

Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

Instituto de Química – Depto. de Físico-Química

Avaliação da polaridade superficial de náilons por
espectroscopia de fluorescência

(Dissertação de Mestrado)

Aluno: Leonardo Dela Coleta Baldi

Professora orientadora: Teresa D. Z. Atvars

Campinas
Agosto de 2004

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	I UNICAMP
	B193a
V	EX
TOMBO BC/	63923
PROC.	18-p-00086-55
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	41,00
DATA	17/05/03
Nº CPD	

Bibid 355021

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP

B193a

Baldi, Leonardo Deia Coleta

Avaliação da polaridade superficial de náilon
por espectroscopia de fluorescência Leonardo
Deia Coleta Baldi -- Campinas, SP [s.n]. 2004

Orientadora Teresa Dib Zambon Atvars

Dissertação (Mestrado) -- Universidade
Estadual de Campinas. Instituto de Química

1. Fluorescência. 2. Pireno. 3. Náilon -- Atvars,
Teresa Dib Zambon. II. Universidade Estadual de
Campinas. III. Título

*Que tempos são esses em que falar de flores é quase um crime,
pois implica silenciar sobre tantas barbaridades?*

Bertoldt Brecht

Mamma Edede i Pappa José, gli migliori fabbros.
Este texto é dedicado a vocês.

Agradecimentos

À professora Teresa Atvars, pela orientação segura e pela paciência;

Aos meus amigos e amigas de ambos os laboratórios (blocos B e D). Em especial:
Walmir, Marcelo e Valter, Tatiana e Sahori, Dircilei.

A todos os responsáveis indiretos: operadores dos aparelhos, técnicos, funcionários.

À FAPESP que, de uma forma ou outra, acabou me ajudando...

A culpa é toda deles!

Curriculum vitae

Nome: Leonardo Dela Coleta Baldi

Formação acadêmica

- Agosto/2001 – Agosto/2004: Mestrado em Físico-Química, Instituto de Química (IQ) da Unicamp.
- Outubro/1999 – Agosto/2000: iniciação em Físico-Química. Projeto envolvendo propriedades de polímeros condutores (poli(óxido de etileno)) dopados com perclorato de lítio. Projeto financiado pelo PIBIC.
- Fevereiro/1997 – Agosto/2001: bacharelado em Química, Instituto de Química (IQ), Unicamp.

Artigos

Avaliação da polaridade superficial de náilons por espectroscopia de fluorescência – submetido à revista da ABPol em junho de 2004.

Trabalhos expostos em congressos

- Março/2004: 3^o Workshop de Materiais do Instituto do Milênio, Atibaia, SP. Pôster: *Avaliação da polaridade superficial de náilons por espectroscopia de fluorescência*.
- Outubro/2003: 7^o Congresso da Associação Brasileira de Polímeros (ABPol), Belo Horizonte, MG. Pôster: *Avaliação da polaridade superficial de náilons por espectroscopia de fluorescência*.
- Março/2003: 2^o Workshop de Materiais do Instituto do Milênio, Atibaia, SP.
- Setembro/2000: VII Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp, Campinas, SP. Pôster: propriedades condutoras de polímeros poli(óxido de etileno) dopados com perclorato de lítio.

RESUMO

Título: Avaliação da polaridade superficial de náilons por espectroscopia de fluorescência

Autor: Leonardo Dela Coleta Baldi

Palavras-chave: fluorescência, pireno, náilon

Este trabalho trata da determinação da polaridade superficial de diferentes tipos de náilons, previamente caracterizados por métodos térmicos de análise (DSC e TGA), infravermelho (FT-IR) e difratometria de raios-X (XRD): -6, -6,6, -6,10, -6,12 e -11. O náilon-6,9, incluído neste trabalho, foi caracterizado apenas por FT-IR e XRD.

Para tanto, empregou-se uma metodologia baseada nas propriedades de fluorescência do pireno, uma molécula cuja estrutura vibrônica em particular é fortemente dependente da polaridade do meio. Mostrou-se que ambas intensidades vibrônicas e decaimentos de fluorescência dependem da polaridade superficial dos náilons estudados, e que esses polímeros podem ser classificados em termos de polaridade de acordo com sua classe, AB (náilons -6 e -11) ou AABB (náilons -6,6, -6,9, -6,10 e -6,12). Na qualidade de sensor de polaridade, o pireno mostra que sistemas mais polares apresentam menor tempo de decaimento e maior valor da relação I_I/I_{III} (valor obtido a partir do espectro de fluorescência do pireno adsorvido na matriz polimérica). Os náilons podem então ser comparados a solventes comuns, utilizando-se os valores da escala de polaridade p_y do pireno. Este mostrou ser uma sonda de curto alcance: caso o polímero possua monômero cujo comprimento linear ultrapasse 7 \AA , o pireno já não mais “sente” a polaridade do meio que o circunda. É válido notar que tal metodologia é completamente geral e não requer preparação prévia das amostras, que podem estar na forma de pó, pérolas ou filmes (independente da espessura).

Abstract

Title: Pyrene fluorescence spectroscopy applied to studies of nylons polarity sites

Author: Leonardo Dela Coleta Baldi

Keywords: fluorescence, pyrene, nylon

This work reports the determination of polarity of the surface of different types of nylons which were previously characterized by thermic methods (DSC and TGA), infrared (FT-IR) and X-ray diffraction (XRD): -6, -6,6, -6,10, -6,10, -6,12 and -11. Nylon-6,9, which were included amongst the others, was characterized only by FT-IR and XRD.

A methodology based on fluorescence properties of pyrene was employed. Pyrene is a molecule whose vibronic structure strongly depends on the polarity of its environment. As was showed, vibronic intensities and fluorescence decays depend on the nylons superficial polarity. So, these polymers can be classified in terms of their polarity according to the class to which they belong, AB (nylons-6 and -11) or AABB (nylons-6,6, -6,9, -6,10 and -6,12). As a probe, pyrene make evident that more polar systems show the smallest decay times and the highest values of relation $I_{\text{I}}/I_{\text{III}}$ (which are obtained from the fluorescence spectrum of pyrene adsorbed on the polymeric matrix). Then, nylons can be compared to common solvents by consulting the py polarity scale of pyrene. This probe showed to be a short-range one: if the monomer owns a molecular axis which is longer than 7 \AA , then the probe no more “feels” the polarity of the media. It is noteworthy that such a methodology does not require previous preparation of the samples, no matter if they are powder, pellets or films (whatever their thickness is).

ÍNDICE

INTRODUÇÃO

1.1. Usos, propriedades e aplicações dos náilons	1
1.2. Propriedades térmicas	5
1.2.1. Estabilidade térmica	5
1.2.2. Transições de fase	13
1.2.3. Estrutura química	20
1.2.4. Morfologia e estrutura cristalina	26
1.2.5. Propriedades específicas	30
a. Náilon-6	30
b. Náilon-6,6	32
c. Náilon-6,10	33
d. Náilon-6,12	33
e. Náilon-11	34
1.3. Fotoluminescência do pireno	35
1.3.1. Aspectos gerais da fotoemissão	35
1.3.2. Pireno como sonda fluorescente	39
a. Aspectos experimentais	39
b. Modelo teórico	43
c. Espectroscopia de luminescência do pireno com resolução temporal	48

OBJETIVO	49
-----------------------	----

EXPERIMENTAL

1. Materiais utilizados	50
2. Técnicas de caracterização	51
2.1. Análise Termogravimétrica, TGA	51
2.2. Calorimetria Diferencial de Varredura, DSC	51
2.3. FT-IR	51
2.4. Difratometria de Raios-X, XRD	52
2.5. Medidas de fluorescência estacionária	52

2.6. Medidas de tempo de decaimento de fluorescência	52
Microscopia óptica de epifluorescência	53
RESULTADOS E DISCUSSÃO	
3.1. Propriedades térmicas	54
3.1.1. Calorimetria Diferencial de Varredura, DSC	54
3.1.2. Análise Termogravimétrica, TGA	57
3.2. Espectroscopia vibracional de FT-IR	61
3.3. Difratometria de Raios-X, XRD	66
a. Náilon-6	69
b. Náilon-6,6	69
c. Comparação entre os náilons-6 e -6,6	70
d. Náilons-6,9 e -6,10	71
e. Náilon-6,12	71
f. Comparações entre os náilons-6,10 e -6,12	72
g. Náilon-11	72
h. Comparação dos dados de XRD e DSC no que se refere à transição de Brill	73
i. Comparação entre os dados de XRD e DSC quanto à cristalinidade dos náilons	74
3.4. Espectroscopia de fluorescência fotoestacionária: pireno adsorvido em náilon	74
3.5. Espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo	78
3.6. Correlação entre polaridade do meio e tamanho da cavidade	80
CONCLUSÃO	
REFERÊNCIAS	88
APÊNDICES	
I. Métodos semi-empíricos de cálculos de orbitais moleculares e o Hamiltoniano AM1	90
II. Difratogramas dos raios-X dos náilons, obtidos a diferentes temperaturas	91

Introdução

1.1. Usos, propriedades e aplicações dos náilons.

Náilons são uma classe especial das poliamidas e, como tais, possuem o grupo amida, -CONH-, como parte recorrente de sua cadeia. Náilons, embora poliamidas, excluem de sua categoria (1) os poliaminoácidos proteínáceos, (2) as resinas de poliamida de baixo ponto de fusão e (3) as aramidas completamente aromáticas^[1].

A denominação das poliamidas depende de seus materiais de partida. Se produtos da condensação de diaminas e ácidos dicarboxílicos, as poliamidas são tipo AABB; se provêm da abertura do anel de lactamas, são do tipo AB^[2]. Sua identificação utiliza numerais indicando o número de átomos de carbonos no monômero. Um número é usado para o tipo AB e dois, para o tipo AABB^[1]. O náilon-6,6, exemplo do tipo AABB, tem sua estrutura mostrada também na figura 1; a figura 2 mostra um exemplo de náilon da família AB, o náilon-6.

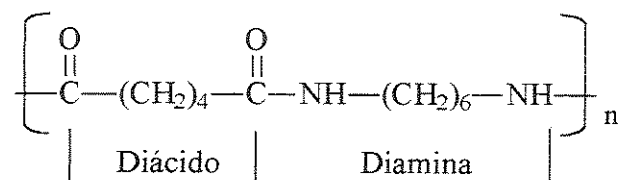


Figura 1. Estrutura do náilon-6,6 (família AABB), mostrando a parte correspondente ao diácido e à diamina.

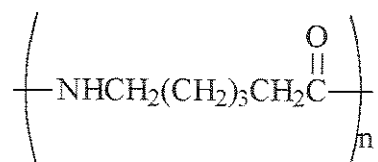


Figura 2. Estrutura do náilon-6 (família AB).

Náilons também podem ser obtidos mediante outras técnicas, como polimerização iônica, polimerização em fase sólida, etc.^[1].

O náilon-6,6 foi o primeiro náilon comercializado, introduzido em 1938 pela Du Pont após sua invenção nos laboratórios da companhia, em 1935^[2]. O náilon-6, graças a

propriedades como elasticidade, capacidade de formar fibras, etc., atraiu a atenção e logo se tornou aparente que poderia ser usado como um plástico. Em 1938, também o náilon-6 seria comercializado na Alemanha.

Náilons são produzidos em toneladas ao redor do mundo devido às suas inúmeras aplicabilidades em diversos setores. Isso se justifica com base em suas propriedades, como resistência a óleos e solventes, dureza, resistência à fadiga e abrasão, estabilidade a temperaturas elevadas, resistência ao fogo, boa aparência e boa processabilidade^[1]. São facilmente modificados por mudança na massa molecular, por copolimerização para alterar propriedades e/ou transparência e por adição de enrijecedores, plastificantes, lubrificantes, estabilizantes térmicos ou corantes^[3]. São usados na fabricação de roupas, coberturas de bancos, tapetes, pneus, em aplicações de injeção de moldes, em aplicações externas (cobertura de rodas, espelhos de porta, decorações, etc.) e internas (mecanismos de cintos de segurança, manivelas e trincos, etc.)^[2]. Filmes de náilon são usados no empacotamento de alimentos e em setores médicos^[3]. Coletes à prova de balas também levam o náilon em sua constituição, embora este tenha perdido parte dessa utilidade para outro polímero sintético, o Kevlar[®], também fabricado pela Du Pont. Em carpetes, o náilon continua sendo a fibra dominante por sua resistência, facilidade de coloração e aparência^[2]. Além dos náilons semicristalinos, também estão disponíveis na forma amorfa e transparente. Entretanto, apesar de suas boas características, o náilon tem perdido parte de seu mercado, em algumas aplicações, para fibras como o poliéster^[2].

O bom balanço de propriedades verificado nos náilons advém de sua estrutura semicristalina. As regiões cristalinas contribuem para a dureza, força, resistência química, estabilidade térmica e propriedades elétricas; as áreas amorfas contribuem para a resistência ao impacto e alta alongação^[2]. A cristalinidade dos materiais pode ser perturbada por substituintes que interfiram no processo de alinhamento da cadeia.

Náilons são isolantes relativamente bons a temperaturas e umidades baixas, sendo adequados para aplicações de baixa frequência e voltagem moderada^[2]. Dado esse caráter isolante, vindo de sua baixa condutividade e alta resistividade elétricas, o náilon pode acumular cargas positivas ou negativas em sua superfície e gerar o fenômeno conhecido como eletricidade estática. Isso pode causar problemas em algumas aplicações a que se

destina. A solução é utilizar agentes antiestáticos no processamento do náilon e em alguns de seus produtos finais, bem como a inserção de fios condutores em tapetes e carpetes^[2].

Nas fibras de poliamida, as cadeias moleculares são mantidas em configurações específicas por forças que atuam entre os grupos amida, nominalmente as forças de van der Waals e as fortes ligações de hidrogênio intermoleculares^[2]. As ligações de hidrogênio (e também a estrutura cristalina), inclusive, respondem pela significativa dureza que poliamidas como o náilon-6,6 retém acima de T_g e até quase seu ponto de fusão.

O ponto de fusão dos náilons aumenta com a razão de grupos amida para grupos CH_2 . Ou seja, o ponto de fusão aumenta com o aumento das possibilidades de ocorrerem ligações de hidrogênio. No entanto, tão importante quanto essa razão é a própria quantidade de grupos CH_2 , se estão em número par ou ímpar. Esta importância advém da orientação dos grupos amidas nas cadeias de polímeros adjacentes^[1]. A orientação determina importantes propriedades, tais como ponto de fusão e percentual cristalino dos polímeros. É também a razão pela qual, em geral, PA-ímpar e PA-ímpar/par têm pontos de fusão mais baixos que PA-par/par comparáveis ou similares, tais como PA-6 versus PA-7^[1]. Para os náilons par-par (-6,6, -6,12, etc.), os monômeros têm um centro de simetria e os grupos amida facilmente se alinham para formar ligações de hidrogênio em qualquer direção que as cadeias se encontrem quando colocadas uma sobre as outras. Para náilons pares (-6, por exemplo), os grupos amida estão na posição correta apenas se as cadeias estiverem alinhadas em direção antiparalela^[2], graças à não existência de um centro de simetria nos monômeros destes náilons. O náilon-6 e o -6,6 são isômeros que, embora tenham algumas propriedades físicas idênticas, diferem em cerca de 40°C no ponto de fusão devido a diferenças no alinhamento das cadeias moleculares e no comportamento cristalino^[2].

Um maior número de grupos amida, porém, leva à maior absorção de água pelo náilon, sendo essa natureza higroscópica o seu “calcanhar de Aquiles”. O aumento no conteúdo de água tem efeito análogo ao de aumento da temperatura, ou seja, aumento da mobilidade segmental^[1]. A maior mudança, no entanto, ocorre nas vizinhanças da temperatura de transição vítrea, T_g . De modo geral, é verdadeiro que náilons com menos grupos amida e menor absorção de água têm uma T_g mais baixa, mas mostram menos mudança de T_g com a umidade relativa^[1].

Deve-se a reatividade química dos náilons aos grupos amida e às carboxilas terminais, sendo o segmento alifático relativamente estável^[2]. Náilons sofrem ação de ácidos fortes, de soluções de ácidos minerais fortes diluídos e de soluções de fortes agentes oxidantes e ácidos minerais^[2]. Seus grupos amina terminais são susceptíveis às mesmas reações sofridas por aminas primárias, além de poderem reagir com contaminantes atmosféricos.

A dureza do náilon é similar à do poliéster, mas maior que a da lã, do algodão e do Kevlar^{®[2]}. Comparado a outras fibras, o náilon tem excelente grau de elasticidade, recuperando-se bem de altas forças a ele aplicadas.

A termodegradação de um náilon ocorre por caminhos complexos. O náilon-6 e o -6,6, a 305°C, eliminam produtos como água, CO₂, amônia, etc. O náilon-6 despolimeriza eliminando também caprolactama^[2].

O comportamento térmico do náilon-6,6 envolve mudanças em sua estrutura cristalina com o aumento da temperatura. A cerca de 70°C, a fibra sofre cristalização, o que reduz a mobilidade de suas cadeias; a 115-125°C, a estrutura cristalina muda de triclinica à forma hexagonal e, acima de 170°C, os cristais hexagonais começam a se quebrar e as cadeias poliméricas tomam mobilidade típica de fluidos viscosos^[2].

A fotodegradação dos náilons também ocorre por vias complexas. A ação da luz pode resultar em degradação via formação de radicais livres como o radical hidroperóxido^[2]. A fotólise resulta em perda de tenacidade e alongação e no amarelamento do material. Estabilizantes térmicos baseados em cobre podem ser usados como fotoestabilizadores para os náilons.

Os náilons utilizados no presente estudo, bem como seus materiais de partida, estão na tabela 1.

Tabela 1. Náilons (nomes comercial e IUPAC) utilizados e seus respectivos materiais de partida^[4].

Nome comercial	Nome IUPAC	Materiais de partida em sua síntese
Náilon-6 (policaprolactama)	Poli [imino (1-oxo-1,6-hexanodiil)]	caprolactama
Náilon-6,6 [poli(hexametileno adipamida)]	Poli[imino(1,6-dioxo-1,6-hexanodiilimino-1,6-hexanodiil)]	hexametilenodiamina e ácido adípico
Náilon-6,9 [Poli(hexametileno azelaamida)]	Poli[imino-1,6-hexanodiilimino(1,9-dioxo-1,9-nonanodiil)]	hexametilenodiamina e ácido azeleico
Náilon-6,10 [poli{hexametileno sebacamida)]	Poli[imino-1,6-hexanodiilimino(1,10-dioxo-1,10-decanodiil)]	hexametilenodiamina e ácido sebácico
Náilon-6,12 [poli(hexametileno dodecanodiamida)]	Poli[imino-1,6-hexanodiilimino(1,12-dioxo-1,12-dodecanodiil)]	hexametilenodiamina e ácido dodecanóico
Náilon-11 (poliundecanolactama)	Poli[imino(1-oxo-1,11-undecanodiil)]	monômero do ácido 11-aminoundecanóico

1.2. Propriedades térmicas

1.2.1. Estabilidade térmica

A estabilidade de uma poliamida é mais ou menos paralela à estabilidade de seus monômeros correspondentes. A estabilidade térmica de ácidos carboxílicos alifáticos aumenta com o aumento do tamanho da cadeia carbônica^[4], e esta estabilidade é observada em náilons que contenham esses diácidos. Sob condições de polimerização, entretanto, a temperatura de decomposição de tais diácidos diminui notadamente^[4]. Ácidos cujos monômeros apresentem tendência a formar compostos cíclicos são menos estáveis termicamente. Exemplos de tais monômeros são ácido succínico (ácido butanodióico, **1**), ácido glutárico (ácido pentanodióico, **2**) e tetrametilenodiamina (1,4-butanodiamina ou putrescina, **3**)^[2]. Já os ácidos adípico (ácido hexanodióico ou 1,4-butanodicarboxílico, **4**) e 6-aminoexanóico (ácido ϵ -aminocapróico, **5**) têm tendência moderada a formar ciclos (figura 3). Também é observada ciclização em monômeros de diamina que exibem essa tendência, originando anéis de cinco membros.

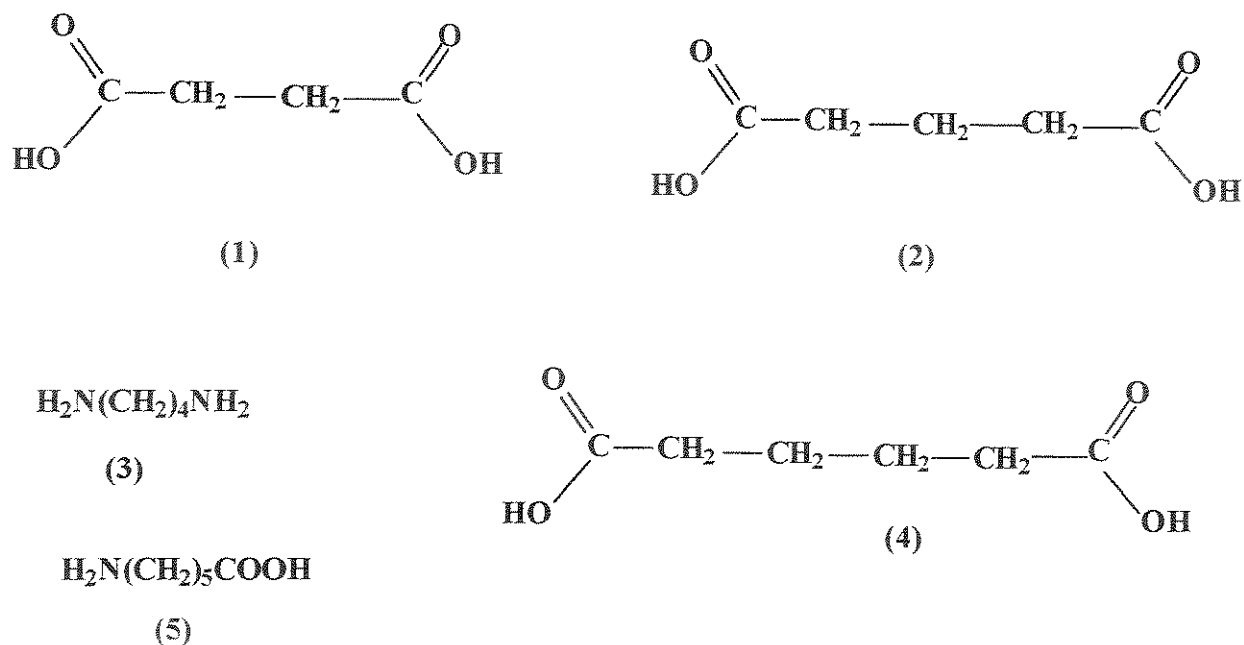


Figura 3. Estrutura química dos compostos: (1) ácido succínico (ácido butanodióico), (2) ácido glutárico (ácido pentanodióico), (3) tetrametilenodiamina (1,4-butanodiamina ou putrescina)^[2], (4) ácido adípico (ácido hexanodióico ou 1,4-butanodicarboxílico), (5) 6-aminocaproico (ácido ϵ -aminocapróico)^[4]

A estabilidade térmica dos náilons também é afetada pelos métodos de preparação e de processamento^[4].

