposições químicas ou físicas em fase vapor. Dentre esses métodos, a deposição não eletrolítica se destaca pela simplicidade, baixo custo e ampla faixa de aplicação^{132, 133}.

Na deposição não eletrolítica, ao contrário das deposições eletrolíticas, não há a utilização de eletrodos externos, a deposição envolve a presença de um agente químico redutor com a função de reduzir ao estado de metal os íons metálicos¹³⁴. Metais como níquel, cobre, prata, ouro, paládio, platina, cromo, dentre outros, podem ser depositados de forma não eletrolítica a partir de suas soluções aquosas¹³⁵. Essas soluções, com alto poder de penetração, permitem a deposição de metais em estruturas complexas e porosas¹³⁴.

No trabalho descrito por Cowman¹³⁶ e colaboradores a deposição não eletrolítica foi utilizada para a deposição de diferentes metais, confirmando a possibilidade de depositar em uma mesma estrutura múltiplos materiais. Inicialmente utilizou-se *templates* de copolímeros em bloco com mesoporos ordenados para a deposição do primeiro metal (ouro) para posteriormente criar mais mesoporos pela degradação de blocos do copolímero e a deposição de um segundo metal (cobre)

nos novos poros formados. A deposição desses metais possibilitou a formação um material híbrido composto por três componentes polímero-materiais inorgânicos, onde o ouro e o cobre depositados formam redes contínuas separadas.

A metalização de superfícies não condutoras como filmes poliméricos requer algumas etapas antes da deposição do metal para preparar a superfície do material. Normalmente, a primeira solução em que a amostra é imersa consiste em uma solução sensibilizadora, ou seja, uma solução cloreto de estanho (SnCl_2), onde os íons Sn^{2+} serão adsorvidos pela superfície do material ¹³⁴. Posteriormente, o material sensibilizado será transferido para uma solução ativadora de cloreto de paládio (PdCl_2) formando sítios de Pd metálico através de reações de oxi-redução entre os íons Sn^{2+} e Pd^{2+} (Figura 18 a), o paládio será usado como catalisador na etapa de deposição do metal. Tomando como exemplo o níquel, na sua deposição o paládio atua como agente redutor, promovendo a redução do íon Ni^{2+} para níquel metálico (Ni^0) (Figura 18 b).

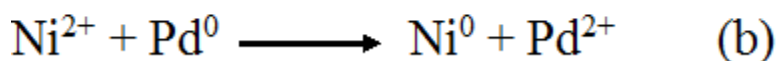
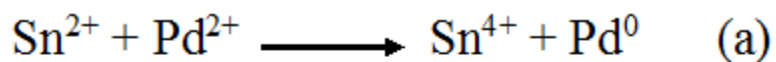


Figura 18: Reações de oxi-redução nas etapas de ativação (a) e deposição do níquel (b).

Apesar de utilizada para outros metais, a deposição não eletrolítica vem sendo principalmente empregada na deposição de níquel. Isso se deve a sua ampla aplicação em indústrias e às propriedades características desse metal. Carroll e colaboradores¹³⁷ demonstraram a deposição de níquel em *micropatterns*, ou seja, padrões em escala micrométrica, de poli(ácido acrílico)(PAA). A deposição, ilustrada pela Figura 19, foi feita pela adsorção do paládio na superfície do PAA. Com a imersão da amostra em uma solução de sulfato de níquel (NiSO_4), acontece a deposição do Ni nos locais onde o catalisador foi adsorvido, essa deposição continua enquanto houver íons Ni^{2+} disponíveis na solução sendo denominada como reação auto-catalítica, uma vez que não depende mais da disponibilidade de paládio na superfície.

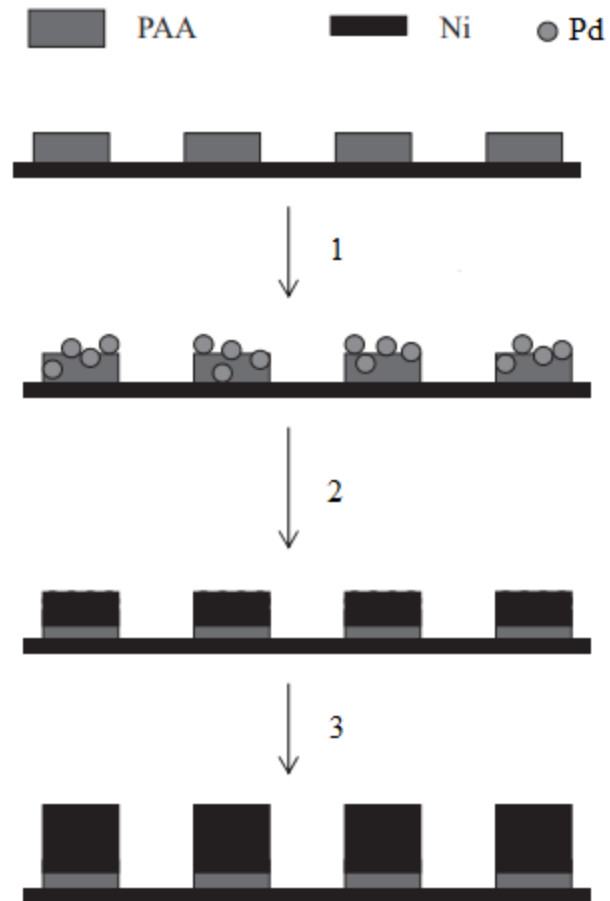


Figura 19: Diagrama ilustrativo da deposição de níquel em *micropatters* de Poli(ácido acrílico) (PAA): 1. Adsorção de íons paládio; 2. Deposição de níquel nos locais onde o paládio foi adsorvido; 3. Deposição de níquel auto-catalítica. Adaptado da referência¹³⁷.

4. METODOLOGIA

4.1 Materiais

Para a síntese do copolímero por polimerização aniônica todo procedimento seguiu a metodologia descrita por Floudas e colaboradores¹³⁸. Foram utilizados como recebidos os reagentes n-butil-lítio (1,6 M em hexano, Acros Organics), sec-butil-lítio (1,4 M em hexano, Sigma-Aldrich), hidreto de cálcio (Sigma-Aldrich), ácido clorídrico metanólico (3N, Supelco), metanol (anidro, J. T. Baker), naftaleno (Fisher Scientific), potássio (98 %, Aldrich) e cloreto de potássio (Alfa Aesar). O reagente 1,1-difeniletileno (TCI America) foi destilado sob vácuo e armazenado em atmosfera inerte a -40 °C. Já o ciclohexano (99,5 %, Sigma-Aldrich) foi seco utilizando-se o n-butil-lítio e como indicador o 1,1-difeniletileno preparado, o ciclohexano foi então destilado para sua utilização na síntese do BCP, o mesmo foi feito para o tetrahydrofurano (anidro, Sigma-Aldrich). O estireno (99 %, Sigma-Aldrich) permaneceu em atmosfera inerte sob agitação com hidreto de cálcio e destilado sob vácuo antes de ser utilizado. O óxido de etileno (99,5 %, Sigma-Aldrich) foi destilado duas vezes sob n-butil-lítio a -20 °C antes de sua utilização.

Para a síntese dos scaffolds foram utilizados como recebido os seguintes reagentes xileno (Sigma-Aldrich) e poli(etileno glicol) (Mn ~400 g/mol, Sigma-Aldrich).

Os reagentes utilizados na deposição não eletrolítica de níquel também não sofreram nenhuma modificação prévia e foram utilizados como recebidos: Cloreto de estanho (II) (anidro, 98%, Sigma-Aldrich), cloreto de paládio (II) (99%, Sigma-Aldrich), sulfato de níquel heptahidratado (99%, Sigma-Aldrich), ácido láctico (85%, Sigma-Aldrich), citrato de sódio dihidratado (99%, Sigma-Aldrich) e 4-Dimetilamino Benzaldeído (97%, Sigma-Aldrich).

4.2 Síntese do copolímero em bloco PS-b-PEO

A síntese do PS-b-PEO foi realizada por polimerização aniônica “viva” na Universidade de Cornell durante o período do doutorado sanduíche. A polimerização do monômero de estireno foi feita utilizando o ciclohexano como solvente e o sec-butil-lítio como iniciador. As quantidades de

iniciador (Equação 5) e de monômero (Equação 6) utilizadas foram calculadas tomando como base a quantidade de copolímero a ser produzido, a massa molar desejada do copolímero e a massa molar desejada do bloco PS.

$$N = \frac{m_{total}}{M_{PS-PEO}}$$

Equação 5: Número de mols do iniciador (N), sendo m_{total} a massa total e M_{PS-PEO} a massa molar do copolímero em bloco.

$$m_S = m_{total} \cdot \frac{M_{PS}}{M_{PS-PEO}}$$

Equação 6: Massa de estireno (m_S) utilizada, sendo m_{total} a massa total e M_{PS-PEO} a massa molar do copolímero em bloco e M_{PS} a massa molar do bloco PS.

Conforme ilustrado pela Figura 20, as devidas quantidades de estireno e do iniciador foram adicionadas a um balão de reação contendo aproximadamente 350 mL de ciclohexano. A reação de polimerização foi mantida a 40 °C por 12 horas e, então, uma alíquota (2 mL) foi retirada para análise da massa molar por cromatografia de permeação em gel (GPC). A proteção do PS (*end capping*) foi feita com a adição de excesso de óxido de etileno sob agitação por 12 horas e, para terminação, foi utilizado ácido clorídrico metanólico (2 mL). A solução foi seca por rota evaporação em banho maria a 40 °C e o polímero produzido foi dissolvido em 500 mL de clorofórmio. O cloreto de lítio presente na solução foi extraído por múltiplas lavagens, com 500 mL de água cada, até que a água utilizada para a lavagem saísse do funil de separação com um aspecto limpo. Após essa extração, a solução polimérica foi vertida em um balão de reação e seco na linha de vácuo em banho de óleo a 130 °C por quatro dias.

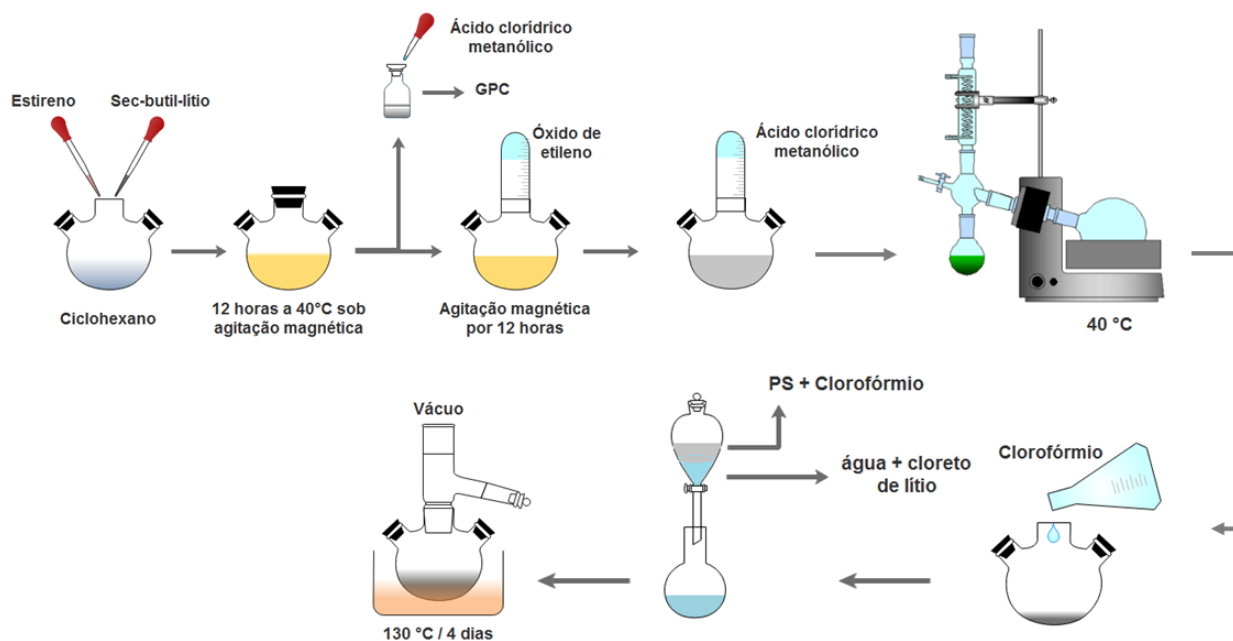


Figura 20: Ilustração da polimerização do bloco de estireno.

Para a obtenção do segundo bloco, como ilustrado na Figura 21, 350 mL de tetrahidrofurano (THF) foi destilado e coletado no balão de reação contendo o polímero seco. Após sua dissolução, adicionou-se cloreto de potássio (cinco vezes a massa utilizada de iniciador). A solução polimérica foi então titulada com uma solução de naftaleno de potássio até a mudança de coloração, passando de transparente para a cor verde. O segundo monômero, óxido de etileno, foi, então, destilado e vertido no balão de reação (5 mL) contendo a solução polimérica. O sistema permaneceu sob agitação magnética à temperatura ambiente por quatro dias. A etapa de terminação do copolímero em bloco formado foi feita com a adição de ácido clorídrico metanólico (2 mL). O copolímero foi, então, seco e dissolvido em 500 mL clorofórmio. Os sais presentes na solução foram extraídos por múltiplas lavagens da solução polimérica com água, utilizando o volume de 500 mL para cada lavagem. O copolímero foi, então, precipitado em metanol e seco em uma estufa a vácuo a 130 °C por dois dias.

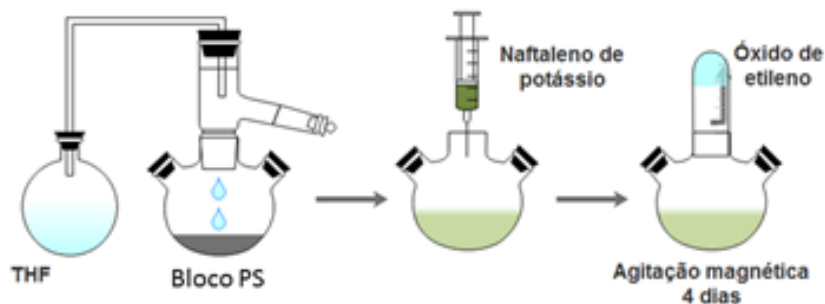


Figura 21: Ilustração da polimerização do bloco de óxido de etileno.

4.3 Síntese dos *scaffolds*

Com o objetivo de sintetizar estruturas semelhantes às preparadas por Sai e colaboradores²⁷, foram preparadas soluções de copolímero em bloco (PS-b-PEO) e poli(etileno glicol), com massa molar de 400 g.mol⁻¹ (PEG 400), em xileno. A proporção da solução foi de 1 parte da mistura entre copolímero e aditivo para 9 partes de solvente. As soluções preparadas foram colocadas em peneiras moleculares (*molecular sieves*) para evitar a absorção de umidade pela solução. Para o preparo dos filmes, a solução de xileno contendo a blenda foi agitada à 60 °C por 30 minutos, e então 0,6 mL dessa solução foram vertidos em um molde de alumínio que foi coberto por uma redoma de vidro (Figura 22), para maior controle da evaporação do solvente, e mantido sob aquecimento até a completa evaporação do solvente. Após a evaporação do solvente o filme formado foi lavado com metanol para remoção do aditivo.



Figura 22: Preparo dos filmes *via casting* utilizando formas de alumínio sobre uma placa com aquecimento controlado cobertas com uma doma de vidro.

Durante a preparação dos *scaffolds* foi avaliado a influência de diferentes parâmetros na formação das estruturas hierárquicas de poros, esses parâmetros estão resumidos na Figura 23. Para a avaliação da influência da umidade externa na formação das estruturas foram preparados filmes utilizando a temperatura de 130 °C, e a solução utilizada consistindo de 40 e 60 % (m/m) de BCP e PEG 400, respectivamente. Os filmes foram preparados sem controle de umidade, ou seja, em umidade ambiente medida em 45 % e também em uma câmara com purga de nitrogênio com a umidade controlada de 2 %. O processo de *casting* foi conduzido conforme descrito anteriormente sob evaporação controlada em forma de alumínio cobertas com uma redoma de vidro.

Diferentes temperaturas foram avaliadas na formação dos filmes em umidade ambiente seguindo os mesmos procedimentos para o preparo dos filmes. Também foi variada a composição do filme, mantendo constante a temperatura de evaporação do solvente a 90 °C e umidade ambiente, com diferentes proporções entre PEG 400 e copolímero conforme descrito na Tabela 4. Não foi possível preparar filmes com composições de aditivo acima de 70 % em massa devido ao comprometimento das propriedades mecânicas dos mesmos levando a desintegração e difícil manipulação dos mesmos. Foi ainda avaliada a influência da adição de vapores durante a evaporação do solvente a 70 °C. Para isso, foi colocado dentro da redoma de vidro 1 mL de solvente em uma forma de alumínio juntamente com a forma contendo a solução polimérica. Foi avaliada a ausência de vapor adicional, ou seja, apenas o xileno já presente na blenda e também a adição de vapores de metanol, água, benzeno e xileno, gerando assim as misturas de vapores descritas na Figura 23.

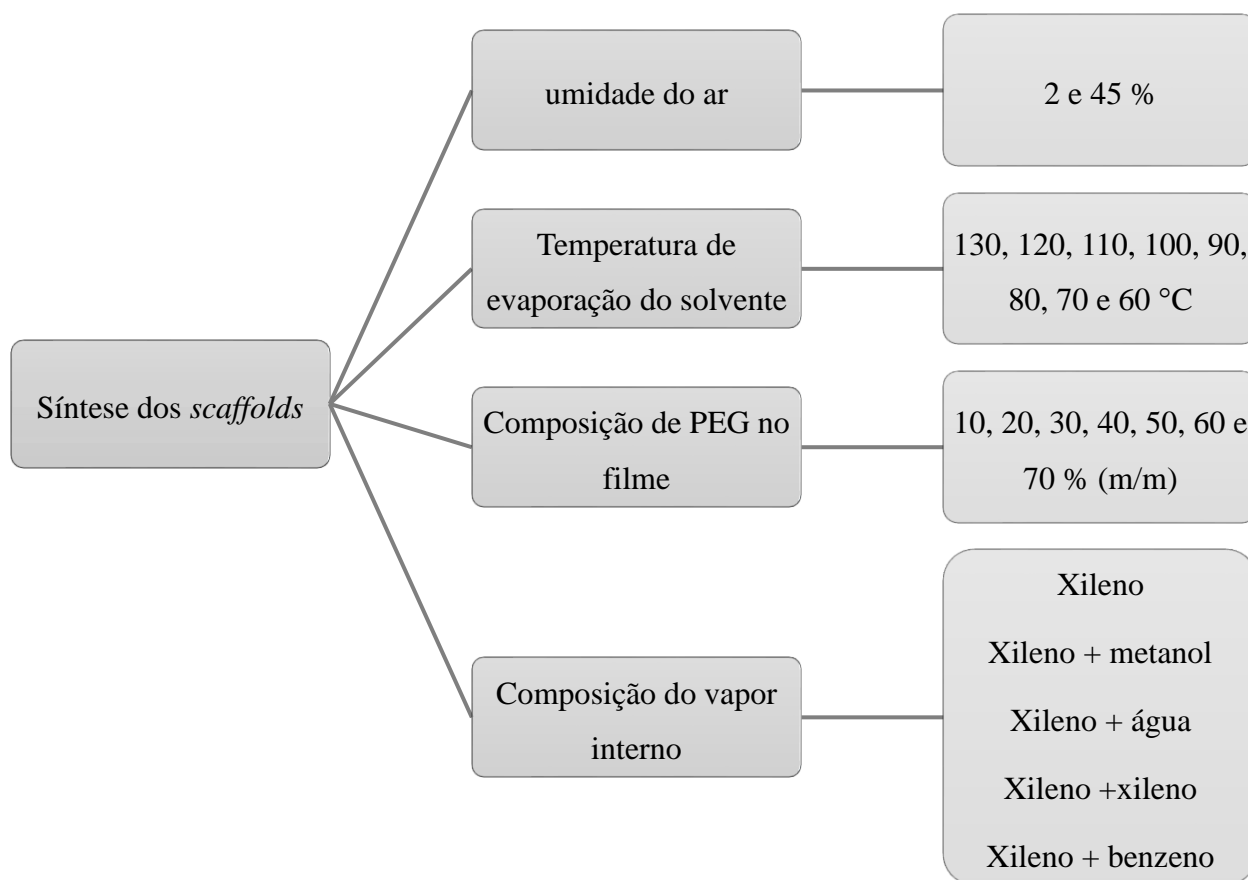


Figura 23: Fluxograma ilustrativo dos parâmetros utilizados na síntese dos *scaffolds*.

Tabela 4: Porcentagem em massa dos filmes produzidos.

PEG 400 (%)	PS-b-PEO (%)
10	90
20	80
30	70
40	60
50	50
60	40
70	30

4.4 Deposição não eletrolítica de níquel

Os filmes selecionados foram utilizados para a deposição não eletrolítica conforme metodologia baseada na utilizada por Gu e colaboradores²⁶. A deposição consistiu na imersão dos filmes em três soluções descritas na Tabela 5.

Tabela 5: Soluções utilizadas na deposição de níquel.

	Reagente	Massa (g)
Primeira solução	SnCl ₂	1,9349
	HCl	1,0129
	H ₂ O	98,9871
Segunda solução	PdCl ₂	0,0251
	HCl	2,5322
	H ₂ O	97,4678
Terceira solução	NiSO ₄ · 7H ₂ O	0,1833
	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	2,3023
	C ₃ H ₆ O ₃	1,1765
	DMAB*	0,1031
	H ₂ O	99,0196

*DMAB: 4-Dimetilamino Benzaldeído

Os filmes foram imersos na primeira solução de cloreto de estanho (II) (Figura 24 a) por 3 horas sob agitação constante a temperatura ambiente, sendo posteriormente lavados com água deionizada e transferidos para a segunda solução de cloreto de paládio (II) (PdCl₂) (Figura 24 b). Após permanecer 3 horas na segunda solução também em temperatura ambiente, os filmes foram novamente lavados com água deionizada e transferidos para a terceira solução, o banho de níquel (pH 7,0), e mantidos a 4 °C por 24 horas (Figura 24 c). Decorrido esse tempo, os filmes foram lavados com água deionizada e secos sob vácuo a temperatura ambiente.

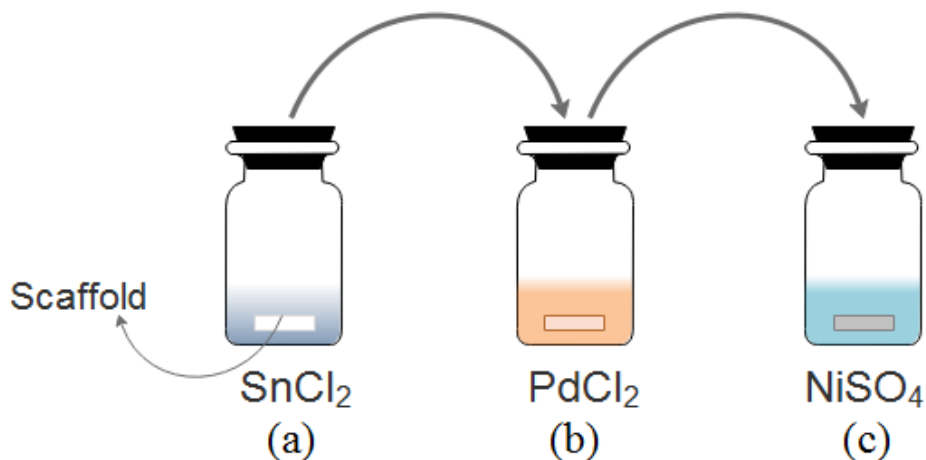


Figura 24: Ilustração da etapa de deposição não eletrolítica de níquel: Imersão do scaffold nas soluções de cloreto de estanho II (a), cloreto de paládio II (b) e sulfato de níquel (c).

4.5 Remoção dos scaffolds

Os filmes contendo níquel depositado foram tratados termicamente em fornos a uma taxa de aquecimento de $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ da temperatura ambiente até $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob atmosfera de ar (calcinação) e também utilizando uma atmosfera redutora de nitrogênio contendo 5 % de hidrogênio.

4.6 Caracterização do copolímero em bloco

O copolímero em bloco produzido foi caracterizado por cromatografia de permeação em gel (GPC) equipado com detector de índice de refração Waters 410, calibrado com padrões de poliestireno e utilizando tetrahydrofurano como solvente. A caracterização também foi feita por ressonância magnética nuclear (NMR) utilizando o espectrômetro Varian Inova-400 MHz utilizando clorofórmio deuterado (CDCl_3) como solvente.

4.7 Caracterização das amostras produzidas

Os filmes preparados foram caracterizados por imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) utilizando os microscópios TESCAN MIRA3 LM FE-SEM (Universidade de Cornell) e QUANTA 200 FEI (Universidade Federal de Minas Gerais). Foram observadas nos

microscópios as fraturas correspondentes a sessão transversal dos filmes e realizadas, no mínimo, 20 imagens em diferentes regiões de cada amostra para garantir a uniformidade da mesma. O tamanho médio dos poros foi obtido com o software ImageJ para, no mínimo, 100 poros para cada amostra. Utilizando o software Excel foram construídas curvas de histograma e distribuição normal dos poros.

As análises termogravimétricas (TGA) das amostras foram realizadas no Laboratório de Engenharia e Polímeros e Compósitos (LEPCom) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG. A análise foi realizada em um equipamento Seiko - SII Nanotechnology Inc. modelo Exstar 7200, nas seguintes condições: Gás de purga: N₂; Vazão: 30 mL.min⁻¹; Taxa de aquecimento: 10 °C.min⁻¹; Temperatura inicial 20 °C; Temperatura final: 600 °C.

Para a análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC) também realizada no LEPCom usando o equipamento Exstar modelo 7020. A análise foi feita de -40 °C até 180 °C com taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹ em atmosfera inerte de nitrogênio com uma vazão de 30 mL.min⁻¹.

Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) de amostras após a deposição de níquel foram feitas em um microscópio Tecnai F20 FEI utilizando uma voltagem de 200 kV. Para essas imagens, as amostras foram cortadas em um Ultra Crio Micrótomo Leica.

Foram realizadas análises por SAXS obtidas no Síncrotron da Universidade de Cornell (CHESS), a uma distância de 2,6 metros entre o detector e a amostra e o comprimento de onda de raios-x utilizado de 1,247 Å. A análise por SAXS também foi realizada no Laboratório de Luz Síncrotron (LNLS) localizado em Campinas a uma distância de 3,0 metros entre o detector e a amostra e o comprimento de onda de raios-x utilizado de 1,54 Å.

Após a remoção dos *scaffolds*, as amostras de níquel foram caracterizadas por difração de raios-x (XRD), em um difratômetro Philips-PANalytical PW1710. Parâmetros utilizados: radiação CuK α , 40 kV e taxa de 2 °.min⁻¹ com varredura de 20 a 100 °.

Análises por ângulo de contato foram realizadas em um instrumento GBX Digidrop-DI com câmera acoplada a um computador e dispensador automático de líquido. Para essa análise, 5 mL de água deionizada foram depositados sobre a superfície do filme e a imagem foi imediatamente capturada. Foram feitas 10 medidas do ângulo interno da gota usando o software Digidrop.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese e caracterização do copolímero em bloco PS-b-PEO

A síntese do copolímero PS-b-PEO por polimerização aniônica teve sua etapa de iniciação por meio da adição do iniciador sec-butil-lítio e do monômero de estireno em um balão de reação contendo ciclohexano (Figura 25a). A polimerização aniônica “viva” do estireno é normalmente conduzida de duas formas: a primeira em solvente polar e em baixa temperatura, um exemplo é o uso de THF em temperaturas próximas a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$; a segunda em solventes apolares como benzeno e ciclohexano podendo ser conduzida em temperaturas próximas a ambiente⁴⁸, como a temperatura de $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ utilizada neste trabalho.

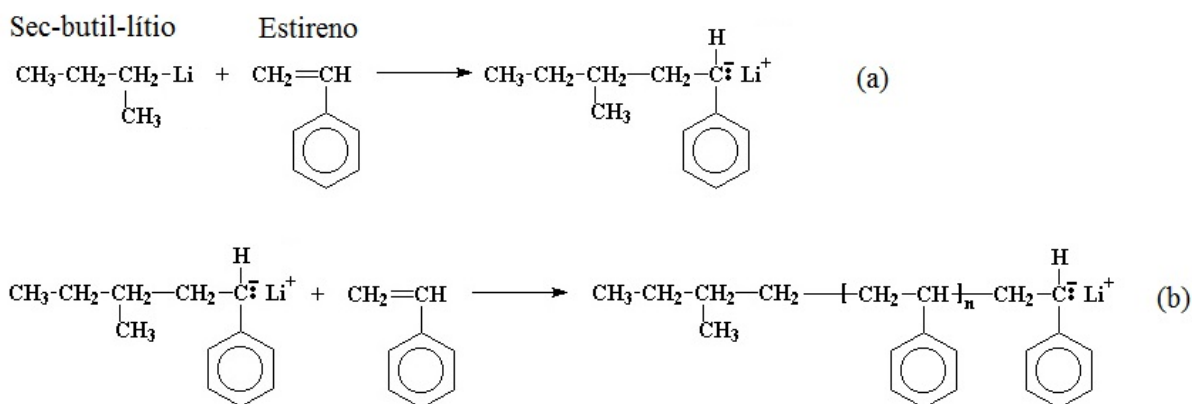


Figura 25: Etapas de iniciação (a) e propagação (b) da polimerização aniônica do estireno utilizando o sec-butil-lítio como iniciador. Adaptado da referência⁴⁴.

Após o período de polimerização, uma alíquota do primeiro bloco foi caracterizada por GPC e apresentou uma massa molar ponderal média de 21.040 g.mol^{-1} e dispersidade de 1,02 (Figura 26). O valor obtido durante a síntese do primeiro bloco foi diferente do calculado no início da síntese do copolímero em bloco utilizando as equações 5 e 6 foi estimada uma massa de poliestireno de 30.000 g.mol^{-1} relativo a aproximadamente 83 % da massa molar total do copolímero em bloco (36.000 g.mol^{-1}), tais valores foram determinados com o objetivo de produzir um copolímero com massa molar e proporção entre os blocos semelhantes ao descrito por Sai e colaboradores²⁷. Essa

diferença entre os valores calculados e obtidos podem ser atribuídos a concentração do iniciador utilizado, uma vez que foram observados durante as sínteses no grupo variações nos valores de concentração calculados em cada síntese. Como a massa molar obtida foi inferior à calculada, pode-se dizer que a quantidade de iniciador utilizada foi superior à ideal para que o bloco sintetizado tivesse a massa calculada inicialmente.

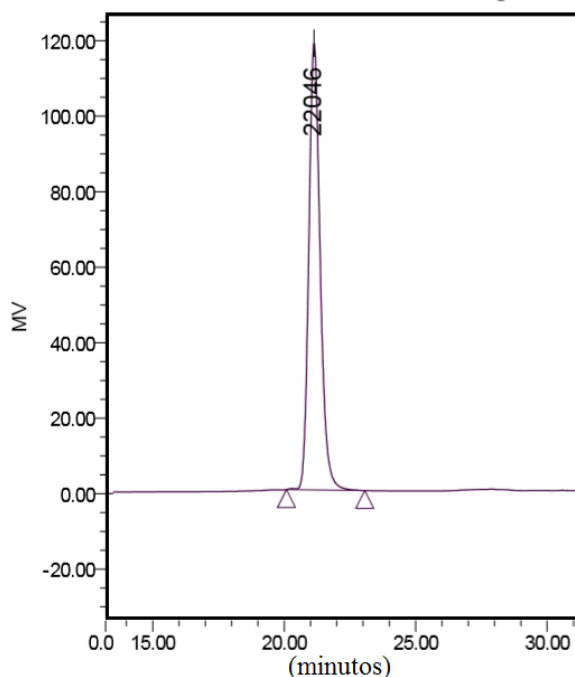


Figura 26: Cromatograma referente ao bloco de poliestireno e massa molar máxima obtida.

A etapa seguinte, conhecida como *end-capping*, é uma forma de proteger os grupos funcionais do bloco preparado reduzindo sua nucleofilicidade e reatividade, evitando reações laterais⁴². Essa proteção pode ser feita com a adição de óxido de etileno que protege o bloco formado acrescentando às extremidades da cadeia polimérica o ânion O^- (Figura 27a). A polimerização do óxido de etileno nessa etapa não acontece devido à ausência de um contra-íon que será adicionado posteriormente para a polimerização do segundo bloco. A terminação da polimerização do PS é feita com ácido clorídrico metanólico, adicionando um próton ao ânion formado pelo óxido de etileno (Figura 27b).

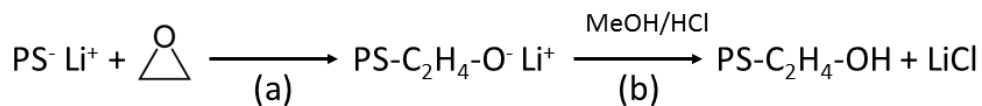


Figura 27: Representação das reações de *end-capping* (a) e terminação (b) do bloco PS.
Adaptado da referência¹³⁹.

Para dar continuidade a síntese do copolímero em bloco foi feita a retirada da proteção do primeiro bloco com a solução de naftaleno de potássio (Figura 28a) adicionando o contra-íon K⁺ à cadeia polimérica e tornando esse bloco ativo novamente e capaz de reagir com o novo monômero adicionado, o óxido de etileno, formando assim o copolímero PS-PEO (Figura 28b).

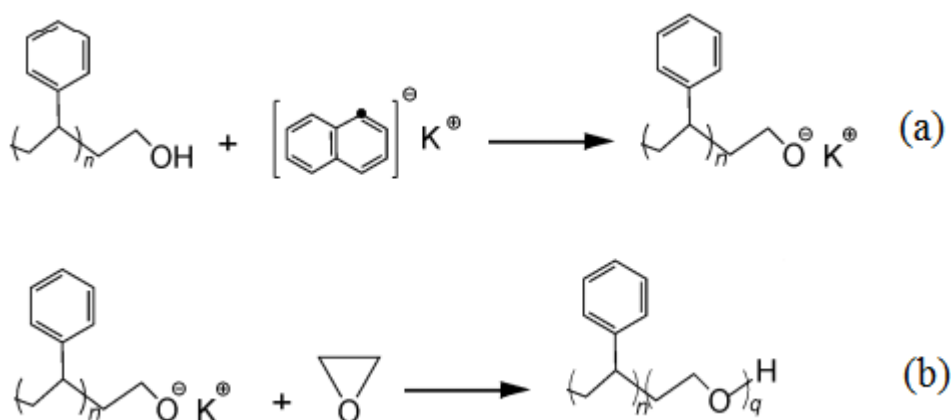


Figura 28: Representação das reações de reativação do bloco de PS (a) e adição do segundo bloco de PEO (b).

A Figura 29 apresenta a análise do copolímero por NMR na qual foi possível determinar a composição do copolímero sintetizado a partir da relação entre a intensidade dos picos característicos dos hidrogênios vinculados aos grupos aromáticos do PS (6,39-7,11 ppm) e dos hidrogênios associados aos grupos éteres do PEO (3,61-3,72 ppm). Utilizando a relação entre as áreas dos picos obtida por NMR foi possível determinar o número de unidades de repetição dos blocos. Também foi possível identificar no espectro picos característicos dos hidrogênios presentes na cadeia linear do PS (1,42-2,11 ppm) e do solvente utilizado CDCl₃ (7,26 ppm). Essa relação

obtida por NMR permitiu ainda calcular o número de unidades de repetição (n) de cada bloco apresentados na Tabela 6.

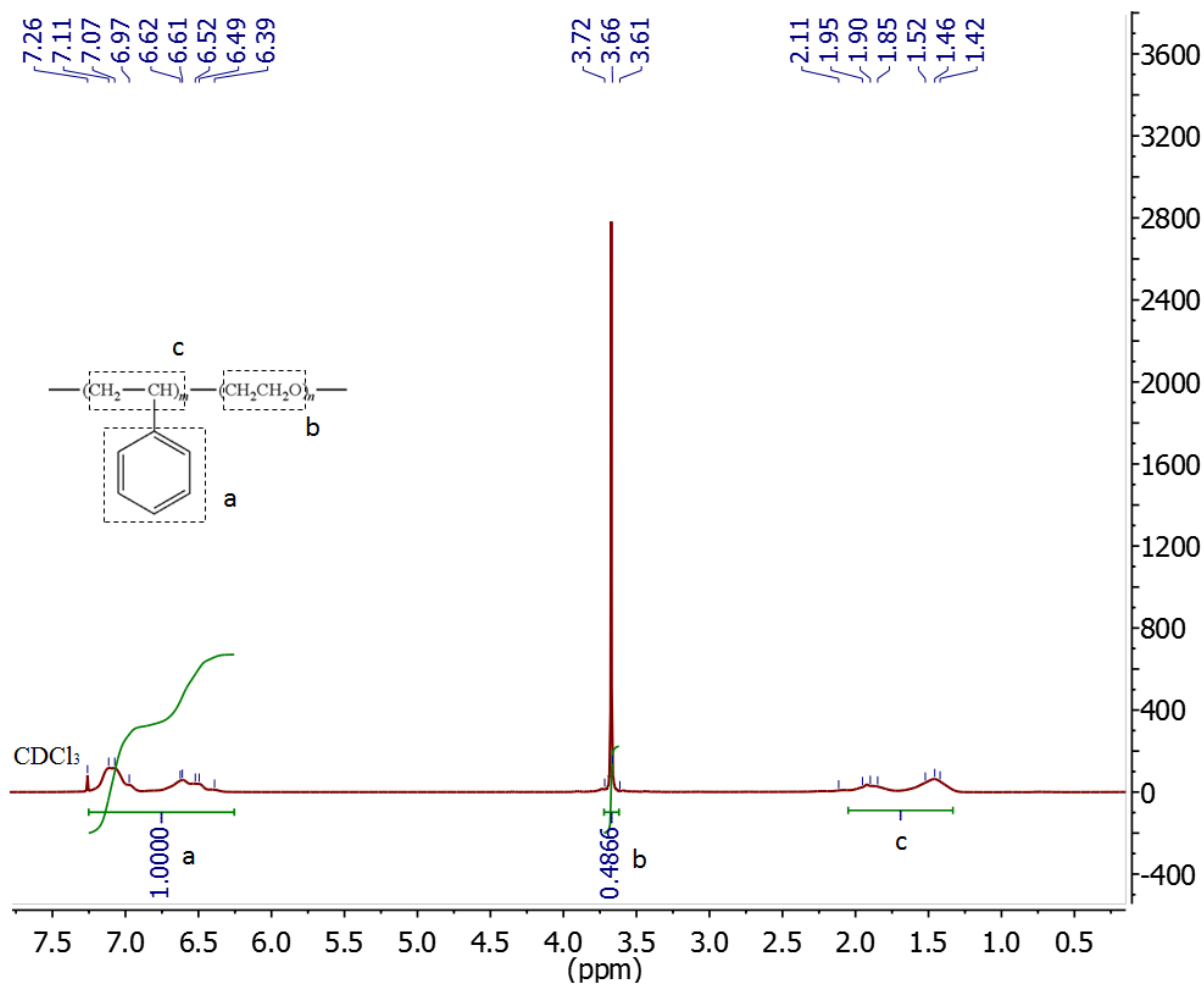


Figura 29: Espectro obtido por próton NMR para o copolímero em bloco sintetizado PS-b-PEO.

A confirmação de que o produto formado não se trata de uma blenda e sim de blocos quimicamente ligados entre si se deu por meio do pico único obtido na análise por GPC (Figura 30). Se o material formado fosse uma blenda e não blocos quimicamente ligados entre si o resultado da cromatografia seriam dois picos, um referente a cada homopolímero¹⁴⁰. As informações sobre a fração entre os blocos obtida por NMR e a massa molar ponderal média do copolímero, obtido por GPC, permitiu calcular a composição do copolímero formado conforme apresentado na Tabela 6. Nessa tabela também está contida a dispersividade (PDI) que indica a distribuição da massa molar do

copolímero. Quanto mais próximo de 1 for o valor do PDI mais homogêneo é o copolímero formado, o valor de 1.02 obtido para o PS-b-PEO indica uma excelente homogeneidade do produto obtido.

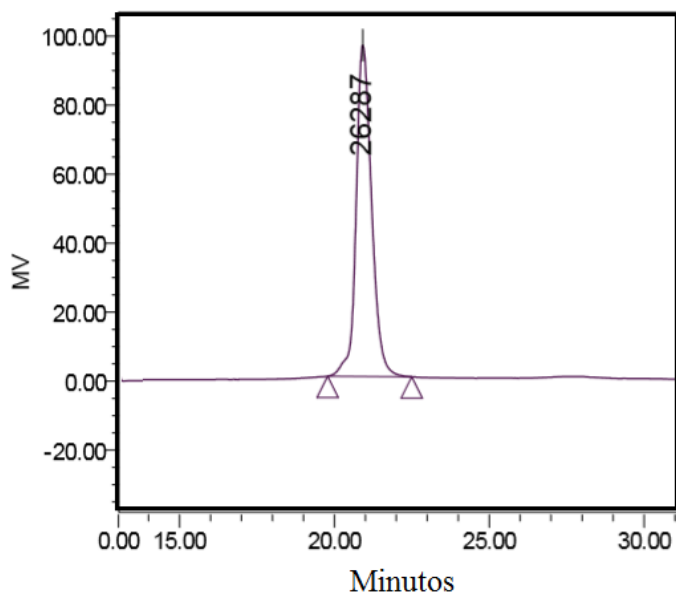


Figura 30: Cromatograma referente ao copolímero em bloco PS-b-PEO e massa molar máxima obtida.

Tabela 6: Propriedades obtidas por GPC e NMR do copolímero formado (PS-b-PEO) e dos seus blocos individualmente (PS e PEO).

Material	Massa molar média (g.mol⁻¹)	Fração mássica (%)	Número de unidades de repetição (n)	Fração molar (%)	PDI
PS-PEO	26.453	100		100	1,05
OS	21.040	80	202	62	1,02
PEO	5.413	20	123	38	-

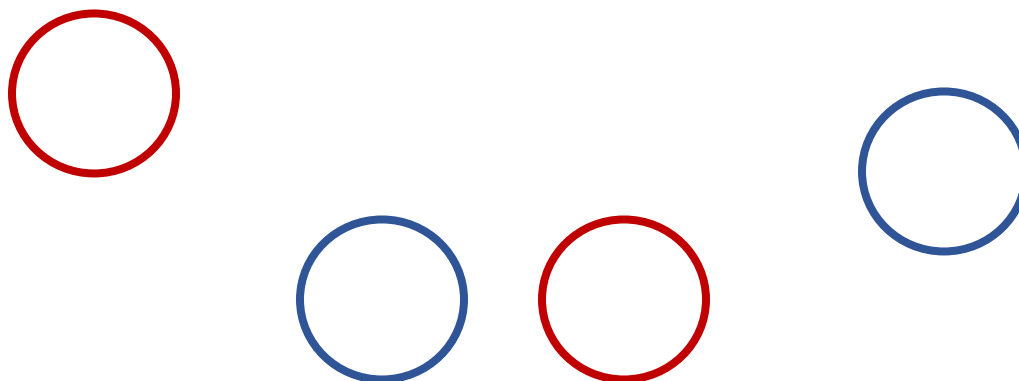
5.2 Síntese dos scaffolds

Utilizando-se o método SIM²PLE, foi investigada, inicialmente, o efeito de diferentes condições de umidade na separação de fases e formação de macro e mesoporos de filmes PS-b-PEO. Para

isso, foi usada uma câmara com purga de nitrogênio para reduzir a umidade do ar a 2%, utilizando-se, como comparação, uma segunda amostra preparada em umidade ambiente de 45%. A composição em massa do filme foi de 40 % de copolímero em bloco e 60 % de PEG 400 e a temperatura de evaporação do solvente foi de 130 °C conforme a temperatura de evaporação do solvente utilizado por Sai e colaboradores²⁷ para a obtenção de mesoporos com morfologia hexagonal.

Essa análise foi realizada com o intuito de prever a influência das condições ambientais no preparo dos filmes. Como os estudos iniciais foram feitos na Universidade de Cornell que fica localizada em uma cidade com estações rigorosas caracterizadas por inverno seco e verão úmido, foi proposto investigar se a umidade do ambiente seria um fator limitante para o preparo dos filmes. A temperatura externa não foi um fator investigado uma vez que os laboratórios apresentavam controle de temperatura tanto no verão quanto no inverno. A preocupação com a influência da umidade se deve principalmente pelo fato do aditivo interagir com o copolímero em bloco por ligações de hidrogênio que podem ser fortemente influenciadas pela presença de água.

Conforme observado nas imagens obtidas por SEM apresentadas na Figura 31, foi possível a obtenção de macroporos como identificado na Figura 31 a e b, pelos círculos vermelhos, e mesoporos Figura 31 c e d, em ambas umidades testadas. A umidade do ambiente não limitou a formação dos mesoporos ordenados tornando dispensável a utilização de umidade externa controlada. Com isso, a partir desse ponto, todas as amostras foram preparadas em umidade ambiente. Observando-se as imagens a e b da Figura 31, percebe-se que foram produzidas amostras não homogêneas com formação de grandes bolhas em ambas as umidades avaliadas, indicadas pelos círculos azuis na figura. A fim de buscar a produção de amostras mais homogêneas, visando a eliminação dessas grandes bolhas, foi avaliada uma redução ainda maior da temperatura de evaporação do solvente.



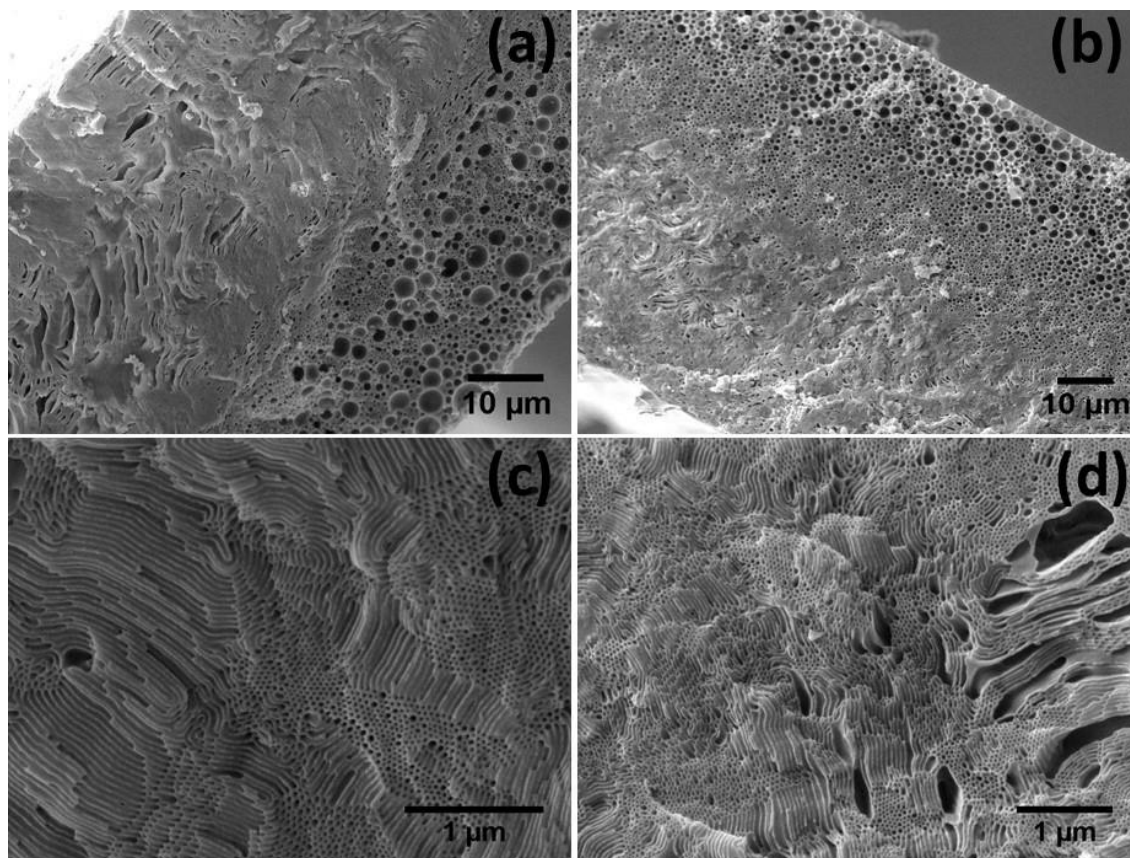


Figura 31: Avaliação de amostras preparadas por *casting* a 130°C em diferentes condições de umidade: (a,c) preparadas a 2% e (b,d) a 45% de umidade. Círculo vermelho: macroporos; Círculo azul: bolhas.

Novas amostras foram preparadas e caracterizadas por SEM utilizando as temperaturas de evaporação do solvente de 120 e 110 °C apresentadas na Figura 32, e também 100 e 90 °C, apresentadas na Figura 33.

Com a redução da temperatura para valores abaixo de 110 °C foi possível obter a eliminação das grandes bolhas observadas a 130 e 120 °C. O surgimento de bolhas em altas temperaturas pode ser então justificado pelo rápido resfriamento do sistema, uma vez que em temperaturas mais elevadas a diferença entre a temperatura ambiente a que o filme foi exposto e a temperatura em que o filme se encontrava é maior. Essa grande variação de temperatura promoveu a rápida solidificação do sistema reduzindo o tempo de organização das estruturas, confinando o PEG em regiões específicas do filme. Também pode-se observar que a formação de bolhas se deu em um lado

específico, relacionado ao lado do filme que estava diretamente em contato com a forma de alumínio, uma vez que o alumínio é condutor de calor essa região foi capaz de resfriar mais rapidamente que o restante do sistema, o que promoveu a rápida solidificação dessa superfície e formação as bolhas.