Estudos conduzidos com poliamidas de diferentes tamanhos de cadeia, e o cálculo das constantes de velocidade de degradação para a série PA-12, -11, -8 e -6,6 parecem sugerir que a estabilidade dos náilons diminui com a diminuição do número de átomos de carbono entre os grupos amida na cadeia^[5].

A poliamida-6 é mais estável, por exemplo, que a poliamida-4, pois a ciclização a um anel de sete membros pela poliamida-6 é menos favorável que a ciclização de volta ao monômero (pirrolidina) sofrida pela poliamida 4^[4]. Mesmo abaixo de seu ponto de fusão, a poliamida-4 é muito instável.

Amidas provavelmente se decompõem por um processo cíclico similar ao proposto para ésteres^[6]. A pirólise de amidas provavelmente procede por um mecanismo que passa por um intermediário, como mostrado na figura 4.

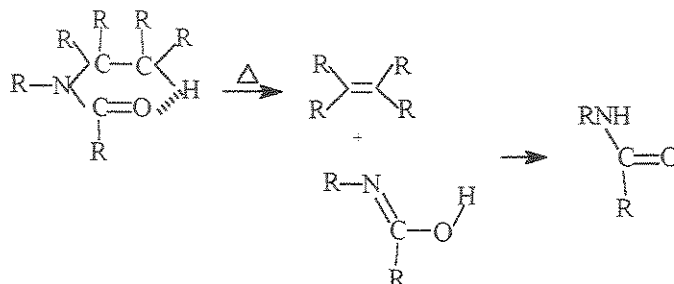


Figura 4. Pirólise de amidas, a partir de um intermediário de seis membros.

A degradação térmica de poliamidas pode ser considerada uma reação de decomposição de primeira ordem^[5]. Para tais reações, a velocidade em qualquer instante é proporcional à concentração da substância reagente.

Poliamidas, sendo degradadas pelo calor, produzem vários subprodutos, os quais dependem da temperatura e do tempo de aquecimento. Em temperaturas relativamente próximas a 170°C, formam-se produtos cíclicos de degradação térmica para as poliamidas-6, -12, -6,6 e -6,10^[5]. A 150°C e 200°C, ocorrem mudanças reversíveis e irreversíveis na estrutura dos náilons -6 e -6,6.

Nas poliamidas, o aumento da temperatura aumenta o número de grupos NH livres^[5]. Os produtos de baixa massa molar provindos da degradação podem conter grupos nitrila ou grupos com dupla ligação, como grupos vinila e *trans*-vinileno. Estes produtos escapam do recipiente de reação a altas temperaturas.

A decomposição dos grupos amida possivelmente procede por meio de transferência de hidrogênio pelo mecanismo β -C-H^[5]. Acima de 300°C, as poliamidas também são degradadas por mecanismos que operam via radicais^[5]. A contribuição destes mecanismos aumenta com a temperatura e tempo de degradação. Os radicais formados nos mecanismos radiculares de decomposição de poliamidas alifáticas, ao contrário do que ocorre com as aramidas, não são estabilizados por ressonância^[4].

Outro modo de decomposição térmica das poliamidas envolve clivagem do grupo amida e ligações adjacentes^[7], preferencialmente na ligação C-N adjacente ao grupo amida.

Nas PA-6 e -6,6, a presença de grupos nitrila é consistente com a clivagem da ligação C-N. A degradação produz uma imida como produto primário de degradação, seguido por desidratação a uma nitrila, como mostrado na figura 5^[4].

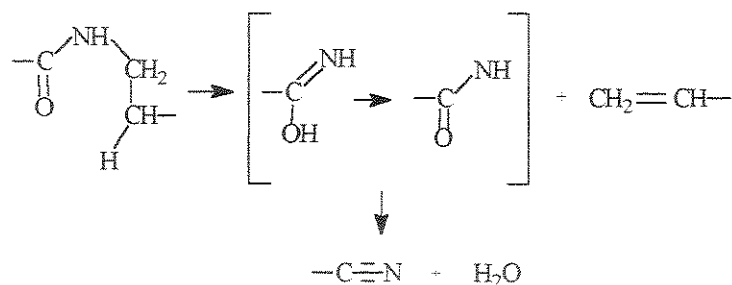


Figura 5. Mecanismo de produção de nitrilas durante degradação do náilon.

Poliamida-6

A PA-6 difere notadamente de outros náilons da série AB (-8, -11, -12) no que corresponde à degradação térmica. Na PA-6, os produtos de decomposição primários são o monômero cíclico (ϵ -caprolactama) e quantidades menores de mononitrilas^[4]. Como possível explicação, propõe-se um mecanismo envolvendo clivagem homolítica da ligação C-N adjacente à ligação amida. Nos outros náilons do tipo AB, mononitrilas aparecem como produtos majoritários da degradação, com apenas pequenas quantidades das respectivas lactamas^[4].

A cerca de 300°C, não há grande evidência de degradação do material. A evolução de voláteis se torna rápida a cerca de 325°C, e a completa decomposição ao monômero ocorre a 350°C^[4]. A razão de produtos gasosos (NH₃, CO₂, H₂O) é alterada com a temperatura, sugerindo que eles são formados por mais que uma reação com diferentes energias de ativação. A 400°C, porém, além da despolimerização, ocorre clivagem de grupos amida através do mecanismo β -C-H de transferência de hidrogênio^[5]. Isso leva à formação do grupo nitrila. A presença de grupos nitrila é consistente com a possibilidade de clivagem da ligação C-N na PA-6 degradada^[4] (figura 5).

A 600°C, há completa destruição da cadeia do polímero. Como produtos de degradação, tem-se dímeros de ϵ -caprolactama e hidrocarbonetos líquidos com grupos nitrila^[5].

Poliâmida-11

A 300°C, há poucas alterações, exceto por perda de grupos amida. A 350°C, começam a aparecer grupos vinila, *trans*-vinileno e nitrila^[5]. A degradação completa ocorre a 600°C, tendo como produto final uma fina camada de carbono com brilho metálico na superfície do recipiente de reação. Não há ocorrência de formação do monômero (lactama)^[5].

A PA-11, assim como a -12 e a -8^[4], fornece mononitrilas como produtos majoritários de degradação térmica.

Poliâmida-6,6

Os mecanismos de degradação da PA-6,6 envolvem transferência α -C-H de hidrogênio, formando intermediários com grupos finais amina e cetoamida. Estes compostos sofrem, então, reações secundárias, formando ciclopentanona, aminoexametileno isocianato, aminas e bases de Schiff^[2].

A cerca de 200°C, ocorre formação de produtos voláteis, sendo mais abundantes a ciclopentanona e seus derivados^[2].

A 300°C, há perda de grupos amida e quebra da cadeia polimérica. A cerca de 350°C, aparecem grupos insaturados (vinil e *trans*-vinileno) e grupos nitrila. Assim como na PA-6, a presença de grupos nitrila é consistente com o mecanismo de clivagem da ligação C-N.

Atingidos 400°C, o aumento do tempo de degradação gera produtos gasosos, diminuindo a concentração de produtos com dupla ligação e grupos nitrila. A 500°C, em uma hora de degradação, não há mais produtos da PA-6,6 no recipiente de reação.

Para poliamidas contendo subunidades do ácido adípico, foi proposto o mecanismo de degradação da figura 6^[8].

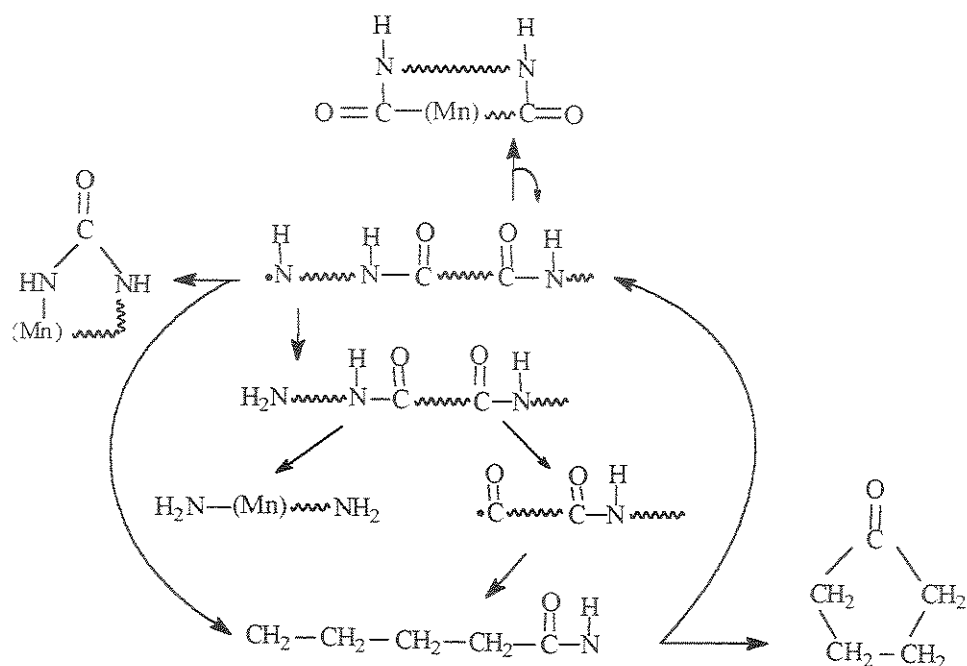


Figura 6. Possíveis caminhos de degradação para poliamidas contendo subunidades de ácido adípico.

A PA-6,6 é sintetizada a partir do ácido adípico, além da hexametilenodiamina. Para a degradação térmica desta poliamida, foi proposto o mecanismo mostrado na figura 7^[4]. Já a ciclopentanona é um dos principais produtos originados da decomposição térmica da PA-6,6. A figura 8 sugere um mecanismo para sua formação^[4].

A degradação térmica do náilon-6,6 produz alguns derivados de lactamas. Um possível mecanismo para a formação destes derivados é mostrado na figura 7^[4], bem como para outros produtos. A formação de derivados de piridina parece vir da reação envolvendo uma molécula de polímero com um grupo final ciclopentanona.

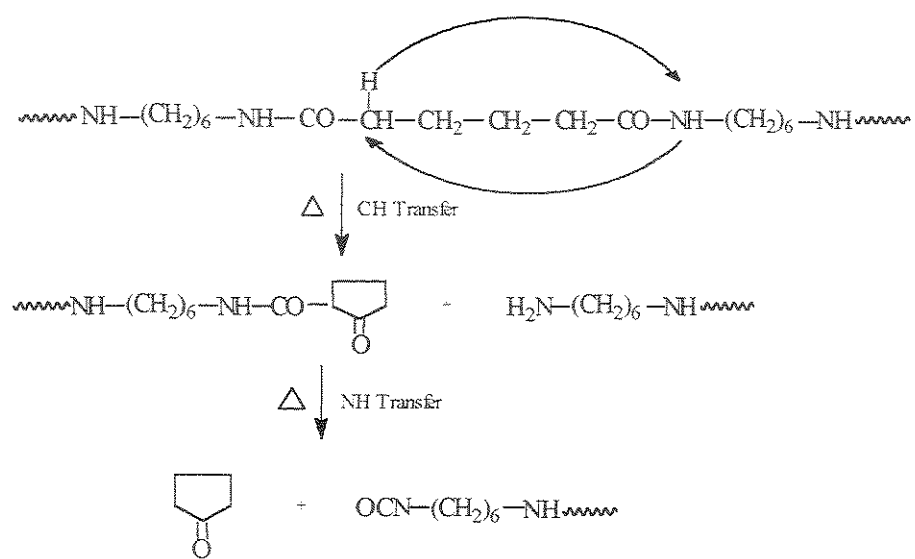


Figura 7. Mecanismo da degradação térmica da PA-6,6.

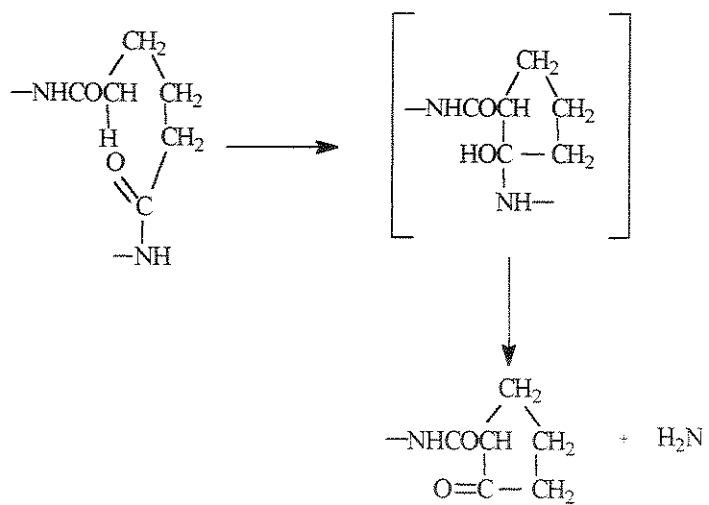


Figura 8. Mecanismo da produção de ciclopentanona durante degradação térmica da PA-6,6.

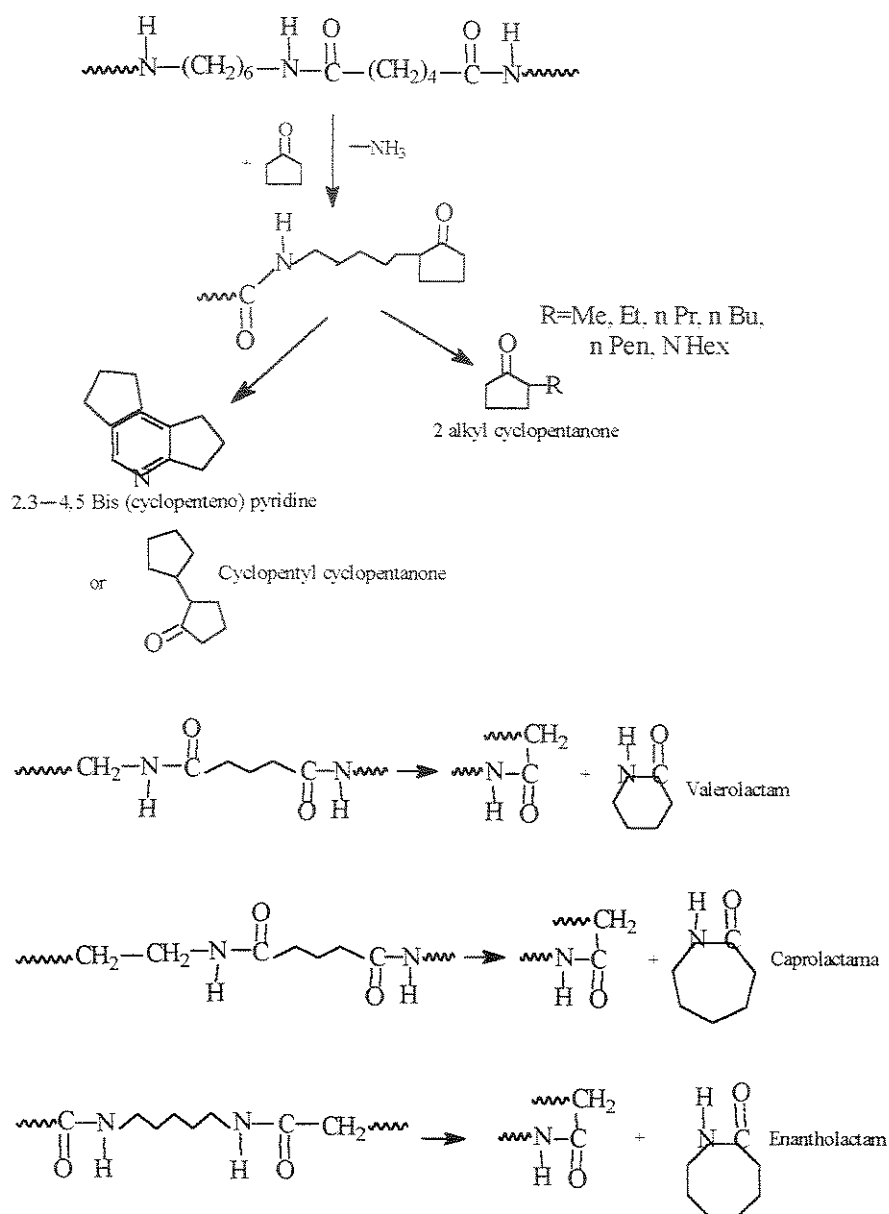


Figura 9. Mecanismos de eliminação e de fins de cadeia durante a pirólise da PA-6,6.

De T_i a T_f (intervalo de reação), o náilon-6,6 (e também o -6 e o -6,12) apresenta três grupos principais de produtos de degradação térmica: nitrilas, cetonas e aromáticos. A figura 10 oferece um mecanismo para explicar a produção das nitrilas.

(XRD), medidas de densidade, espectroscopia na região do infravermelho (IR), espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR) e calorimetria diferencial de varredura (DSC), esta última a mais amplamente usada. Náilons são polímeros semicristalinos que podem ser caracterizados, quanto à cristalinidade, pelos métodos citados.

A capacidade calorífica de todas as homopoliamidas alifáticas pode ser descrita como uma função dos grupos amida (N_N) e grupos metileno (N_C) da unidade que se repete. Dois métodos podem ser aplicados, ambos incorrendo em erros aceitáveis: considerando-se uma equação com quatro variáveis (equação 1) ou uma equação com duas variáveis (equação 2), na qual a contribuição dos grupos metileno é considerada conhecida e apenas a contribuição dos grupos amida é variada^[11].

$$C_p^{nylon} = N_c(7,4506 + 0,0745T) + N_N(86,8483 - 0,0226T) \quad (1)$$

$$C_p^{nylon} = N_C C_p^{CH_2} + N_N(146,2740 - 0,0460T) \quad (2)$$

em que $C_p^{CH_2} = 17,92 + 0,0433T$. A equação 2 descreve melhor a contribuição do C_p do metileno conforme a sequência de metilenos é aumentada, aproximando-se do polietileno^[11], apresentando erros mais altos para o náilon-6 e o -6,6, com as sequências de metileno mais curtas^[11].

A altas cristalinidades, os resultados de DSC e XRD fornecem resultados confiáveis. A maior discrepância ocorre quando amostras têm cristalinidade na faixa de 5-15%^[10]. Através de medidas de DSC, pode-se incorrer em falhas relacionadas a incertezas na definição da linha base, possibilidade de cristalização adicional anterior à fusão, disponibilidade de dados de entalpia de fusão em cristais em equilíbrio (ΔH_f^0), etc.^[10]

Em uma série homóloga de náilons alifáticos lineares possuindo estrutura que se repita regularmente, o ponto de fusão aumenta de modo diretamente proporcional à concentração de grupos amida^[3]. Os pontos de fusão, no entanto, são significativamente mais baixos se a diamina e/ou o diácido do qual o náilon é derivado tiver um número ímpar de átomos de carbono.

Uma boa aproximação do calor de fusão de um polímero pode ser dado pela equação de Clapeyron^[12], equação 3.

$$\Delta H_f = T_m \Delta V_m / dT_m / dP \quad (3)$$

sendo T_m o ponto de fusão em Kelvin e $\Delta V_m = V_a - V_c$ a diferença entre volumes do fundido amorfo e o cristal no ponto de fusão.

O fato de o ponto de fusão dos náílon^[3] ser maior que o do polietileno (85-110°C)^[13] e de poliésteres correspondentes é devido não aos altos calores de fusão dos náílon, mas às baixas entropias de fusão. Uma grande fração de grupos amida ainda estão ligados por ligação de hidrogênio acima do ponto de fusão. A viscosidade relativamente baixa do náilon no fundido indica que estes grupos podem se ligar a outros, de outras cadeias, bastante livremente, mas apenas poucas destas mudanças devem ocorrer em um momento particular. As conseqüências são que fundidos de náilon são relativamente bem ordenados, exibindo entropias relativamente baixas^[3], o que pode ser justificado pela equação abaixo:

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T \Delta S_f \quad \rightarrow \quad T = \frac{\Delta H_f}{\Delta S_f}$$

Parte da entropia de fusão é devida ao aumento em volume; o restante atribuído à rotação sobre as ligações primárias na cadeia polimérica. A rotação ocorre apenas sobre ligações conectando dois grupos CH_2 , dado que grupos amida são rígidos^[3]. Alguns autores^[14-15] atribuem a baixa entropia de fusão dos náílon à desordem no cristal abaixo do ponto de fusão.

Polímeros total ou altamente amorfos, mas cristalizáveis, exibem T_g bem definida durante a varredura de DSC, seguida de um pico de cristalização ativada pelo calor, T_{ch} e, subsequentemente, uma temperatura de fusão, T_m . Ou seja, um polímero altamente amorfo (mas cristalizável) levará a uma T_{ch} mais intensa, enquanto que um material altamente cristalino pode não exibir qualquer T_{ch} ^[10].

Náílon são polímeros com velocidade de cristalização muito rápida, sendo difícil obtê-los em estado completamente amorfo. Tais polímeros, quando analisados por DSC, cristalizam muito próximo da T_g , deixando uma ampla faixa de T_m-T_{ch} , na qual ocorre cristalização silenciosa (*silent crystalization*)^[10], e permitindo que o nível de incerteza na determinação do índice cristalino seja muito grande. Náílon s de cristalinidade mais baixa podem ser obtidos por métodos de resfriamento rápido, desenvolvendo cristaltos de tamanhos menores que tendem a alargar os picos cristalinos em gráficos de XRD^[10]. A tabela 2 mostra alguns exemplos desses dados.

Tabela 2. Efeito da estrutura do polímero na medida de cristalinidade inicial por DSC^[10].

Polímero	$T_{ch}-T_g$, °C	T_m-T_{ch} , °C	Nível de incerteza em CI_{DSC} ^{**}
PET [*]	85	90	Nenhuma/baixa
Náílon-6	25	155	Alta
Náílon-6,6	20	201	Muito alta

^{*}PET = poli(etileno tereftalato)

^{**} CI_{DSC} = índice cristalino medido por DSC

Estabelecer a linha base em um gráfico de DSC é um problema que leva a erros na determinação do índice de cristalinidade dos náílon s. Geralmente, a integração separada dos picos de cristalização fria e de fusão são erros comuns^[10], quando se trata de amostras de baixa cristalinidade (0-25%), pois tal procedimento assume que não ocorre cristalização adicional entre o fim do pico da cristalização fria e o início do pico de fusão. Quanto maior a extensão de T_m-T_{ch} , maior será o erro, como pode ser verificado na tabela 2 para o náílon-6,6. Para cristalinidades maiores, ou seja, $CI_{DSC} \geq 25-40\%$, segue-se o procedimento padrão de integração separada dos picos.

Após a primeira varredura de DSC e resfriamento (que pode ser feito a diferentes velocidades), podem surgir picos múltiplos de fusão, resultado do fenômeno de reorganização, comum às poliamidas. A primeira corrida de aquecimento pode não mostrar tal fenômeno, mas apenas picos de fusão únicos.

Para um polímero totalmente amorfo, o aquecimento acima de T_g produz um líquido viscoso em estado de equilíbrio termodinâmico. Quando o material passa pela região T_m-T_{ch} , uma sequência de eventos como cristalização, fusão/reperfeição simultânea dos

cristalitos e, finalmente, a fusão final a T_m , põe o sistema em estado de não-equilíbrio. Acima de T_m , o sistema de novo entra em equilíbrio termodinâmico^[10]. O calor específico varia linearmente entre os dois estados líquidos, e uma linha base pode ser traçada entre esses dois pontos. No caso de um polímero semicristalino, no entanto, a posição pós- T_g representando a mistura de estados líquidos e sólidos dependerá do grau de cristalinidade. Isso torna o tratamento dado à linha base, no caso de polímeros amorfos, inadequado: o ponto pós- T_g pode não coincidir com o pós- T_m , impedindo a extrapolação da linha base.

Pode ocorrer um deslocamento na linha base caso haja mudança na massa da amostra por efeitos de umidade. A umidade, durante a corrida de DSC, é perdida endotermicamente na região T_m - T_{ch} , coincidindo com a região em que ocorre a cristalização silenciosa, exotérmica, alterando a linha base^[10]. A absorção de umidade, portanto, leva a erros na determinação do índice cristalino^[10]. Durante a secagem do náilon, também devem ser tomadas precauções para que sua cristalinidade não seja afetada^[10].

Várias transições e relaxações são observadas em uma amostra de náilon-6 quando esta é aquecida, na faixa de -150 a 250°C . A relaxação- γ é observada a cerca de -115°C e não é afetada pela umidade, cristalinidade, massa molar, etc., e é atribuída ao movimento de três ou mais seqüências de grupos $-\text{CH}_2$ ^[4]. A cerca de -55°C , observa-se a relaxação- β , dependente do conteúdo de umidade na amostra e atribuída a ligações de hidrogênio, e dificilmente detectável em amostras secas. A dependência com a umidade é explicada pela interferência que estas moléculas desempenham nas ligações de hidrogênio dos náilons^[4].

A relaxação- α , cujo início se dá a cerca de 45°C , é a mesma que a T_g observada em DSC e outras técnicas^[4]. A temperatura do pico- α é abaixada pela umidade, enquanto que a cristalinidade e a orientação reduzem sua intensidade e alargam a transição^[4].

A faixa de temperatura de 80 a 190°C , na análise do náilon-6, envolve um número de processos simultâneos que nem sempre são detectados por DSC, como a transição de Brill e a conversão de cristais γ à forma α ^[4]. Estas duas transições são detectadas por difração de raios-X. Dependendo da temperatura de “recozimento” (*annealing*), T , um pequeno pico endotérmico atribuído à fusão de microcristais é observado a cerca de $T + 20^\circ\text{C}$ na varredura do DSC^[4].

A cerca de 195°C , detecta-se, em amostras de náilon-6 que sofreram congelamento rápido, o pico correspondente à **transição sub- T_m** . Ela é claramente vista nos termogramas

de DSC, mas não é tão óbvia em outras técnicas como, por exemplo, nos espectros na região do infravermelho (IR) ^[4]. Uma combinação de rápido congelamento com *stress* mecânico aumenta o desenvolvimento desta transição exotérmica, a qual se deve à liberação da energia de tensão absorvida durante o processamento; o *stress* mecânico estava “congelado” na forma de conformações de alta energia, sendo esta liberada quando o polímero adquire mobilidade a partir de T_g . É possível que as tensões termomecânicas se congelem quando do rápido resfriamento e se localizem entre as ligações de hidrogênio do náilon^[4]. O náilon-6 pode ser encontrado em duas formas, α - e γ -cristalinas, podendo apresentar pico de fusão em dublete^[4], sendo a fusão da forma α a 225°C e a da forma γ a 215°C. O náilon-6 se encontra predominantemente na fase- α , com menos de 3% de fase γ -cristalina^[4]. A velocidades de resfriamento intermediárias (10°C/min), uma distribuição cristalina bimodal pode ocorrer e resultar em fusão em dublete, enquanto que, a altas velocidades de resfriamento, os cristais imperfeitos sofrem um contínuo afinamento na região T_g - T_m , resultando em temperatura de fusão mais alta, 222°C^[4].

Estimativas de cristalinidade para o náilon-6 foram feitas usando-se ΔH_f^0 de 230 J/g para a forma α -cristalina^[10], pois a forma γ -cristalina, sendo termodinamicamente instável, converte-se na forma α -cristalina antes da fusão final da corrida de DSC.

A tabela 3 mostra os valores reportados na literatura para as T_g e T_m para os náilons-6, -6,6, -6,10, -6,12 e -11.

Tabela 3. Valores reportados^[11] de T_g , ΔH_f^0 e T_m^{max} para os náilons estudados^[10-11]

Náilon	T_g (K)	T_m^{max} (K)
6	49	221
6,6	59	261
6,10	44	222
6,12	44	217
11	45	189

A fração cristalina do náilon pode ser obtida conhecendo-se a entalpia de fusão teórica, correspondendo à amostra 100% cristalina do polímero, e determinando-se a entalpia de fusão da amostra analisada e de massa conhecida. A fração cristalina é dada pela equação 4.

$$w_C = \Delta H_f / \Delta H_f^0 \quad (4)$$

O termo ΔH_f^0 corresponde à amostra 100% cristalina, e se encontra tabelada^[16]. O termo ΔH_f corresponde à entalpia de fusão medida experimentalmente, ou seja, aquela tirada do termograma de DSC e cuja unidade o *software* do aparelho fornece calculado em J/g. As tabelas normalmente dão os valores de ΔH_f^0 em kJ/mol^[16], ou seja, o calor (kJ) por mol de produto analisado. A análise dos dados, então, requer que a conversão de unidades seja feita.

O náilon-6,6 é um caso especial entre os náilons alifáticos, pois apresenta a chamada transição de Brill^[11], assim chamada desde que Brill a relatou, em 1942^[16]. Essa transição, que também foi detectada no náilon-6^[16], envolve mudança de uma estrutura triclínica (α_1) para pseudo-hexagonal (α_2)^[16]. Na forma pseudo-hexagonal, os eixos das cadeias poliméricas (eixos *c*) e as cadeias poliméricas estão ainda inclinados com relação ao plano *ab*, mas a projeção da célula unitária no plano normal ao eixo *c* é metricamente hexagonal^[17]. As dimensões das camadas ligadas por ligações de hidrogênio permanecem quase inalteradas até cerca de 240°C, mas a separação entre as camadas aumenta com o aumento da temperatura^[18]. A transição de Brill ocorre ponto a ponto envolvendo pequenos grupos de cadeias de poliamida adjacentes, em contraste com o que se sugere para o náilon-6, em que a transição polimórfica é causada pelo intumescimento das regiões não cristalinas, causado por água^[19].

Através da técnica de DSC, a transição também pode ser detectada. Em termogramas de DSC, uma ampla endoterma com pico próximo a 200°C, é associada à transição de Brill^[16]. Este pico é inalterado em ciclos de aquecimento subsequentes, caso a amostra de náilon-6,6 não seja pré-aquecida acima de 240 °C. Pré-aquecimento a 225-265°C produz um novo pico a cerca de 267°C, o qual é somente o pico de fusão em um segundo ciclo após aquecimento e resfriamento^[16].

Há circunstâncias em que ocorre transição da fase pseudo-hexagonal para a triclínica, nas quais a hidratação é a força dirigente^[17]. As moléculas de água induzem uma rotação progressiva das cadeias, em um processo de dois passos no qual ocorre a transição da forma α_2 para a α_1 ^[17].

Ainda que amostras 100% amorfas sejam difíceis de se conseguir, alguma informação a respeito da estrutura amorfa pode ser obtida através de estudos do efeito da água no comportamento de relaxação do polímero, dado que as regiões cristalinas nos náilons são inacessíveis a ela^[4].

A relaxação α envolve o movimento de segmentos de cadeia mais longos nas porções amorfas do polímero^[4]. A relaxação β está associada à presença de água no polímero. Já a relaxação γ está relacionada aos grupos amida, pois esta relaxação afeta as propriedades dielétricas do polímero, embora também seja verificada em outros polímeros com segmentos curtos de grupos metileno^[4]. Estas relaxações correspondem a relaxações viscoelásticas, relacionadas ao início de vários tipos de movimentos internos com o aumento da temperatura.

A explicação para o efeito da água nas propriedades mecânicas dos náilons está relacionada à desestruturação das ligações de hidrogênio^[17]. Nas porções amorfas dos náilons, a maior parte das ligações de hidrogênio já estão formadas, mas há muitos grupos amida que não estão ligados por elas. A temperatura mais altas, as moléculas de água trocam de um sítio de sorção a outro, quebrando ligações de hidrogênio existentes^[4]. O resultado é tornar a estrutura mais lábil e diminuir a T_g .

1.2.3. Estrutura química

A técnica de espectroscopia de infravermelho utilizando transformada de Fourier (FT-IR) é uma ferramenta muito útil para elucidação das espécies provenientes da degradação térmica das poliamidas^[20]. Além disso, por essa técnica é possível separar regiões amorfa e cristalina nos polímeros.

A espectroscopia de infravermelho encontra diversas outras aplicações no estudo de náilons, inclusive resolvendo problemas de ordem prática no processamento desses polímeros^[4]. Espectros no infravermelho próximo são úteis para aplicações práticas, tais como determinar a espessura da camada de náilon em laminados de poliolefinas^[21] e absorção de umidade no náilon-6^[22]. Já o grau de orientação das fases amorfa e cristalina pode ser determinado através dos espectros de absorção de IR polarizados^[4].

Um material plástico pode ser identificado prontamente como um náilon por meio de seus espectros de infravermelho. Isso se deve às bandas características apresentadas

pelos náilons, como as originadas de movimentos sofridos pelo grupo amida^[4]. Este grupo funcional, que possui forte conjugação p - π interna, está mostrado na figura 11^[23]

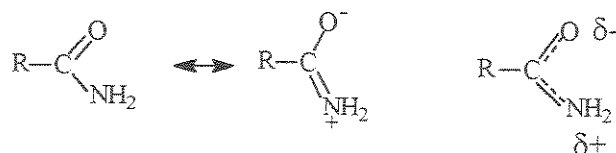


Figura 11. Estrutura do grupo amida e forma de ressonância do mesmo.

As bandas mais fortes observadas em um espectro de IV de um náilon, características da conformação *trans* planar do grupo amida são: estiramento da ligação N-H, Amida I (estiramento C=O) e Amida II (estiramento C-N + deformação C(O)-N-H)^[3]. Como visto na figura 9, o grupo C-N relativo ao grupo Amida II e que sofre estiramento tem um acentuado caráter de dupla ligação. A banda do grupo Amida III está relacionada a vibrações envolvendo ligações O-C-N e N-H, sendo sua posição alterada pela deuteração e mudança no estado físico^[23].

A determinação da cristalinidade da amostra, bem como a identificação do tipo de náilon, podem ser estimadas a partir das variações na posição e intensidade das bandas da fase cristalinas características (geralmente estreitas e bem definidas) e das bandas da fase amorfa (mais largas). A banda do grupo Amida II é especialmente sensível à estrutura cristalina, tendo número de onda diferente para, por exemplo, a fase- α e a fase- γ ^[4]. Também sensíveis ao polimorfismo são as bandas do grupo Amida V e Amida VI^[4]. Respectivamente, são bandas originadas de grupos localizados em deformações fora do plano das ligações N-H e C=O^[23]. A banda do grupo Amida VI, a qual ocorre na região de baixa frequência (região de 580cm^{-1}), está relacionada a vibrações do esqueleto (*skeletal vibrations*) do polímero^[23].

Na região do espectro compreendida entre $1500 - 400\text{ cm}^{-1}$, há outras bandas associadas ao grupo amida, mas a maioria é originada de vibrações da cadeia metilênica. A tabela 4 lista e atribui as bandas características dos náilons-6, -6,6, -6,9, -6,10, -6,12 e -11, na região de $1500\text{-}500\text{ cm}^{-1}$.

Tabela 4. Números de onda (cm^{-1}) das bandas características e suas atribuições para os náilons alifáticos estudados^[4].

Tipos de náilon							Atribuição
6(α)	6(γ)	6,6	6,9	6,10	6,12	11	
1476	-	1474	1471	1474	1474	1473	Deformação N-vic. CH_2 (α)
1464	1463	1466	1466	1466	1467	1468	Deformação CH_2
1436	1442	1438	1436	1437	1436	1437	Deformação CH_2
1417	-	1417	1420	1419	1419	1419	Deformação CO-vic. CH_2 (α)
1265	1269	1276	-	1284	1276	1279	Amida III
1199	-	1199	1194	1191	1188	-	(α)
1170	1170	1180	1180	1180	1180	1191	(γ , am.)*
1124	-	1144	1131	1133	1116	1160	(am.)*
959	977	-	-	-	-	-	Estiramento C-CO (α ou γ)
930	922	935	940	938	937	937	Estiramento C-CO (α ou γ)
731	730	730	727	730	731	721	CH_2 "wag"
-	712	-	-	-	-	-	Amida V (γ)
691	-	691	689	689	690	689	Amida V (α)
-	623	-	-	-	-	-	Amida VI (γ)
579	-	580	588	583	582	582	Amida VI (α)

(*A banda a 1144 cm^{-1} não representa puramente a fase amorfa. Já a banda a 1180 cm^{-1} se mostra independente da cristalinidade, e pode provavelmente ser utilizada como uma banda de referência interna^[24].)

Para o náilon-11, a tabela 5 mostra bandas observadas no infravermelho médio (MIR), com os respectivos números de onda (cm^{-1}) e atribuições.

Tabela 5. Bandas MIR observadas para o náilon-11, seus respectivos números de onda e atribuição (w: weak, m: medium, s: strong) ^[25].

Número de onda (cm ⁻¹)	Intensidade	Atribuição
3456	w	$\nu(\text{NH})_f$
3300	s	$\nu(\text{NH})_b$
3090	w	Amida B, 2 ^o Amida II
2920	s	$\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$
2850	s	$\nu_s(\text{CH}_2)$
1640	s	Amida I
1546	s	Amida II
1468	m	$\delta(\text{CH}_2)$
1280	m	Amida III
690	m	Amida V

A tabela 6 mostra, especificamente para o náilon-6, as bandas pelas quais é possível diferenciar qual estrutura cristalina (α ou γ) está presente no polímero, na faixa 1500-3600 cm⁻¹, e a tabela 7 lista e atribui as frequências comuns a ambas as formas cristalinas deste náilon.

Tabela 6. Atribuições de bandas e seus números de onda específicos para ambas as formas cristalinas do náilon-6, na faixa 1500-3600 cm⁻¹ (s: strong, w: weak).

Náilon-6		
Formas cristalinas		
ν (cm ⁻¹) (α)	ν (cm ⁻¹) (γ)	Atribuição
3065	3096	Primeiro harmônico da banda Amida II*.
1550 (s), 1565 (w)	1550 (w), 1565 (s)	Amida II
1540	1560	Amida II

* Linha de intensidade média, na região dos 3100 cm⁻¹, próxima à banda de estiramento da ligação N-H. a 3300 cm⁻¹.

Tabela 7. Atribuições de bandas e seus números de onda para bandas comuns a ambas as formas cristalinas do náilon-6.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
3300	Estiramento N-H
2857	Estiramento simétrico C-H
2927	Estiramento assimétrico C-H
1655, 1643	Amida I
1370	"Wagging" do CH_2
1266	—
1240	—
1121	Vibrações do esqueleto (<i>skeletal</i>)
1075	Vibrações do esqueleto (<i>skeletal</i>)
730	"Rocking" do CH_2
520	Vibrações dos grupos amida
440	Vibrações dos grupos amida

O espectro de infravermelho do náilon-6,6 difere do espectro do náilon-6 apenas na região das vibrações do esqueleto, que se situam entre 1140 e 800 cm^{-1} [26]. No mais, o espectro de ambos é análogo. Na tabela 8 estão atribuídas as bandas desta região do espectro, com seus respectivos números de onda.

Tabela 8. Atribuição e número de onda das bandas situadas na região 1140-800 cm^{-1} para o náilon-6,6.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
1144	Vibração do esqueleto
1065	Vibração do esqueleto
1043	Vibração do esqueleto
1017	Vibração do esqueleto
937	Vibração do esqueleto
907	Vibração do esqueleto
797	Vibração do esqueleto

O dublete observado entre 1200 e 1170 cm^{-1} é especialmente útil na identificação das fases do náilon-6: a banda de maior número de onda (1200 a 1190 cm^{-1}) está presente apenas na fase α -cristalina, enquanto que a banda de menor número de onda (1189 a 1170 cm^{-1}) indica componentes amorfos (e fase γ , quando presente) ^[4]. A banda larga situada entre 1140 e 1120 cm^{-1} também é útil no monitoramento do conteúdo amorfo, enquanto que as bandas estreitas entre 980 e 920 cm^{-1} podem identificar as fases α - e γ -cristalinas^[4].

Em espectros de IR do náilon-6, a banda de absorbância a 928 cm^{-1} foi usada anteriormente na determinação da cristalinidade do material. No entanto, esta banda, que cresce monotonicamente com o aquecimento do polímero, é representativa apenas da componente α -cristalina, não dando, portanto, boa indicação da cristalinidade total da amostra^[27]. Também para este náilon, além das bandas relacionadas às formas γ - e α -cristalinas, mostradas na tabela 9, existem também bandas relacionadas a uma conformação mesomorfa^[28]. A tabela 9 mostra números de onda para algumas delas e sua atribuição.

Tabela 9. Freqüências (cm^{-1}) de bandas características da estrutura mesomorfa no náilon-6 e sua atribuição.

Freqüências (cm^{-1})	Atribuição
911	CO-NH
973	CO-NH
1209	Amida III & CH ₂ "wag"
1233	Amida III & CH ₂ "wag"
1278	Amida III & CH ₂ "wag"
1499	Amida II
1542	Amida II all
1636	Amida I
1650	Amida I
3286	Assoc. N-H

As estruturas γ -cristalina e mesomorfa podem ser identificadas por seu espectro de IR. Para ambas as estruturas, os espectros apresentam semelhanças. Porém, podem ser identificados. O espectro da estrutura γ -cristalina apresenta bandas mais estreitas que o da

estrutura mesomorfa. A mudança na largura da banda pode ser explicada pela habilidade da molécula rotacionar em torno do eixo da cadeia na estrutura mesomorfa, resultando em uma maior faixa de energias transicionais^[28]. Além disso, há o surgimento de ombros característicos nos espectros da estrutura γ -cristalina. Novas bandas aparecem para essa estrutura, como as situadas a 1212 e 1300 cm^{-1} , relacionadas com dobras no cristal γ ^[28]. Ombros a 1319, 1390, 1440 e 1467 cm^{-1} podem ser relacionados, na estrutura γ -cristalina, a unidades de metileno levemente tensionadas graças a um caráter *gauche* extra adquirido, o qual lhes é dado quando da cristalização. Este caráter *gauche* adicional dado à cadeia polimérica na estrutura γ -cristalina resulta em várias novas absorbâncias de IR não vistas nos espectros do material mesomorfo^[28]. Durante a conversão mesomorfa- γ -cristalina, ocorre deslocamento dos picos para números de onda mais altos, o que pode ser explicado por leves tensões impostas à molécula durante a cristalização.

Para o náilon-6,6, bandas situadas próximas a 924 e 1136 cm^{-1} podem ser atribuídas à fase amorfa^[24].

1.2.4. Morfologia e estrutura cristalina

A estrutura cristalina dos náilons é fortemente determinada pela habilidade do grupo NH em formar ligações de hidrogênio com o grupo CO de cadeias adjacentes^[4]. O grupo amida (figura 12), determinado por Flory para os náilons^[29], é essencialmente planar, graças ao caráter parcial de ligação dupla da ligação C-N. A fração de grupos amida livres aumenta com o aumento da temperatura, mas as ligações de hidrogênio são quebradas apenas nas partes amorfas^[30].

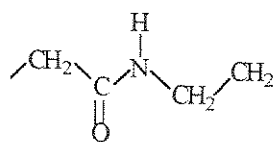


Figura 12. Estrutura do grupo amida em náilons alifáticos^[29].

As ligações de hidrogênio intermoleculares conectam cadeias ou segmentos de cadeia vizinhos, formando camadas planares estendidas.

Em náilons da série AB, todos os grupos amida estão na mesma direção, polarizando o eixo da cadeia; já em náilons da série AABB, os dois grupos amida em cada unidade de repetição são de direcionalidade oposta e cancelam-se mutuamente^[4].

As estruturas cristalinas dos náilons pertencem a dois grupos principais, denominados α e γ ^[4].

A estrutura α -cristalina foi descrita primeiramente por Bunn e Garner^[31]. Nesta estrutura, as cadeias do polímero se encontram em conformação planar zig-zag amplamente estendida^[4]. As cadeias na estrutura α formam camadas planares, empilhadas uma sobre a outra, tendo como único elemento de simetria o centro de simetria em ambas porção diamina e diácido^[4].

As cadeias nos náilons par-par (exemplo, náilon-6,6) não tem direcionalidade, tal que cadeias paralelas e antiparalelas se equivalem^[4]. A maioria destes náilons cristalizam em uma estrutura triclinica, diferindo na dimensão do eixo c (direção ao longo da cadeia molecular) por um comprimento proporcional aos grupos metileno adicionais em sua unidade de repetição.