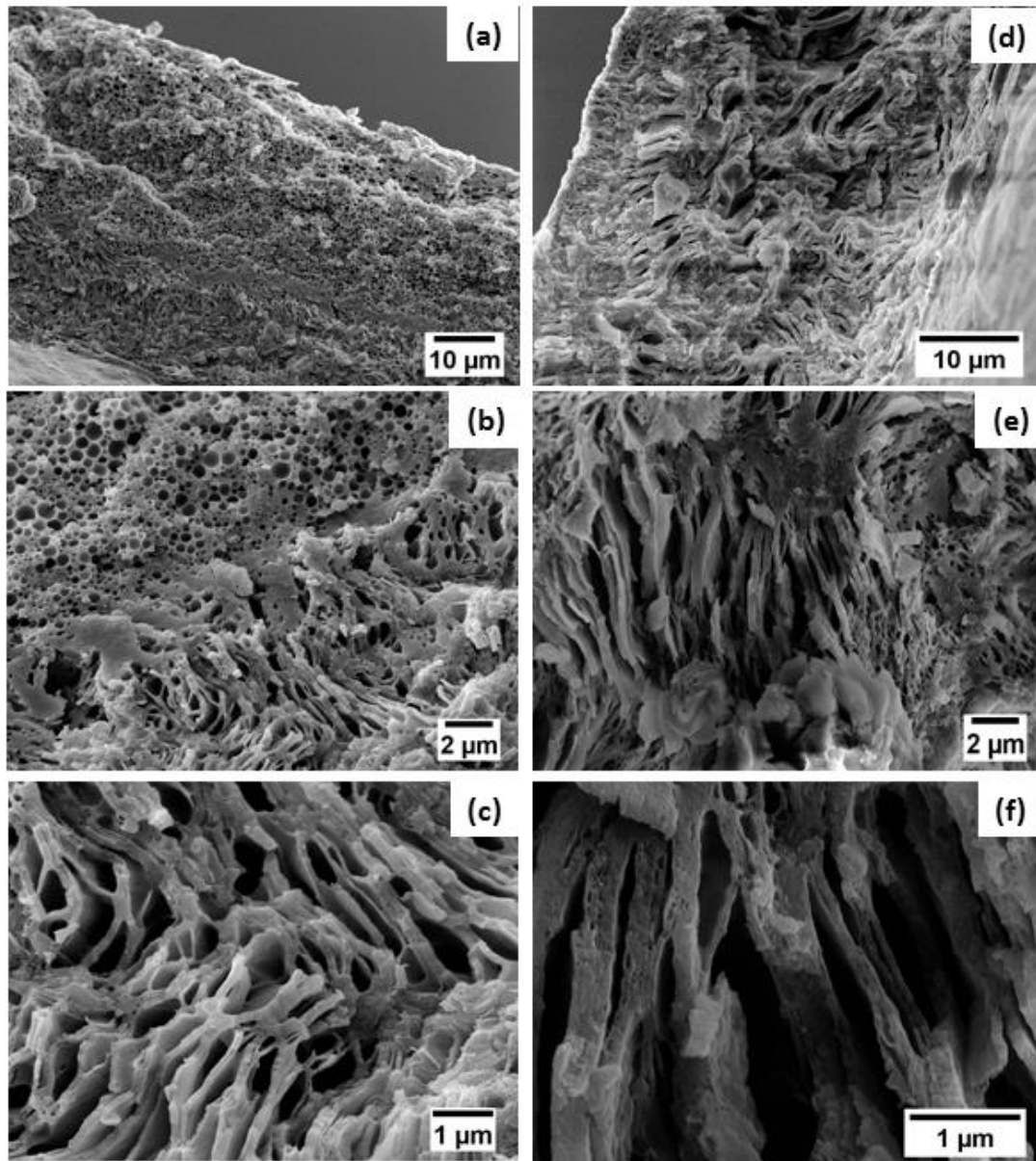


Figura 32: Avaliação de amostras preparadas por *casting* em diferentes temperaturas de evaporação do solvente: (a-c) a 120 °C,(d-f) a 110 °C.

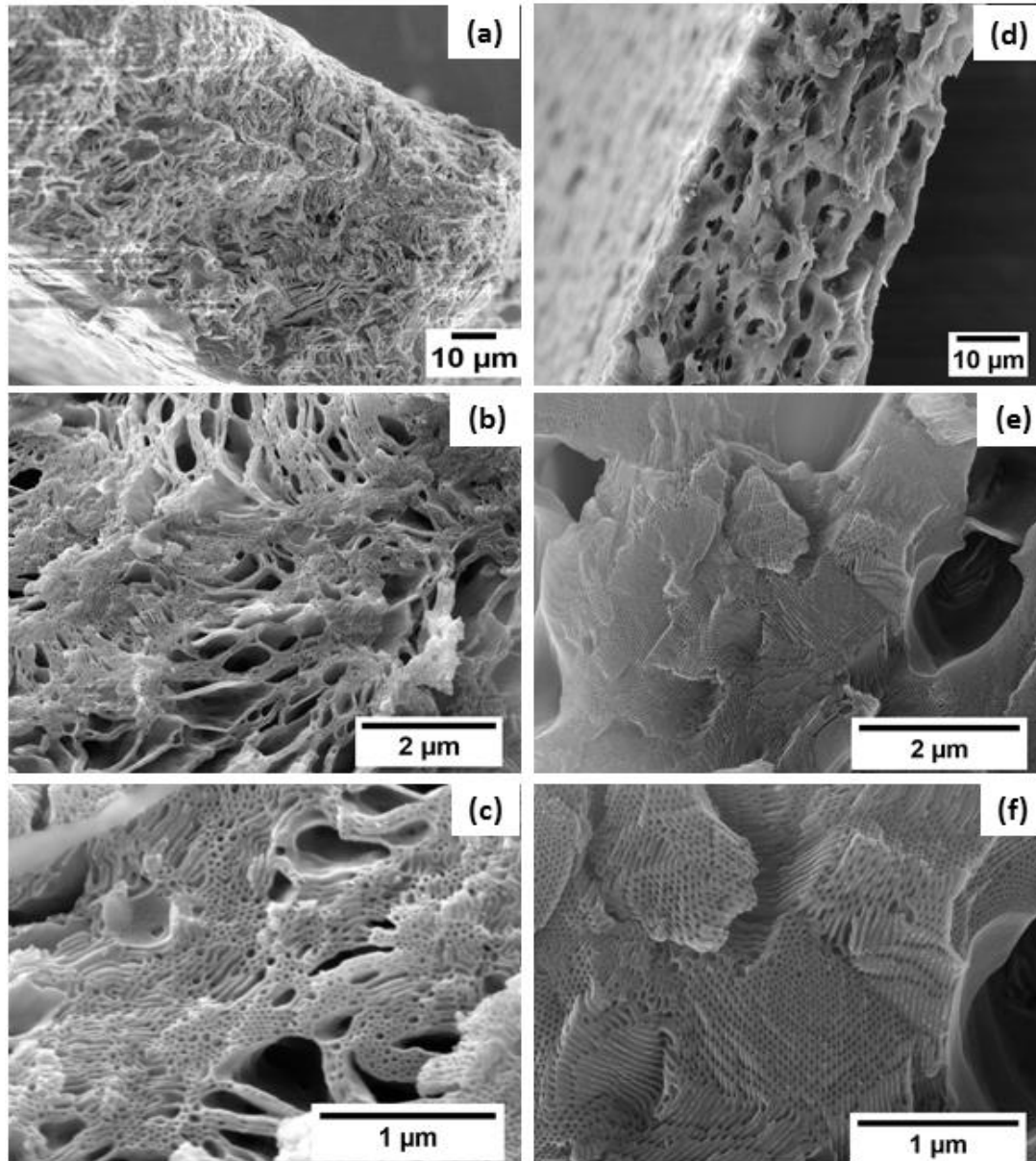


Figura 33: Avaliação de amostras preparadas por *casting* em diferentes temperaturas de evaporação do solvente: (a-c) a 100 °C, (d-f) a 90 °C.

Pelas imagens de menor ampliação das Figuras 32 e 33, pode-se observar que em amostras preparadas a 90 °C os macroporos formados são visivelmente maiores que aqueles presentes nos demais filmes, portanto, a redução na taxa de formação dos filmes influenciou não só a eliminação das bolhas como também um sistema com macroporos maiores, principais responsáveis pelo transporte de massa em estruturas hierárquicas de poros.

Apesar das imagens por SEM serem indicativas do tipo de morfologia dos mesoporos formados, essa técnica sozinha não é suficiente para esse tipo de informação. Utilizando como exemplo a imagem de maior ampliação da amostra preparada a 90 °C (Figura 33f), pode-se concluir que ela é indicativa de uma morfologia hexagonal cilíndrica, pelo alinhamento dos poros e, principalmente, pelos caminhos formados, como canudos, característicos da formação de cilindros organizados em um arranjo hexagonal (Figura 34). Entretanto, essa análise visual requer o hábito e treinamento em identificar essas estruturas, servindo apenas como uma análise preliminar.

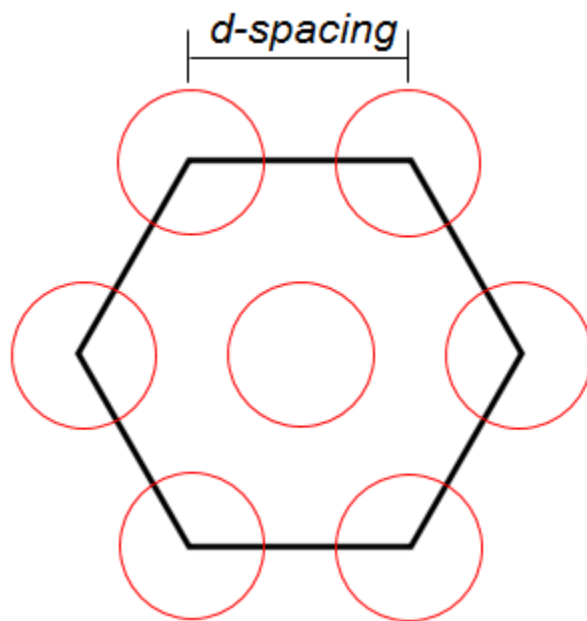


Figura 34: Ilustração representativa da disposição dos poros cilíndricos em um arranjo hexagonal e a distância entre o centro dos poros (*d-spacing*) característicos da morfologia hexagonal cilíndrica.

Para confirmar o tipo de morfologia as amostras foram analisadas por SAXS. As curvas obtidas por SAXS (Figura 35) confirmam a presença de mesoporos ordenados com morfologia do tipo hexagonal em todas as amostras preparadas nas temperaturas usadas entre 130-90 °C. Essa confirmação é feita a partir da razão entre o valor de q de um pico e do pico primário q^* , determinando as posições dos picos e dividindo o valor de q de cada pico pelo q^* obtém-se as reflexões $q/q^* = 1, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \sqrt{7}, \dots$, características da morfologia hexagonal, conforme apresentado anteriormente na Tabela 2^{131, 141}. Os valores para o *d-spacing* foram calculados utilizando-se a

Equação 7 que leva em consideração o primeiro pico q^* referente a cada curva obtida por SAXS e o fator correspondente a morfologia hexagonal cilíndrica.

$$d = \frac{2\pi}{q} x \sqrt{1,33}$$

Equação 7: Cálculo do *d-spacing* para a morfologia hexagonal cilíndrica

O *d-spacing*, conforme ilustrado na Figura 34, representa a distância entre os centros dos cilindros formados e seu valor para a estrutura hexagonal cilíndrica corresponde também ao parâmetro de rede da célula unitária hexagonal. Os valores calculados para essas amostras ficaram entre 47 e 51 nm, essa pequena variação indica que não houveram alterações significativas na distância entre os cilindros formados. Os valores obtidos de q^* e *d-spacing* estão apresentados também na Figura 35.

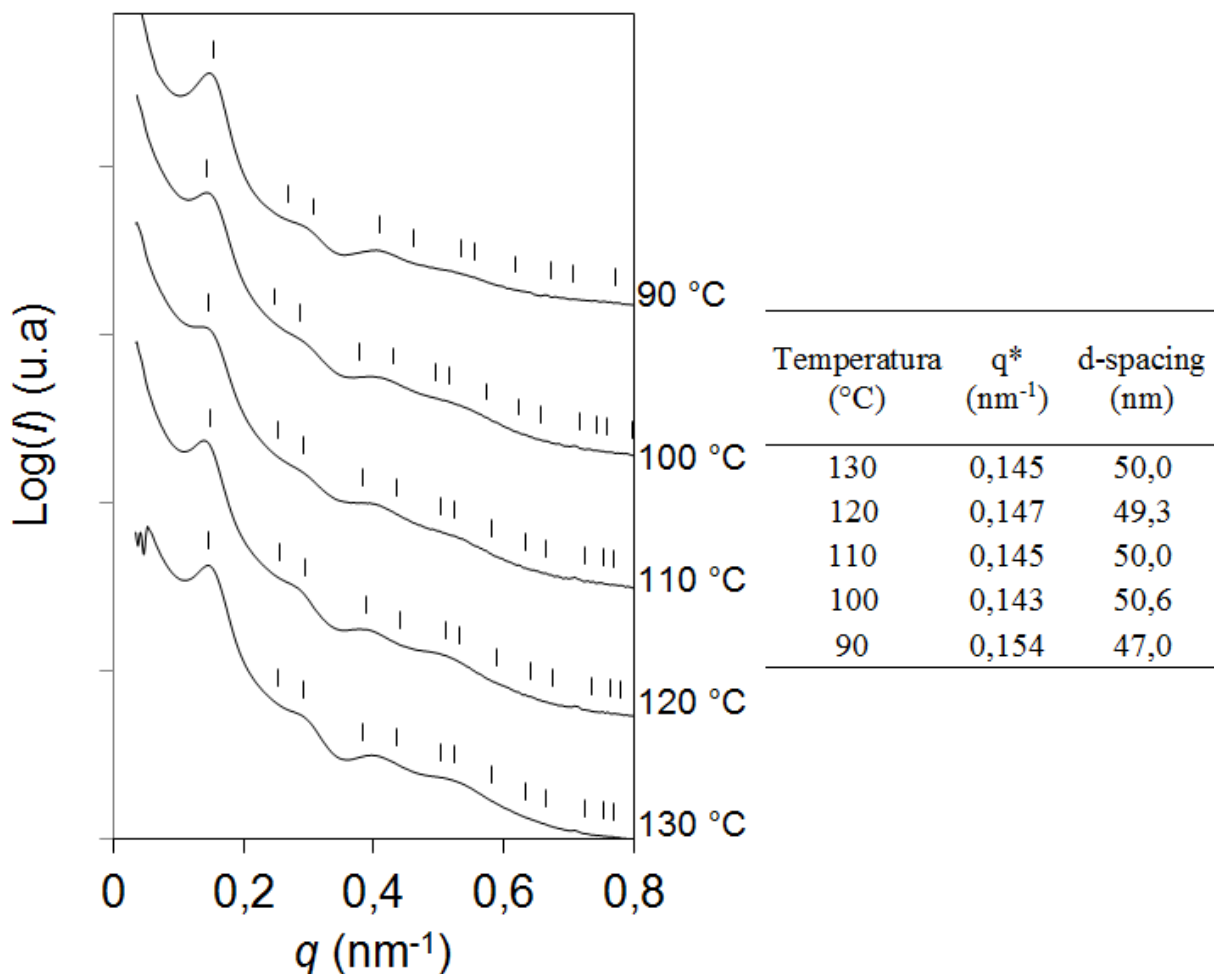


Figura 35: Curvas de espalhamento obtidas por SAXS e informações sobre q^* e d -spacing para amostras preparadas em diferentes temperaturas.

Os filmes preparados a 90°C e o copolímero utilizado foram caracterizados por TGA e DSC. Para os filmes, essas análises foram feitas antes e após a remoção do aditivo por lavagem com metanol. Pela análise termogravimétrica (Figura 36), é possível observar que o comportamento térmico do filme, após a remoção do aditivo é semelhante ao do copolímero em bloco puro PS-b-PEO. Ambos apresentaram apenas um evento relacionado com a degradação do polímero, com temperatura próxima a 400°C. Além disso, a análise térmica do copolímero corrobora com os resultados de GPC, indicando se tratar de um copolímero com blocos quimicamente ligados e não uma blenda.

Na análise por TGA do filme contendo aditivo observa-se uma primeira etapa de perda de massa referente a umidade e em seguida outra perda de massa atribuída ao aditivo. Comparando-se a

análise termogravimétrica dos filmes antes e após a remoção do aditivo pode-se concluir que a lavagem dos filmes com metanol foi suficiente para promover a remoção do PEG 400 presente nos filmes após sua formação, uma vez que os filmes após lavagem não apresentaram perda de massa característica da degradação do PEG 400 que tem início em aproximadamente 260 °C. Todas as temperaturas de degradação observadas nas análises por TGA estão em conformidade com estudos similares realizados por outros autores^{142, 143}.

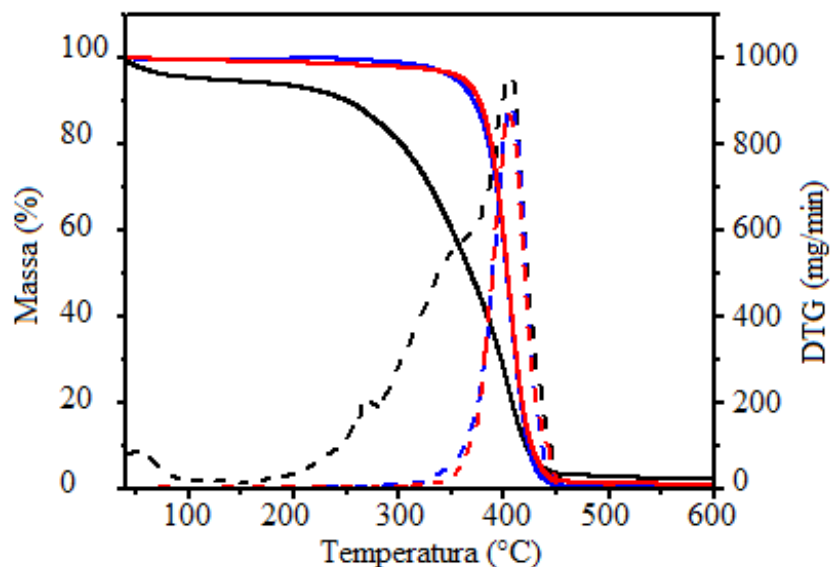


Figura 36: Curvas obtidas por TGA (linha sólida) e DTG (linha pontilhada) referentes ao copolímero PS-b-PEO (vermelho) e aos filmes sem aditivo (azul) e com aditivo (preto).

A fim de verificar a quantidade de PEG 400 presente nos filmes antes da extração por lavagem do filme com metanol, foi feita a deconvolução da curva DTG obtida para os filmes com aditivo (Figura 37). A deconvolução das curvas foi feita utilizando o modelo matemático Gaussiano. Para a deconvolução da curva DTG utilizou-se a região com temperaturas acima de 160 °C (referente ao tempo de 15 minutos de análise), a fim de excluir as perdas de massa referentes a água adsorvida e solventes residuais nos filmes contendo aditivo. Com isso, foi levado em consideração apenas os eventos relacionados ao PEG 400 (curvas 1 e 2) e ao copolímero PS-b-PEO (curva 3).

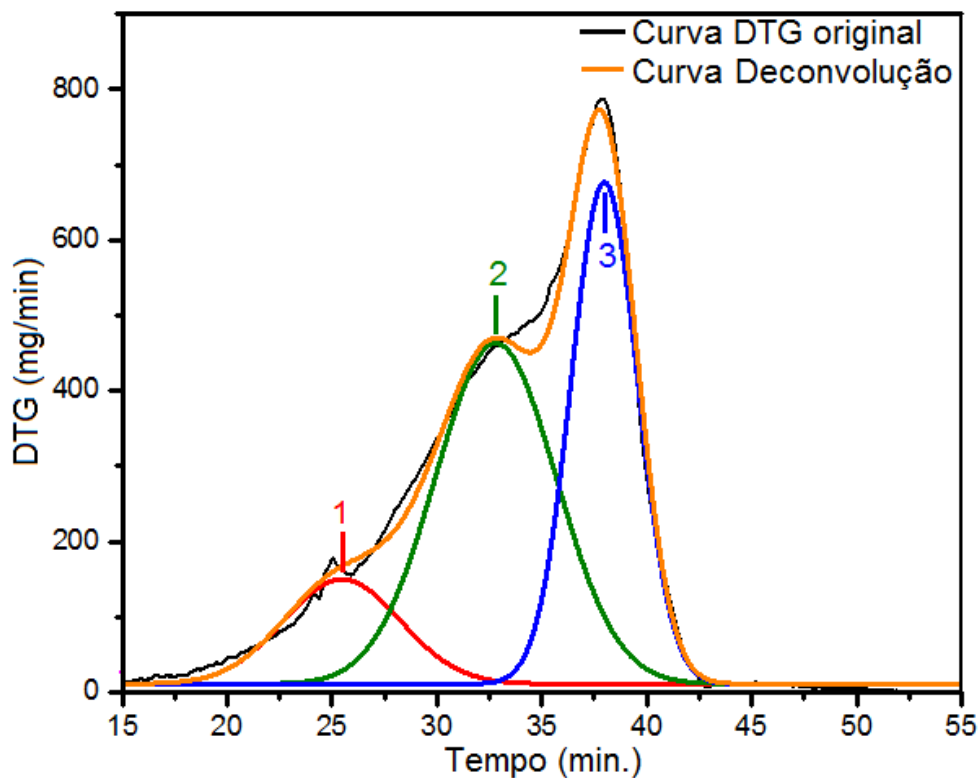


Figura 37: Deconvolução da curva original de DTG para os filmes contendo aditivo.

Após a deconvolução, as curvas obtidas foram integradas para medir a área referente a cada curva conforme apresentado na Tabela 7. Considerando a área referente a curva base de deconvolução como a soma das áreas referentes a cada curva foi possível calcular a porcentagem de cada componente no filme analisado. A porcentagem correspondente a quantidade de aditivo foi calculada pela soma entre as porcentagens da curva 1 e 2, enquanto que para o copolímero a porcentagem foi referente a porcentagem de área da curva 3. Os valores obtidos foram bem próximos a composição da blenda utilizada, que consistiu de 60 e 40 % (m/m) de aditivo e copolímero em bloco, respectivamente.

Tabela 7: Valores de área obtidos a partir da integração das curvas DTG após deconvolução e porcentagem dos componentes dos filmes contendo aditivo.

Curva	Área	% Área	% PEG 400	% PS-b-PEO
1	967,6	14,08	61,54	
2	3263	47,47		
3	2644	38,46		38,46
Deconvolução	6874	100,0		

Os materiais foram também caracterizados por DSC para determinação das temperaturas de transição vítrea (T_g) e de transição ordem-desordem (T_{OD}) dos filmes estruturados. A temperatura de T_{OD} pode ser identificada em sistemas ordenados em temperaturas acima da T_g nas quais acontece um relaxamento das cadeias conferindo ao copolímero maior mobilidade.

A Figura 38 apresenta as curvas obtidas no primeiro aquecimento das amostras analisadas, sendo possível observar, para o filme sem aditivo um evento endotérmico entre 100 e 125°C, que pode ser atribuído a uma transição ordem-desordem (Figura 38b) e ausente nas demais amostras. O copolímero em bloco (Figura 38c) por se tratar de sua forma bruta, ou seja, recém preparado, não passou pelo processo de *casting* utilizado nos demais filmes para o desenvolvimento da estrutura ordenada. Portanto, já era esperado que essa transição ordem-desordem não fosse observada por DSC. Para o filme com aditivo, representado pela Figura 38a, o evento referente a T_{OD} não fica evidenciado como para o filme após a lavagem com metanol. Uma hipótese para isso é a presença do aditivo na amostra levando a uma redução na temperatura na qual ocorreria essa transição, isso pode ser justificado pelo comportamento de alguns materiais que, na presença de plastificante como o PEG 400, apresentam redução na temperatura de transição vítrea^{144, 145}. Uma redução na temperatura de transição desse sistema pode ter coincido com o evento endotérmico entre 30 e 100 °C presente na curva característica a essa amostra. Esse evento, além da T_{OD} , pode ainda ser característico da T_g do copolímero e eliminação de solvente residual proveniente do processo de fabricação do filme. A T_{OD} em sistemas ordenados baseados em poliestireno também foi identificada por Floudas e colaboradores¹⁴⁶ por meio da análise por DSC, obtendo uma T_{OD} de 112 °C.

Na curva referente ao filme com aditivo (Figura 38 a) observou-se ainda um grande evento endotérmico entre 25 e 100 °C que pode ser relacionado além da Tg do copolímero ao aditivo “preso” à estrutura. Esse deslocamento na temperatura de fusão do aditivo pode ser justificado pela forte interação do PEG 400 com o bloco PEO do copolímero. Outro fator que corrobora com o deslocamento da temperatura de fusão do PEG 400 é a ausência do evento endotérmico relativo a fusão do aditivo observada apenas no segundo aquecimento (Figura 39 a).

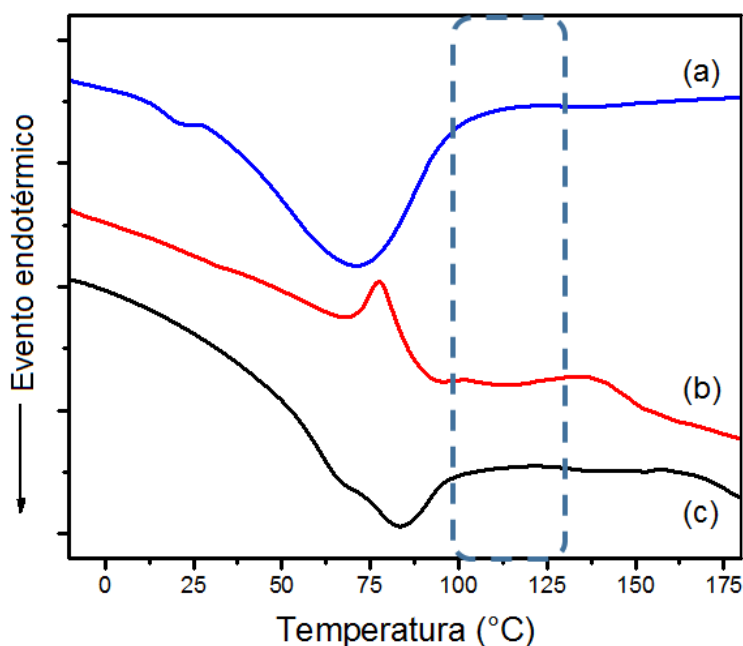


Figura 38: Curvas de DSC referentes ao primeiro aquecimento das amostras de filme com aditivo (a), filme sem aditivo (b) e copolímero puro (c).