Nos náilons par-par, para que ocorra a formação de todas as ligações de hidrogênio livre de tensão, o átomo de carbono do grupo amida de uma cadeia deve estar no mesmo nível que o átomo de nitrogênio do grupo amida da cadeia adjacente, fazendo com que cada camada sucessiva seja deslocada o equivalente a três átomos de cadeia na direção c , acomodando os grupos amida^[4].

Náilons pares (exemplo, náilon-6) também cristalizam na fase α ^[32], porém apresentam algumas diferenças em relação aos náilons par-par. As moléculas na fase α estão na conformação planar zig-zag agrupadas em camadas essencialmente planares, ligadas por ligações de hidrogênio. No entanto, essas camadas não estão mais sempre deslocadas na mesma direção, e sim "*staggered*" para cima e para baixo. A estrutura resultante é agora dita monoclinica^[4] e com quatro unidades de repetição em uma célula unitária. Por convenções cristalográficas, a direção ao longo da cadeia molecular (eixo da fibra) passa a ser denominado eixo b ao invés de eixo c ^[4]. Os índices de Miller também sofrem mudança: por haver quatro, ao invés de apenas uma unidade de repetição na célula

unitária, os índices de Miller são dobrados em relação aos náilons par-par^[4]. O padrão de difração para a forma α -cristalina consiste de dois intensos picos cristalinos, referentes a duas reflexões equatoriais^[4] e cuja atribuição de índices de Miller depende do náilon estudado.

A figura 13 mostra a célula unitária monoclinica da estrutura α do náilon-6^[4]. A projeção é mostrada ao longo do eixo c (eixo da cadeia molecular), mostrando as faces a - b .

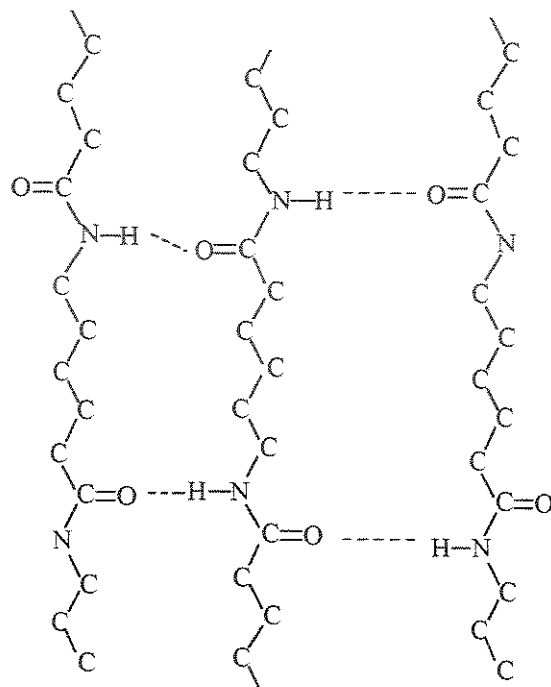


Figura 13. Célula unitária monoclinica da estrutura α -cristalina do náilon-6, vista em projeção ao longo do eixo c .

A forma γ foi inicialmente sugerida por Kinoshita^[33]. Comparado à forma α , a forma γ tem um eixo de cadeia mais curto, devido a uma inclinação de 30° do grupo amida em relação ao eixo da cadeia^[4], o que permite que todas as ligações de hidrogênio sejam formadas sem tensão. A energia gasta em "torcer" os grupos amida nos cristais γ é compensada pela estabilidade da estrutura, amplamente ligada por ligações de hidrogênio^[4]. A estrutura cristalina é geralmente monoclinica, sendo que seu padrão de difração de raios-X, em contraste com a forma α , consiste de apenas uma forte reflexão equatorial^[4].

A estrutura γ -cristalina para o náilon-6 está mostrada na figura 14, em projeção ao longo do eixo a .

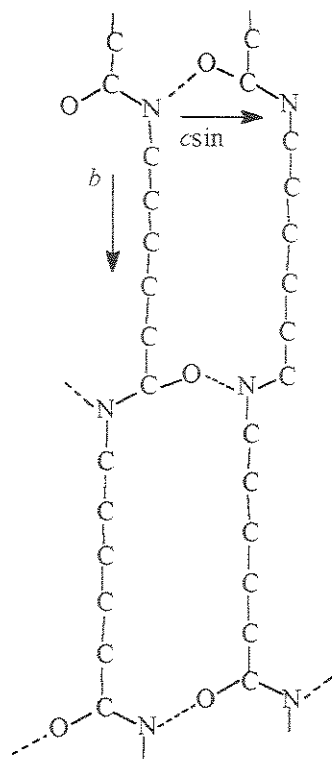


Figura 14. Estrutura γ -cristalina do náilon-6, vista em projeção ao longo do eixo a .

A forma γ dos náilons não é móvel, e a estrutura planar em zig-zag nas seqüências de metileno é retida^[4]. A estrutura é, portanto, chamada de pseudoexagonal.

Náilons exibem polimorfismo mais variado que a maioria das outras classes de polímero. A razão disso é a otimização da energética estrutural requerida pelas cadeias dos náilons, que envolve, por exemplo, ligações de hidrogênio e conformação do grupo amida^[4]. A habilidade de náilons ímpares formarem ligações de hidrogênio com as cadeias dispostas de maneira paralela ou antiparalela dá origem ao polimorfismo^[34]. As condições de tratamento impostas aos náilons (temperaturas de aquecimento, secagem e resfriamento, diferentes solventes para obtenção do polímero por evaporação, etc.) também são responsáveis por modificações estruturais verificadas nos náilons^[35].

No caso de náilons pares, a forma α pode ser convertida na forma γ por tratamento com iodo aquoso e iodeto de potássio^[36]. Já alguns trabalhos com náilons par-par^[31] postulam a existência de uma estrutura β . Esta estrutura se assemelha à estrutura α . Ou seja, ambas possuem estrutura cujas cadeias, amplamente estendidas e planares, estão em

zig-zag. Ao contrário da estrutura α , porém, as camadas ligadas por ligações de hidrogênio não estão dispostas progressivamente na estrutura β ^[4].

A cristalização de náilons depende fortemente da estrutura química, especificamente da concentração de grupos amida e simetria^[4].

Com o decréscimo da concentração de grupos amida, a cristalização será mais rápida devido ao aumento da flexibilidade da cadeia. O comprimento da unidade de repetição também é importante, e a cristalização será mais rápida para náilons com unidades de repetição mais curtas^[4]. Portanto, é de se esperar, por exemplo, que o náilon-6,6 cristalize mais rapidamente que o náilon-6,10^[37]. Já para uma dada concentração de grupos amida, as classes com maior grau de simetria (por exemplo, náilons par-par) terão a maior velocidade de cristalização^[4]. O comprimento da cadeia afeta a cristalização através do aumento que causa na viscosidade^[38], sendo que este fator se torna importante acima de um certo valor limite^[4]. A temperatura também é um fator importante na velocidade e taxa de cristalização^[4].

Náilons são difíceis de serem obtidos no estado 100% amorfo^[4]. O padrão de difração de uma amostra com boa porcentagem de material amorfo tem apenas uma reflexão equatorial, que se distingue daquela da forma pseudoexagonal (fase de alta temperatura) por ser bem mais larga.

Na região amorfa, o grau de ligações de hidrogênio é bem mais baixo que na região cristalina^[4,39]. As cadeias amorfas preferem uma conformação estendida sobre o grupo amida^[40].

1.2.5. Propriedades específicas

a. Náilon-6

Estudos realizados com o náilon-6 comprovam que também ele sofre, a uma certa temperatura, uma transição que pode ser tomada de forma análoga à transição de Brill do náilon-6,6^[41].

A temperatura ambiente, as cadeias do náilon-6 se encontram completamente estendidas, principalmente na conformação *trans*^[41]. O polímero se encontra na fase α , predominantemente^[4]. Para este polímero, pode-se dizer que existem duas famílias de

estruturas estáveis, α e γ , definidas pelos valores do ângulo monoclinico β e pela distância de repetição na fibra^[42].

O padrão de difração do náilon-6 apresenta, à temperatura ambiente, dois picos cristalinos, referentes à fase α ^[41], localizados a $2\theta \approx 20,7^\circ$ (α_1) e $2\theta \approx 24,3^\circ$ (α_2). Os índices de Miller para esses picos são, respectivamente, (200) e (002), (202)^[4]. Com o aumento da temperatura (aproximadamente 80°C), dois novos picos surgem, e suas intensidades gradualmente aumentam com o aumento da temperatura (α_1' e α_2') enquanto que a dos outros dois picos diminui. Aproximadamente 160°C , os dois picos da temperatura ambiente são trocados por α_1' e α_2' , que se localizam a $2\theta \approx 20,5^\circ$ e $2\theta \approx 24^\circ$. Isso indica uma transformação estrutural, nominalmente a transformação de um retículo monoclinico a um retículo diferente (provavelmente também monoclinico)^[41]. Entre 170 e 220°C , os picos α_1' e α_2' se deslocam, até que desaparecem quando o ponto de fusão é alcançado^[41].

No náilon-6, as fases de alta temperatura permanecem virtualmente inalteradas até a fusão do polímero. A integridade das ligações de hidrogênio é mantida até a fusão do polímero, dado que em seu padrão de difração, mesmo a temperaturas elevadas, mantêm-se dois picos cristalinos^[41]. As fases de baixa e alta temperatura coexistem de 77 a 167°C ^[4]. Mesmo na fase de alta temperatura, ainda há cadeias que mantêm conformações do tipo α ^[41].

As ligações de hidrogênio são mais fortes nas fases menos densas do náilon-6 (fases amorfa e γ). Por isso, a distância entre cadeias ligadas por ligações de hidrogênio é significativamente mais curta na fase de alta temperatura que na fase à temperatura ambiente^[41].

No náilon-6, a fração de ligações C-C *gauche* nas regiões α -cristalinas aumenta com a temperatura. A conversão das ligações C-C de *trans* para *gauche* ocorre sem perda da integridade cristalina^[41]. A extensão da desordem configuracional nos cristalitos α , portanto, aumenta com a temperatura durante a transição de Brill, sem fusão ou conversão a material amorfo. Os movimentos associados com a aparição de conformações *gauche* podem ser oscilações torsionais dos segmentos de metileno sobre uma pequena faixa angular^[41].

Estudos sobre o efeito da água no náilon-6 mostraram que moléculas de água absorvidas estão associadas a grupos amida presentes nas partes amorfas do polímero^[43].

b. Náilon-6,6

O náilon-6,6, a temperatura ambiente, também se encontra preferencialmente na fase α , triclinica^[4]. A altas temperaturas, no entanto, sofre do fenômeno conhecido como transição de Brill^[4,16]. Ou seja, a estrutura, ainda triclinica a tais temperaturas, tem sua projeção normal ao eixo c metricamente hexagonal. A fase, então, é dita pseudoexagonal. Ambos os picos de reflexão equatorial intensos à temperatura ambiente convergem em uma única reflexão.

O empacotamento necessariamente hexagonal é impossibilitado pelos grupos amida, relativamente imóveis a altas temperaturas^[4].

A transição de Brill, que ocorre entre 80 e 170°C^[41], é antecedida por um processo de pré-fusão de pequenos cristais. quando estes cristais desaparecem durante a transição de Brill, a expansão térmica anisotrópica dos cristais maiores restantes leva a um comportamento de mudança em vários parâmetros da célula unitária. Tal processo de fusão resulta em aparente aumento na espessura da lamela e densidade do cristal^[4]. A ampla faixa de temperatura para a transição pode ser atribuída a cristaltos de estabilidades variadas, e também pode se dever às ligações de hidrogênio presentes no polímero^[41].

À temperatura da transição de Brill, uma estrutura pseudoexagonal é obtida, em que o movimento dos grupos metileno ocorre em uma região cilíndrica em torno do eixo da cadeia, e nenhuma expansão é necessária. Isto explica a densidade constante e, portanto, o volume constante encontrado para a fase pseudoexagonal^[4].

A temperatura ambiente, o náilon-6,6 apresenta duas reflexões cristalinas localizadas a $2\theta \approx 20,8^\circ$ (α_1) e $2\theta \approx 24,3^\circ$ (α_2)^[41]. Estes recebem, respectivamente, os índices de Miller (100) e (010), (110)^[4]. O pico α_1 é atribuído à distância entre cadeias ligadas por ligação de hidrogênio; o pico α_2 se relaciona às camadas ligadas por esse mesmo tipo de ligação^[41]. A aproximadamente 100°C, um novo pico (α') aparece, sendo o único pico cristalino acima de 170°C. Ele se localiza a $2\theta \approx 21,5^\circ$ ^[42]. Com o aumento da temperatura, a intensidade de α' aumenta e a dos outros dois picos diminui. O pico α' desaparece a 260°, no polímero fundido^[41].

As mudanças ocorridas a 170°C recebem muitas explicações^[41]. Tais mudanças também podem se dever à mobilidade extra das cadeias nas regiões cristalinas com a

temperatura, trazendo mudança de uma estrutura cristalina em outra. As cadeias se tornam mais móveis a cerca de 170°C devido ao início de oscilações menores em extremidades cristalinas^[41].

A distância média entre as cadeias na fase amorfa do náilon-6,6 aumenta conforme aumento da temperatura. Já o espaçamento d_{100} (influenciado pelas ligações de hidrogênio) diminui próximo à temperatura de transição; o espaçamento $d_{010/110}$ aumenta, até que ambos os espaçamentos fiquem iguais acima da temperatura da transição de Brill^[4].

A fase β para o náilon-6,6 tem estrutura triclinica, similar à estrutura α ^[4].

c. Náilon-6,10

O náilon-6,10 também passa por transição análoga à transição de Brill, sendo que esta transição tem lugar a aproximadamente 220 °C^[44].

A temperatura ambiente, o náilon-6,10 se encontra na fase α , e sua célula unitária cristalográfica é similar à do náilon-6,6^[4], exceto pelo fato de a unidade de repetição do náilon-6,10 ter maior comprimento. Portanto, os dois picos cristalinos observados à temperatura ambiente em seu padrão de difração são referentes à fase α . Estes picos se encontram a, respectivamente, $2\theta \approx 20,3^\circ$ e $2\theta \approx 24^\circ$.

Diferentemente do náilon-6,6, no entanto, o náilon-6,10 possui temperaturas de fusão e de transição de Brill bastante próximas^[44]. Seu comportamento mediante aquecimento também é bastante diferente do náilon-6,6. Os valores dos espaçamentos característicos muda muito pouco com a temperatura na faixa de 20 a 100°C, além da qual os valores de espaçamento tendem a se igualar^[44].

d. Náilon-6,12

Também o náilon-6,12 passa por uma transição semelhante à transição de Brill^[44]. Sua temperatura de transição e a temperatura de fusão são coincidentes, como no caso do náilon-6,10. Seu comportamento mediante aquecimento, portanto, é bastante diferente do náilon-6,6.

A temperatura da transição para o náilon-6,12 é cerca de 215°C^[44]. Sendo mais baixa que a do náilon-6,10, pode-se concluir que este é mais rígido que o náilon-6,12 no que corresponde aos segmentos alceno.

À temperatura ambiente, encontra-se na fase α , triclinica^[4]. Seus dois picos cristalinos, à temperatura ambiente, localizam-se a, respectivamente, $2\theta \approx 20^\circ$ e $2\theta \approx 23,8^\circ$.

e. Náilon-11

Estudos^[45] mostram que o náilon-11 também sofre uma transição, acima de 95°C, análoga à transição de Brill do náilon-6,6. Todas as reflexões do náilon-11 podem ser indicadas com base em estrutura similar à triclinica (forma α) proposta para o náilon-6,6.

A origem do polimorfismo em náilons ímpares pode ser atribuída, conforme dito em 1.1, à habilidade que estes náilons têm de formar ligações de hidrogênio a despeito da orientação de sua cadeia (paralela ou antiparalela). O náilon-11, então, pode ser encontrado em três formas cristalinas. A forma I é triclinica e similar à forma α do náilon-6,6; a forma II é monoclinica, similar à forma α do náilon-6. A forma III é pseudoexagonal, similar à forma γ do náilon-6^[4].

Os picos mais intensos do padrão de difração do náilon-11 à temperatura ambiente correspondem aos planos (010) e (100) ^[4]. Com o aumento da temperatura, eles se aproximam um do outro e, a cerca de 95°C, fundem-se em uma única reflexão estreita. Nesta temperatura, ambos os espaçamentos a e b da célula unitária são iguais.

O espaçamento c , correspondendo ao eixo da fibra, permanece mais ou menos constante até o ponto de fusão; nas vizinhanças da temperatura de fusão, c diminui repentinamente, e a conformação passa a ser pseudoexagonal^[4]. Dado o que ocorre aos parâmetros a e b com o aumento da temperatura, a estrutura do náilon-11 apresenta caráter anisotrópico.

No náilon-11, a transição a uma estrutura pseudoexagonal envolve mais que uma simples mudança geométrica produzida por expansão térmica. Nesta nova fase, as ligações de hidrogênio não estão mais confinadas aos planos definidos pelos planos (010) originais. Acima de 95°C, assume-se que todas as ligações de hidrogênio estão distribuídas isotropicamente em direções perpendiculares ao eixo c . A temperatura de transição relativamente baixa, comparada à de outros polímeros, pode ser atribuída a esta expansão

térmica bastante desigual. Quando o retículo pseudoexagonal é alcançado, os potenciais e retículo nas diferentes direções estão em estados degenerados e a ligação de hidrogênio pode ser formada facilmente em novas direções^[46]. Ou seja, para o náilon-11, a estrutura pseudoexagonal é alcançada de modo bastante fácil.

1.3. Fotoluminescência do pireno

1.3.1. Aspectos gerais da fotoemissão

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs, sigla para *polycyclic aromatic hydrocarbons*) são compostos de carbono e hidrogênio cujas estruturas consistem de dois ou mais anéis aromáticos fundidos. Existindo em muitas configurações estáveis, sua estabilidade aumenta conforme aumenta o número de anéis aromáticos em sua estrutura^[47].

Os PAHs são divididos em duas categorias: alternantes e não-alternantes. Os alternantes têm estrutura em que dois átomos do mesmo tipo (numerados ou não) não estão adjacentes. Já os não-alternantes têm estrutura que resulta em dois átomos adjacentes do mesmo tipo, após os átomos terem sido numerados^[47]. Exemplos de PAHs não-alternantes são fluoranteno e seus derivados; o pireno, composto de quatro anéis aromáticos fundidos, é um PAH alternante.

A nomenclatura dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos depende de como sua estrutura está organizada. Têm-se duas classes distintas:

- Catacondensados: o anel é anexado de tal forma que contem apenas uma ligação em comum com o sistema original. Exemplos: fenantreno, benzantraceno.
- Pericondensados: o anel anexado apresenta três ligações em comum com o sistema original. Exemplo: pireno (figura 15), quando obtido do fenantreno (figura 16).

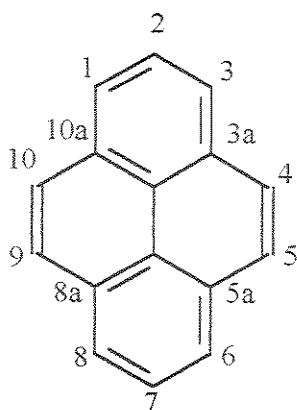


Figura 15. Estrutura do pireno e contagem dos átomos de carbono^[48].

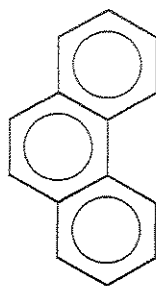


Figura 16. Estrutura do fenantreno^[48].

O pireno foi encontrado no alcatrão de hulha por Graebe, em 1871. Sua ocorrência se dá em combustíveis fósseis e em produtos de combustão incompleta, incluindo a fumaça do tabaco e emissões de combustíveis fósseis^[49]. Tem como sinônimos: benzo[*def*]fenantreno e β -pireno e pertence ao grupo pontual D_{2h} ^[49].

Cristais de pireno são incolores, com fluorescência azul. São insolúveis em água ($150 \mu\text{g.L}^{-1}$), mas prontamente solúveis em éter dietílico, benzeno, tolueno e dissulfeto de carbono^[48-49].

O pireno encontra tanto utilidades industriais quanto acadêmicas. Por exemplo: branqueantes ópticos podem ser sintetizados pela reação do pireno com um complexo de cloreto cianúrico e cloreto de alumínio^[50]; pireno e alquil pirenos podem ser usados como aditivos em óleos eletro-isolantes^[51]; produtos de condensação do 1-bromopireno ou nitropireno com formaldeído são usados como substâncias fotocondutoras em

eletrofotografia^[55]. O pireno também pode ser usado para tornar mais escuro o grafite dos lápis^[53]. Certos álcoois sintetizados com base no pireno servem como bactericidas^[54].

Academicamente, o pireno encontra diversas possibilidades de aplicação no ramo das fotociências. É predominantemente usado como sonda fluorescente no estudo de micelas, polímeros e outros sistemas, na sondagem dos microdomínios dos mesmos. Também é usado em estudos de sítios de polaridade, por possuir peculiaridades que se manifestam em seu espectro de fluorescência como resultado da polaridade do meio em que se encontra.

O pireno possui quatro estados singlete que, em ordem crescente de energia, são^[55]: L_b (S_1 , ~370 nm), L_a (S_2 , ~337 nm), B_b (~274 nm) e B_a (~244 nm). O primeiro e o terceiro estados são de simetria $^1B_{2u}$; os outros dois, de simetria $^1B_{1u}$. O estado fundamental S_0 tem simetria 1A_g ^[47]. Dado que o momento de transição no estado L_b (polarizado no eixo y) é muito baixo, o pireno é geralmente excitado no estado L_a ^[55].

A transição $S_0 \rightarrow S_1$ no pireno é fraca e polarizada ao longo do eixo curto y, enquanto que a transição $S_0 \rightarrow S_2$ é bem mais forte e polarizada ao longo do eixo longo z. A separação de energia entre desses estados é de cerca de 2700 cm^{-1} em solução e cerca de 3500 cm^{-1} em fase gasosa^[47]. A simetria molecular é mantida quando a molécula de pireno é excitada^[56].

O espectro de fluorescência do pireno consiste de cinco bandas bem definidas, numeradas de I a V, em ordem crescente de energia. A banda I, a de maior energia vibracional, localiza-se a 372-374 nm^[57].

A banda I (cujo modo vibracional é a_g ^[58]) corresponde à transição 0-0, enquanto que a banda III (cujo modo vibracional é b_{3g} ^[59]) corresponde à transição 0-1^[58]. Ou seja:

$$\text{Banda I: } S_1^{v=0} \rightarrow S_0^{v=0} : \text{transição 0-0}$$

$$\text{Banda III: } S_1^{v=0} \rightarrow S_0^{v=1} : \text{transição 0-1}$$

A banda III, portanto, não é réplica vibracional da banda I, visto que ambas possuem modos vibracionais diferentes.

manifestado nesta facilidade que a molécula tem em formar excímeros e também exciplexos em uma ampla variedade de solutos^[59].

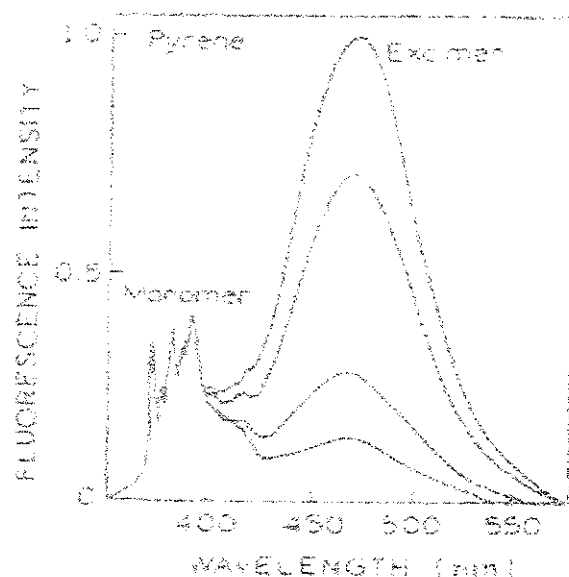


Figura 18. Espectro de emissão do pireno, evidenciando a banda do excímero.

Quando duas moléculas de pireno estão suficientemente afastadas, apenas uma delas é excitada eletronicamente pela luz que chega. A esta se chama “pireno localmente excitado”, que dá origem à emissão do monômero. O encontro de um pireno eletronicamente excitado com outro no estado fundamental dá origem ao excímero de pireno, indicando a ocorrência do encontro difusivo entre eles^[60]. A emissão do excímero, de acordo com o princípio de Franck-Condon, leva a um estado fundamental dissociativo. E, dado que o excímero desativado se dissocia antes de poder completar um ciclo vibracional, pouquíssimos pirenos estão próximos o suficiente para que ocorra significativa quantidade de excitação dos pares no estado fundamental ao estado de excímero^[60].

1.3.2. Pireno como sonda fluorescente

a. Aspectos experimentais

Os principais benefícios do uso de sondas e marcadores fluorescentes são as interações entre seus estados excitados e o meio que os cerca. Uma molécula usada como

sonda fluorescente não está ligada quimicamente à matriz, mas apenas adsorvida nela, enquanto que um marcador fluorescente está necessariamente ligado à matriz por ligação química. O pireno, amplamente usado como sonda fluorescente, tem algumas de suas propriedades fotofísicas resumidas em^[55]:

- Tempo de vida longo;
- Espectro de emissão de fluorescência possuindo estrutura vibracional bem resolvida;
- Altos rendimentos quânticos de emissão do monômero e do excímero;
- Fortes efeitos do meio circundante na emissão de fluorescência.

As propriedades fotofísicas de uma molécula sonda são afetadas pelos tipos e tamanhos de cavidades do meio onde tais moléculas estão inseridas. A estrutura vibrônica do espectro de fluorescência de hidrocarbonetos aromáticos se torna melhor resolvida quando eles se encontram dispersos em solventes cujos tamanho e forma de cavidades correspondam bem às dimensões moleculares da sonda. Isso foi primeiramente observado por Shpol'skii em certos poliacenos^[61]. Espectros com boa resolução encontram condições ótimas quando os comprimentos dos eixos longos das moléculas de solvente e do hidrocarboneto aromático são coincidentes. Os espectros com melhores resoluções são obtidos quando o espaço ocupado pela molécula de soluto corresponde exatamente ao espaço da molécula da matriz que ele está substituindo^[57].

Para hidrocarbonetos aromáticos condensados não lineares, embora as condições sejam mais complexas, parece haver correlação entre as dimensões do eixo longo das moléculas de solvente e de soluto. Para o pireno, cujo eixo molecular longo é de 7 \AA , o espectro vibracional melhor resolvido é obtido quando o solvente é o hexano (eixo molecular de $8,75 \text{ \AA}$)^[59].

No caso de moléculas sonda dissolvidas em polímeros, a situação é ainda mais complexa. Fatores estruturais das matrizes poliméricas, como presença de grupos volumosos na cadeia principal ou nas cadeias laterais, podem alterar a aparência do espectro de luminescência da sonda inserida nesse meio^[57]. No entanto, tentativas de correlação dos resultados obtidos com as idéias expressas anteriormente são interessantes.

As interações intermoleculares determinam as propriedades de um sistema químico, sendo que um número de fatores precisa ser considerado para estabelecer essa relação. Dentre eles^[58]: estrutura e conformação moleculares; interações eletrostáticas, dipolar e multipolar; interações dispersivas de curto alcance. O estudo da polaridade do meio solvatando uma molécula encontra respaldo no fato de que a polaridade frequentemente determina propriedades tais como solubilidade.

Parâmetros empíricos de polaridade de solventes são um meio simples na caracterização e classificação da polaridade do meio, seja este líquido ou sólido (caso de polímeros, micelas, etc.). Enquanto não se concretiza o sonho de um parâmetro único, diversos foram desenvolvidos. Citam-se: parâmetro Z de Kosower, escala $E_T(30)$ de Dimroth, parâmetro δ_H de Hildebrand, etc.^[62].

Em geral, espera-se que as componentes vibracionais na estrutura fina de uma transição eletrônica fraca mostrem diferentes intensidades sob a ação perturbadora de um solvente. Tal mudança estrutural em um sistema de bandas eletrônicas pode ser prontamente observada em uma transição que contenha ambas componentes proibidas e vibracionalmente induzidas^[63]. Em espectros de transições eletronicamente permitidas, o fenômeno é raramente observado, no entanto.

A primeira observação do efeito da polaridade do solvente sobre bandas referentes a transições proibidas de um espectro de emissão foi feita por Ham no benzeno^[64]. Solventes polares, portanto, aumentam a força de oscilador de transições simetricamente proibidas. Uma correlação deste efeito é observada no espectro de emissão do pireno, um dos poucos hidrocarbonetos aromáticos condensados a mostrar estrutura fina significativa em solução. Na ausência de interações solvente-soluto, as intensidades relativas dessas bandas vibrônicas no espectro de fluorescência são governadas pelas posições relativas das superfícies de energia potencial dos estados singlete excitados em relação ao estado singlete fundamental e pelo princípio de Franck-Condon^[59].

O espectro de emissão do pireno, consistindo das cinco bandas anteriormente mencionadas, apresenta intensificação do pico I com o aumento da polaridade do meio. O pico III, por outro lado, não sofre essa influência. O pico III ($0 - 737 \text{ cm}^{-1}$, banda de vibração b_{3g}), fortemente permitida, mostra variação mínima de intensidade com a mudança

de polaridade do meio^[59]. Portanto, a razão entre a intensidade dessas duas bandas, ou seja, I_I/I_{III} , pode ser usada como medida da polaridade do meio que rodeia o pireno. Os valores para essa relação, tabelados em diversos trabalhos^[59,62], constituem a escala *py* de polaridade de solventes. Normalmente, os valores são tomados a 298 K, sendo que a relação I_I/I_{III} não depende do comprimento de onda escolhido para excitação^[59].

Em solventes, considerando-se a resposta de emissão de fluorescência do pireno, pode-se fazer as seguintes proposições^[59]:

- Em solventes hidrocarbonetos de constante dielétrica muito baixa ($\epsilon \leq 2$), as intensidades relativas dos picos mostram variações mínimas para uma ampla variedade de hidrocarbonetos;
- A razão entre os picos aumenta com o aumento do momento de dipolo do solvente. Para um par de solventes com mesmo momento de dipolo, aquele com constante dielétrica maior tem a razão I_I/I_{III} maior;
- A posição das bandas vibrônicas varia muito pouco ($< \pm 2\text{nm}$).

Sendo o pireno uma sonda fortemente hidrofóbica, pouco solúvel em água, é usado em estudos de micelas e bioagregados. Na presença de micelas e outros sistemas macromoleculares, o pireno é preferencialmente solubilizado nas regiões hidrofóbicas desses meios^[59]. O comportamento do espectro de fluorescência do pireno se altera em função da concentração de surfactante, sendo esse comportamento afetado quando a cmc (concentração micelar crítica) é alcançada. Quando a razão dos picos, I_I/I_{III} , sofre quedas bruscas, alcançou-se a cmc. Isso indica o início da micelização naquela concentração de surfactante^[59]. Dados de cmc podem ser, então, determinados para uma variedade de detergentes iônicos e não- iônicos usando a razão I_I/I_{III} do espectro de fluorescência do pireno. A referência 59 fornece uma dessas tabelas.

Com o pireno, pode-se igualmente investigar a polaridade de uma série de copolímeros de etileno-*co*-acetato de vinila^[65], EVA, com vários teores de acetato de vinila. Os estudos mostraram que, aumentando o conteúdo de acetato de vinila nos copolímeros de EVA, tornando o meio mais polar, a relação entre as intensidades I_I/I_{III} do espectro de

fluorescência se altera e também diminui o tempo de decaimento. Sendo os EVA copolímeros aleatórios produzidos por polimerização radicalar, não há controle sobre o tamanho e a distribuição dos blocos de etileno e acetato de vinila na cadeia. Assim, a sensibilidade do pireno à polaridade, com o aumento do conteúdo de acetato de vinila, representa uma média dos diversos ambientes experimentados pela sonda. Em função disto, apesar da sensibilidade da fluorescência do pireno se relacionar diretamente com a quantidade de acetato de vinila presente, pouco se pode discutir sobre a geometria e as distâncias entre os grupos acetato e pireno a partir das quais a sensibilidade cessa.

Uma das áreas para as quais entendimento dos processos de adsorção superficial de corantes é de fundamental interesse é o tingimento ou branqueamento de fibras sintéticas, naturais ou modificadas^[66-68]. Nessa área, dois enfoques principais são discutidos: um, tecnológico, que envolve a determinação da quantidade de sorvato, a estabilidade das cores e a otimização de processos de tingimento; outro, que envolve simulações das interações corante-fibra^[69]. Ainda é necessário o entendimento das forças intermoleculares que controlam a eficiência do processo de adsorção, do coramento e do branqueamento^[70]. Esse esforço inclui o desenvolvimento de metodologias sensíveis que possam determinar a natureza das forças de interação com a superfície que controlam a eficiência do processo de adsorção e, por consequência, da polaridade superficial. Uma metodologia que permite tal estudo é a espectroscopia de fluorescência de corantes adsorvidos superficialmente^[71]. Para isto, é necessário o uso de moléculas fluorescentes sensíveis à polaridade do meio, das quais o pireno é um exemplo proeminente.

b. Modelo teórico

A explicação para o aumento de intensidade da banda I do pireno é baseada em acoplamentos vibrônicos que ocorrem na molécula. Para isso, outras aproximações, além da de Born-Oppenheimer, são levadas em conta.

O modelo mais simples para prever as intensidades relativas de transições eletrônicas e vibrônicas é assumir que a função de onda eletrônica varia muito pouco com as coordenadas nucleares. A aproximação de Born-Oppenheimer (BO) assume que as

funções de onda dos estados envolvidos em uma transição podem ser separadas em duas componentes, eletrônica e vibracional (equação 5):

$$\psi_{e,v}(q, Q) = \varphi_e(q, Q) \theta_v(Q) \quad (5)$$

em que q e Q são as componentes eletrônica e nuclear, respectivamente.

Este tratamento inclui a dependência da função de onda eletrônica com as coordenadas nucleares, mas ignora a influência do movimento do elétron no movimento nuclear. Da hipótese de que a função de onda eletrônica varia pouco com a coordenada nuclear, tem-se que o momento de transição para uma transição vibrônica é expresso pela equação 6^[58]:

$$M_{ee',vv'} = \langle \theta_{v'} | \langle \varphi_e | \sum e_i q_i | \varphi_{e'} \rangle | \theta_v \rangle \approx R_{ee'} \langle \theta_{v'} | \theta_v \rangle \quad (6)$$

em que: e e e' representam os dois estados eletrônicos, e v e v' são os estados vibracionais dentro dos dois estados eletrônicos; $R_{ee'}$ é o momento de dipolo de transição eletrônica para a transição $e \leftrightarrow e'$.

Nem sempre é possível separar ambas as coordenadas. Da quebra dessas aproximações, então, surge como consequência o “empréstimo de intensidade”, ou seja, troca de força de oscilador entre estados eletrônicos. A transição eletrônica mais fraca tem sua intensidade aumentada por meio de acoplamento (mediado vibracionalmente) com estados eletrônicos vizinhos. A falha na aproximação BO leva à aproximação de Herzberg-Teller (HT), que diz que o acoplamento BO é ignorável, exceto quando o valor de separação de energia entre o estado que “empresta” e o que “toma emprestada” intensidade é da ordem de um *quantum* de energia vibracional ($\hbar\omega_c$) ou menos^[64].

Considere-se uma molécula com estados eletrônicos 0, 1 e 2, sendo 0 o estado eletrônico fundamental, a transição 0-1 proibida (ou fracamente permitida) e a transição 0-2, fortemente permitida. A absorção vibronicamente induzida do estado eletrônico fundamental a um nível vibrônico no primeiro estado excitado é descrita pela equação 7^[58]:

$$M_{e=0, e'=1; v=0, v'=1} = -\sum \left\{ \left[1 + \frac{\hbar \omega_c}{\Delta E_0 + v_{e=2} \hbar \omega_v - \hbar \omega_c} \right] x \left[\frac{\langle \theta_{e=2}^{v=v} | \langle \varphi_2 | \frac{\delta H_e}{\delta q_c} | \varphi_1 \rangle \langle \theta_{e=0}^{v=c} | q_c | \theta_{e=1}^{v=0} \rangle \langle \theta_{e=1}^{v=0} | \theta_{e=1}^{v=0} \rangle}{\Delta E_0 + v_{e=2} \hbar \omega_v} \right] \right\} R_{02} \langle \theta_{e=0}^{v=0} | \theta_{e=2}^{v=v} \rangle \quad (7)$$

em que q_c é a coordenada de acoplamento e ΔE é a diferença de energia entre dois estados.

A transição 0-2, enquanto fortemente permitida, é descrita de modo adequado pela aproximação de Franck-Condon^[59].

O primeiro e terceiro termos na equação 7 não são afetados significativamente pela polaridade do solvente, enquanto que a magnitude do deslocamento nuclear ao longo de q_c é sensível às propriedades dipolares e dielétricas do meio circundante^[58]. A dependência de M com a polaridade do solvente surge ou de uma mudança na polarizibilidade, ou de uma mudança no momento de dipolo associado ao deslocamento nuclear ao longo de q_c .

No pireno, os estados vibracionais que agem como estados finais na resposta de emissão linear são ativos no modo Raman. Como a molécula possui centro de inversão, nenhum destes modos exibirá mudança no momento de dipolo. No entanto, são importantes no pireno os dipolos induzidos locais, que são cancelados quando os movimentos vibracionais são integrados sobre toda a molécula^[58]. Tais momentos de dipolo desempenham importante papel na determinação da força de interação solvente-soluto. Ou seja: não é necessário que esta seja simétrica em relação à estrutura do pireno. As interações solvente-soluto não têm de coincidir com os eixos de simetria do soluto, especialmente quando o tamanho deste, comparado ao das moléculas individuais do solvente, apresenta disparidade.

Na resposta de emissão do pireno, a dependência de M com a polaridade do solvente pode ser expressa de acordo com a equação 8, que mostra o momento de transição para a emissão 1-0^[58].

$$M_{e=0, e'=1; v=1, v'=0} = -\sum \left\{ \left[1 - \frac{\hbar\omega_c}{\Delta E_0 + v_{e=2}\hbar\omega_v + \hbar\omega_c} \right] x \left[\frac{\langle \theta_{e=2}^{v=v} | \langle \varphi_2 | \frac{\delta H_e}{\delta q_c} | \varphi_1 \rangle \langle \theta_{e=0}^{v=c} | q_c | \theta_{e=1}^{v=0} \rangle \langle \theta_{e=1}^{v=0} | \theta_{e=1}^{v=0} \rangle}{\Delta E_0 + v_{e=2}\hbar\omega_v} \right] \right\} R_{02} \langle \theta_{e=0}^{v=0} | \theta_{e=2}^{v=v} \rangle \quad (8)$$

A equação 8 apresenta diferenças em termos de sinal, comparada à equação 7. Uma mudança de sinal pode ser atribuída à natureza anti-hermitiana dos termos $\langle \varphi_2 | \frac{\delta H_e}{\delta q_c} | \varphi_1 \rangle$ e $\langle \varphi_1 | \frac{\delta H_e}{\delta q_c} | \varphi_2 \rangle$; a outra mudança, atribuída a razões energéticas^[58].

Um aspecto central no entendimento da dependência que a resposta de fluorescência do pireno tem com a polaridade do meio é o fato de as contribuições do acoplamento vibrônico serem, em geral, aditivas para a absorção e subtrativas para a emissão. No caso do pireno, há uma evidente assimetria no acoplamento vibrônico para a absorção e emissão: a diferença em frequência entre o modo v_c e o estado final da transição $0 \rightarrow 1$ é cerca de $2\hbar\omega$ mais que para o correspondente processo $1 \rightarrow 0$ ^[58].

No pireno, o acoplamento envolve os estados S_1 (simetria ${}^1B_{2u}$) e S_2 (simetria ${}^1B_{1u}$). O primeiro estado é polarizado no eixo y; o segundo, no eixo z. Para que haja acoplamento entre eles, portanto, a coordenada vibracional, q_c , deve necessariamente englobar os eixos y e z^[58]. Para uma molécula pertencente ao grupo pontual D_{2h} , o modo de acoplamento dominante é de simetria b_{3g} (figura 17 para o caso do pireno). Para compreensão da relação I_I/I_{III} e da dependência de M com a polaridade do meio, deve-se então considerar a natureza do acoplamento vibrônico que contribui para cada transição.

A seção transversal (*cross section*) da transição 0-0 do pireno está correlacionada à polaridade do solvente^[72]. A força da transição 0-0 depende do acoplamento vibrônico entre S_1 e S_2 . Tem-se que a seção transversal para o processo absorptivo deve ser igual ao do processo emissivo. Segundo argumento enunciado anteriormente, a contribuição do acoplamento vibrônico ao cruzamento de seção de absorção da transição 0-0 será a soma das contribuições de ambos acoplamentos HT e BO; para a intensidade de emissão da

transição 0-0, será a diferença entre ambas as contribuições^[58]. Sendo que o cruzamento de seção para ambas as transições é o mesmo, vale a relação mostrada pela equação 9:

$$(HT + BO)_{0-0} = (HT - BO)_{0-0} \quad (9)$$

A conclusão, portanto, é que a intensidade induzida por acoplamento vibrônico na transição 0-0 do pireno é determinada exclusivamente pelo acoplamento HT entre os estados eletrônicos S_1 e S_2 . Já a banda III tem sua intensidade relacionada à diferença entre as contribuições de ambos acoplamentos BO e HT^[58]. A razão das bandas, portanto, está relacionada a $\frac{HT}{(HT - BO)}$.

Estudos anteriores^[73], no entanto, sugeriam haver competição entre os acoplamentos vibrônicos BO e HT de S_1 e S_2 , dado que a separação de energia entre esses dois estados no pireno é maior que o *quantum* do modo indutor. Ou seja:

$$\Delta E (S_1, S_2) \approx 2700 \text{ cm}^{-1} > \hbar\omega \approx 1100 \text{ cm}^{-1}$$

A explicação para isso seria um cancelamento parcial do termo S_1 - S_2 do acoplamento HT por um termo representando o acoplamento vibrônico HT entre S_0 e um estado tripleto mais alto. A base teórica para a hipótese de que o acoplamento HT é predominante sobre o acoplamento BO vem da razão mostrada pela equação 10^[74]:

$$\frac{M^{BO}}{M^{HT}} = \frac{\hbar\omega}{\Delta E} \quad (10)$$

em que os símbolos têm o significado usual.

Para o pireno, tem-se que k_R^{0-0} (constante de velocidade radiativa da transição 0-0) sofre influência da polaridade do solvente^[58]. Essa dependência dá idéia do papel que o acoplamento vibrônico desempenha no processo. A relação

$$\sigma_{0-0} \propto k_R^{0-0} \quad (11)$$

é obtida da relação que o coeficiente A de Einstein (relacionado à emissão espontânea) tem com a intensidade da transição 0-0, como mostram as equações 12 a 14^[75].

$$A_{S1 \rightarrow S2} = k_R = \frac{\phi_f}{\tau_f} \quad (12)$$

$$I_{em}^{0-0} = N_0 h c \nu_{0-0} A_{0-0} \quad (13)$$

$$\sigma_{0-0} = \frac{I_{em}^{0-0}}{8\pi h c^2 \nu_{0-0}^3} \quad (14)$$

Através das equações 12 a 14, a equação 11 é obtida.

Como consequência, a seção transversal está relacionada diretamente ao momento de transição (equação 15) [58]:

$$\sigma_{a-b} = \frac{8\pi^3 \nu_{a-b} N_a}{3hc} |M_{a-b}|^2 \quad (15)$$

c. Espectroscopia de luminescência do pireno com resolução temporal^[76]

Dados provenientes de medidas resolvidas no tempo freqüentemente contém mais informação do que os fornecidos por medidas em estado estacionário. No estudo de macromoléculas, em que mais de um sítio de adsorção podem ser encontrados, a espectroscopia de luminescência com resolução temporal encontra grande utilidade, a fim de que o ambiente experimentado por uma molécula sonda possa ser descrito.

Na espectroscopia resolvida no tempo, a amostra é excitada com um pulso de luz, sendo a amplitude desse pulso a mais curta possível – preferencialmente mais curta que o tempo de decaimento τ da amostra.