Os eventos térmicos característicos da fusão do bloco PEO e da Tg do copolímero, apesar de presentes no primeiro aquecimento, foram melhor observados e discutidos nas curvas referentes ao segundo aquecimento das amostras (Figura 39). Uma vez que todas as curvas obtidas no primeiro aquecimento, conforme dito anteriormente, podem estar acrescidas de eventos característicos da eliminação de solvente residual utilizados tanto na lavagem dos filmes, quanto no processo de *casting* e preparo do copolímero.

Nas curvas apresentadas na Figura 39, segundo aquecimento das amostras, não ocorre o aparecimento das T_{OD} . Isso pode ser justificado pela elevada taxa de resfriamento que as amostras sofreram antes do segundo aquecimento, provavelmente não houve tempo suficiente para uma ordenação dos domínios do copolímero. A T_g referente ao copolímero pode ser identificada nas três curvas apresentadas na Figura 39 por meio dos eventos endotérmicos em temperaturas próximas a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, coerente com resultados obtidos para copolímeros com composição e massas molares próximas ao utilizado nesse trabalho⁵⁰. No filme contendo aditivo (Figura 39 a) é possível observar uma série de eventos térmicos entre 5 e $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ referentes a fusão do aditivo. Trabalhos contendo análises do PEG 400 por DSC verificaram que a fusão dele pode ocorrer em temperaturas entre -5 a 22°C ^{147, 148}, assim como observado na Figura 39.

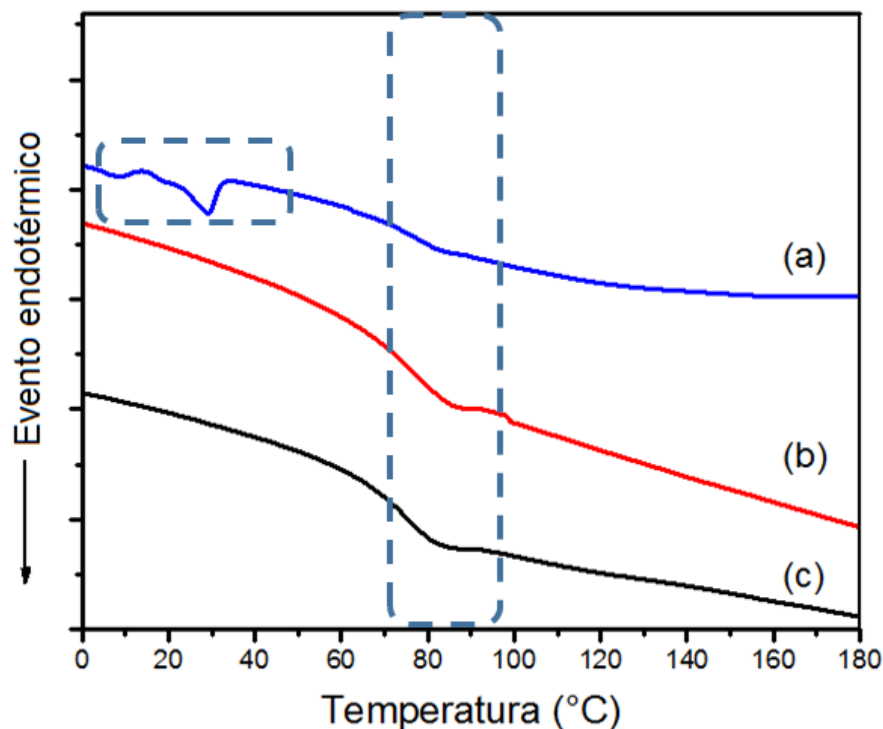


Figura 39: Curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento das amostras de filme com aditivo (a), filme sem aditivo (b) e copolímero puro (c).

Nas curvas referentes ao resfriamento da amostra (Figura 40) são observados eventos exotérmicos referentes à cristalização do bloco PEO presente em todas as amostras. Eventos relacionados à

cristalização do PEG 400 presentes nas amostras com aditivo não foram visualizados pois eles ocorrem em temperaturas abaixo de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ¹⁴⁸ não utilizadas neste trabalho.

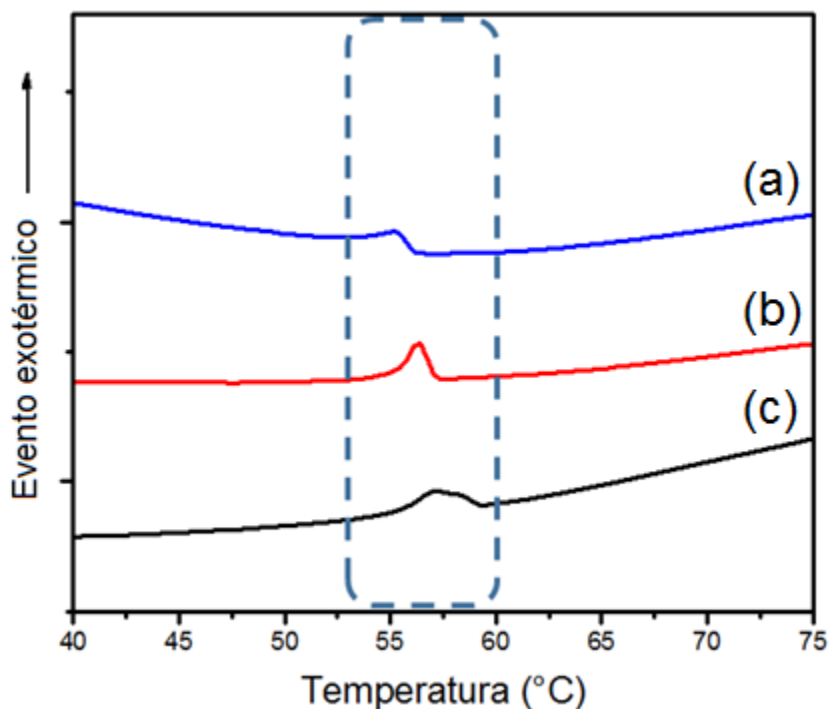


Figura 40: Curvas de DSC referentes ao resfriamento das amostras de filme com aditivo (a), filme sem aditivo (b) e copolímero puro (c).

5.2.1 Efeito da proporção entre copolímero e aditivo na formação de nanoestruturas ordenadas

Utilizando-se, então, $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ como a temperatura de evaporação do solvente para formação de novas amostras, foi avaliada a influência da composição do filme na formação das estruturas hierárquicas de poros, a partir da variação das proporções utilizadas de aditivo (PEG 400) e copolímero em bloco (Tabela 4).

Os filmes foram preparados e caracterizados por SEM e SAXS. Entretanto, para a amostra contendo 70% de aditivo não foi possível realizar essas caracterizações, pois o filme formado não manteve sua integridade estrutural. Os demais filmes mantiveram sua formação e a mesma integridade estrutural observadas nos filmes produzidos anteriormente.

A Figura 41 apresenta as imagens obtidas por SEM das amostras produzidas com 10, 20 e 30 % de massa de PEG 400 em relação a massa copolímero em bloco. Nessas imagens é possível notar que, em baixas concentrações de aditivo, não foi identificada a formação de macro ou mesoporos, justificadas principalmente pela baixa concentração de aditivo na solução preparada.

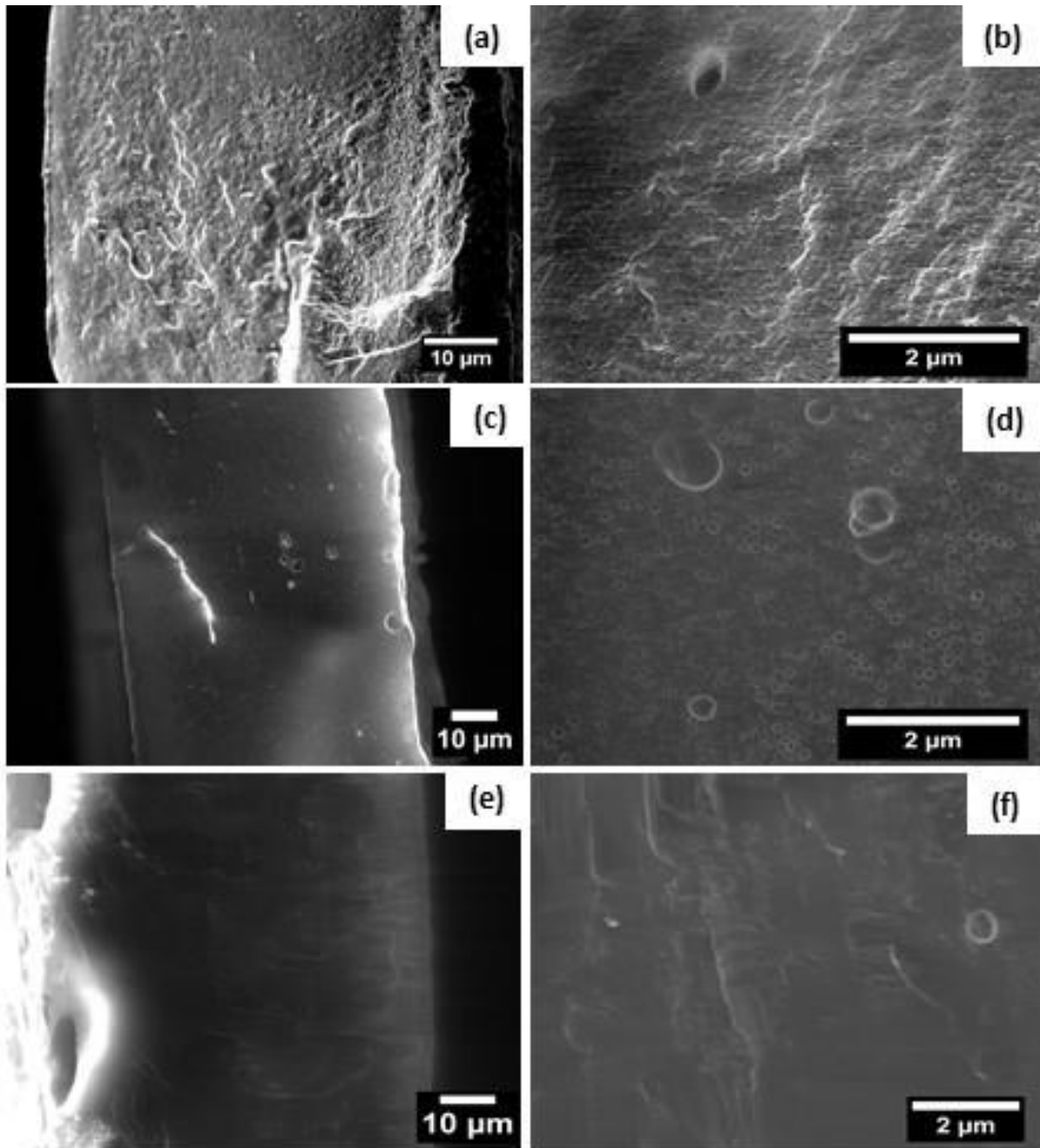


Figura 41: Filmes preparados com diferentes porcentagens de aditivo: 10% (a,b); 20% (c,d); 30% (e,f).

Em porcentagens acima de 30 %, conforme podemos observar no diagrama da Figura 42, todas as linhas de composição se encontram dentro da região de decomposição espinodal. Apesar disso, devemos levar em consideração que esse é apenas um diagrama ilustrativo, portanto, para os filmes de 30, 20 e 10% atribuiu-se a não formação de mesoporos à baixa quantidade de PEG 400 presente no sistema, sendo sua incorporação no copolímero em bloco limitada pela sua escassez. Isso justifica também a ausência da macroporosidade.

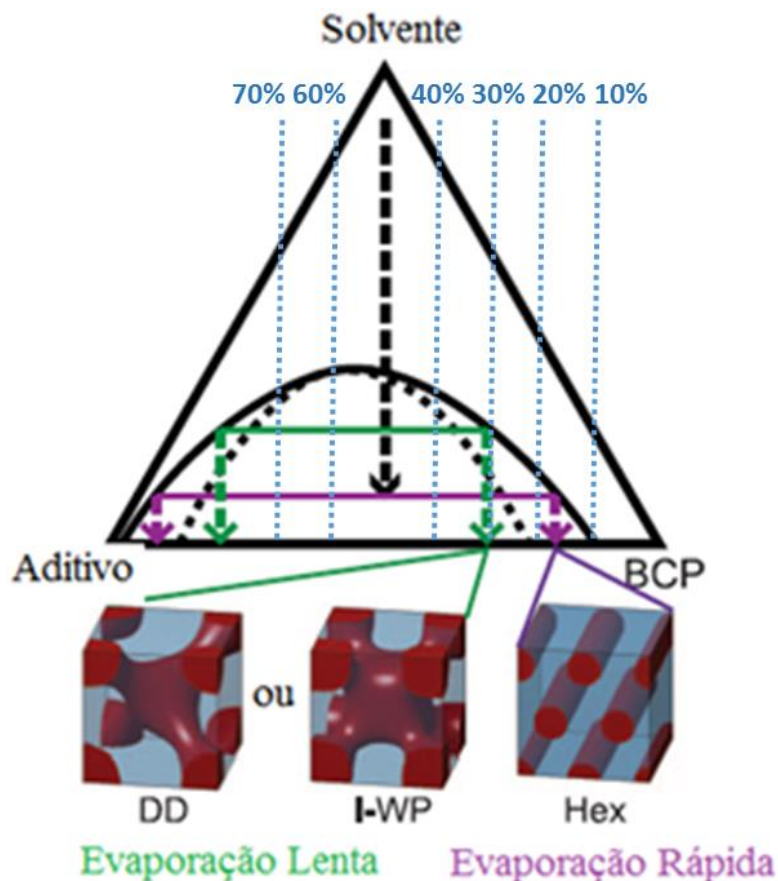


Figura 42: Linhas das composições da blenda utilizada na síntese de novos *scaffolds*. Adaptação do diagrama de fases proposto por Sai e colaboradores²⁷.

A formação de macro e mesoporos começa a ser percebida quando a porcentagem de aditivo utilizada é acima de 40% (m/m), conforme apresentado na Figura 43 (a,b), se mantendo para as amostras com 50 % (m/m) de aditivo (Figura 43 c,d). Conforme previsto pelo diagrama de fases proposto.

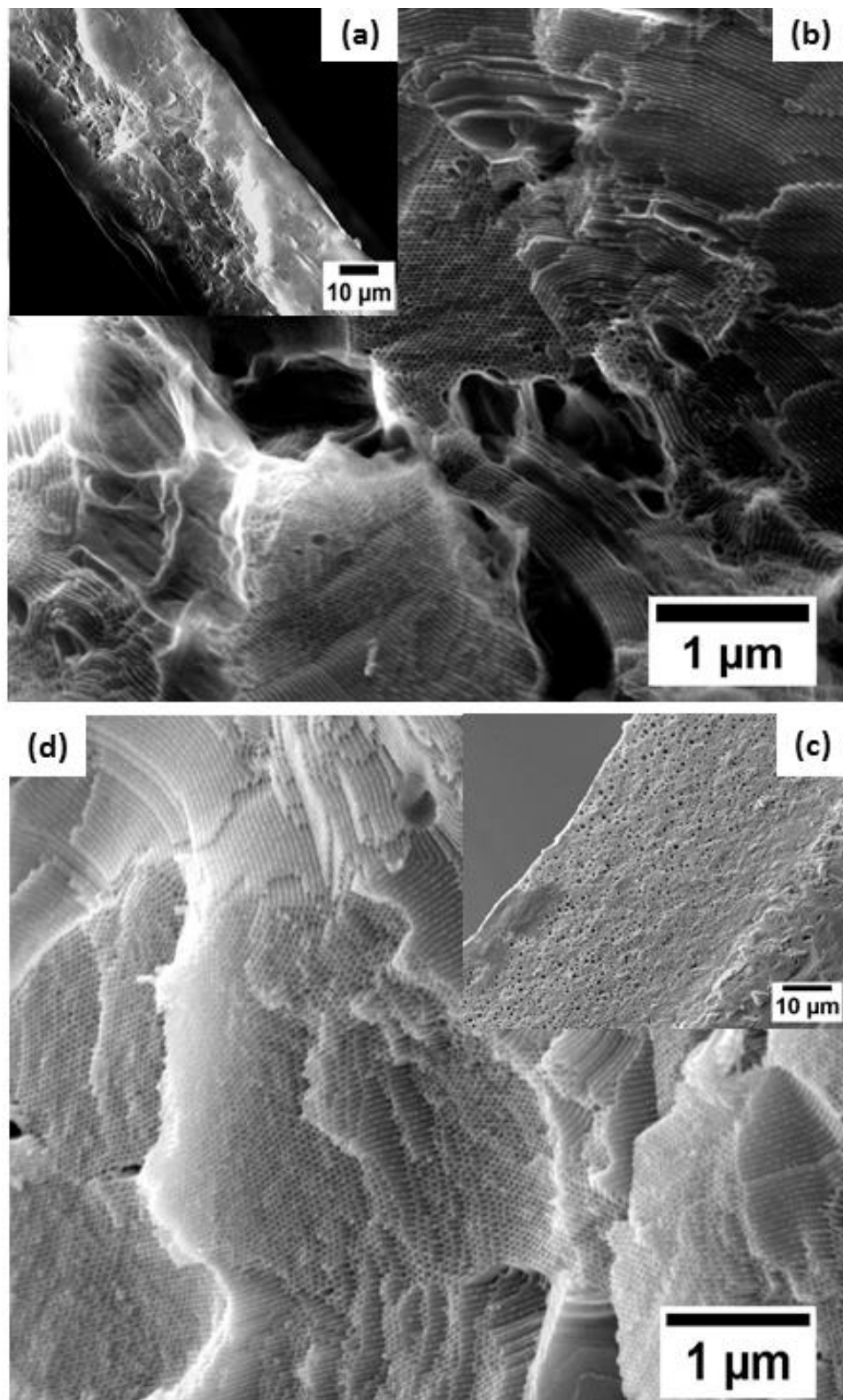


Figura 43: Imagens obtidas por SEM (a-d) das amostras contendo 40 (a,b) e 50 (c,d) % (m/m) de aditivo

As curvas SAXS apresentadas na Figura 44 confirmaram as informações obtidas nas imagens por microscopia eletrônica de varredura. As amostras preparadas com 20 e 30 % de aditivo não apresentaram reflexões características da formação de estruturas mesoporosas ordenadas. Um comportamento similar a esse foi observado por Sai e colaboradores²⁷ para o filme preparado com o copolímero puro por *casting*, sendo obtido por SAXS apenas o pico primário indicativo então da separação em microfases, mas sem ordenação no sistema. Foi observado também um deslocamento do pico primário como o observado na Figura 44. Confirmando, então, a ausência de mesoporos ordenados nas imagens por SAXS atribuído a baixa concentração de PEG 400, o sistema se comportou de forma similar ao copolímero puro. Já as amostras preparadas com porcentagens de 40 e 50 % de aditivo apresentaram reflexões características da morfologia hexagonal. Apresentando $q^*=0,158 \text{ nm}^{-1}$ e $d\text{-spacing}=45,81 \text{ nm}$ com 40 % de aditivo e $q^*=0,152 \text{ nm}^{-1}$ e $d\text{-spacing}=47,86 \text{ nm}$ com 50 % de aditivo.

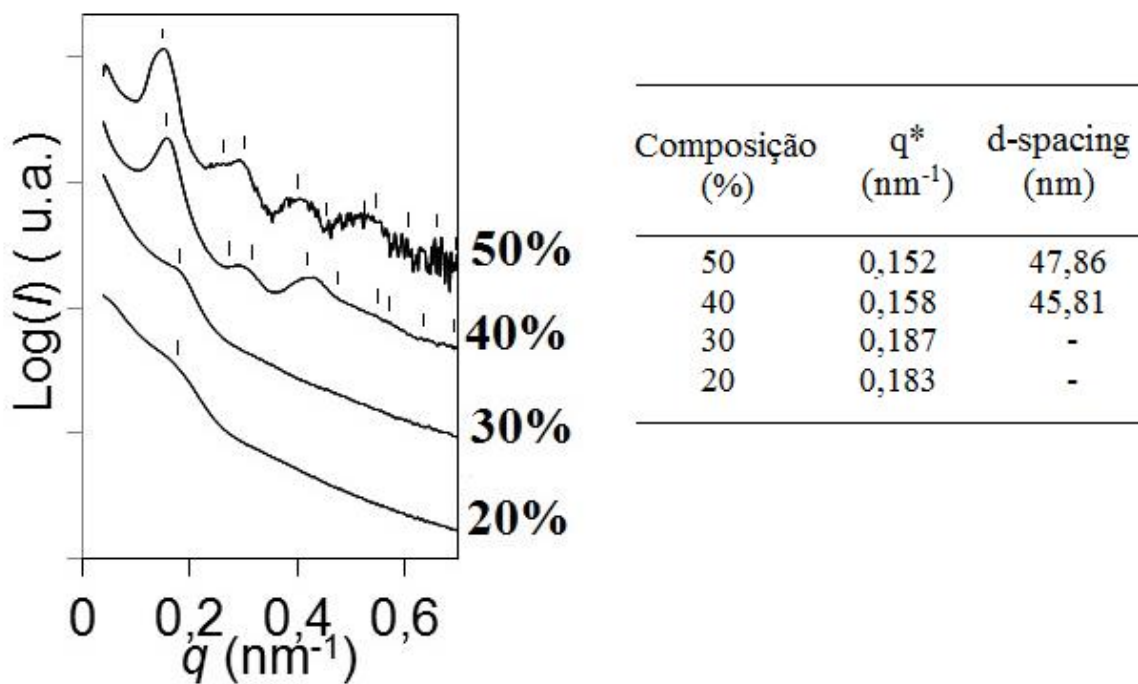


Figura 44: Curvas SAXS e valores para q^* e $d\text{-spacing}$ nas amostras com diferentes porcentagens de PEG.

A caracterização das amostras contendo 60% de aditivo já foi apresentada anteriormente, obtendo valores de $q^*=0,154 \text{ nm}^{-1}$ e $d\text{-spacing}=47,0 \text{ nm}$. Comparando-se os resultados obtidos para

diferentes teores de aditivo, pode-se observar que, em relação aos mesoporos obtidos nas amostras, com 40, 50 e 60% de aditivo não houve grandes alterações em sua formação e morfologia, esses resultados são também confirmados pelo diagrama de fases proposto. É possível concluir então que uma mudança na concentração do aditivo influencia apenas na proporção das fases separadas. Pode-se dizer que o aumento na quantidade de aditivo aumentou também a proporção dos macroporos formados como observado quando se compara as imagens de menor magnitude das amostras contendo 60 % (Figura 33) de aditivo com as demais amostras (Figura 43). Esse comportamento acontece, pois a separação em macrofase é favorecida em maiores porcentagens de aditivo, e desfavorecida em maiores porcentagens de copolímero em bloco¹⁴⁹. Os macroporos são responsáveis pelo transporte de massa nas estruturas com hierarquia de poros, além de facilitar o acesso aos mesoporos. Essas propriedades foram determinantes para se manter a proporção entre aditivo e copolímero em bloco em 60 e 40%, respectivamente.

5.2.2 Efeito da redução da temperatura de evaporação do solvente nas morfologias produzidas

É possível ver no diagrama de fases da Figura 42, que mantendo a composição constante, uma redução na temperatura de preparo dos filmes levou a uma mudança na morfologia dos mesoporos ordenados²⁷. Com o intuito de avaliar a influência da temperatura de evaporação do solvente na morfologia de materiais com composição de 60% de PEG 400 e 40% de PS-b-PEO, foram preparados filmes com temperaturas de evaporação do solvente de 80, 70 e 60 °C.

É possível ver nas imagens de menor magnitude, apresentadas na Figura 45, a presença de macroporos em todas as amostras. As amostras preparadas a 80 e 70 °C foram as que apresentaram visualmente maior tamanho e uma distribuição mais uniforme de macroporos. Nas amostras preparadas a temperatura de 80 °C (Figura 45 a-c), observa-se tanto a estrutura de poros característica da presença de cilindros da estrutura hexagonal quanto poros sem esse tipo de morfologia, com uma estrutura menos ordenada, sendo observado então uma transição entre dois regimes distintos de poros. A 60 °C não foi observada a formação de mesoporos, a essa temperatura o distanciamento da T_g do copolímero obtida por DSC é maior, o sistema não apresenta mais mobilidade o que pode ser então o fator limitante para a formação de mesoporos ordenados.