Supondo que uma amostra contendo o fluoróforo seja excitada por um pulso de luz (função- δ), ter-se-á como resultado uma população inicial (n_0) de fluoróforos no estado excitado. A população no estado excitado decai com uma taxa de $\Gamma + k_{nr}$, de acordo com a equação 16:

$$\frac{dn(t)}{dt} = -(\Gamma + k_{nr})n(t) \quad (16)$$

em que $n(t)$ é o número de moléculas excitadas no tempo t seguindo excitação, Γ é a taxa emissiva e k_{nr} é a taxa de decaimento não-radiativo. A emissão é um evento aleatório, e cada fluoróforo excitado tem a mesma probabilidade de emitir em um dado período de

tempo. Isso resulta em um decaimento exponencial da população no estado excitado, segundo a equação 17:

$$n(t) = n_0 \exp(-t/\tau) \quad (17)$$

A equação 17 pode também ser escrita em termos da intensidade $I(t)$, dependente do tempo e a integração dessa equação fornece a expressão usual para o decaimento monoexponencial, equação 18:

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau) \quad (18)$$

Mais comumente, o tempo de vida, ou seja, o tempo médio em que o fluoróforo permanece no estado excitado, é determinado da inclinação do gráfico de $\log I(t)$ versus t . O tempo médio é calculado através da equação 19:

$$\langle t \rangle = \frac{\int_0^{\infty} t I(t) dt}{\int_0^{\infty} I(t) dt} = \frac{\int_0^{\infty} t \exp(-t/\tau) dt}{\int_0^{\infty} \exp(-t/\tau) dt} \quad (19)$$

Para um decaimento monoexponencial, o tempo médio que um fluoróforo permanece no estado excitado é igual ao tempo de vida, ou seja: $\langle t \rangle = \tau$. Para decaimentos mais complexos (multiexponenciais ou não-exponenciais), isso não é válido, e o cálculo do tempo de vida pode ser calculado a partir da equação 19.

O tempo de decaimento do pireno depende da polaridade do meio, conforme será mostrado em Resultados e Discussões.

Objetivo

O objetivo principal deste trabalho é permitir que se discuta os limites de sensibilidade do pireno enquanto molécula sonda. A discussão se dá em termos espaciais e em termo das dimensões prováveis dos sítios superficiais de adsorção em um substrato cuja polaridade pode ser variada a partir dos comprimentos dos segmentos alifáticos de um dos monômeros. Para tanto, seis diferentes tipos de náilons foram escolhidos como sistema: -6,

-6,6, -6,10, -6,12 e -11. Tais polímeros são lineares, obtidos por reações de condensação, e o tamanho de seus segmentos mais polares pode ser variado de acordo com o tipo de monômero empregado na polimerização^[4].

A metodologia aqui empregada se baseia nas propriedades de fluorescência do pireno, um hidrocarboneto catacondensado cuja estrutura da banda de fluorescência depende fortemente da polaridade do meio. Procura-se, portanto, mostrar que tanto as intensidades vibrônicas quanto os decaimentos de fluorescência dependem da polaridade superficial desses náilons. Estes, portanto, podem ser classificados em termos de sua polaridade, de acordo com a classe (família) a que pertencem, quais sejam: AB (náilons-6 e -11) e AABB (náilons-6,6, -6,9, -6,10 e -6,12). É válido notar, também, que essa metodologia é completamente geral e não requer prévia preparação da amostra. Experimentos podem ser realizados usando amostras na forma de pó, pérolas ou filme (independente da espessura destes).

Experimental

1. Materiais utilizados

Cristais de pireno da *Aldrich*, usados como recebidos e sem purificação.

Náilons-6, -11, -6,6, -6,9, -6,10 e -6,12, todos da *Aldrich*: usados como recebidos, sem purificação.

As pérolas de náilon foram dissolvidas em ácido fórmico. Do pó resultante foram feitas pastilhas, à maneira de pastilhas de KBr utilizadas em medidas de infravermelho. Ou seja, os polímeros foram prensados em instrumento adequado para produção das pastilhas. Sobre a superfície delas, o pireno foi adsorvido a partir do gotejamento de uma solução 10^{-3} mol/L da sonda dissolvida em clorofórmio. Três gotas dessa solução foram suficientes a adsorção de moléculas isoladas de pireno, apenas, evitando a formação de agregados da sonda. O espectro de fluorescência das amostras evidenciaram isso, dada a ausência da banda característica do excímero do pireno, mostrada na figura 18.

As pastilhas de náilon se mostraram bastante heterogêneas, ocasionando pequenos defeitos de superfície como os discutidos em 3.4.

Após a dissolução das pérolas de náilon, é absolutamente necessária a retirada do solvente (ácido fórmico), o que demanda uso de rotaevaporador. Daí a adsorção da sonda nas amostras só ser possível após a preparação das pastilhas – estágio no qual todo o solvente foi retirado do polímero. Dado que a pressão de vapor do pireno é baixa (), a consequência é que seus cristais sublimam facilmente. Se o pireno fosse adicionado ao náilon antes da evaporação do solvente, também a sonda seria retirada. Essa também é uma das razões pelas quais não foram realizadas medidas de fluorescência com variação de temperatura.

2. Técnicas de caracterização

2.1. Análise termogravimétrica, TGA

As curvas de TGA foram obtidas por utilização de uma termobalança de alta resolução TA Instruments, modelo 2950 - Thermogravimetric Analyzer. Amostras de aproximadamente 10mg foram analisadas em atmosfera inerte de argônio. A velocidade de aquecimento foi mantida fixa a 10°C/min e a faixa de temperatura utilizada foi de 373 a 973 K (100 a 700°C).

2.2. Calorimetria Diferencial de Varredura, DSC

As curvas de DSC foram obtidas em um DSC 2910 da TA Instruments. A faixa de temperatura foi de -100°C até a fusão do polímero, sendo a taxa de aquecimento de 10°C/min para massa de cerca de 10 mg de amostra. Para cada amostra foram feitas duas varreduras, com velocidade de resfriamento de 20°C/min entre elas. Todas as medidas foram feitas sob atmosfera inerte de argônio.

2.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier, FT-IR

Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de náilon-6, -6,6, -6,10, -6,12 e -11 foram realizadas em espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier marca BOMEM - Hartmann & Braun MB-Series, com o material disperso na forma de pastilhas de KBr. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente, na faixa de 4000-400 cm^{-1} , sendo adquiridos cinco espectros. A resolução do aparelho é 4 cm^{-1} .

As pastilhas já preparadas foram submetidas a aquecimento em estufa a vácuo a cerca de 80°C por duas horas, a fim de que uma quantidade mínima de água estivesse presente. A dificuldade de homogeneização das amostras, no entanto, foi evidente, resultando em pastilhas por vezes opacas ou não muito homogêneas.

2.4. Difratometria de raios-X, XRD

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro *Shimadzu*, modelo XRD-6000, com fonte de $\text{CuK}\alpha$, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. Utilizou-se varredura de 2 graus por minuto. O intervalo de 2θ foi de $2\theta=5^\circ$ a $2\theta=50^\circ$.

Foram obtidos difratogramas das amostras à temperatura ambiente e a diferentes temperaturas. A partir da temperatura ambiente, cada medida era feita aumentando-se a temperatura de 50°C, até chegar à fusão do polímero.

A deconvolução dos difratogramas obtidos foi feita utilizando-se o programa *Band Fit Optimization Program* (FIT 52) (Jones & Pitha, 1976), revisado por Julio C. D. Lopes - IQUSP em 1991.

2.5. Medidas de fluorescência estacionária

Obtiveram-se os espectros de fluorescência em condições fotoestacionárias em um espectrofluorímetro ISS modelo PC1 operando com uma lâmpada de xenônio de 300 W. Selecionou-se comprimento de onda de excitação em $\lambda_{\text{exc}} = 337 \text{ nm}$. Os espectros de fluorescência foram registrados entre 350-480 nm. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

2.6. Medidas do tempo de decaimento de fluorescência

Os decaimentos de fluorescência foram obtidos em um espectrofluorímetro com resolução temporal FL 900 da *Edinburg Analytical Instruments* com detector do tipo *single photon counting*. As amostras foram excitadas utilizando-se uma lâmpada pulsada de hidrogênio com frequência de repetição de 40 kHz. Cada amostra de náilon foi colocada em uma cubeta de quartzo selada sob vácuo. As medidas do decaimento foram realizadas excitando-se a amostra com $\lambda_{\text{exc}} = 337 \text{ nm}$ e coletando-se o sinal de emissão em $\lambda_{\text{em}} = 393$

nm, que corresponde à banda V do espectro de emissão do pireno. A escolha dessa banda se deve à precaução de evitar problemas relacionados com espalhamento de luz, dada a heterogeneidade das amostras. Justifica-se essa escolha sabendo-se que essa banda possui, com relação às outras, a energia mais baixa^[59].

O sinal de decaimento observado $R(t)$ em função do tempo é dado pela integral:

$$R(t) = \int_0^t F(t-t') L(t') dt \quad (20)$$

em que $L(t')$ é o tempo do pulso da lâmpada e $F(t)$ é a função de resposta correspondente a um tempo de pulso infinitamente curto. $L(t)$ foi determinado usando Ludox-DuPont, uma solução com alto nível de espalhamento de luz, na mesma faixa espectral e temporal do sinal da amostra. Este dado é analisado através de um método numérico de série de exponenciais, que assume o sinal $F(t)$ como podendo ser analisado por funções multiexponenciais:

$$F(t) = \sum_{i=1}^n A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (21)$$

sendo A_i é um fator pré-exponencial representando a contribuição do tempo de decaimento τ_i ao sinal total de decaimento da amostra. Usando-se a função (21) pode-se simular os dados experimentais o que é feito utilizando-se um programa desenvolvido pelo fabricante do instrumento, que utiliza um algoritmo de Marquardt para minimizar o valor de χ^2 (parâmetro estatístico pelo qual se pode julgar o melhor ou pior ajuste entre as curvas experimental e teórica). Esse valor próximo da unidade e uma distribuição aleatória de resíduos são os critérios utilizados para considerar um bom ajuste das curvas experimentais^[65,77].

2.7. Microscopia óptica de epifluorescência

Imagens de amostras contendo pireno adsorvido na superfície podem ser obtidas por microscopia óptica de epifluorescência. Para tanto, utilizou-se um microscópio óptico invertido de fluorescência *Leica* DM IRB, operando com lâmpada de mercúrio de alta pressão (HBO-100W) como fonte de excitação, selecionando-se os comprimentos de onda para excitação na região espectral do ultravioleta utilizando-se filtros ópticos para 330-380 nm. A imagem da amostra emitindo é separada da radiação de excitação através de

um filtro de barreira (espelho dicróico para $\lambda_{\text{emissão}} > 400 \text{ nm}$). As imagens foram capturadas com uma câmera digital *Samsung* SDC-311 interfaciada e processadas pelo programa *Liksys for Windows* versão 2.38, com o microscópio operando na configuração de epifluorescência^[77-78]. São comparadas imagens de amostras com e sem pireno adsorvido.

Resultados e discussão

3.1. Propriedades térmicas

3.1.1. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As curvas de DSC (primeira e segunda varreduras) obtidas para os náilons analisados estão mostradas nas figuras 19a e 19b.

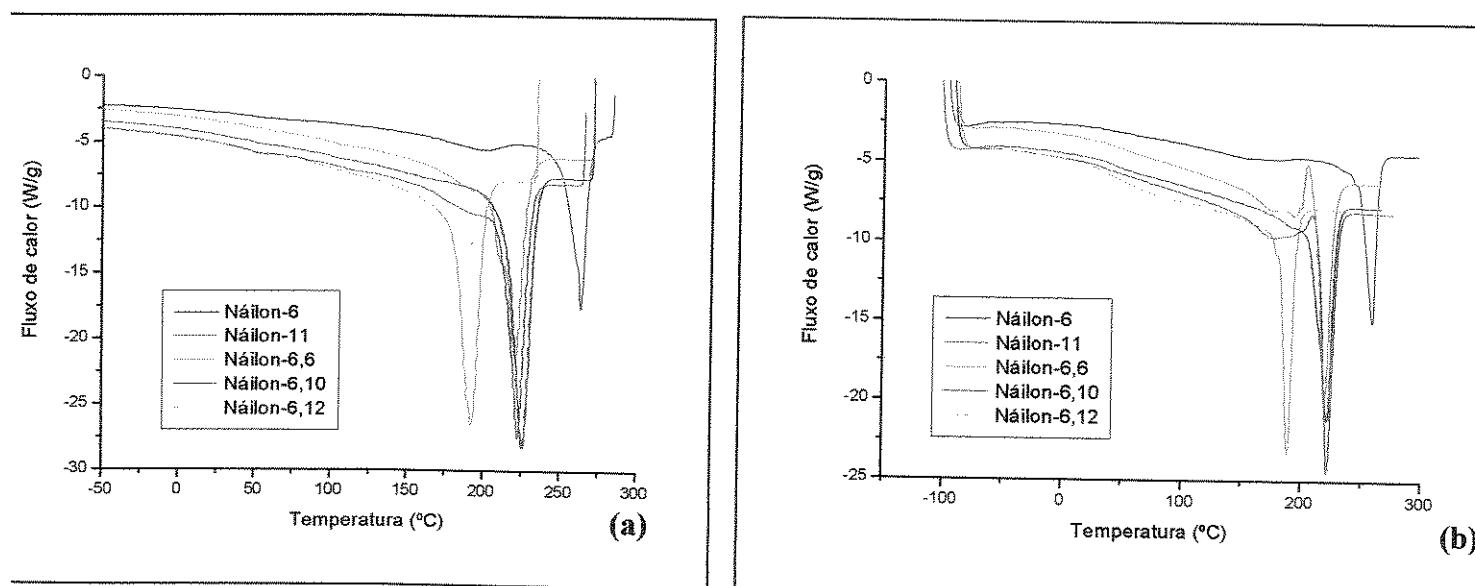


Figura 19. Curvas de DSC para alguns náilons: (a) primeira corrida, (b) segunda corrida. Velocidade de aquecimento em ambas as varreduras igual a $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Os valores de T_g , ΔH_f e T_m obtidos experimentalmente por DSC de amostras dos náilons -6, -6,6, -6,10, -6,12 e -11 estão listados na tabela 10.

O náilon-6 apresentou ampla faixa de fusão ($\Delta T_m = 112,91\text{K}$), sendo este intervalo bem menor que a faixa de temperatura de cristalização (74K). Isso pode ser explicado pela reorganização promovida pelo aquecimento, comum à maioria dos náilons^[11]. Apresenta também, a 195°C , um ombro indicativo de transição sub- T_m .

O náilon-6 tem cerca de 15 grupos amida por 100 átomos de cadeia, enquanto que a proporção para o náilon-11 é de cerca de 10 por 100^[4]. Isso é refletido no ponto de fusão dos polímeros, que deve ser maior para aquele que possuir maior concentração de grupos amida. Experimentalmente isso foi verificado: a temperatura de fusão do náilon-11 é cerca de 30 graus mais baixa que a do náilon-6

O valor de T_g é maior para o náilon-6,6, e diminui conforme se aumenta o número de unidades de CH_2 na cadeia do polímero. Portanto, tanto experimental quanto teoricamente^[11], o menor valor de T_g é para o náilon-6,12.

Todas as amostras mostram um ombro endotérmico próximo ao pico de fusão. Tais ombros podem ser atribuídos à reorganização promovida pelo aquecimento. No náilon-11, em que a velocidade de resfriamento parece não afetar as propriedades térmicas tanto quanto nos outros náilons, em especial o náilon-6^[11], essa tendência não é observada. No entanto, o comportamento dos outros náilons frente à análise por DSC mostra que a reorganização durante a corrida de DSC domina o comportamento de fusão muito mais que a história térmica.

O náilon-6,12 é o único a mostrar um claro pico de cristalização induzida pelo calor. Acima de T_g , graças ao movimento molecular extra adquirido, o polímero sofreu recristalização, cujo máximo se deu a 204°C (figura 19b). O pico exotérmico não pode ser visualizado na primeira varredura de DSC, correspondendo ao pré-aquecimento da amostra (figura 19a). A relação $T_m - T_{ch}$ está bem próxima da relação $T_{ch} - T_g$ (cerca de 5 graus) o que, a exemplo do PET, tabela 1, reduz a incerteza na medida do índice cristalino através de dados de DSC para o náilon-6,12. Para esta amostra, portanto, calculou-se, como mostra a tabela 10, a entalpia de fusão efetiva; ou seja, do calor necessário à fusão do náilon-6,12 foi descontado o valor da entalpia referente a essa cristalização induzida pelo calor.

Tabela 10. Propriedades físicas de alguns náilons: T_g , T_m^{max} , T_{Brill} e $\Delta H_f^{0[11]}$ e ΔH_f .

Náilon	$T_g(^{\circ}C)^{[1-3]}$	$T_m^{max}(^{\circ}C)^{[1-3]}$	$T_{Brill}^{**}(^{\circ}C)^{[1-3]}$	$\Delta H_f^0 (J/g)$	$\Delta H_f(J/g)$ (1ª corrida)
6	49	221	170	230	116
6,6	59	261	200	255	130
6,10	44	222	220	254*	128
6,12	44	217	215	258*	121
11	45	189	95	244*	119

*Estimativas feitas a partir dos valores de ΔH_f^0 dos náilons-6 e -6,6^[11].

**Temperatura em que ocorre a transição de Brill (ou transição similar) no náilon indicado.

A cristalinidade das amostras foi determinada utilizando-se a equação 4. Os valores de ΔH_f^0 , correspondentes à amostra 100% cristalina, foram encontrados tabelados^[11] em unidade diferente da fornecida pelos termogramas de DSC, nominalmente, em kJ/mol. De acordo com o ATHAS Databank^[79], a entropia de fusão reportada está em unidades kJ/mol de unidade de repetição. Dessa forma, para efetuar a conversão para J/g, que é a unidade fornecida para o calor de fusão experimental pelo *software* do aparelho de DSC, basta que se conheça a massa molar da unidade de repetição de cada náilon. Sabendo-se que um kJ equivale a 10^3 J, encontra-se então o valor da entalpia de fusão para a amostra 100%, e a equação 4 pode ser aplicada. Na tabela 11 estão os valores da massa molar das unidades de repetição dos náilons estudados e da cristalinidade calculada para cada uma delas.

Tabela 11. Valores da massa molar /mol da unidade de repetição e da fração cristalina, w_c , para cada náilon estudado.

Náilon	Massa molar da unidade de repetição (g/mol)	$\Delta H_f^0 (J/g)$	$w_c (\%)^{**}$	$w_c (\%)^{***}$
6	113,16	230	50	37
6,6	226,32	255	51	31
6,10	282,42	254*	50	24
6,12	310,47	258*	47	15
11	183,29	244*	49	27

*Estimativas feitas a partir dos valores de ΔH_f^0 dos náilons-6 e -6,6^[11].

**Primeira corrida

***Segunda corrida

A mudança de ΔH_f^0 com o número de grupos metileno foi considerada constante para cada grupo de náilons, AB e AABB. Na aproximação utilizada para encontrar os valores de ΔH_f^0 para os náilons-6,10, -6,12 e -11^[11], mediu-se ângulo de inclinação da linha reta $\Delta H_f^0 = f(\# \text{CH}_2)$ e, usando-se um valor conhecido de um representante de cada grupo de náilons (nominalmente, náilon-6 e -6,6), as linhas foram deslocadas para cima com o mesmo ângulo de inclinação para dar os valores de ΔH_f^0 necessários^[11].

Os resultados encontrados estão em concordância com o resultado obtido por outros pesquisadores^[11], com exceção dos náilons-6,10 e -6,12 que, neste estudo, exibiram valor de grau de cristalinidade mais baixo que o fornecido pela referência. Os valores de grau de cristalinidade obtidos por meio do calor de fusão não devem, no entanto, ser comparados aos valores obtidos por meio de ΔC_p (C_p = capacidade calorífica), dado que o grau de cristalinidade assim obtido tem valor muito maior que o obtido por meio da entalpia de fusão^[11].

Para o náilon-6,6, um pico endotérmico deveria ocorrer a cerca de 200°C, indicando a ocorrência da transição de Brill. De fato, a figura 19a mostra um pequeno pico endotérmico nessa faixa de temperatura. O pico da transição de Brill não é mais visualizado após o pré-aquecimento (que se deu até cerca de 280°C); ou seja, na segunda curva de DSC para o náilon-6,6, o que se vê é apenas o pico referente à fusão do polímero.

Interessantes mudanças ocorrem quando a amostra é aquecida acima de 245°C durante o pré-aquecimento, que destrói sua história térmica. O calor latente da transição de Brill gradualmente se reduz a zero^[16], não sendo mais observado, na segunda corrida de DSC, o pico referente a essa transição, ou seja, o pico com máximo a cerca de 200°C.

3.1.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

Ao ser realizada, a análise termogravimétrica registra a massa de uma amostra que está sendo submetida a um aquecimento a velocidade controlada. As medidas podem ser feitas em atmosfera inerte ou oxidativa (na presença de oxigênio). O porta-amostra geralmente consiste de um prato de balança suspenso no interior de um forno. As curvas de TGA obtidas experimentalmente e suas derivadas são mostradas nas figuras 20a e 20b. A

figura mostram que a decomposição térmica das amostras de náilon ocorre em, no mínimo, dois estágios, o que é reforçado pela derivada dos termogramas. Para o náilon-6,6, no entanto, não está tão evidente a ocorrência de processos degradativos adicionais.

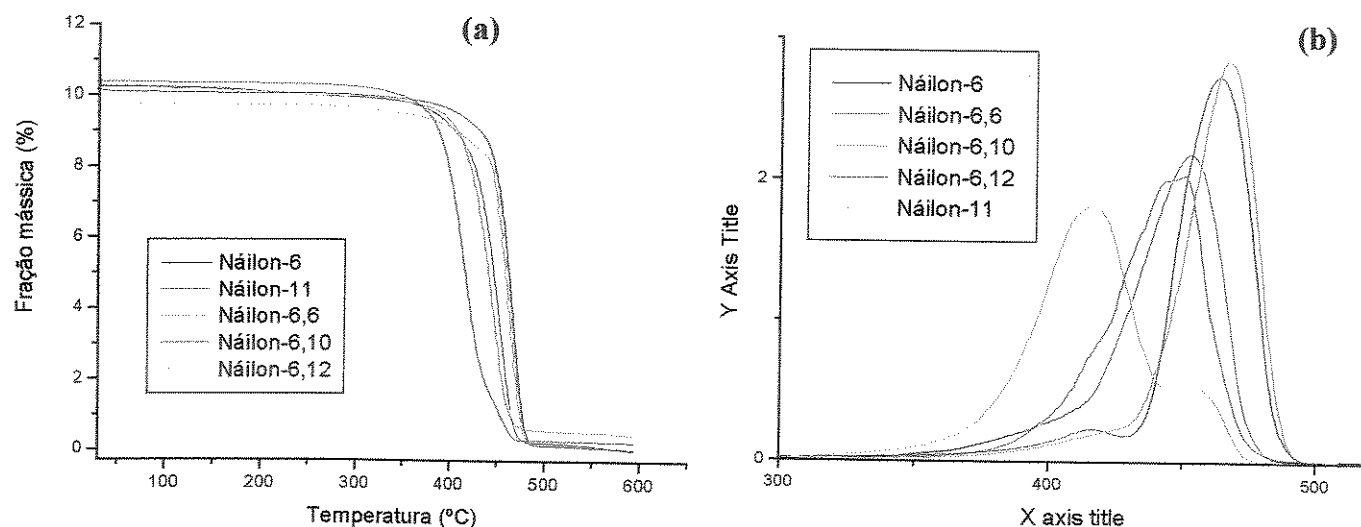


Figura 20. (a) Termogramas de TGA das amostras de náilons obtidos a 10°C/min, em atmosfera inerte de argônio, (b) Derivadas das curvas de TGA mostradas em 20a.