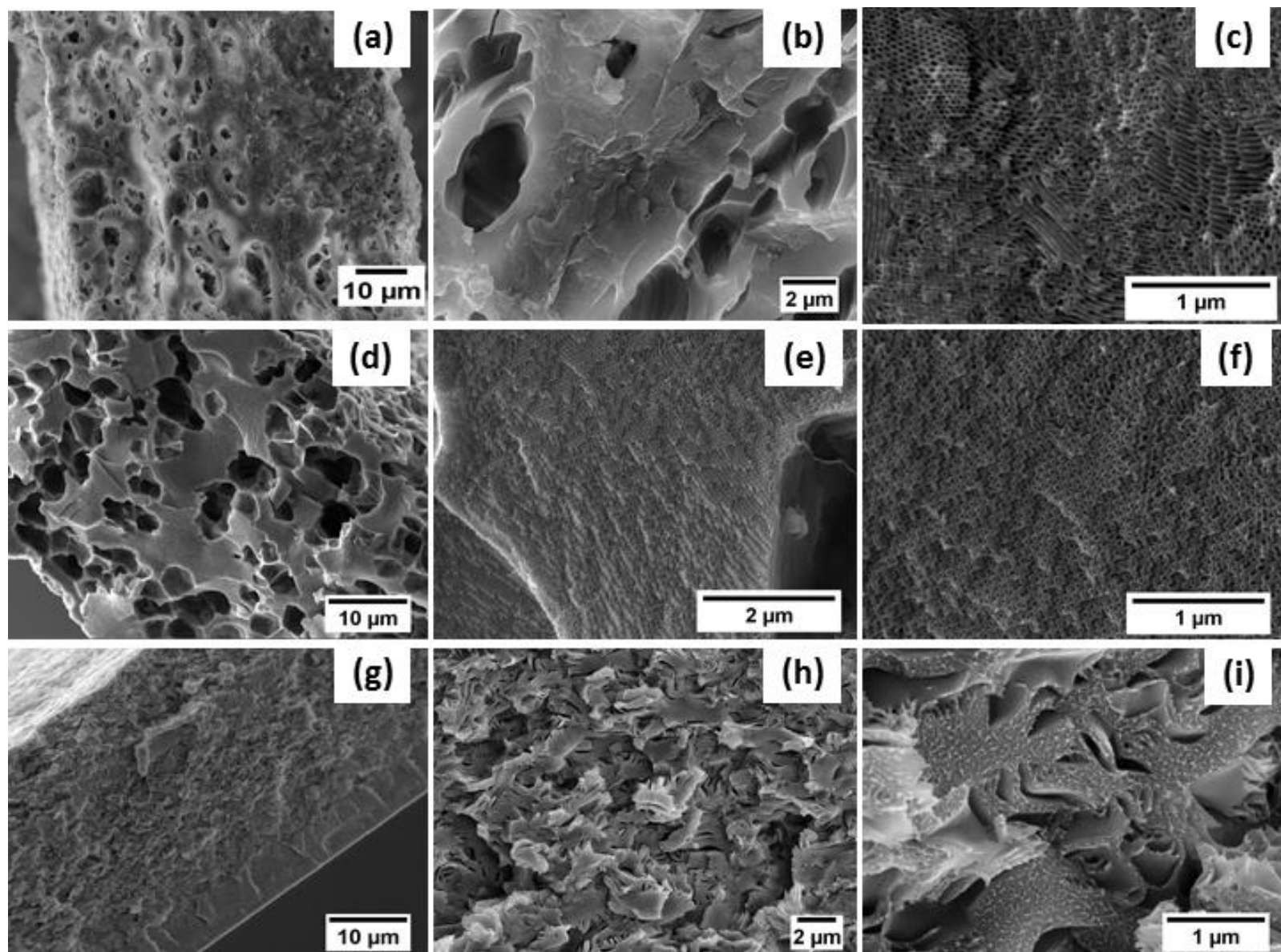


Figura 45: Amostras preparadas em diferentes temperaturas de evaporação do solvente: (a-c) 80 °C; (d-f) 70 °C; (g-i) 60°C.

As curvas SAXS apresentadas na Figura 46 são referentes às amostras preparadas a 80, 70 e 60 °C. Embora, pela Figura 45c, seja observado que a 80 °C houve a formação de poros com morfologia característica de mais de um regime de poros, a curva c da Figura 46 indica mesoporos consistentes com a morfologia hexagonal, com $q^* = 0,165 \text{ nm}^{-1}$ e $d\text{-spacing} = 44,0 \text{ nm}$. O que pode ser justificado pela predominância de mesoporos com morfologia hexagonal.

Já para a amostra preparada a 70 °C, a curva obtida (Figura 46b) apresenta um pico primário em $q^* = 0.156 \text{ nm}^{-1}$ e as reflexões $\sqrt{2}$, $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{6}$, consistentes com a morfologia *double diamond* (DD). O valor para o d-spacing (56,6 nm) foram calculados utilizando-se a Equação 8 que leva em consideração o primeiro pico q^* referente a curva obtida por SAXS e o fator correspondente a morfologia *double diamond*.

$$d = \frac{2\pi}{q^*} x \sqrt{2}$$

Equação 8: Cálculo do $d\text{-spacing}$ para a morfologia *double diamond*.

Pode-se observar, para as amostras preparadas a 60 °C, a ausência de morfologia ordenada e a ausência da separação em microfases indicada pela ausência de picos nas curvas de espalhamento (Figura 46a). Avaliando os resultados obtidos a 90 e a 70 °C pode-se concluir que houve uma coerência entre o diagrama de fases e os resultados obtidos por Sai e colaboradores²⁷ com os resultados obtidos aqui. Em condições mais extremas de mudança de temperatura o sistema é levado a uma condição de têmpera profunda, se localizando em uma região de decomposição espinodal cuja separação de fases acontece gerando fases mais ricas em copolímeros em bloco, o que implica em uma menor quantidade de aditivo absorvido pelo bloco PEO, justificando então a formação de mesoporos cilíndricos hexagonais com menores diâmetros de poros. Já em temperaturas mais baixas a separação de fases acontece em uma região com fases menos ricas em copolímero em bloco se comparado a temperaturas mais altas. Um aumento das fases ricas em aditivo leva a formação de redes tridimensionais interconectadas como a *double diamond*. Essa mudança de morfologia, também observada

em outros estudos¹⁵⁰, foi atribuída a presença de menor quantidade de PEG nos domínios ricos em PS-b-PEO em temperaturas mais elevadas, ou seja, menor quantidade de PEG foi absorvida pelo bloco PEO em alta taxa de evaporação do solvente.

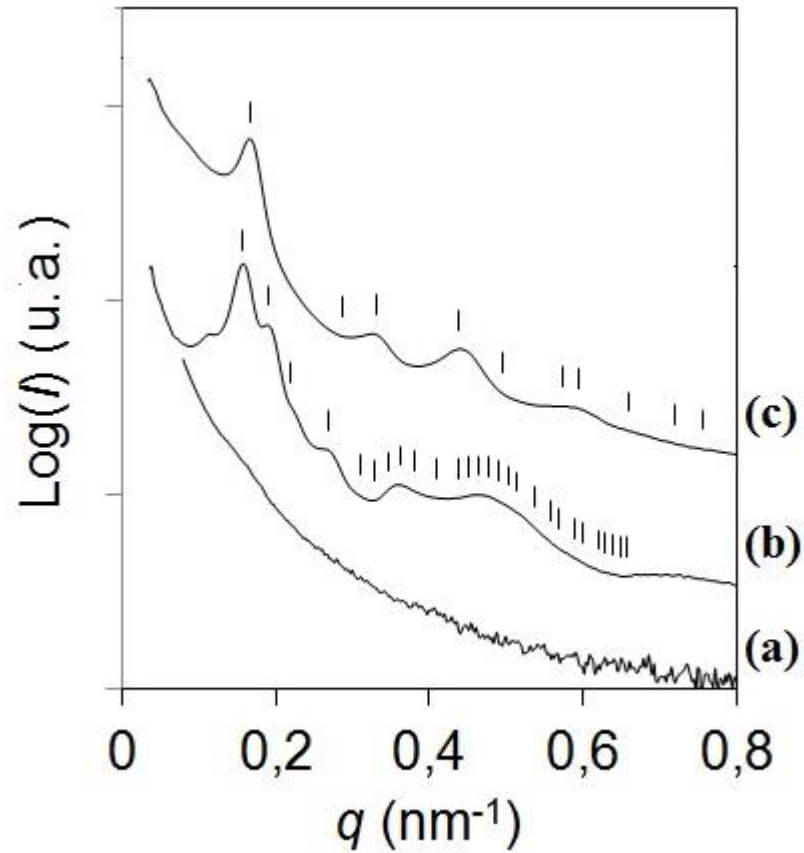


Figura 46: Curvas SAXS 1D para amostras preparadas em diferentes temperaturas: 60 °C (a); 70 °C (b) e 80 °C (c).

As imagens apresentadas na Figura 47 foram as imagens utilizadas para medir o diâmetro médio dos poros referentes às morfologias observadas a 90 e a 70 °C.

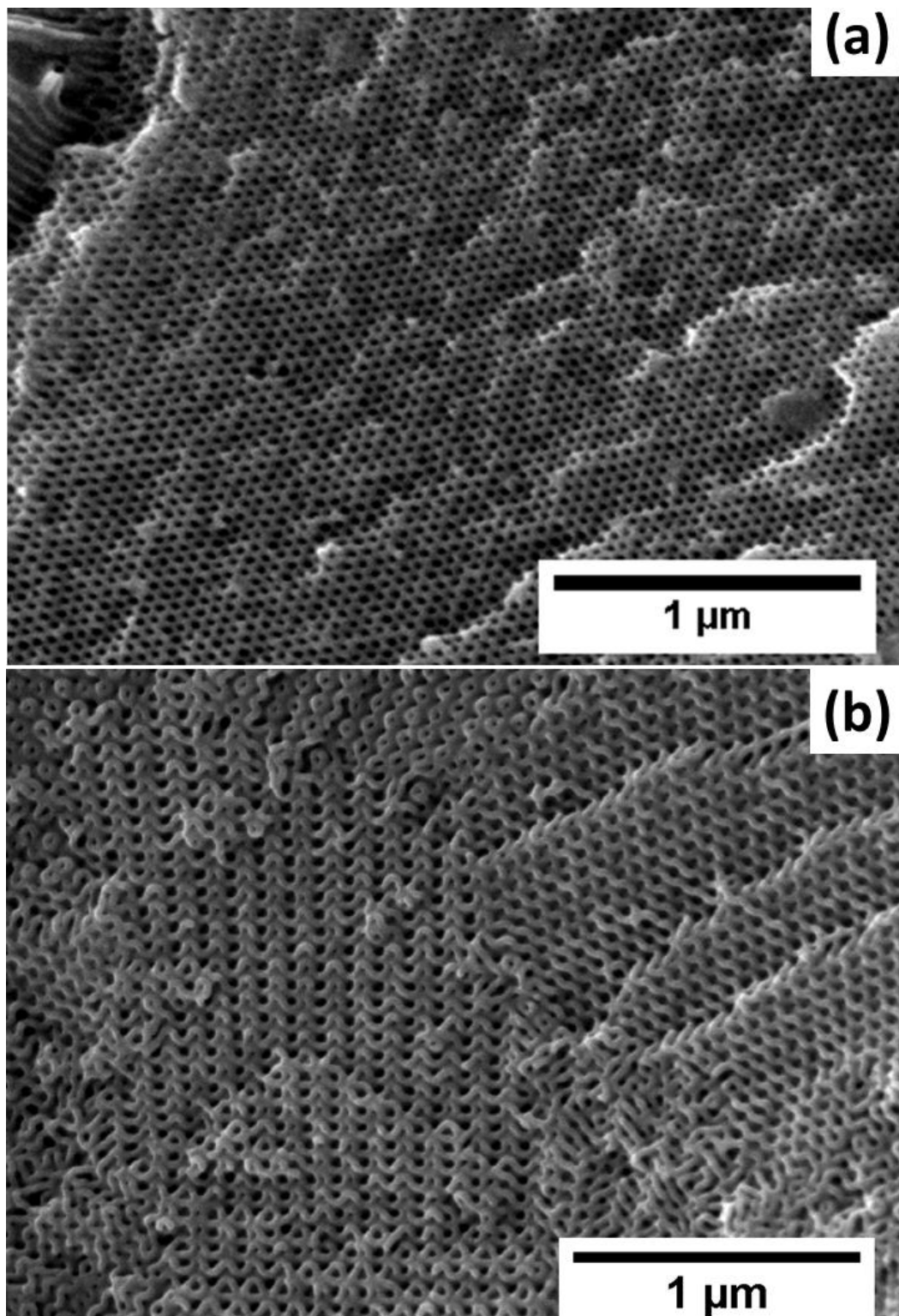


Figura 47: Imagens obtidas por SEM das amostras com morfologia hexagonal (a) e *double diamond* (b), obtidas a 90 e 70 °C respectivamente.

Os histogramas e as curvas de distribuição do diâmetro dos poros de ambas as estruturas estão apresentados na Figura 48. O diâmetro médio obtido foi de 41 ± 12 nm e 30 ± 9 nm para as morfologias DD (Figura 48 b) e hexagonal (Figura 48 a), respectivamente. O diâmetro médio confirma que, em temperaturas mais elevadas, a quantidade de aditivo absorvido pelo bloco PEO é inferior à quantidade absorvida em temperaturas mais baixas, justificando, então, a mudança de morfologia da estrutura e também os valores superiores de diâmetro para as amostras preparadas a 70°C .

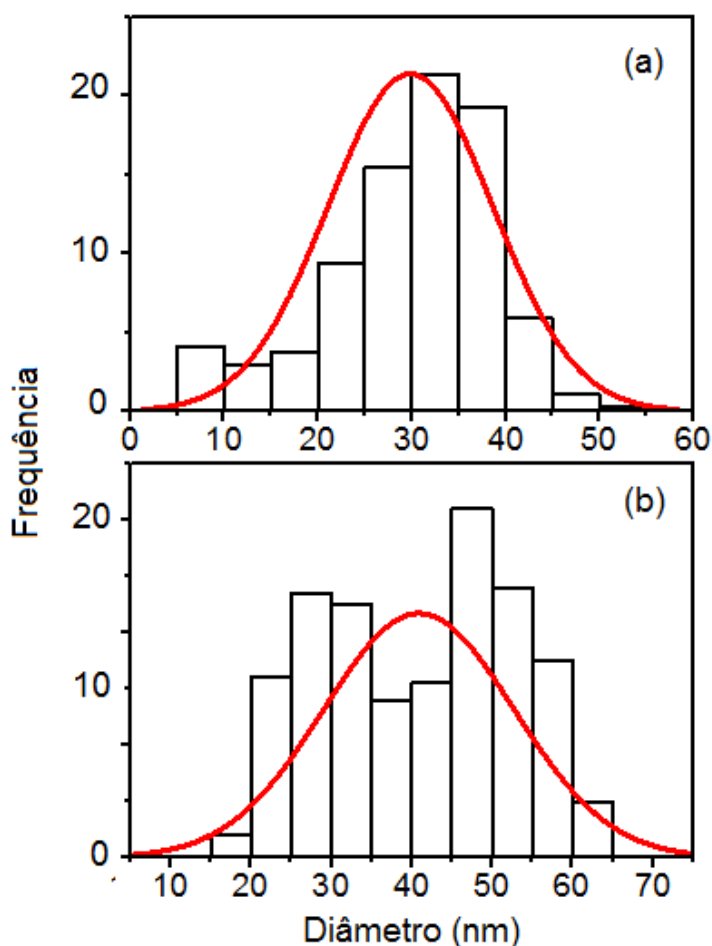


Figura 48: Histogramas de frequência e distribuição normal do diâmetro dos poros das morfologias hexagonal (a) e *Double Diamond* (b).

5. 3 Deposição de níquel e remoção dos scaffolds

Os scaffolds com morfologia hexagonal e *double diamond*, preparados a 90 e a 70 °C respectivamente, foram testados quanto a sua utilização como *template* para gerar um material inorgânico com estrutura hierárquica de poros por meio da deposição de níquel seguida da remoção do copolímero por tratamentos térmicos. Para a deposição de níquel nas amostras, conforme descrito na metodologia, foi usada uma técnica conhecida como *electroless deposition*, ou seja, deposição não eletrolítica.

Para a deposição de níquel, a amostra foi imersa em uma solução de cloreto de estanho para sensibilização da amostra. Essa sensibilização ocorre com a adsorção de Sn^{2+} na superfície da amostra. Em seguida, após a lavagem do filme com água deionizada, ocorre a ativação da amostra com a imersão dela na solução de PdCl_2 . Na etapa de ativação, ocorre uma reação de oxi-redução com a redução do Pd^{2+} para Pd^0 e a oxidação do Sn^{2+} para Sn^{4+} , como mostrado anteriormente. Após a ativação do filme polimérico, ele é lavado com água deionizada e transferido para a solução contendo íons Ni^{2+} . O Pd metálico formado na etapa anterior depositado na superfície do filme age como catalisador para a deposição do níquel atuando como agente redutor oxidando para Pd^{2+} e convertendo os íons Ni^{2+} em Ni metálico¹⁵¹. A Figura 49 ilustra a deposição não eletrolítica do níquel nos filmes preparados de PS-b-PEO.

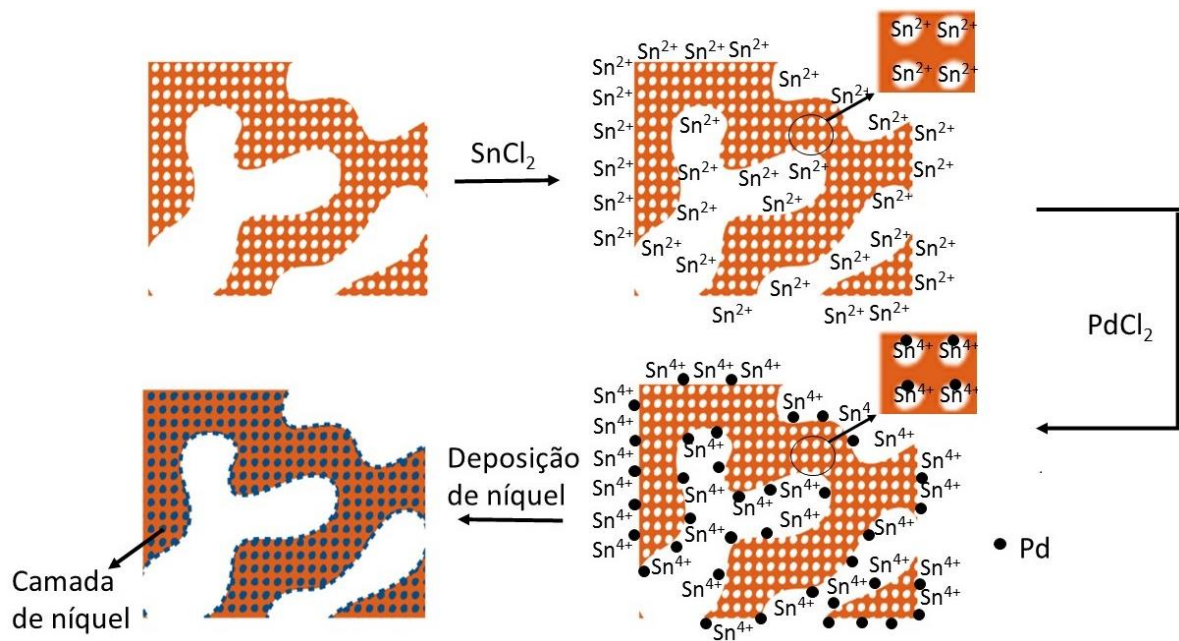


Figura 49: Diagrama ilustrativo da deposição de níquel nas estruturas de PS-b-PEO.

A deposição do níquel nas amostras foi inicialmente confirmada pela mudança na coloração dos filmes apresentada na Figura 50, passando de branco (amostra pura) para cinza metálico após a deposição e preto após o tratamento térmico.



Figura 50: Fotografia do filme puro (a), após a deposição do níquel (b) e após a remoção do copolímero (c).

Após a etapa de deposição não eletrolítica, os filmes foram limpos por plasma com o objetivo de remover as camadas poliméricas superficiais e observar a deposição de níquel nas estruturas. Essas amostras tratadas com plasma foram levadas para análise por SEM

conforme apresentado na Figura 51. Nos filmes com morfologia hexagonal (Figura 51 a,b), não foi possível verificar a deposição de níquel de forma eficiente nos mesoporos. As imagens referentes a essas amostras possuem ausência de ordenação após a limpeza com o plasma, como se o filme não fosse capaz de manter a integridade da estrutura. Na Figura 51b, pode-se ver pequenas partículas, provavelmente referentes a partículas de níquel que permaneceram nos filmes após a limpeza.

Já nos filmes com morfologia *double diamond* (Figura 51 c,d) foi possível observar, após a limpeza com o plasma, a integridade estrutural do material, e a formação de uma estrutura interconectada possivelmente referente ao níquel depositado. Como as soluções para deposição de níquel foram iguais para ambas as estruturas, a morfologia foi decisiva para que a deposição não ocorresse de forma satisfatória nas amostras hexagonais e de forma satisfatória nas amostras DD.

A morfologia DD faz parte de um grupo de morfologias caracterizadas como complexas por possuírem redes tridimensionais interconectadas. Essas estruturas bicontínuas de formato cúbico como a *double diamond*, *double gyroid* e *plumber's nightmare* são formadas por duas redes contínuas interpenetradas (Figura 52). Por outro lado, essa continuidade tridimensional não está presente em estruturas como a hexagonal^{152, 153}. A baixa interconectividade da estrutura hexagonal pode, então, ter sido o fator limitante para a deposição de níquel nesse sistema, uma vez que os poros com pouca interconectividade podem ter sido facilmente bloqueados com a deposição do níquel dificultando assim o acesso da solução aos poros mais internos da estrutura.

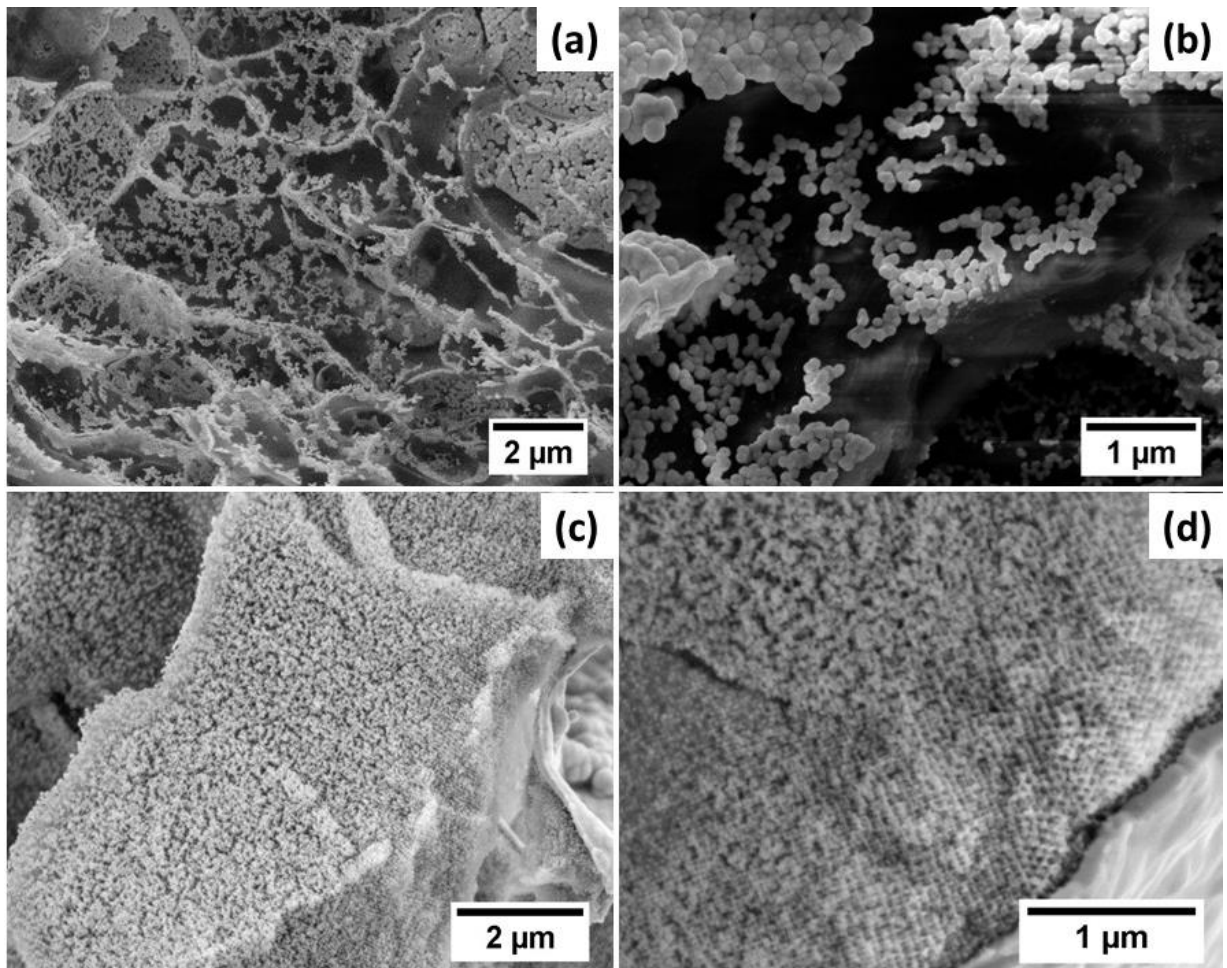


Figura 51: Imagens dos filmes com morfologia hexagonal (a-b) e DD (c-d) após remoção da camada superficial polimérica por limpeza com plasma.

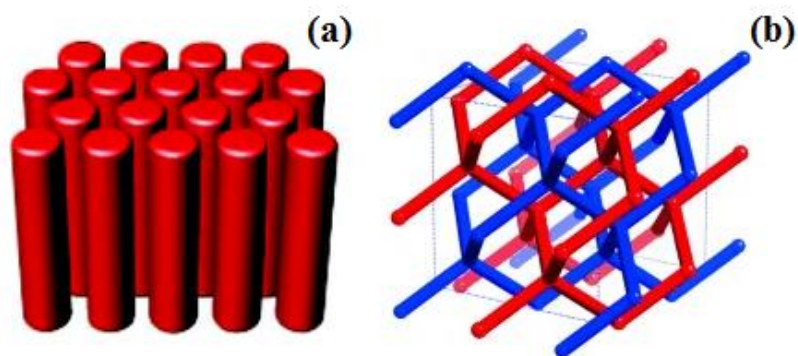


Figura 52: Ilustração esquemática da conectividade dos poros com morfologia hexagonal (a) e *double diamond* (b). Adaptado das referências^{78, 154}.

Após a deposição de níquel, os filmes com morfologia original do tipo *double diamond* foram submetidos a análise por TEM (Figura 53), confirmando a deposição do metal ao longo da estrutura do copolímero. Essas amostras seguiram então para as etapas de remoção dele por meio do tratamento térmico.

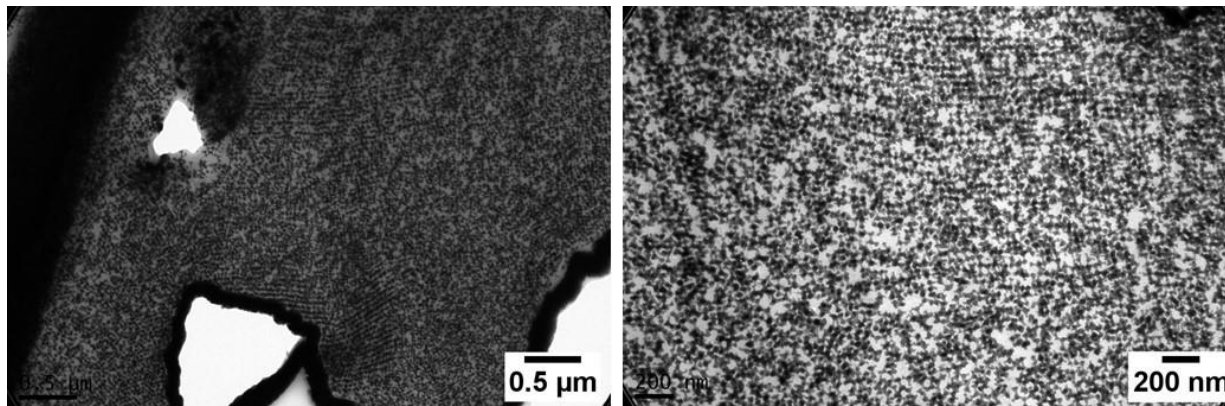


Figura 53: Imagens obtidas por TEM da amostra com estrutura DD após a deposição de níquel.

Para a remoção do copolímero em bloco foram realizados dois tipos de tratamentos térmicos nos filmes após a deposição de níquel. Para a obtenção de amostras contendo níquel metálico, o tratamento térmico foi feito sob atmosfera inerte de nitrogênio. Para se obter amostras contendo óxido de níquel, a atmosfera utilizada foi o ar. Após o devido tratamento térmico, foram obtidas imagens das amostras por SEM (Figura 54).

Para ambos os tratamentos térmicos foi possível observar que a integridade estrutural das amostras foi preservada (Figura 54 a,d). Também observou-se a manutenção dos macroporos e a transferência do padrão estrutural pelo preenchimento dos mesoporos (Figura 54 c,f). Os espaços vazios observados entre a estrutura obtida em meso escala são referentes aos espaços originalmente ocupados pelo copolímero.

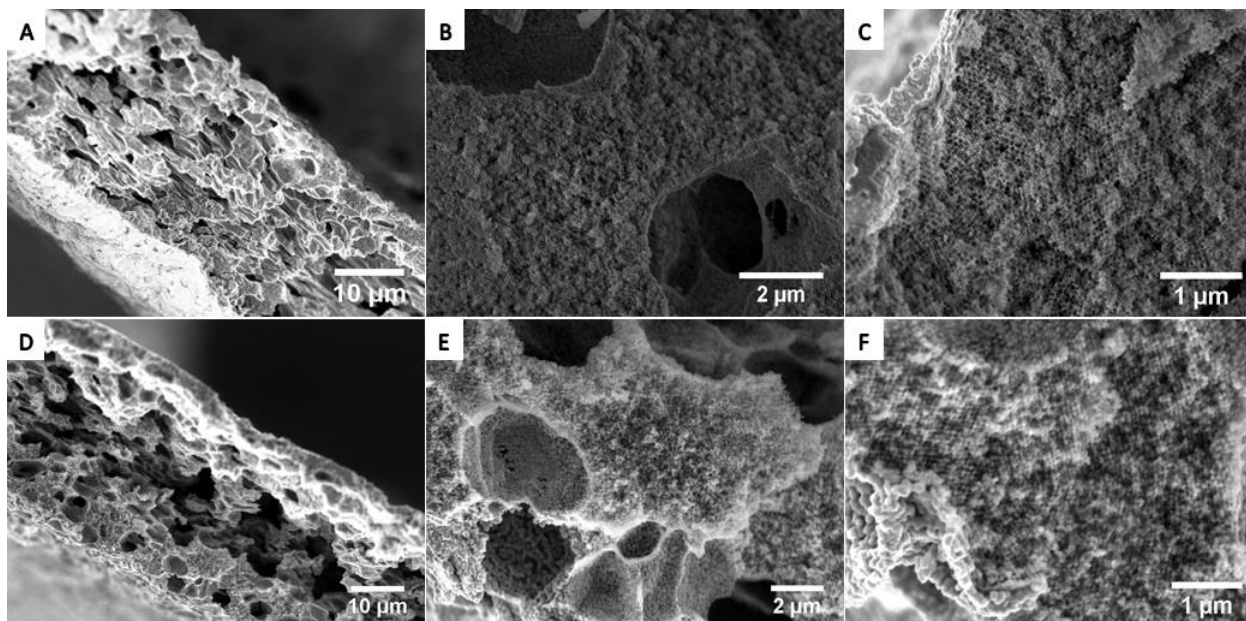


Figura 54: Imagens obtidas após remoção do BCP sob ar (a-c) e sob atmosfera de N₂ (d-f).

Após a remoção do copolímero por tratamentos térmicos, os materiais obtidos também foram caracterizados por XRD (Figura 55). Os difratogramas obtidos por XRD foram, então, comparados com padrões de níquel metálico (Ni - PDF n° 04-010-6148) e óxido de níquel (NiO – PDF n° 00-004-0835) disponibilizados pelo Centro Internacional de Dados para Difração (ICDD). A caracterização por XRD confirmou a obtenção de níquel metálico (Ni) nas amostras tratadas termicamente sob atmosfera redutora e a obtenção de óxido de níquel (NiO) nas amostras tratadas sob ar.

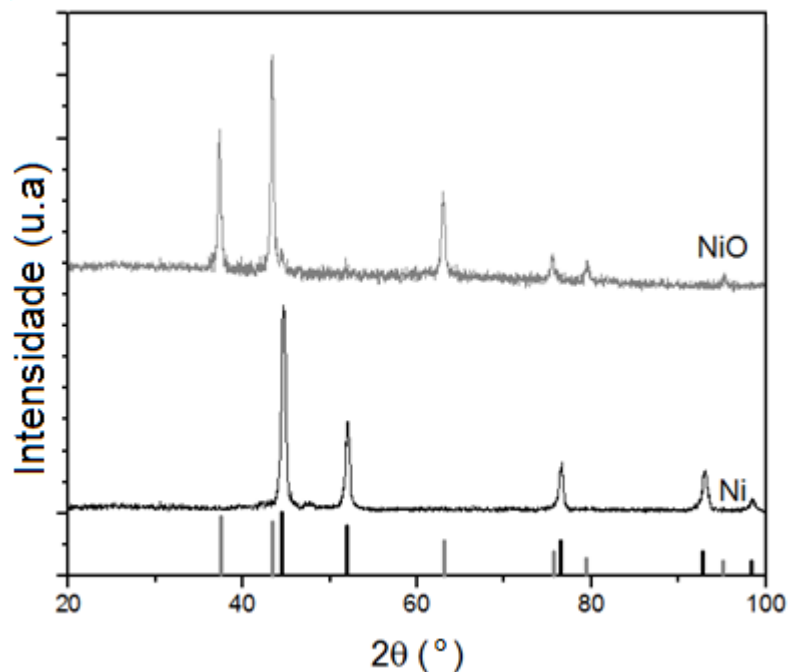


Figura 55: Difratoograma de raios-x das amostras tratadas termicamente em ar (NiO) e atmosfera redutora (Ni). Padrões em formatos de barras representam a posição esperada dos picos que caracterizam níquel metálico (preto) e óxido de níquel (cinza).

A Figura 56 apresenta os resultados obtidos por SAXS referentes a amostra com morfologia DD (Figura 56a), já apresentada anteriormente, e após etapas de deposição de níquel e remoção do copolímero. A Figura 56b apresenta a curva SAXS de uma amostra após passar pelas duas primeiras soluções do procedimento de deposição não eletrolítica. A curva obtida indica que as etapas de sensibilização e ativação por SnCl_2 e PdCl_2 não promoveram alterações morfológicas quando comparadas à amostra pura contendo apenas copolímero em bloco. Após a deposição do níquel (Figura 56c) acontece uma considerável redução na intensidade dos picos obtidos e a ausência de algumas reflexões características da morfologia DD observadas nas curvas anteriores. Essa redução na intensidade dos picos é indicativa da deposição do metal nos poros, causando um fechamento deles. Entretanto, a presença de alguns picos indica a disponibilidade de alguns poros na estrutura.

Após os tratamentos térmicos em ar (Figura 56d) e em atmosfera redutora (Figura 56e), ambas as curvas apresentaram $q^*=0.099 \text{ nm}^{-1}$ e reflexões características da morfologia cúbica diamante simples (*single diamond*). Sugerindo então a conversão da morfologia ordenada *double diamond* para a morfologia ordenada *single diamond*. Os valores de *d-spacing* foram calculados utilizando a Equação 9, obtendo-se valores próximos a 110 nm para as amostras após remoção do scaffold. Esse aumento no *d-spacing* é referente ao aumento no tamanho da célula unitária durante a conversão da estrutura dupla em uma estrutura simples também já descrita em outros trabalhos¹⁵³.

$$d = \frac{2\pi}{q} x \sqrt{2}$$

Equação 9: Cálculo do *d-spacing* para a morfologia *single diamond*.

Essa conversão de estrutura dupla para estrutura simples também foi observada no trabalho descrito por Hsueh e colaboradores¹⁵³. Eles descrevem a utilização de uma estrutura *double gyroid* com alta simetria como modelo para demonstração do deslocamento entre as redes interconectadas gerando uma estrutura *single gyroid* com baixa simetria. Para isso foi utilizado um híbrido copolímero-cerâmico obtido por reações sol-gel com estrutura *double gyroid* que foi submetida a calcinação para a remoção do copolímero obtendo uma estrutura final do tipo *single gyroid*. Além disso, eles afirmaram ser o deslocamento de rede o mecanismo utilizado também para a conversão de estruturas do tipo *double diamond* para *single diamond*.

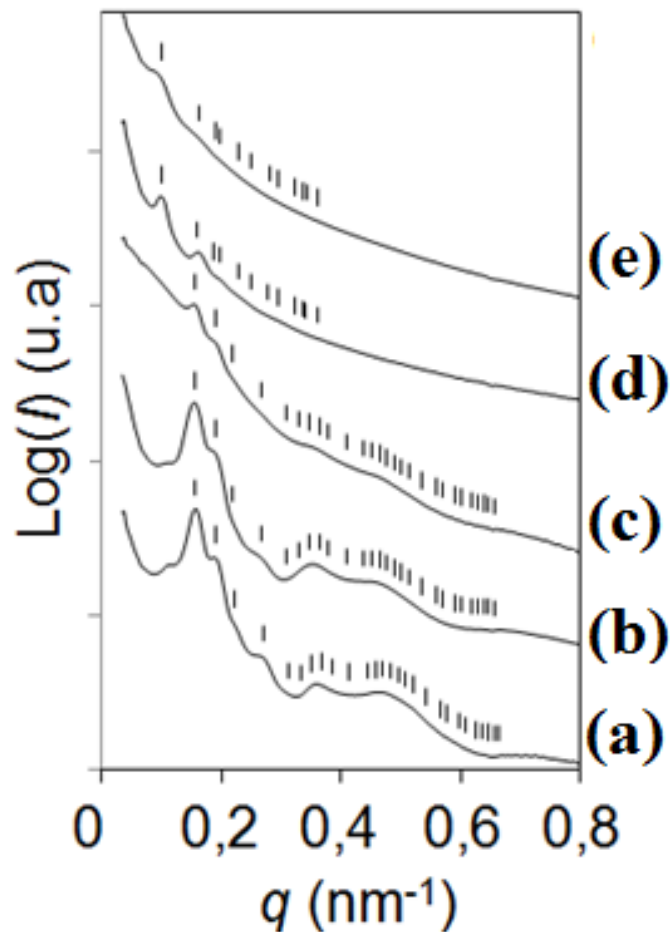


Figura 56: Curvas de espalhamento SAXS da amostra pura (a), após solução de paládio (b) e de níquel (c) e após tratamento térmico sob ar (d) e sob atmosfera redutora (e).

5.4 Efeito da composição dos vapores presentes durante a evaporação do solvente na estrutura dos filmes

Durante a síntese dos filmes, a evaporação do solvente foi controlada utilizando-se uma doma de vidro para cobrir o sistema em evaporação, a qual é capaz de aumentar a concentração de vapor do solvente no ambiente e, assim, reduzir ainda mais a taxa de evaporação do solvente e aumentar o tempo para a formação do filme. Com o objetivo de avaliar a influência dessa atmosfera no estabelecimento das estruturas hierárquicas preparadas a 70 °C, foram

utilizados diferentes solventes (metanol, água, xileno e benzeno) para saturar o ambiente interno onde ocorre a formação do filme.

O PEG 400, aditivo utilizado para a formação das estruturas hierárquicas de poros dos filmes, tem a habilidade de dissolver muito bem em solventes fortemente polares, como água e metanol, e também em solventes apolares como xileno e benzeno¹⁵⁵.

As imagens obtidas por SEM, apresentadas na Figura 57, são referentes aos filmes preparados sem adição de solvente extra na evaporação do xileno (a,b), essas imagens já haviam sido mostradas anteriormente na Figura 45 (d-f), e filmes preparados utilizando vapores de diferentes solventes como metanol (Figura 57 c,d), xileno (Figura 57 e,f) e benzeno (Figura 57 g,h). Nessas imagens, pode-se observar que, nos filmes preparados em atmosfera contendo vapor de metanol, não houve separação de fases em escala macrométrica, ou seja, macroporos não foram formados. Na imagem com maior magnitude também não é possível ver a formação de mesoporos ordenados nessas condições de preparo.

Utilizando-se vapores de xileno e benzeno para saturar o ambiente usado na evaporação do solvente e formação do filme, observa-se a formação dos macroporos em ambas as condições, com mais uniforme formação e distribuição na amostra onde o xileno foi usado. Em ambos, os mesoporos formados foram semelhantes à amostra preparada sem adição de solvente extra para saturar o ambiente interno, indicativo então da formação de mesoporos com morfologia *double diamond*. Já era esperada que a adição extra de solvente não provocasse grandes alterações nas estruturas formadas uma vez que, o solvente utilizado na solução polimérica também é o xileno, portanto, normalmente o sistema já é saturado com esse solvente.

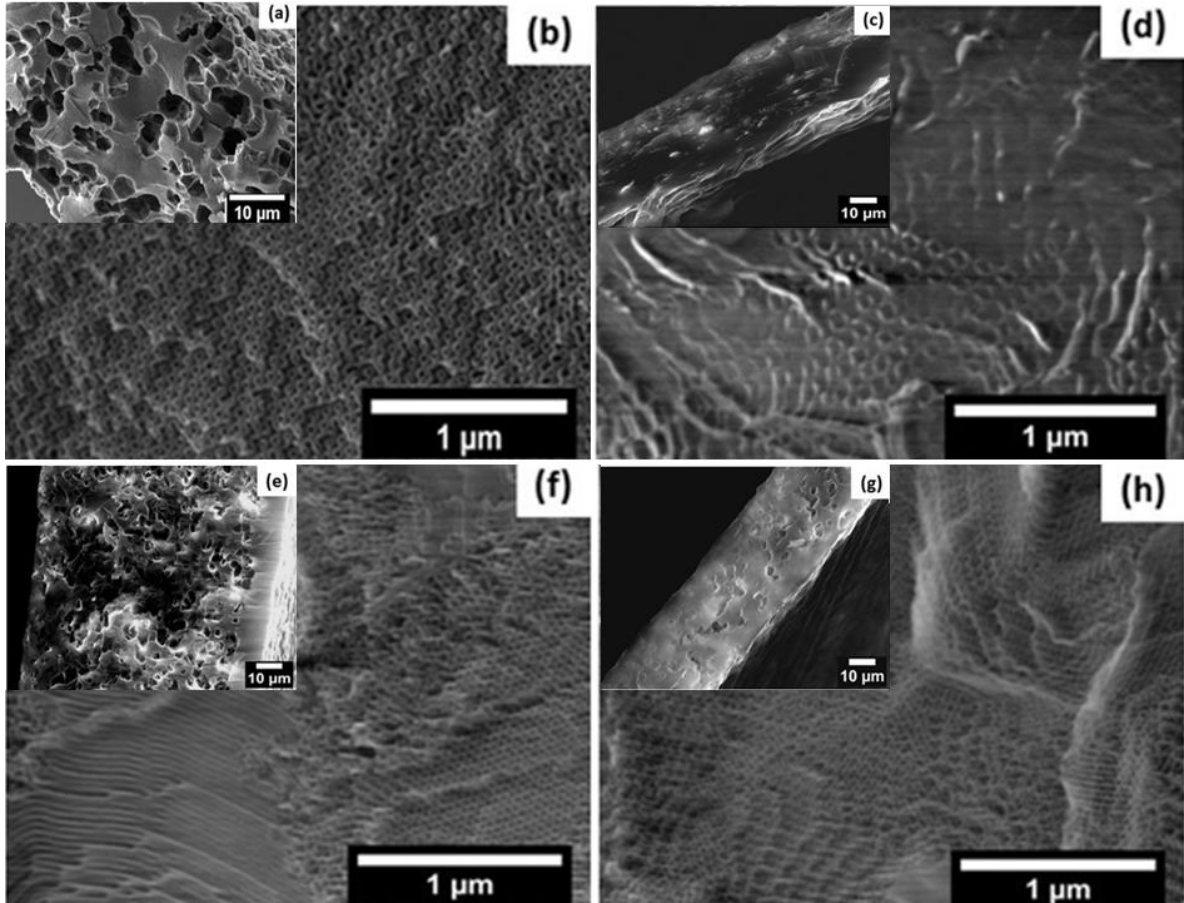


Figura 57: Filmes preparados sem adição de vapor extra de solvente (a-b) e com a adição de vapores de metanol (c-d), xileno (e-f) e benzeno (g-h).

O uso do vapor de água durante a formação dos filmes resultou em estruturas com ausência de macroporos (Figura 58), semelhante ao obtido utilizando vapor de metanol. Entretanto, no caso do vapor de água, é possível observar duas regiões diferentes nos filmes em imagens com maior ampliação (Figura 58 b,c). Próximo à parte inferior do filme (parte em contato com a forma de alumínio) não há formação de mesoporos, entretanto, é possível ver a formação de mesoporos ordenados próximos à parte superior do filme que estava próxima a atmosfera saturada com vapor de água.

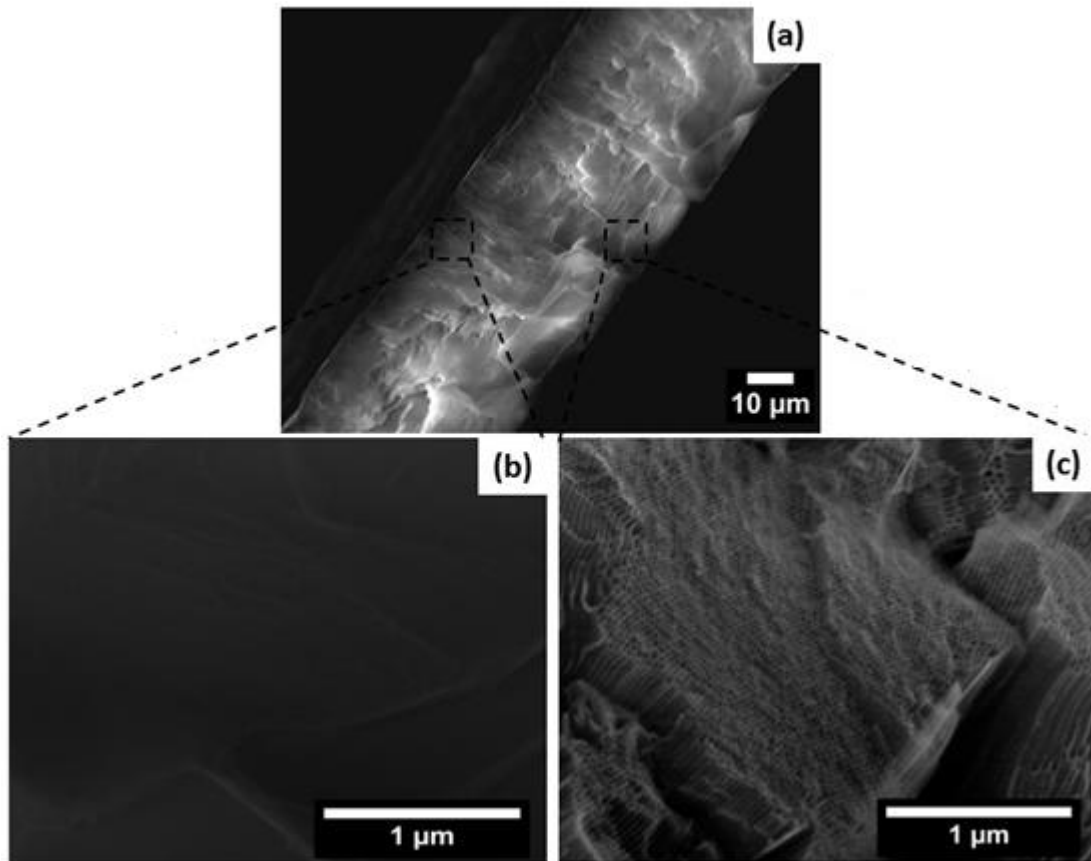


Figura 58: Filmes preparados utilizando vapor de água para saturar a atmosfera interna à doma. Em (b) superfície próxima à forma de alumínio e em (c) próxima à atmosfera.

As curvas SAXS apresentadas na Figura 59 confirmam as informações referentes aos mesoporos obtidas nas imagens por SEM. Não houve formação de mesoporos ordenados no filme formado em atmosfera saturada com metanol (Figura 59a). Nas amostras utilizando a água, foram formados mesoporos ordenados com $q^*=0,149 \text{ nm}^{-1}$ e reflexões características da morfologia hexagonal, marcadas na curva referente a essa amostra (Figura 59b). O valor do *d-spacing* calculado como nas amostras com morfologia hexagonal foi de 48,6 nm, confirmando a semelhança entre a morfologia obtida nessas condições com a obtida utilizando a temperatura de evaporação do solvente a 90 °C sem adição de solventes para formar uma atmosfera pré saturada.

Analisando-se os dados SAXS para as amostras preparadas em ambientes ricos em vapores de xileno (Figura 59c) e benzeno (Figura 59d), pode-se determinar os valores do pico primário q^* de 0,163 e 0,167 nm^{-1} , respectivamente. Para ambos, as reflexões observadas são características da morfologia DD e também estão destacadas nas curvas SAXS. Os valores do *d-spacing* foram calculados como anteriormente mostrado para a morfologia DD, obtendo-se os valores de 54,5 e 53,1 nm correspondentes às amostras utilizando xileno e benzeno, respectivamente. Esse resultado confirma também para essas amostras a proximidade com os resultados obtidos para a amostra preparada a 70 °C sem utilização de atmosfera previamente saturada com solvente. Como o *d-spacing* corresponde ao parâmetro de rede de uma célula unitária, ou seja, a distância do centro de um poro ao outro¹⁵⁶, pode-se dizer que não houve alterações significativas no espaçamento entre os poros nessas condições.