Para os náilons-6 e -6,6, antes de 200°C, começa a haver pequena mudança na massa. Essa mudança se deve à liberação de gases inorgânicos (CO_2 , CO , H_2O , etc.) e produtos cíclicos da degradação térmica. Quando da degradação térmica do náilon-6,6, são mais abundantes como produtos a ciclopentanona e seus derivados.

O ponto máximo da derivada da curva de TGA fornece a temperatura de degradação da amostra (tabela 12).

Tabela 12. Temperatura de degradação (°C) das amostras de náilon estudadas.

Náilon	Temperatura de degradação (°C)
6	453
6,6	448
6,10	466
6,12	463
11	417

De T_i a T_f (intervalo de reação), os náilons -6, -6,6 e -6,12 apresentam três grupos principais de produtos de degradação térmica: nitrilas, cetonas e aromáticos. Para os náilons-6 e -6,6, a figura 10 oferece um mecanismo para explicar a produção das nitrilas, enquanto que as figuras 7 e 8 mostram uma possível explicação para a presença da ciclopentanona como um dos produtos principais da degradação térmica desse náilon e um possível caminho de degradação térmica do náilon-6,6.

Comparar as poliamidas constituídas da mesma diamina, diferindo apenas na cadeia carbônica de seus ácidos carboxílicos constituintes, mostra que de fato o náilon-6,6 é menos estável que os -6,10 e -6,12. Estes dois se mostram bastante parecidos em termos de estabilidade térmica, talvez por, entre si, mostrarem pouca diferença em tamanho de cadeia carbônica que quando comparadas ao náilon-6,6. De acordo com a estabilidade dos ácidos carboxílicos usados como reagentes na síntese desses náilons, o aumento na estabilidade seria proporcional ao aumento na cadeia carbônica desses ácidos, do que se espera que os náilons-6,10 e -6,12 iniciem sua degradação a temperatura maior que o -6,6. Entretanto, a degradação térmica do náilon-6,12 mostra com maior evidência um segundo passo de perda de massa, comparado ao -6,10.

A quantidade de produtos não voláteis resultantes da degradação térmica dos náilons -6 e -6,6 mostra-se maior para o último. Isso pode ser visualizado nos seus respectivos termogramas (figura 20a). Uma explicação para isso pode ser dada pela dependência entre formação de resíduos não voláteis e ligação de hidrogênio.

Assumindo



há para isso uma constante de equilíbrio, K, que pode ser calculada^[80]. Desse valor de K e por meio da equação 22,

$$\ln K = \ln C_0 + \ln [(1-X_b)^2/X_b] = -(\Delta H/R)(1/T) + (\Delta S/R) \quad (22)$$

em que X_b é a fração de ligações de hidrogênio apresentada pelo náilon^[81], pode ser calculada a entalpia da ligação de hidrogênio, ΔH . ΔS é a entropia, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura em kelvin.

O náilon-6,6 apresentou maior quantidade de resíduos não voláteis do que o náilon-6 ao final da análise por TGA. A temperaturas elevadas, o náilon-6,6 retém em maior extensão suas ligações de hidrogênio, e por isso a quantidade de resíduos não voláteis é maior.

Para o náilon-6, o valor total da entalpia de ligação de hidrogênio, na faixa 90-260°C, é de 45 kJ mol⁻¹^[80]. Para o náilon-6,6, o valor aumenta para 52 kJ mol⁻¹^[103]. Ou seja, apresentando ligação de hidrogênio mais forte, o náilon-6,6 tem maior ponto de fusão cristalino. Ambos os valores estão de acordo com o tabelado^[80], que lista entalpia de ligação de hidrogênio para náilons na região de 46-50 kJ mol⁻¹.

A ligação de hidrogênio promove ligação cruzada (*cross-linking*) por manter bastante próximas as cadeias do polímero, no estado fundido, durante a degradação. A ligação de hidrogênio pode levar à abstração do átomo de hidrogênio que se encontra na posição do nitrogênio. Isso leva à ligação cruzada e à formação de um material conjugado semelhante ao pirrol^[80]. A figura 21 oferece um mecanismo proposto para a produção de resíduo não volátil a partir de náilons.

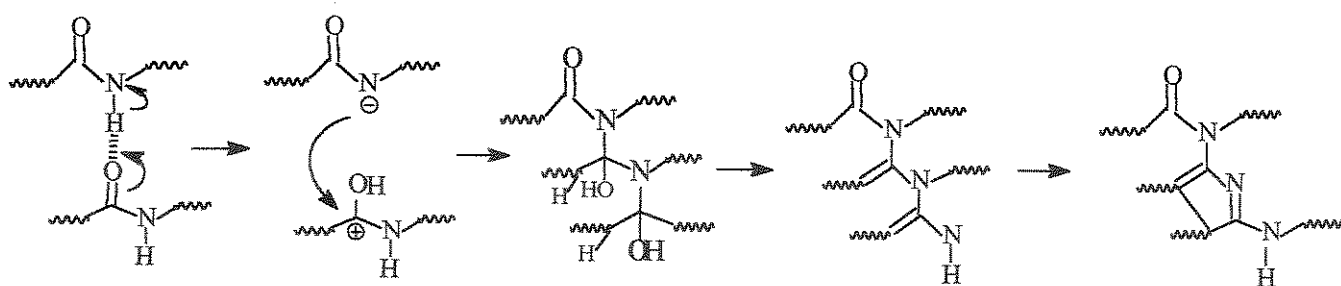


Figura 21. Mecanismo proposto para a produção de resíduo não volátil a partir do náilon.

3.2. Espectroscopia vibracional de FT-IR

Para os náilons estudados, a partir dos seus espectros de IR (figuras 22, 23 e 24), a tabela 13 mostra a atribuição de algumas bandas importantes.

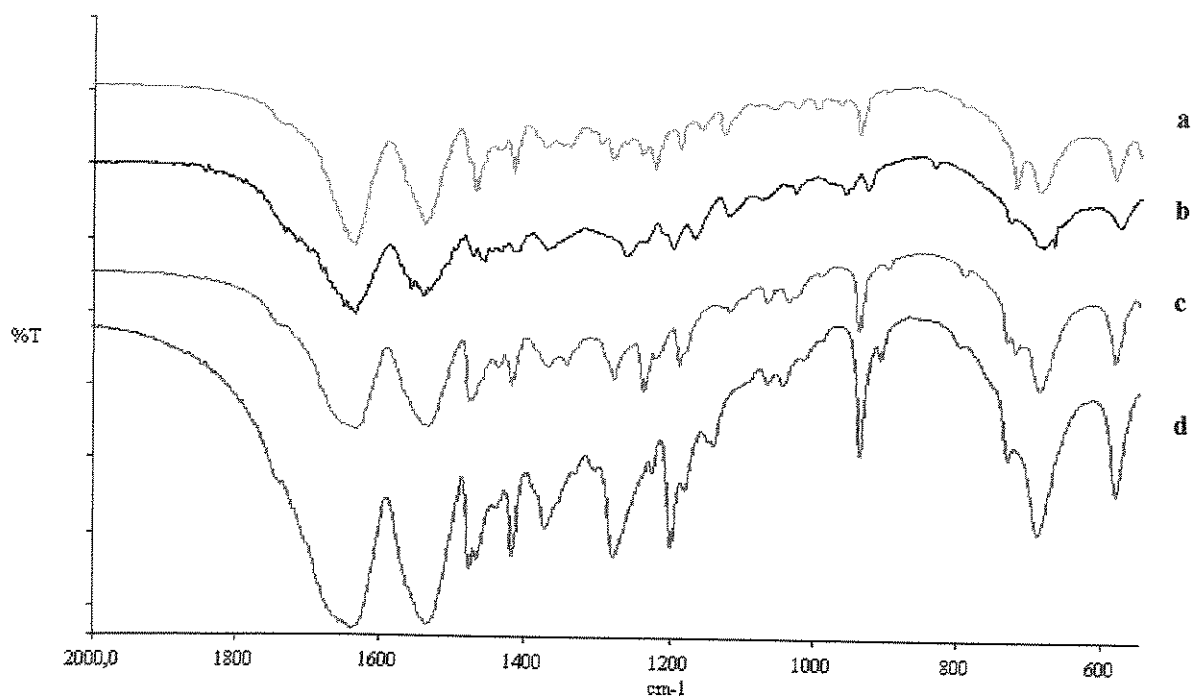


Figura 22. Espectros de FT-IR dos náilons estudados: (a) náilon-11, (b) náilon-6, (c) náilon-6,12, (d) náilon-6,6.

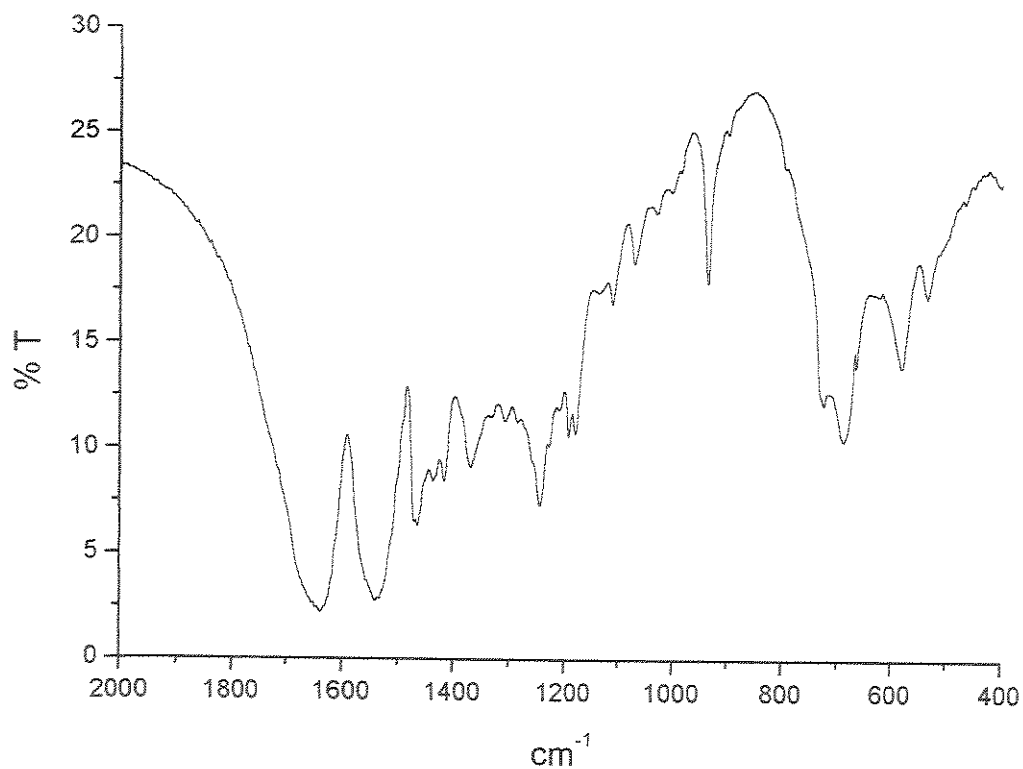


Figura 23. Espectro de FT-IR do náilon-6,9 (família AABB).

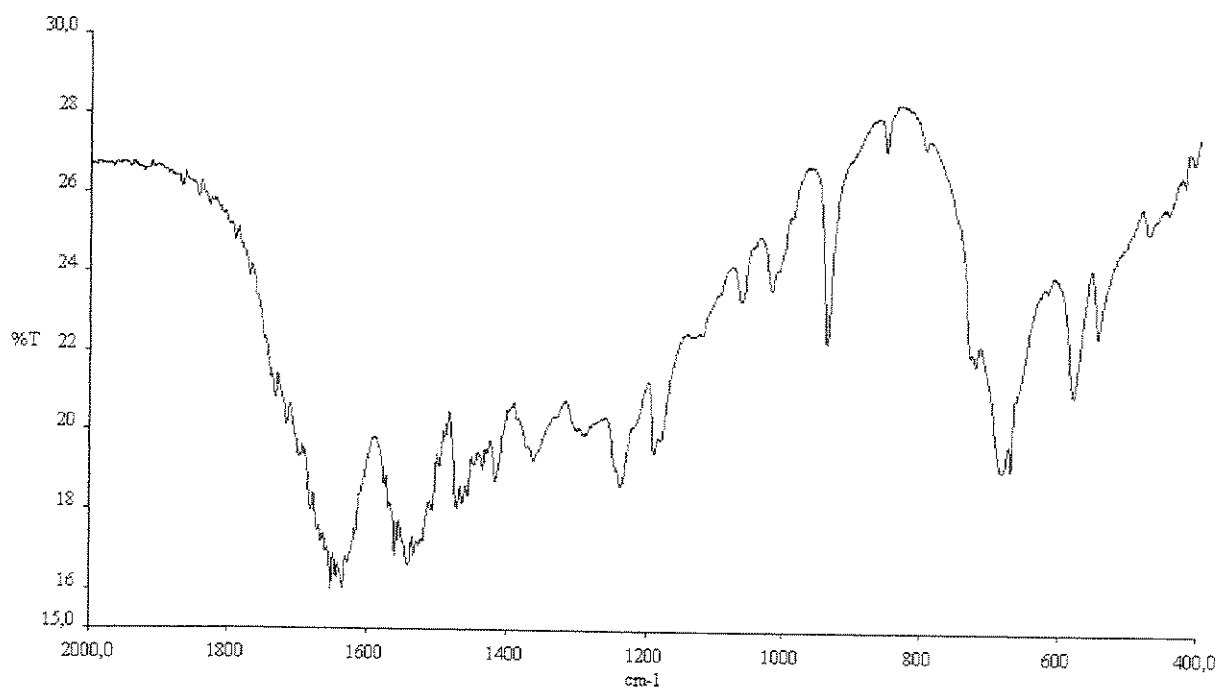


Figura 24. Espectro de FT-IR do náilon-6,10 (família AABB).

Tabela 13. Número de onda (cm^{-1}) e atribuição de algumas bandas de absorção importantes observadas nos espectros de FT-IR dos náilons estudados.

Tipo de náilon						Atribuição ^[4]
6	6,6	6,9	6,10	6,12	11	
3299	3302	3306	3306	3306	3304	Estiramento N-H
1634	1636	1635	1635	1633	1637	Amida I (C=O stretch)
1536	1535	1533	1532	1533	1538	Amida II (Estiramento C-N + deformação C(O)-N-H)
1263	1276	-	1238	1276	1280	Amida III
1465	1465	1466	1465	1474	1469	Deformação CH_2
1436	1438	1436	-	1417	1436	Deformação CH_2
1417	1417	1420	1418	1417	1417	Deformação CO-vic.- CH_2 (α)
1199	1199	1194	1190	1188	-	Forma α
960	-	-	-	-	-	Estiramento C-CO (forma α ou γ)
929	935	940	937	937	937	Estiramento C-CO (forma α ou γ)
688	690	689	684	686	688	Amida V (α)
575	580	584	580	580	582	Amida VI (α)

A atribuição de algumas bandas importantes (estiramento da ligação N-H, bandas de Amida I e II e bandas de deformação do CH_2) é feita separando-se as amostras de náilon estudadas em dois grupos. Nominalmente, um grupo contém os náilons da série AB (náilon-6 e -11), e o outro contém os da série AABB (náilon-6,6, -6,9, -6,10 e -6,12).

Série AB

O náilon-6 pode, como descrito anteriormente, apresentar-se segundo duas formas cristalinas, denominadas formas α e γ . Como mostrado na tabela 13, cada estrutura cristalina apresenta, além de bandas comuns às duas formas, algumas bandas que lhes são específicas.

Ao lado da banda de estiramento N-H, no espectro do náilon-6, há uma pequena banda observada na região de 3100 cm^{-1} (a 3056 cm^{-1}). Amostras deste náilon que apresentem a estrutura α -cristalina apresentam tal banda nesta região do espectro^[26].

O grupamento *trans*-CONH- apresenta duas bandas (amida II e III). A banda de Amida II é especialmente sensível à estrutura cristalina. Para o náilon-6 analisado, a banda de Amida II está localizada a 1536 cm^{-1} , valor característico da estrutura α -cristalina.

As deformações fora-do-plano da ligação N-H (Amida V) e C=O (Amida VI) também são sensíveis ao polimorfismo. No espectro da amostra analisada, estas bandas se localizam a 689 e 576 cm^{-1} , respectivamente. Estes são valores característicos da estrutura α -cristalina. Bandas características da estrutura γ -cristalina não foram observadas.

A banda localizada a 1199 cm^{-1} é devida exclusivamente à fase α -cristalina. No entanto, uma banda localizada a 1169 cm^{-1} , relacionada à fase γ -cristalina (e também à componente amorfa), pode ser vista no espectro do náilon-6.

Portanto, com base no espectro de infravermelho da amostra de náilon-6, conclui-se que a fase nela predominante é a α -cristalina.

Os espectros de IR dos náilons-6 e -11 podem mostrar bandas características da fase amorfa. Essas bandas se localizam, respectivamente, a 1124 e 1160 cm^{-1} [4]. Para ambas as amostras aqui analisadas, há ocorrência da banda devido à fase amorfa. Porém, sua intensidade é baixa para ambas, sendo um pouco mais intensa no náilon-6. A cristalinidade das amostras, dada essa evidência, deve ser razoável, embora exista também uma parte amorfa.

A comparação entre os espectros do náilon-6 e do náilon-11, para verificar como as bandas referentes ao grupo amida variam de acordo com a mudança do monômero constituinte, foi feita tomando-se como banda de referência a banda do grupo Amida VI. No náilon-6, esta banda tem intensidade aproximadamente igual a 42; no náilon-11, a intensidade é aproximadamente 34. As bandas analisadas, referentes ao grupo amida, estão discriminadas na tabela 14, bem como as razões encontradas entre elas e a banda de referência adotada.

Tabela 14. Razão entre a intensidade das bandas atribuídas na quarta coluna e a banda de referência (banda de Amida VI). O número de onda de cada banda está na tabela 13.

Tipo de náilon		Atribuição
6	11	
1,03	0,99	Estiramento N-H
0,94	0,46	Grupo Amida II
1,00	0,90	Grupo Amida III
0,98	0,79	Grupo Amida V

O náilon-6 possui maior número de grupos amida por 100 átomos de cadeia do que o náilon-11. Para este, o número de grupos amida seria cerca de 10 por 100 átomos de cadeia; para aquele, o número seria cerca de 15 por 100 átomos de cadeia^[4]. Então, o que se esperaria é que as bandas referentes ao grupo amida tivessem maior intensidade no náilon-6 que no náilon-11. E, de fato, todas elas são mais intensas, de acordo com a tabela 8, para o náilon-6. Ou seja, a intensidade das bandas referentes ao grupo amida aumentou com a concentração de grupos amida no náilon.

Série AABB

Os náilons da série AABB estudados diferem apenas no tamanho do ácido carboxílico utilizado como reagente. O náilon-6,6 é o de menor cadeia carbônica e o náilon-6,12, o de maior cadeia carbônica.

O aumento da cadeia carbônica do ácido carboxílico constituinte do náilon faz com que na cadeia deste náilon estejam presentes mais unidades de CH₂. Espera-se, então, que bandas relacionadas ao CH₂ e outras relacionadas ao ácido carboxílico (como a banda do grupo Amida I, por exemplo, referente ao estiramento da ligação C=O) aumentem sua intensidade.

Para a série AABB, a banda de referência adotada é a banda Amida I (estiramento C=O), cujo número de onda é aproximadamente 1637 cm⁻¹.

A tabela 15 mostra o valor das razões encontradas para as bandas relacionadas com o ácido carboxílico, em relação à banda de referência adotada.

Tabela 15. Razão entre a intensidade das bandas atribuídas na quarta coluna e a banda de referência (banda de Amida I). O número de onda de cada banda está na tabela 13.

Tipo de náilon		
6,6	6,12	Atribuição
1,12	1,15	
1,17	1,32	Deformação do CH ₂
1,18	1,52	Deformação do CH ₂
1,19	1,48	Estiramento C-CO (α ou γ)
1,13	1,23	CH ₂ wag

Como esperado, o aumento da cadeia do ácido carboxílico constituinte faz com que as bandas a ele relacionadas aumentem sua intensidade, o que é verificado pela razão cada vez maior quando se passa do náilon-6,6 ao náilon-6,12. É razoável, portanto, dizer que a intensidade de bandas relacionadas ao ácido carboxílico constituinte do polímero aumenta conforme a cadeia desse ácido aumenta.

Os náilons da série AABB analisados também podem apresentar bandas características da fase amorfa em seu espectro de IR. Estas, para os náilons-6,6, -6,9, -6,10 e 6,12, localizam-se a, respectivamente, 1144, 1131, 1133 e 1116 cm⁻¹[4]. Para as amostras analisadas aqui, a banda relativa à fase amorfa no polímero tem intensidade muito baixa. Portanto, em vista desse resultado, conclui-se que a cristalinidade destes náilons é razoável.

3.3. Difratometria de Raios-X (XRD)

Os difratogramas das diferentes amostras de náilon são mostrados nas figuras 25a, 25b e 25c, todos obtidos a temperatura ambiente.

Para estimar as proporções das estruturas cristalinas, foram obtidas as áreas dos picos referentes à fase cristalina e à fase amorfa por meio do programa FIT 52. A tabela 16 mostra, para cada amostra de náilon, o valor da área total do difratograma, o valor da área cristalina e o percentual cristalino de cada amostra, calculado por meio da equação 23. Os difratogramas utilizados para tais cálculos foram os obtidos à temperatura ambiente. Os valores obtidos por DSC, com relação ao percentual cristalino dos náilons, são ligeiramente menores que os obtidos por XRD.