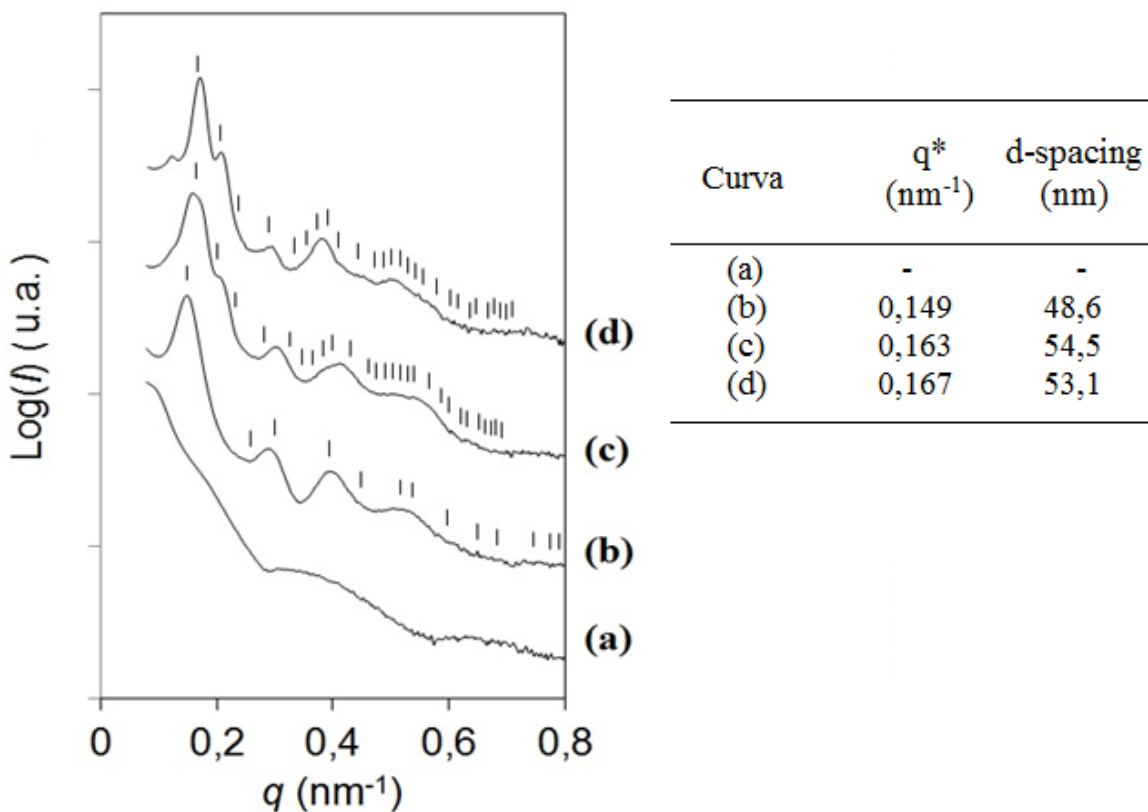


Figura 59: Curvas SAXS 1D para amostras preparadas em atmosfera saturada com: metanol (a), água (b), xileno (c) e benzeno (d).

Nas amostras preparadas usando solventes seletivos tanto para o aditivo quanto para o BCP, não houveram grandes mudanças na morfologia dos mesoporos e no tamanho das células unitárias (*d-spacing*), conforme observado pela análise SAXS. Em outras palavras, a interação entre o copolímero e o aditivo não foi influenciada pela adição de vapor de benzeno e de xileno. No entanto, utilizando-se vapores de solventes seletivos apenas para o aditivo como a água e o metanol, promoveu mudanças na formação de macro e mesoporos. A interação entre o vapor do solvente e o aditivo promoveu a ausência de macroporos para ambos os solventes, provavelmente devido a maior interação entre este e os vapores presentes na atmosfera. Também em ambas as atmosferas, o bloco hidrofóbico do BCP tende a evitar a atmosfera hidrofílica concentrando-se próximo ao molde de alumínio. Esse fato também pode explicar a formação de mesoporos ordenados apenas na superfície superior da amostra preparada com água como solvente extra.

Para avaliar uma possível segregação entre os blocos do copolímero, foram realizadas medidas de ângulo de contato em ambas as superfícies dos filmes conforme ilustrado na Figura 60. Por se tratar de um copolímero em bloco anfifílico, as medidas de ângulo de contato entre a água e amostras de PS-*b*-PEO, variam de acordo com as proporções entre os blocos. Por apresentar aproximadamente 80 % (m/m) do bloco de poliestireno, o material se comporta predominantemente como hidrofóbico, apresentando valores de ângulo de contato próximos a 90° ¹⁵⁷.

Comparando os resultados de ângulo de contato obtidos para a superfície (I) formada em contato com a atmosfera, com os da superfície (II) formada em contato com o molde de alumínio, foi possível observar que para as amostras preparadas sem adição extra de vapores (Figura 60 a-b) e as amostras com adição de vapores de xileno (Figura 60 c-d) e benzeno (Figura 60 e-f) não apresentaram diferenças significativas entre as duas superfícies avaliadas. Esse resultado está de acordo com o esperado uma vez que o solvente adicionado na forma de vapor é seletivo para ambos os blocos e para o aditivo, não ocorrendo uma segregação de fases em virtude da imiscibilidade de algum componente com o vapor utilizado.

Nas amostras preparadas sob vapor de água (Figura 60 g-h) houve uma diferença significativa entre as medidas de ângulo de contato para as diferentes superfícies. A superfície em contato com o molde de alumínio apresentou um valor para ângulo de contato superior a superfície formada em contato com a atmosfera. Essa alteração é indicativa da segregação do bloco PS a fim de minimizar o contato com a atmosfera contendo vapor de água. Já para as amostras preparadas em metanol também foi possível observar a segregação do bloco PS, entretanto, para essas amostras a superfície em contato com a atmosfera apresentou um caráter hidrofílico indicado por um valor baixo de ângulo de contato (Figura 60 i-j).

Esses resultados são indicativos de um rearranjo entre o copolímero e o aditivo quando expostos a diferentes vapores. A diferença entre o comportamento observado utilizando vapores de metanol e água pode ser justificada pela imiscibilidade da água em xileno e pela miscibilidade do metanol em xileno. Permitindo que o metanol fosse solubilizado na solução polimérica provocando assim a precipitação do bloco PS sem tempo suficiente para se organizar em uma estrutura ordenada. As alterações na separação de fases observadas pela análise de macro e mesoporos podem ser então atribuídas à interação entre BCP, aditivo e o vapor do solvente utilizado. Como o aditivo tem alta solubilidade em água a presença desse vapor induz a concentração do aditivo na superfície do filme em contato com a atmosfera reduzindo a quantidade de aditivo absorvida pelos blocos que pode ser evidenciada pela mudança da morfologia *double diamond* para a morfologia hexagonal.

Um fato a ser levado em consideração para os diferentes resultados é a energia interfacial entre os blocos do copolímero e o solvente presente na forma de vapor, pois isso pode influenciar na organização ou na tendência que um bloco tem de se localizar próximo a superfície em contato com a atmosfera¹⁵⁸. Isso pode também ter influenciado a não formação de fases ricas em aditivos, ou seja, a formação de macroporos em sistemas nos quais o aditivo pode ter preferencialmente migrado para a superfície do filme como no caso das amostras preparadas sob atmosfera de água e metanol.

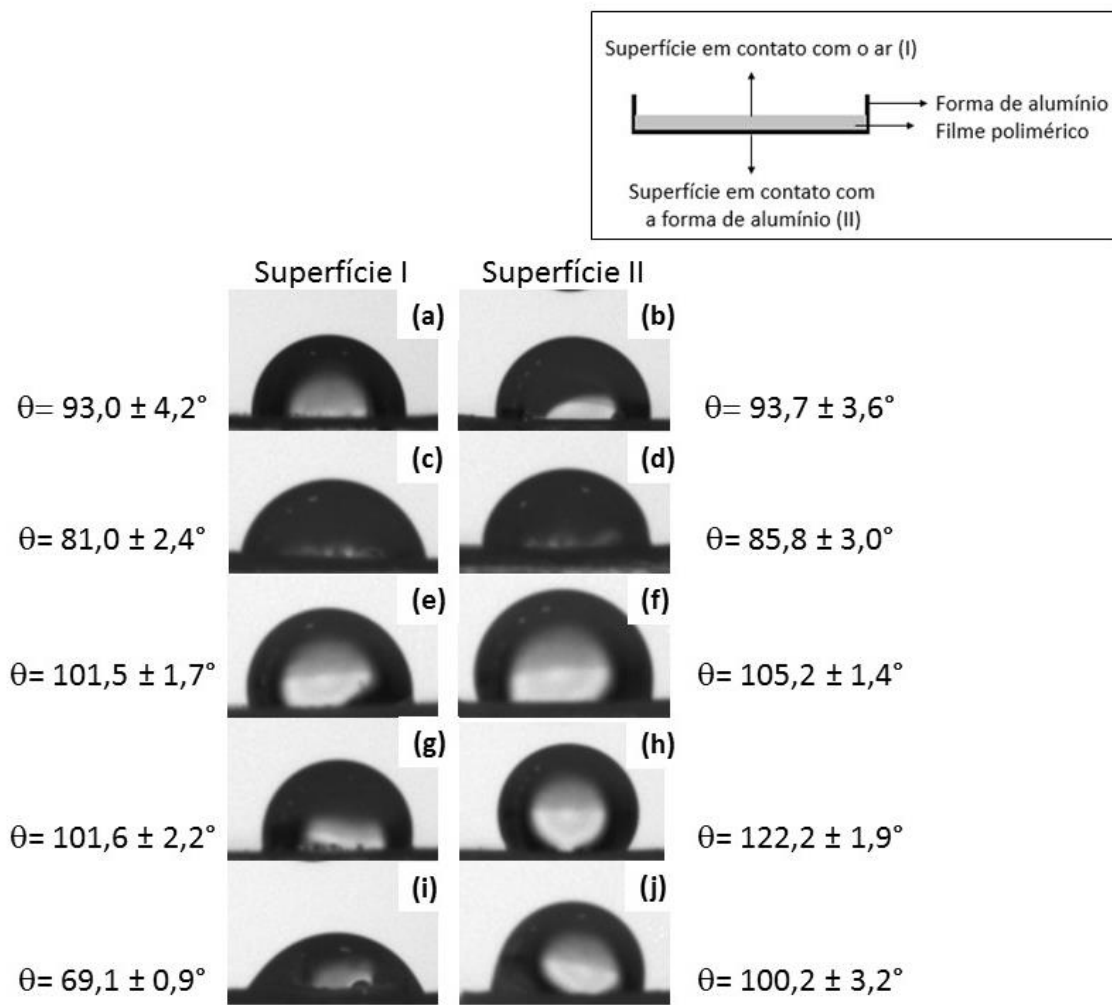


Figura 60: Medidas obtidas para ângulo de contato nas superfícies dos filmes preparados sem adição de vapor extra (a,b) e com a adição de vapores de xileno (c,d), benzeno (e,f), água (g,h) e metanol (i,j). Inset: ilustração da classificação das superfícies dos filmes preparados.

6 CONCLUSÕES

Foi possível avaliar a influência de parâmetros como umidade, temperatura, composição e adição de vapores na formação de estruturas com hierarquia de poros sintetizadas através do método SIM²PLE. Verificou-se que a umidade externa não foi um fator limitante para o preparo dos *scaffolds*, sendo possível produzir estruturas semelhantes em condições de 2 % e 45 % de umidade. Além disso, foi possível observar a transição entre a morfologia hexagonal, obtida a 90 °C, e a *double diamond*, obtida a 70 °C, por meio da redução da temperatura de preparo dos filmes.

A adição de vapores de solventes seletivos ao aditivo, como metanol e água, ao processo de fabricação dos filmes também influenciou na formação das estruturas, limitando a formação de estruturas com hierarquia de poros apenas na presença de vapores de solventes seletivos a ambos os componentes da solução polimérica, como xileno e benzeno.

Foi possível também confirmar a formação de materiais inorgânicos com estrutura hierárquica de poros utilizando *scaffolds* de copolímeros em bloco como *templates*. A deposição não eletrolítica de níquel foi eficiente apenas nos *scaffolds* com morfologia *double diamond* devido a seus poros interconectados de forma tridimensional, tal conectividade, ausente na morfologia hexagonal, pode ter sido o fator limitante para a deficiência na deposição de níquel nessas amostras. Os resultados demonstraram a presença de macro e mesoporos nos materiais inorgânicos confirmando a característica hierárquica da estrutura. Por meio da remoção do template por diferentes tratamentos térmicos foi possível a fabricação de materiais porosos de níquel e óxido de níquel. Também foi demonstrada a conversão da morfologia *double diamond* em uma morfologia *single diamond* após a remoção do *template*.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Testar a deposição não eletrolítica de diferentes metais como ouro e cobre;
- Realizar as medidas de área superficial pelo ensaio de **Brunauer, Emmett, Teller** (BET) das amostras de níquel e óxido de níquel com estrutura hierárquica de poros;
- Avaliar e testar possíveis aplicações para as estruturas inorgânicas como em reações de hidrogenação (catálise) e em aplicações como o armazenamento e conversão de energia.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Hwang, J.; Jo, C.; Hur, K.; Lim, J.; Kim, S.; Lee, J., Direct Access to Hierarchically Porous Inorganic Oxide Materials with Three-Dimensionally Interconnected Networks. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (45), 16066-16072.
2. Qi, Z.; Weissmüller, J., Hierarchical Nested-Network Nanostructure by Dealloying. *ACS Nano* **2013**, *7* (7), 5948-5954.
3. Huang, Y.; Cai, H.; Feng, D.; Gu, D.; Deng, Y.; Tu, B.; Wang, H.; Webley, P. A.; Zhao, D., One-step hydrothermal synthesis of ordered mesostructured carbonaceous monoliths with hierarchical porosities. *Chemical Communications* **2008**, (23), 2641-2643.
4. Wang, Y.; Ma, J.; Ren, F.; Du, J.; Li, R., Hierarchical architectures of ZSM-5 nanocrystalline aggregates with particular catalysis for lager molecule reaction. *Microporous and Mesoporous Materials* **2017**, *240*, 22-30.
5. Parlett, C. M. A.; Wilson, K.; Lee, A. F., Hierarchical porous materials: catalytic applications. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42* (9), 3876-3893.
6. Zhao, X.; Wen, J.; Zhao, J.; Li, A.; Li, G.; Wang, X., Hierarchically structured SAPO-5 molecular sieve catalysts with tailored mesoporosity for alkylation reaction. *Journal of Porous Materials* **2015**, *22* (3), 577-584.
7. Rutkowska, M.; Macina, D.; Mirocha-Kubieñ, N.; Piwowarska, Z.; Chmielarz, L., Hierarchically structured ZSM-5 obtained by desilication as new catalyst for DME synthesis from methanol. *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, *174-175*, 336-343.
8. Wang, D.-W.; Li, F.; Cheng, H.-M., Hierarchical porous nickel oxide and carbon as electrode materials for asymmetric supercapacitor. *Journal of Power Sources* **2008**, *185* (2), 1563-1568.
9. Li, Y.; Fu, Z.-Y.; Su, B.-L., Hierarchically Structured Porous Materials for Energy Conversion and Storage. *Advanced Functional Materials* **2012**, *22* (22), 4634-4667.
10. Su, B.-L., Hierarchically Structured Porous Materials for Energy Conversion and Storage. In *Hierarchically Structured Porous Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2011; pp 577-600.
11. Zheng, J.; Zhang, S.; Liu, W.; Xing, Y., Influence of alloy composition on nanoporous structure by dealloying Mn-Cu ribbons. *Rare Metals* **2011**, *30* (1), 370-374.
12. Yu, J.; Ding, Y.; Xu, C.; Inoue, A.; Sakurai, T.; Chen, M., Nanoporous Metals by Dealloying Multicomponent Metallic Glasses. *Chemistry of Materials* **2008**, *20* (14), 4548-4550.
13. Tang, Y.; Tang, B.; Li, Q.; Qing, J.; Lu, L.; Chen, K., Pool-boiling enhancement by novel metallic nanoporous surface. *Experimental Thermal and Fluid Science* **2013**, *44*, 194-198.
14. Hua, Z.; Deng, Y.; Li, K.; Yang, S., Low-density nanoporous iron foams synthesized by sol-gel autocombustion. *Nanoscale Research Letters* **2012**, *7* (1), 129.
15. Tappan, B. C.; Steiner, S. A.; Luther, E. P., Nanoporous Metal Foams. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49* (27), 4544-4565.

16. Miao, Z.; Xu, D.; Ouyang, J.; Guo, G.; Zhao, X.; Tang, Y., Electrochemically Induced Sol–Gel Preparation of Single-Crystalline TiO₂ Nanowires. *Nano Letters* **2002**, *2* (7), 717-720.
17. Kalaiselvi, N.; Manthiram, A., One-pot, glycine-assisted combustion synthesis and characterization of nanoporous LiFePO₄/C composite cathodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2010**, *195* (9), 2894-2899.
18. Tappan, B. C.; Huynh, M. H.; Hiskey, M. A.; Chavez, D. E.; Luther, E. P.; Mang, J. T.; Son, S. F., Ultralow-Density Nanostructured Metal Foams: Combustion Synthesis, Morphology, and Composition. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (20), 6589-6594.
19. Vukovic, I.; Brinke, G. t.; Loos, K., Block copolymer template-directed synthesis of well-ordered metallic nanostructures. *Polymer* **2013**, *54* (11), 2591-2605.
20. Vukovic, I.; Punzhin, S.; Voet, V. S. D.; Vukovic, Z.; de Hosson, J. T. M.; ten Brinke, G.; Loos, K., Gyroid Nickel Nanostructures from Diblock Copolymer Supramolecules. *Journal of Visualized Experiments : JoVE* **2014**, (86), 50673.
21. Hsueh, H.-Y.; Huang, Y.-C.; Ho, R.-M.; Lai, C.-H.; Makida, T.; Hasegawa, H., Nanoporous Gyroid Nickel from Block Copolymer Templates via Electroless Plating. *Advanced Materials* **2011**, *23* (27), 3041-3046.
22. Kim, E.; Vaynzof, Y.; Sepe, A.; Guldin, S.; Scherer, M.; Cunha, P.; Roth, S. V.; Steiner, U., Gyroid-Structured 3D ZnO Networks Made by Atomic Layer Deposition. *Advanced Functional Materials* **2014**, *24* (6), 863-872.
23. Hsueh, H.-Y.; Chen, H.-Y.; She, M.-S.; Chen, C.-K.; Ho, R.-M.; Gwo, S.; Hasegawa, H.; Thomas, E. L., Inorganic Gyroid with Exceptionally Low Refractive Index from Block Copolymer Templating. *Nano Letters* **2010**, *10* (12), 4994-5000.
24. Cheng, C.-F.; Hsueh, H.-Y.; Lai, C.-H.; Pan, C.-J.; Hwang, B.-J.; Hu, C.-C.; Ho, R.-M., Nanoporous gyroid platinum with high catalytic activity from block copolymer templates via electroless plating. *NPG Asia Mater* **2015**, *7*, e170.
25. Farah, P.; Demetriadou, A.; Salvatore, S.; Vignolini, S.; Stefik, M.; Wiesner, U.; Hess, O.; Steiner, U.; Valev, V. K.; Baumberg, J. J., Ultrafast Nonlinear Response of Gold Gyroid Three-Dimensional Metamaterials. *Physical Review Applied* **2014**, *2* (4), 044002.
26. Gu, Y.; Werner, J. G.; Dorin, R. M.; Robbins, S. W.; Wiesner, U., Graded porous inorganic materials derived from self-assembled block copolymer templates. *Nanoscale* **2015**, *7* (13), 5826-5834.
27. Sai, H.; Tan, K. W.; Hur, K.; Asenath-Smith, E.; Hovden, R.; Jiang, Y.; Riccio, M.; Muller, D. A.; Elser, V.; Estroff, L. A.; Gruner, S. M.; Wiesner, U., Hierarchical porous polymer scaffolds from block copolymers. *Science (New York, N.Y.)* **2013**, *341* (6145), 530.
28. Kumar, N.; Ravikumar, M. N. V.; Domb, A. J., Biodegradable block copolymers. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2001**, *53* (1), 23-44.
29. Karayianni, M.; Pispas, S., Self-Assembly of Amphiphilic Block Copolymers in Selective Solvents. In *Fluorescence Studies of Polymer Containing Systems*, Procházka, K., Ed. Springer International Publishing: Cham, 2016; pp 27-63.
30. Lindman, B.; Alexandridis, P., Amphiphilic molecules: small and large. In *Amphiphilic Block Copolymers*, Elsevier Science B.V.: Amsterdam, 2000; pp 1-12.
31. Kulthe, S. S.; Inamdar, N. N.; Choudhari, Y. M.; Shirolkar, S. M.; Borde, L. C.; Mourya, V. K., Mixed micelle formation with hydrophobic and hydrophilic Pluronic block

- copolymers: Implications for controlled and targeted drug delivery. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2011**, 88 (2), 691-696.
32. Batrakova, E. V.; Kabanov, A. V., Pluronic Block Copolymers: Evolution of Drug Delivery Concept from Inert Nanocarriers to Biological Response Modifiers. *Journal of controlled release : official journal of the Controlled Release Society* **2008**, 130 (2), 98-106.
33. Kabanov, A. V.; Batrakova, E. V.; Alakhov, V. Y., Pluronic® block copolymers as novel polymer therapeutics for drug and gene delivery. *Journal of Controlled Release* **2002**, 82 (2-3), 189-212.
34. Alexandridis, P.; Alan Hatton, T., Poly(ethylene oxide) • poly(propylene oxide) • poly(ethylene oxide) block copolymer surfactants in aqueous solutions and at interfaces: thermodynamics, structure, dynamics, and modeling. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1995**, 96 (1), 1-46.
35. Cosemans, I.; Vandenbergh, J.; Voet, V. S. D.; Loos, K.; Lutsen, L.; Vanderzande, D.; Junkers, T., Anionic PPV polymerization from the sulfinyl precursor route: Block copolymer formation from sequential addition of monomers. *Polymer* **2013**, 54 (4), 1298-1304.
36. Natori, I.; Natori, S.; Hanawa, N.; Ogino, K., Synthesis of poly(4-diphenylaminostyrene)-poly(1-vinylpyrene) binary block copolymer as a noncovalent cross-linker for single-walled carbon nanotubes (SWNTs) gel: Anionic polymerization of 1-vinylpyrene and formation of self-assembled polymer/SWNTs nanocomposite. *Polymer* **2016**, 91, 194-202.
37. Le, D.; Phan, T. N. T.; Autissier, L.; Charles, L.; Gimes, D., A well-defined block copolymer synthesis via living cationic polymerization and nitroxide-mediated polymerization using carboxylic acid-based alkoxyamines as a dual initiator. *Polymer Chemistry* **2016**, 7 (8), 1659-1667.
38. Yamada, M.; Nishikawa, T.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S., Biphasic synthesis of "block" copolymers and star-shaped polymers via monomer-selective cationic copolymerization in organic/fluorinated solvents. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2016**, 54 (17), 2656-2661.
39. Ciftci, M.; Norsic, S.; Boisson, C.; D'Agosto, F.; Yagci, Y., Synthesis of Block Copolymers Based on Polyethylene by Thermally Induced Controlled Radical Polymerization Using Mn₂(CO)₁₀. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2015**, 216 (9), 958-963.
40. Szwarc, M., 'Living' Polymers. *Nature* **1956**, 178 (4543), 1168-1169.
41. Billmeyer, F. W., *Textbook of polymer science*. 3rd ed.; Wiley: New York, 1984; p xviii, 578 p.
42. Hong, K.; Uhrig, D.; Mays, J. W., Living anionic polymerization. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **1999**, 4 (6), 531-538.
43. Baskaran, D.; Müller, A. H. E., Anionic Vinyl Polymerization. In *Controlled and Living Polymerizations*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2009; pp 1-56.
44. The Macrogalleria, a website maintained by personnel at the University of Southern Mississippi and devoted to polymeric materials. <http://pslc.ws/macrog/search/index.htm> (accessed 15/11/2016).

45. Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Pispas, S.; Pitsikalis, M., Anionic polymerization: High vacuum techniques. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2000**, *38* (18), 3211-3234.
46. Hillmyer, M., Block copolymer synthesis. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **1999**, *4* (6), 559-564.
47. Förster, S.; Antonietti, M., Amphiphilic Block Copolymers in Structure-Controlled Nanomaterial Hybrids. *Advanced Materials* **1998**, *10* (3), 195-217.
48. Hirao, A.; Goseki, R.; Ishizone, T., Advances in Living Anionic Polymerization: From Functional Monomers, Polymerization Systems, to Macromolecular Architectures. *Macromolecules* **2014**, *47* (6), 1883-1905.
49. Spitzer, M.; Sabadini, E.; Loh, W., Poly(ethylene glycol) or Poly(ethylene oxide)?: Magnitude of end-group Contribution to the Partitioning of Ethylene Oxide Oligomers and Polymers between Water and Organic Phases. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2002**, *13*, 7-9.
50. Polymer Source. <https://polymersource.com/dataSheet/P9083-SEO.pdf> (accessed 18/11/2016).
51. Bailey Jr, F. E.; Koleske, J. V., Chapter 6 - PROPERTIES OF POLY(ETHYLENE OXIDE). In *Poly (ethylene Oxide)*, Academic Press: 1976; pp 105-149.
52. Guo, M.; Pitet, L. M.; Wyss, H. M.; Vos, M.; Dankers, P. Y. W.; Meijer, E. W., Tough Stimuli-Responsive Supramolecular Hydrogels with Hydrogen-Bonding Network Junctions. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (19), 6969-6977.
53. Lavasanifar, A.; Samuel, J.; Kwon, G. S., Poly(ethylene oxide)-block-poly(l-amino acid) micelles for drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2002**, *54* (2), 169-190.
54. La, S. B.; Okano, T.; Kataoka, K., Preparation and characterization of the micelle-forming polymeric drug indomethacin-incorporated poly(ethylene oxide)-poly(β -benzyl L-aspartate) block copolymer micelles. *Journal of Pharmaceutical Sciences* **1996**, *85* (1), 85-90.
55. Gombotz, W. R.; Guanghui, W.; Horbett, T. A.; Hoffman, A. S., Protein adsorption to poly(ethylene oxide) surfaces. *Journal of Biomedical Materials Research* **1991**, *25* (12), 1547-1562.
56. Amiji, M.; Park, K., Surface modification of polymeric biomaterials with poly(ethylene oxide), albumin, and heparin for reduced thrombogenicity. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition* **1993**, *4* (3), 217-234.
57. Wright, P. V., Electrical conductivity in ionic complexes of poly(ethylene oxide). *British Polymer Journal* **1975**, *7* (5), 319-327.
58. Vaia, R. A.; Vasudevan, S.; Krawiec, W.; Scanlon, L. G.; Giannelis, E. P., New polymer electrolyte nanocomposites: Melt intercalation of poly(ethylene oxide) in mica-type silicates. *Advanced Materials* **1995**, *7* (2), 154-156.
59. Singh, M.; Odusanya, O.; Wilmes, G. M.; Eitouni, H. B.; Gomez, E. D.; Patel, A. J.; Chen, V. L.; Park, M. J.; Fragouli, P.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N.; Cookson, D.; Balsara, N. P., Effect of Molecular Weight on the Mechanical and Electrical Properties of Block Copolymer Electrolytes. *Macromolecules* **2007**, *40* (13), 4578-4585.
60. Bloch, E.; Llewellyn, P. L.; Phan, T.; Bertin, D.; Hornebecq, V., On Defining a Simple Empirical Relationship to Predict the Pore Size of Mesoporous Silicas Prepared from PEO-b-PS Diblock Copolymers. *Chemistry of Materials* **2008**, *21* (1), 48-55.

61. Minelli, M.; Giacinti Baschetti, M.; Hallinan Jr, D. T.; Balsara, N. P., Study of gas permeabilities through polystyrene-block-poly(ethylene oxide) copolymers. *Journal of Membrane Science* **2013**, *432* (0), 83-89.
62. Ingraio, C.; Lo Giudice, A.; Bacenetti, J.; Mousavi Khaneghah, A.; Sant'Ana, A. S.; Rana, R.; Siracusa, V., Foamy polystyrene trays for fresh-meat packaging: Life-cycle inventory data collection and environmental impact assessment. *Food Research International* **2015**, *76*, Part 3, 418-426.
63. Razza, F.; Degli Innocenti, F.; Dobon, A.; Aliaga, C.; Sanchez, C.; Hortal, M., Environmental profile of a bio-based and biodegradable foamed packaging prototype in comparison with the current benchmark. *Journal of Cleaner Production* **2015**, *102*, 493-500.
64. Pan, B.; Li, Z.; Zhang, Y.; Xu, J.; Chen, L.; Dong, H.; Zhang, W., Acid and organic resistant nano-hydrated zirconium oxide (HZO)/polystyrene hybrid adsorbent for arsenic removal from water. *Chemical Engineering Journal* **2014**, *248*, 290-296.
65. Chen, J.; Han, W.; Chen, J.; Zong, W.; Wang, W.; Wang, Y.; Cheng, G.; Li, C.; Ou, L.; Yu, Y., High performance of a unique mesoporous polystyrene-based adsorbent for blood purification. *Regenerative Biomaterials* **2017**, *4* (1), 31-37.
66. Borazjani, S.; Belingardi, G., Development of an innovative design of a composite-sandwich based vehicle roof structure. *Composite Structures* **2017**, *168*, 522-534.
67. Lyu, M.-Y.; Choi, T. G., Research trends in polymer materials for use in lightweight vehicles. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing* **2015**, *16* (1), 213-220.
68. Jeannerat, D.; Pupier, M.; Schweizer, S.; Mitrev, Y. N.; Favreau, P.; Kohler, M., Discrimination of hexabromocyclododecane from new polymeric brominated flame retardant in polystyrene foam by nuclear magnetic resonance. *Chemosphere* **2016**, *144*, 1391-1397.
69. Dubey, P.; Tripathi, K. M.; Sonkar, S. K., Gram scale synthesis of green fluorescent water-soluble onion-like carbon nanoparticles from camphor and polystyrene foam. *RSC Advances* **2014**, *4* (12), 5838-5844.
70. Xie, Q.; Chen, G.; Bao, R.; Zhang, Y.; Wu, S., Polystyrene foam derived nitrogen-enriched porous carbon/graphene composites with high volumetric capacitances for aqueous supercapacitors. *Microporous and Mesoporous Materials* **2017**, *239*, 130-137.
71. Iwata, T., Biodegradable and Bio-Based Polymers: Future Prospects of Eco-Friendly Plastics. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54* (11), 3210-3215.
72. Torres, M. A. P. R.; Telles, M. T.; Oliveira, C. M. F., Avaliação das propriedades de misturas de poliestireno com oligômeros de poli(Óxido de Propileno) e poliestireno. *Polímeros* **1998**, *8*, 41-45.
73. Zardalidis, G.; Gatsouli, K.; Pispas, S.; Mezger, M.; Floudas, G., Ionic Conductivity, Self-Assembly, and Viscoelasticity in Poly(styrene-b-ethylene oxide) Electrolytes Doped with LiTf. *Macromolecules* **2015**, *48* (19), 7164-7171.
74. Glagola, C. P.; Miceli, L. M.; Milchak, M. A.; Halle, E. H.; Logan, J. L., Polystyrene-Poly(ethylene oxide) Diblock Copolymer: The Effect of Polystyrene and Spreading Concentration at the Air/Water Interface. *Langmuir* **2012**, *28* (11), 5048-5058.
75. Wang, J.; Chen, G.-X.; Sun, J.; Li, Q., Selective Self-Assembly of Surface-Functionalized Fullerenes in PS-PEO on Different Substrates. *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115* (12), 2824-2830.

76. Mai, Y. Y.; Eisenberg, A., Self-assembly of block copolymers. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41* (18), 5969-5985.
77. Whitesides, G. M.; Grzybowski, B., Self-Assembly at All Scales. *Science* **2002**, *295* (5564), 2418.
78. Orilall, M. C.; Wiesner, U., Block copolymer based composition and morphology control in nanostructured hybrid materials for energy conversion and storage: solar cells, batteries, and fuel cells. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40* (2), 520-535.
79. Darling, S. B., Directing the self-assembly of block copolymers. *Progress in Polymer Science* **2007**, *32* (10), 1152-1204.
80. Cademartiri, L.; Ozin, G. A., *Concepts of Nanochemistry*. Wiley: 2009.
81. Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C. W.; Everett, D. H.; Haynes, J. M.; Pernicone, N.; Ramsay, J. D. F.; Sing, K. S. W.; Unger, K. K., Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). In *Pure and Applied Chemistry*, 1994; Vol. 66, p 1739.
82. Eftekhari, A., Ordered mesoporous materials for lithium-ion batteries. *Microporous and Mesoporous Materials* **2017**, *243*, 355-369.
83. Ye, Y.; Jo, C.; Jeong, I.; Lee, J., Functional mesoporous materials for energy applications: solar cells, fuel cells, and batteries. *Nanoscale* **2013**, *5* (11), 4584-4605.
84. Wang, S., Ordered mesoporous materials for drug delivery. *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, *117* (1-2), 1-9.
85. Bang, A.; Sadekar, A. G.; Buback, C.; Curtin, B.; Acar, S.; Kolasinac, D.; Yin, W.; Rubenstein, D. A.; Lu, H.; Leventis, N.; Sotiriou-Leventis, C., Evaluation of Dysprosia Aerogels as Drug Delivery Systems: A Comparative Study with Random and Ordered Mesoporous Silicas. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6* (7), 4891-4902.
86. Vallet-Regí, M., Ordered Mesoporous Materials in the Context of Drug Delivery Systems and Bone Tissue Engineering. *Chemistry – A European Journal* **2006**, *12* (23), 5934-5943.
87. Taguchi, A.; Schüth, F., Ordered mesoporous materials in catalysis. *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, *77* (1), 1-45.
88. Wang, Y.; Zhao, H.; Zhao, G., Iron-copper bimetallic nanoparticles embedded within ordered mesoporous carbon as effective and stable heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of organic contaminants. *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, *164*, 396-406.
89. Rosen, J.; Hutchings, G. S.; Jiao, F., Ordered Mesoporous Cobalt Oxide as Highly Efficient Oxygen Evolution Catalyst. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (11), 4516-4521.
90. Gu, D.; Jia, C.-J.; Weidenthaler, C.; Bongard, H.-J.; Spliethoff, B.; Schmidt, W.; Schüth, F., Highly Ordered Mesoporous Cobalt-Containing Oxides: Structure, Catalytic Properties, and Active Sites in Oxidation of Carbon Monoxide. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137* (35), 11407-11418.
91. Wang, L.; Yan, H.; Yang, C.; Li, Z.; Qiao, F., Synthesis of mimic molecularly imprinted ordered mesoporous silica adsorbent by thermally reversible semicovalent approach for pipette-tip solid-phase extraction-liquid chromatography fluorescence determination of estradiol in milk. *Journal of Chromatography A* **2016**, *1456*, 58-67.

92. Huang, W.; Zhu, Y.; Tang, J.; Yu, X.; Wang, X.; Li, D.; Zhang, Y., Lanthanum-doped ordered mesoporous hollow silica spheres as novel adsorbents for efficient phosphate removal. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2* (23), 8839-8848.
93. Wu, Y.; Liu, X.; Yang, Z.; Gu, L.; Yu, Y., Energy Storage: Nitrogen-Doped Ordered Mesoporous Anatase TiO₂ Nanofibers as Anode Materials for High Performance Sodium-Ion Batteries (Small 26/2016). *Small* **2016**, *12* (26), 3474.
94. You, B.; Wang, L.; Li, N.; Zheng, C., Improving the Energy Storage Performance of Graphene through Insertion of Pristine CNTs and Ordered Mesoporous Carbon Coating. *ChemElectroChem* **2014**, *1* (4), 772-778.
95. Zhu, J.; Yang, J.; Miao, R.; Yao, Z.; Zhuang, X.; Feng, X., Nitrogen-enriched, ordered mesoporous carbons for potential electrochemical energy storage. *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, *4* (6), 2286-2292.
96. Wan, Y.; Zhao, D., On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates. *Chem Rev* **2007**, *107* (7), 2821-60.
97. Zhao, D.; Wan, Y.; Zhou, W., Ordered Mesoporous Materials. In *Ordered Mesoporous Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2013; pp 1-4.
98. Rodriguez-Abreu, C.; Vilanova, N.; Solans, C.; Ujihara, M.; Imae, T.; López-Quintela, A.; Motojima, S., A combination of hard and soft templating for the fabrication of silica hollow microcoils with nanostructured walls. *Nanoscale Research Letters* **2011**, *6* (1), 330-330.
99. Liu, J.; Yang, T.; Wang, D.-W.; Lu, G. Q.; Zhao, D.; Qiao, S. Z., A facile soft-template synthesis of mesoporous polymeric and carbonaceous nanospheres. *Nature Communications* **2013**, *4*, 2798.
100. Lee, J.; Christopher Orilall, M.; Warren, S. C.; Kamperman, M.; DiSalvo, F. J.; Wiesner, U., Direct access to thermally stable and highly crystalline mesoporous transition-metal oxides with uniform pores. *Nat Mater* **2008**, *7* (3), 222-228.
101. Shon, J. K.; Kong, S. S.; Kim, J. M.; Ko, C. H.; Jin, M.; Lee, Y. Y.; Hwang, S. H.; Yoon, J. A.; Kim, J.-N., Facile synthesis of highly ordered mesoporous silver using cubic mesoporous silica template with controlled surface hydrophobicity. *Chemical Communications* **2009**, (6), 650-652.
102. Ciesla, U.; Schüth, F., Ordered mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, *27* (2-3), 131-149.
103. Li, W.; Zhao, D., An overview of the synthesis of ordered mesoporous materials. *Chemical Communications* **2013**, *49* (10), 943-946.
104. Yu, Y.; Shapter, J. G.; Popelka-Filcoff, R.; Bennett, J. W.; Ellis, A. V., Copper removal using bio-inspired polydopamine coated natural zeolites. *Journal of Hazardous Materials* **2014**, *273*, 174-182.
105. Figueiredo, H.; Quintelas, C., Tailored zeolites for the removal of metal oxyanions: Overcoming intrinsic limitations of zeolites. *Journal of Hazardous Materials* **2014**, *274*, 287-299.
106. Hasegawa, G.; Aoki, M.; Kanamori, K.; Nakanishi, K.; Hanada, T.; Tadanaga, K., Monolithic electrode for electric double-layer capacitors based on macro/meso/microporous S-Containing activated carbon with high surface area. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21* (7), 2060-2063.

107. Kumar, A.; Mohan Jena, H., High surface area microporous activated carbons prepared from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by zinc chloride activation. *Applied Surface Science* **2015**, *356*, 753-761.
108. Rahman, A. u.; Iqbal, M.; Rahman, F. u.; Fu, D.; Yaseen, M.; Lv, Y.; Omer, M.; Garver, M.; Yang, L.; Tan, T., Synthesis and characterization of reactive macroporous poly(glycidyl methacrylate-triallyl isocyanurate-ethylene glycol dimethacrylate) microspheres by suspension polymerization: Effect of synthesis variables on surface area and porosity. *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, *124* (2), 915-926.
109. Forgacz, C.; Birot, M.; Deleuze, H., Synthesis of macroporous monolithic materials from a waste renewable source. *Journal of Applied Polymer Science* **2015**, *132* (1).
110. Lin, H.; Ou, J.; Liu, Z.; Wang, H.; Dong, J.; Zou, H., Facile construction of macroporous hybrid monoliths via thiol-methacrylate Michael addition click reaction for capillary liquid chromatography. *Journal of Chromatography A* **2015**, *1379*, 34-42.
111. Carrasquilla, C.; Li, Y.; Brennan, J. D., Surface Immobilization of Structure-Switching DNA Aptamers on Macroporous Sol-Gel-Derived Films for Solid-Phase Biosensing Applications. *Analytical Chemistry* **2011**, *83* (3), 957-965.
112. Su, B.-L.; Sanchez, C.; Yang, X.-Y., Insights into Hierarchically Structured Porous Materials: From Nanoscience to Catalysis, Separation, Optics, Energy, and Life Science. In *Hierarchically Structured Porous Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2011; pp 1-27.
113. Zhu, J.; Shan, Y.; Wang, T.; Sun, H. A.-O. h. o. o.; Zhao, Z. A.-O. h. o. o.; Mei, L.; Fan, Z.; Xu, Z.; Shakir, I.; Huang, Y.; Lu, B.; Duan, X., A hyperaccumulation pathway to three-dimensional hierarchical porous nanocomposites for highly robust high-power electrodes. (2041-1723 (Electronic)).
114. Yang, X.-Y.; Leonard, A.; Lemaire, A.; Tian, G.; Su, B.-L., Self-formation phenomenon to hierarchically structured porous materials: design, synthesis, formation mechanism and applications. *Chemical Communications* **2011**, *47* (10), 2763-2786.
115. Yu, W.; Yuan, P.; Liu, D.; Deng, L.; Yuan, W.; Tao, B.; Cheng, H.; Chen, F., Facile preparation of hierarchically porous diatomite/MFI-type zeolite composites and their performance of benzene adsorption: The effects of NaOH etching pretreatment. *Journal of Hazardous Materials* **2015**, *285*, 173-181.
116. Drisko, G. L.; Chee Kimling, M.; Scales, N.; Ide, A.; Sizgek, E.; Caruso, R. A.; Luca, V., One-Pot Preparation and Uranyl Adsorption Properties of Hierarchically Porous Zirconium Titanium Oxide Beads using Phase Separation Processes to Vary Macropore Morphology. *Langmuir* **2010**, *26* (22), 17581-17588.
117. Çelikkilek, Ö.; Jauffrès, D.; Siebert, E.; Dessemond, L.; Burriel, M.; Martin, C. L.; Djurado, E., Rational design of hierarchically nanostructured electrodes for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* **2016**, *333*, 72-82.
118. Yan, X.; Tong, X.; Wang, J.; Gong, C.; Zhang, M.; Liang, L., Rational synthesis of hierarchically porous NiO hollow spheres and their supercapacitor application. *Materials Letters* **2013**, *95*, 1-4.
119. Muench, F.; Seidl, T.; Rauber, M.; Peter, B.; Brötz, J.; Krause, M.; Trautmann, C.; Roth, C.; Katusic, S.; Ensinger, W., Hierarchically porous carbon membranes containing designed nanochannel architectures obtained by pyrolysis of ion-track etched polyimide. *Materials Chemistry and Physics* **2014**, *148* (3), 846-853.

120. Rhee, D. K.; Jung, B.; Kim, Y. H.; Yeo, S. J.; Choi, S.-J.; Rauf, A.; Han, S.; Yi, G.-R.; Lee, D.; Yoo, P. J., Particle-Nested Inverse Opal Structures as Hierarchically Structured Large-Scale Membranes with Tunable Separation Properties. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6* (13), 9950-9954.
121. Huang, D.; Xi, S.; Zuo, Y.; Wei, Y.; Guo, M.; Wang, H.; Chen, W.; Li, Y., Facile fabrication of gradient bioactive coating with hierarchically porous structures and superior cell response. *Materials Letters* **2014**, *133*, 105-108.
122. Singh, R.; Lee, P. D.; Jones, J. R.; Poologasundarampillai, G.; Post, T.; Lindley, T. C.; Dashwood, R. J., Hierarchically structured titanium foams for tissue scaffold applications. *Acta Biomaterialia* **2010**, *6* (12), 4596-4604.
123. Hesse, S. A.; Werner, J. G.; Wiesner, U., One-Pot Synthesis of Hierarchically Macro- and Mesoporous Carbon Materials with Graded Porosity. *ACS Macro Letters* **2015**, *4* (5), 477-482.
124. van Aartsen, J. J., Theoretical observations on spinodal decomposition of polymer solutions. *European Polymer Journal* **1970**, *6* (7), 919-924.
125. Desai, R. C.; Kapral, R., *Dynamics of Self-Organized and Self-Assembled Structures*. Cambridge University Press: 2009.
126. Borsali, R.; Pecora, R., *Soft-Matter Characterization*. Springer Netherlands: 2008.
127. He, G. The Effect of Modified AuNPs on the Morphology and Nanostructure Orientation of PPMA-b-PMMA Block Copolymer Thin Films. Dissertation, Dresden University of Technology, Germany, 2014.
128. Boldon, L.; Laliberte, F.; Liu, L., Review of the fundamental theories behind small angle X-ray scattering, molecular dynamics simulations, and relevant integrated application. *Nano Reviews* **2015**, *6*, 10.3402/nano.v6.25661.
129. Sali, A.; Goddard, T.; Couch, G.; Huang, C. Protein Modeling by Satisfaction of Spatial Restraints. <https://www.cgl.ucsf.edu/Research/projects/sali/> (accessed 14/04/2017).
130. Auyeung, E.; Cutler, J. I.; Macfarlane, R. J.; Jones, M. R.; Wu, J.; Liu, G.; Zhang, K.; Osberg, K. D.; Mirkin, C. A., Synthetically programmable nanoparticle superlattices using a hollow three-dimensional spacer approach. *Nat Nano* **2012**, *7* (1), 24-28.
131. de Jeu, W. H., *Basic X-Ray Scattering for Soft Matter*. OUP Oxford: 2016.
132. Wang, W.; Ji, S.; Lee, I., A facile method of nickel electroless deposition on various neutral hydrophobic polymer surfaces. *Applied Surface Science* **2013**, *283*, 309-320.
133. Equbal, A.; Sood, A., Metallization on FDM Parts Using the Chemical Deposition Technique. *Coatings* **2014**, *4* (3), 574.
134. Schlesinger, M.; Paunovic, M., *Modern Electroplating*. Wiley: 2011.
135. Djokic, S. S., Electroless Deposition: History, Status and Future Directions. *Meeting Abstracts* **2014**, *MA2014-01* (9), 516-516.
136. Cowman, C. D.; Padgett, E.; Tan, K. W.; Hovden, R.; Gu, Y.; Andrejevic, N.; Muller, D.; Coates, G. W.; Wiesner, U., Multicomponent Nanomaterials with Complex Networked Architectures from Orthogonal Degradation and Binary Metal Backfilling in ABC Triblock Terpolymers. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137* (18), 6026-6033.
137. Carroll, G. T.; Lancaster, J. R.; Turro, N. J.; Koberstein, J. T.; Mammana, A., Electroless Deposition of Nickel on Photografted Polymeric Microscale Patterns. *Macromolecular Rapid Communications* **2017**, *38* (2), 1600564-n/a.

138. Microphase separation in poly(isoprene-b-ethylene oxide) diblock copolymer melts. I. Phase state and kinetics of the order-to-order transitions. *The Journal of Chemical Physics* **1998**, *110* (1), 652-663.
139. Fallais, I.; Devaux, J.; Jérôme, R., End-capping of polystyrene by aliphatic primary amine by derivatization of precursor hydroxyl end group. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2000**, *38* (9), 1618-1629.
140. Xu, D.-M.; Zhang, K.-D.; Wu, J.-F., Synthesis and properties of polystyrene-b-poly(ethylene oxide)-b-polystyrene triblock copolymers. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *101* (1), 727-730.
141. Yeh, S.-W.; Wei, K.-H.; Sun, Y.-S.; Jeng, U. S.; Liang, K. S., Morphological Transformation of PS-b-PEO Diblock Copolymer by Selectively Dispersed Colloidal CdS Quantum Dots. *Macromolecules* **2003**, *36* (21), 7903-7907.
142. Gutierrez, J.; Tercjak, A.; Garcia, I.; Peponi, L.; Mondragon, I., Hybrid titanium dioxide/PS-b-PEO block copolymer nanocomposites based on sol-gel synthesis. *Nanotechnology* **2008**, *19* (15), 155607.
143. Andrade, D.; Moya, C.; Olate, F.; Gatica, N.; Sanchez, S.; Diaz, E.; Elgueta, E.; Parra, M.; Dahrouch, M., Soft amphiphilic polyesters obtained from PEGs and silicon fatty compounds: structural characterizations and self-assembly studies. *RSC Advances* **2016**, *6* (45), 38505-38514.
144. Vanin, F. M.; Sobral, P. J. A.; Menegalli, F. C.; Carvalho, R. A.; Habitante, A. M. Q. B., Effects of plasticizers and their concentrations on thermal and functional properties of gelatin-based films. *Food Hydrocolloids* **2005**, *19* (5), 899-907.
145. Baiardo, M.; Frisoni, G.; Scandola, M.; Rimelen, M.; Lips, D.; Ruffieux, K.; Wintermantel, E., Thermal and mechanical properties of plasticized poly(L-lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, *90* (7), 1731-1738.
146. Microphase separation in block copolymer/homopolymer blends: Theory and experiment. *The Journal of Chemical Physics* **1997**, *106* (8), 3318-3328.
147. Bentz, D. P.; Turpin, R., Potential applications of phase change materials in concrete technology. *Cement and Concrete Composites* **2007**, *29* (7), 527-532.
148. Uemura, T.; Yanai, N.; Watanabe, S.; Tanaka, H.; Numaguchi, R.; Miyahara, M. T.; Ohta, Y.; Nagaoka, M.; Kitagawa, S., Unveiling thermal transitions of polymers in subnanometre pores. *Nature Communications* **2010**, *1*, 83.
149. Spinodal decomposition of symmetric diblock copolymer/homopolymer blends at the Lifshitz point. *The Journal of Chemical Physics* **1999**, *110* (8), 4079-4089.
150. Koizumi, S.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T., Ordered Structures of Block Copolymer/Homopolymer Mixtures. 5. Interplay of Macro- and Microphase Transitions. *Macromolecules* **1994**, *27* (22), 6532-6540.
151. Liaw, W.-C.; Cheng, Y.-L.; Chang, M.-K.; Lien, W.-F.; Lai, H.-R., The preparation of Ni-plated polystyrene microspheres using 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate as a bridging agent. *Polym J* **2016**, *48* (1), 91-99.
152. Winey, K. I.; Thomas, E. L.; Fetters, L. J., The ordered bicontinuous double-diamond morphology in diblock copolymer/homopolymer blends. *Macromolecules* **1992**, *25* (1), 422-428.

153. Hsueh, H. Y.; Ling, Y. C.; Wang, H. F.; Chien, L. Y. C.; Hung, Y. C.; Thomas, E. L.; Ho, R. M., Shifting Networks to Achieve Subgroup Symmetry Properties. *Advanced Materials* **2014**, *26* (20), 3225-3229.
154. Gao, C.; Sakamoto, Y.; Sakamoto, K.; Terasaki, O.; Che, S., Synthesis and Characterization of Mesoporous Silica AMS-10 with Bicontinuous Cubic $Pn\bar{3}m$ Symmetry. *Angewandte Chemie* **2006**, *118* (26), 4401-4404.
155. Ivanis, G. R.; Vuksanovic, J. M.; Calado, M. S.; Kijevcanin, M. L.; Serbanovic, S. P.; Visak, Z. P., Liquid–liquid and solid–liquid equilibria in the solutions of poly(ethylene glycol) with several organic solvents. *Fluid Phase Equilibria* **2012**, *316*, 74-84.
156. Liljeström, V.; Mikkilä, J.; Kostianen, M. A., Self-assembly and modular functionalization of three-dimensional crystals from oppositely charged proteins. *Nature Communications* **2014**, *5*, 4445.
157. Park, C.; La, Y.; An, T. H.; Jeong, H. Y.; Kang, S.; Joo, S. H.; Ahn, H.; Shin, T. J.; Kim, K. T., Mesoporous monoliths of inverse bicontinuous cubic phases of block copolymer bilayers. *Nature Communications* **2015**, *6*, 6392.
158. Sinturel, C.; Vayer, M.; Morris, M.; Hillmyer, M. A., Solvent Vapor Annealing of Block Polymer Thin Films. *Macromolecules* **2013**, *46* (14), 5399-5415.