Dadas as áreas total e cristalina de cada difratograma, a cristalinidade foi calculada como mostra a equação 21,

$$\%Cristalina = AC / AT \quad (23)$$

sendo AC a área da fase cristalina e AT a área total do difratograma.

Tabela 16. Valores das áreas total e cristalina para cada amostra de náilon, a partir do difratograma de raios-X tirado à temperatura ambiente.

Náilon	Área total do difratograma	Área cristalina do difratograma	Percentual cristalino da amostra (T ambiente)
6	6,4	3,8	59
6,6	11,6	8,2	70
6,9	5,5	3,3	60
6,10	5,8	3,4	60
6,12	5,3	3,2	60
11	5,5	3,4	61

Outros difratogramas foram obtidos, a temperaturas superiores à ambiente (apêndice II). O aumento de temperatura faz com que se iniciem movimentos de segmentos de cadeia localizados tanto na região cristalina quanto na amorfa. Tais movimentos resultam em alterações da estrutura cristalina do náilon, e são observadas nas análises por XRD graças ao surgimento ou desaparecimento de picos específicos. Os segmentos alceno dentro das cadeias do náilon se tornam mais e mais móveis, sofrendo rotações restritas. Graças a essa flexibilidade torsional extra dos segmentos alceno, os grupos amida, mais rígidos pela ação das ligações de hidrogênio, também são girados (cerca de 60° ou mesmo 120°) para formar ligações de hidrogênio inter-camadas^[44]. Na temperatura da transição de Brill, os segmentos alceno alcançam a mesma mobilidade na direção inter-camada que eles possuíam dentro das camadas^[44].

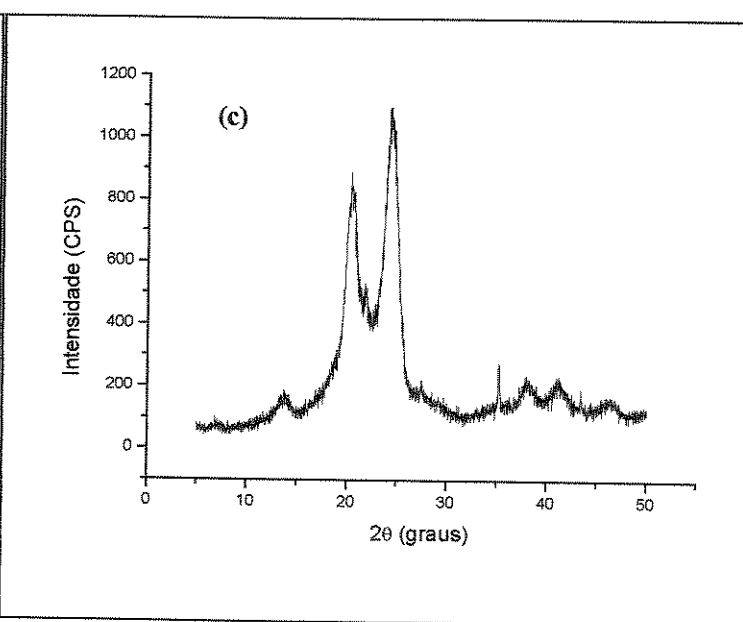
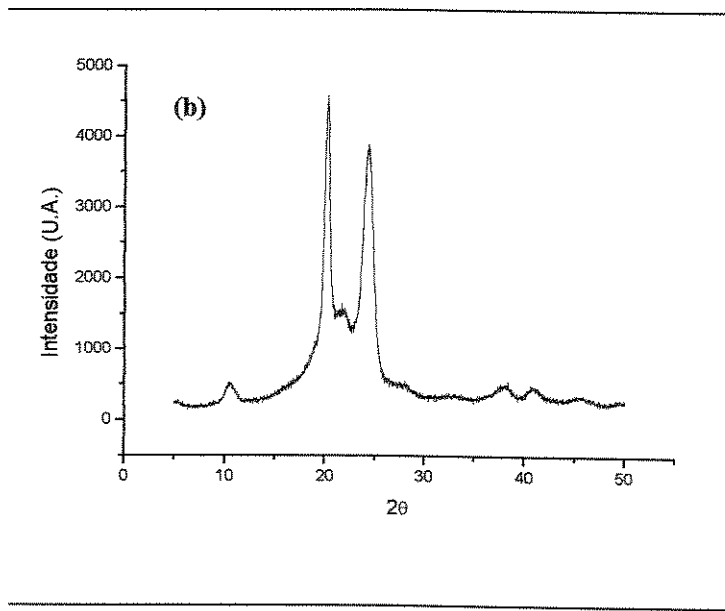
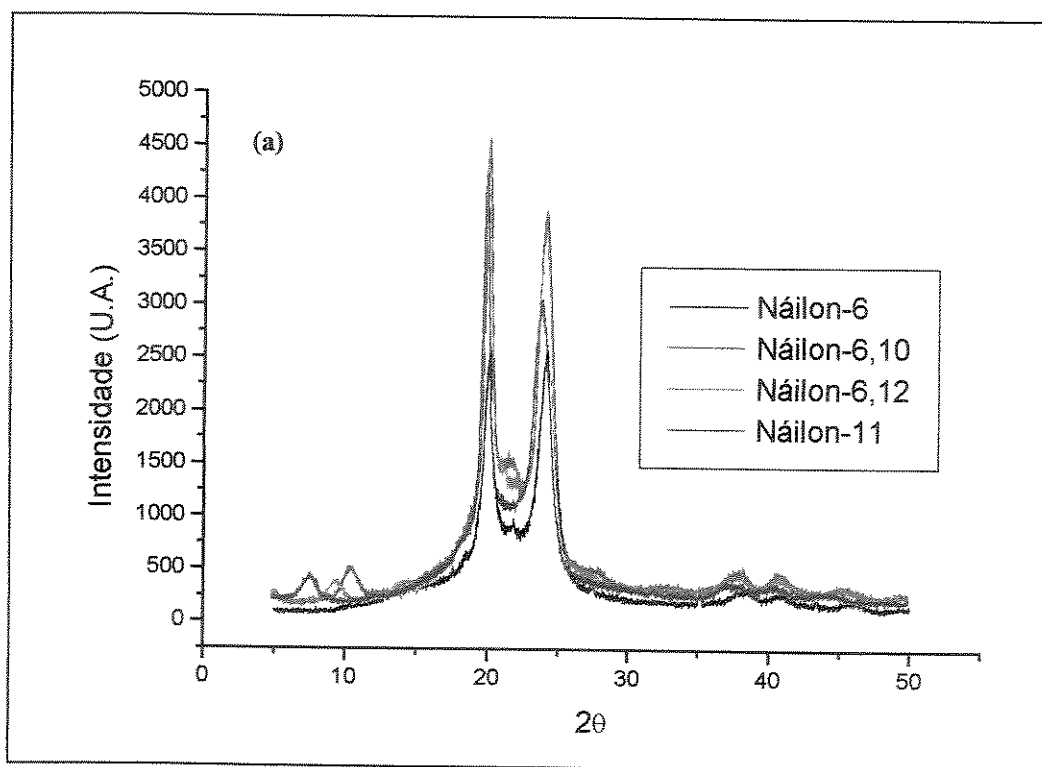


Figura 25. Difratomogramas de raios-X para os náílon estudados, obtidos à temperatura ambiente: (a) náílon-6, -6,10, -6,12 e -11; (b) náílon-6,6; (c) Náílon-6,9.

a. Náilon-6

O náilon-6 sofre uma transformação estrutural semelhante à transição de Brill do náilon-6,6. Ou seja, o náilon-6 passa, acima de 170°C, de um retículo cristalino monoclinico para um retículo cristalino diferente (provavelmente também monoclinico) ^[41]. À temperatura ambiente, o náilon-6 exibe dois picos em seu difratograma (figura 25a) devidos à fase α -cristalina, os picos α_1 (aproximadamente a $2\theta=20,7^\circ$) e α_2 (aproximadamente de $2\theta=24,3^\circ$). Com o aumento de temperatura, ambos os picos diminuem de intensidade (apêndice II).

A 100°C, a intensidade dos picos α_1 e α_2 diminuem com relação à temperatura ambiente. A 150°C, embora a intensidade dos picos tenha diminuído mais ainda, há boa quantidade de material cristalino. Isso pode ser explicado pela destruição, em estágio precoce de fusão, do super-retículo formado pelas lamelas ^[41].

A temperatura de transição de Brill do náilon-6 é aproximadamente 170°C. Próximo a esta temperatura, os picos α_1 e α_2 vistos à temperatura ambiente são modificados por outros, cuja localização é, respectivamente, $2\theta=21,5^\circ$ e $2\theta=23^\circ$. Isso é uma indicação da mudança estrutural sofrida pelo náilon-6, ou seja, a passagem de um retículo cristalino a outro ^[41]. Com o aumento da temperatura, aumenta a fração de ligações *gauche* C-C nas regiões α -cristalinas. Ou seja, a extensão da desordem configuracional nos α -cristalitos aumenta com a temperatura durante a conversão análoga à transição de Brill sofrida pelo náilon-6, sem que ocorra fusão ou conversão a náilon-6 amorfo ^[41]. A 170°C, as cadeias se tornam mais móveis nas regiões cristalinas, facilitando a transformação de uma estrutura em outra. Na temperatura de fusão, os picos se sobrepõem (figura 35 do apêndice II).

b. Náilon-6,6

À temperatura ambiente, o náilon-6,6 também exibe dois picos referentes à estrutura α -cristalina. O pico α_1 se localiza a $2\theta\approx 21^\circ$ e o pico α_2 , a $2\theta\approx 23^\circ$. O primeiro está relacionado à distância entre cadeias ligadas por ligações de hidrogênio; o segundo, com a separação das camadas ligadas por ligação de hidrogênio ^[41]. Com o aumento da temperatura, no entanto, ocorre o surgimento de apenas um pico (α'), cuja localização é $2\theta\approx 21,5^\circ$ e que, acima de 170°C, é o único pico cristalino observado. Sua intensidade

aumenta com o aumento da temperatura, enquanto que a intensidade dos picos α_1 e α_2 diminui.

A transição de Brill foi primeiramente relatada para o náilon-6,6^[82]. A transição de um retículo triclinico a uma estrutura pseudo-hexagonal se dá na faixa de 80 a 170°C. Essa faixa ampla de temperatura de transição pode ser relacionada a cristallitos de estabilidades variadas e à presença de ligações de hidrogênio nos náilons^[41]. O pico que revela a transição de Brill é o pico α' . Sua intensidade aumenta com a temperatura até que, a 200°C, os picos α_1 e α_2 não sejam mais distintos e, a 250°C, desapareçam por completo. A esta temperatura, somente o pico α' é observado. O decréscimo no número de picos sugere aumento de movimento dentro dos cristais^[16].

Os difratogramas obtidos para a amostra de náilon-6,6, em comparação às outras amostras de náilons, apresentam intensidade bem mais baixa. A intensidade do pico α' , no entanto, aumenta a partir de 200°C, quando a estrutura é pseudo-hexagonal e apenas α' é visto como pico cristalino. A separação entre camadas ligadas por ligações de hidrogênio, como conclusão, aumentou ao ponto em que as duas reflexões anteriores, observadas à temperatura ambiente, fundem-se para formar apenas uma reflexão (pico α'). A separação intercadeia **dentro** das camadas ligadas por ligação de hidrogênio aumenta apenas levemente da temperatura ambiente até 250°C. Já a separação intercadeia **entre** as camadas ligadas por ligação de hidrogênio aumenta severamente ao se aproximar a transição de Brill, em que as duas separações se tornam iguais na estrutura pseudo-hexagonal^[16].

c. Comparações entre náilon-6 e náilon-6,6

Com o aumento de temperatura, surgem dois novos picos no difratograma do náilon-6 (α_1 e α_2), enquanto que o náilon-6,6 apresenta apenas um (α') em tais condições. Essa diferença de comportamento apresentada pelos dois náilons em função da temperatura sugere que a transição sofrida por eles deve apresentar aspectos diferentes. Se a fase de alta temperatura do náilon-6,6 tem apenas um pico cristalino, então nessa condição o náilon-6,6 possui apenas um espaçamento interplanar. A fase de alta temperatura do náilon-6, sendo composta ainda de dois picos cristalinos, possui dois espaçamentos interplanares distintos. Portanto, conclui-se que a distância entre os planos das cadeias e das camadas, ambas apresentando ligações de hidrogênio, é mais ou menos a mesma, nas fases de alta

temperatura, para o náilon-6,6, mas não para o náilon-6. A fase de alta temperatura do náilon-6 se assemelha à estrutura da temperatura ambiente, mas não a do náilon-6,6^[41]. A ausência de um único pico cristalino no náilon-6 sugere que a integridade de suas ligações de hidrogênio é mantida até a fusão do polímero, que ocorre a cerca de 220°C.

2.3.4. Náilon-6,9 e -6,10

O náilon-6,6 apresenta a temperatura de transição de Brill (cerca de 200°C) bem abaixo do seu ponto de fusão (265°C), o que não ocorre com o náilon-6,10, no qual ambas as temperaturas são as bastante parecidas^[46]. Para cristais de náilon-6,10, a temperatura de Brill fica em torno de 220°C^[44]. A essa temperatura, o difratograma de raios-X mostra, ao contrário do que ocorre com o náilon-6,6, a presença de dois picos cristalinos, cuja intensidade se mantém razoavelmente constante desde a temperatura ambiente. Os picos, no entanto, vão se aproximando até se sobrepossem. O pico localizado a $2\theta \approx 24^\circ$ à temperatura ambiente é o que mais se desloca, chegando a $2\theta \approx 22,5^\circ$ a 200°C. Este pico também poderia estar ligado à separação das camadas ligadas por ligação de hidrogênio, como no náilon-6,6^[41].

A temperatura de fusão do náilon-6,10 é aproximadamente 223°C^[44]. A 250°C, portanto, o polímero se torna praticamente amorfo.

O náilon-6,9 também apresenta dois picos cristalinos à temperatura ambiente. Pelas bandas de FT-IR observadas para esse polímero (tabela 13), conclui-se que os dois picos cristalinos observados correspondem à fase α -cristalina.

e. Náilon-6,12

O náilon-6,12, à semelhança do náilon-6,10, também possui temperatura de fusão e temperatura de Brill coincidentes. Para ele, a temperatura de Brill fica em torno de 215°C^[46]. Experimentalmente, os dados de DSC forneceram o valor 217°C como temperatura de fusão deste náilon, valor consideravelmente próximo ao teórico.

O náilon-6,12 mostra em seus difratogramas, até cerca de 150°C, não mais que dois picos cristalinos. A partir desta temperatura, no entanto, começa a surgir entre eles um pequeno pico ($2\theta \approx 21,5^\circ$) que, a 220°C, possui intensidade maior que os dois picos

observados à temperatura ambiente. O pico localizado a $2\theta \approx 24^\circ$ à temperatura ambiente é o que mais se desloca com o aumento da temperatura.

f. Comparações entre o náilon-6,10 e o náilon-6,12

Quanto maior a temperatura para ocorrer a transição de uma estrutura cristalina a outra, maior a rigidez dos segmentos alceno naquele polímero, sendo a mobilidade dos segmentos alceno criticamente dependente das barreiras torsionais para as ligações C-C^[44].

Sendo que para ambos os náilons-6,10 e -6,12 a temperatura de Brill está bastante próxima da temperatura de fusão e com base na explicação acima, pode-se concluir que o náilon-6,10 apresenta segmentos alceno mais rígidos que o náilon-6,12, dado que a temperatura de transição para o primeiro é maior que para o segundo polímero.

O náilon-6,10, à maneira do náilon-6, certamente mantém a integridade das ligações de hidrogênio até a fusão, dada a ausência de um único pico cristalino a altas temperaturas. A estrutura a alta temperatura se assemelharia, portanto, à da temperatura ambiente. As considerações ao náilon-6,12 seriam semelhantes às feitas para o náilon-6,6, inclusive porque o náilon-6,12 apresenta uma transição análoga à transição de Brill do náilon-6,6.

g. Náilon-11

A temperatura ambiente, o náilon-11 apresenta dois picos referentes à fase α -cristalina, triclinica, localizados a $2\theta \approx 20,02^\circ$ e $2\theta \approx 23,01^\circ$. Como os outros náilons estudados, o náilon-11 também apresenta transição de uma forma cristalina a outra, análoga à transição de Brill^[45]. A forma triclinica do polímero é estável abaixo de 95°C e a forma pseudoexagonal é estável de 95°C até a fusão^[45].

Quando a temperatura atingiu 50°C , a intensidade dos picos cristalinos aumentou. A intensidade dos picos diminui a partir de 150°C . O pico anteriormente localizado a $2\theta \approx 23,01^\circ$ se desloca para cerca de $2\theta \approx 22,5^\circ$. O difratograma a 150° é um indicio da formação da estrutura pseudohexagonal.

h. Comparação dos dados de raios-X com DSC no que se refere à transição de Brill

A transição de Brill é observada para o náilon-6,6 tanto por DSC quanto por XRD. A temperatura de transição de Brill para este polímero, como dito anteriormente, ocorre aproximadamente a 200°C. A figura 29 mostra o termograma de DSC (figura 29a) e o difratograma de raios-X (figura 29b) para o náilon-6,6 obtidos a essa temperatura.

O pequeno pico com máximo a cerca de 200°C na figura 26a é indicativo da transição de Brill. Como anteriormente esclarecido em 3.1.1, esse pico é visto apenas na primeira varredura de DSC, ou seja, durante o pré-aquecimento, que destrói a história térmica do material. Na segunda varredura, observa-se apenas o pico referente à fusão do material.

Na figura 26b, ambos os picos cristalinos observados à temperatura ambiente (picos α_1 e α_2) estão sobrepostos e formando apenas um pico cristalino. Em XRD, essa é a evidência de que ocorreu a transição de Brill no náilon-6,6.

Portanto, por duas técnicas diferentes, foi possível observar o fenômeno da transição de Brill para o náilon-6,6. Os outros náilons estudados também apresentam transições análogas à transição de Brill, mas a evidência delas não é clara em DSC.

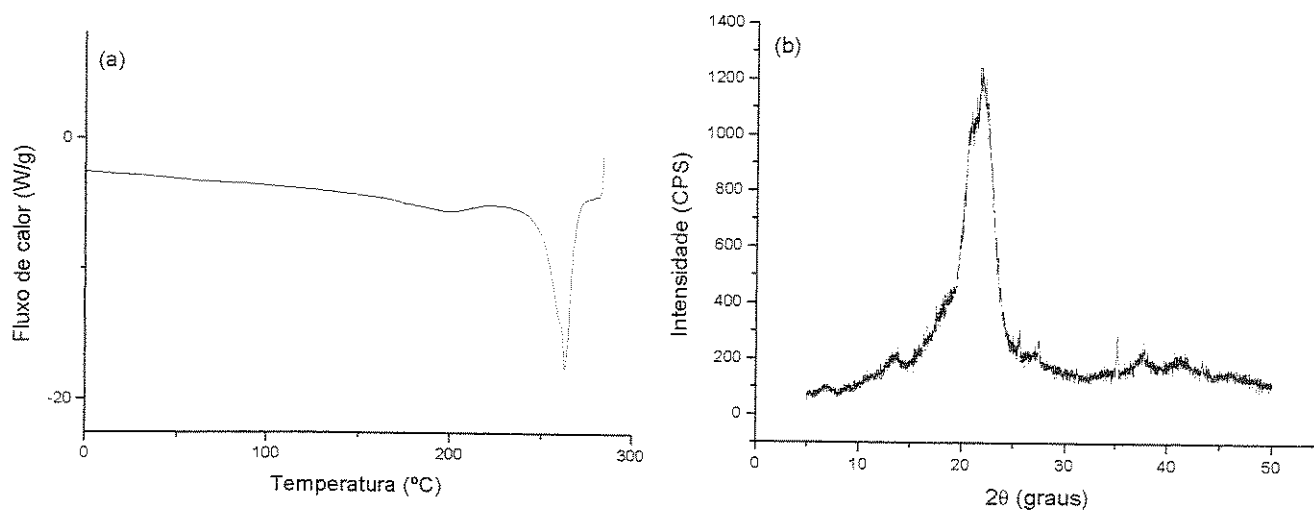


Figura 26. Termograma de DSC (26a) e difratograma de raios-X (26b) para o náilon-6,6 a 200°C.

i. Comparações entre os dados de XRD e DSC quanto à cristalinidade dos náilons

A cristalinidade dos náilons, em medidas de XRD, é calculada segundo a equação 21. Por DSC, a cristalinidade de um polímero é calculada segundo a equação 4.

É bem apontado^[27-30] que cada técnica para medidas de cristalinidade têm suas limitações. O mesmo ocorre com as duas mencionadas, cujos resultados estão sumarizados na tabela 1.

Por DSC, o valor de cristalinidade de um polímero é obtido a partir de valores de entalpia de fusão (equação 4). Uma delas, ΔH_f , é experimental; a outra, ΔH_f^0 , encontra-se tabelada. Tais valores tabelados, relacionados a um padrão ideal, baseiam-se em extrapolações; no presente caso, o padrão seria uma amostra 100% cristalina do polímero.

No caso dos náilons, valores de ΔH_f^0 estão disponíveis apenas para os náilons-6 e -6,6; os outros são obtidos a partir destes. Ou seja, trabalha-se com valores que são aproximação de outra aproximação, o que obviamente se reflete nos resultados obtidos.

Há algumas complexidades inerentes ao cálculo de cristalinidade envolvendo DSC. Dentre elas, além do que se refere às entalpias de fusão, incluem-se incertezas na linha-base para integração de área e cristalização adicional anterior à fusão^[83]. A linha-base apresenta problemas quando escolhida de modo a que assuma, incorretamente, que não ocorre cristalizações adicionais até o início da fusão^[83]. Isso é particularmente crítico em polímeros nos quais ocorre cristalização fria e cristalização silenciosa^[83]. Náilons são susceptíveis a ambos os fenômenos, dependendo de sua preparação. Isso pode ser verificado em amostras obtidas por resfriamento rápido^[83].

Em medidas de XRD, não há problemas quanto a linhas-base ou fenômenos de recristalização relacionados aos cristalitos de diferentes tamanhos dos polímeros. Pode ocorrer, contudo, alguma incerteza na deconvolução do difratograma. Apesar disso, é possível considerar medidas de XRD mais confiáveis para se estimar a cristalinidade de um polímero.

3.4. Fluorescência do pireno nas amostras de náilon

As amostras de náilon contendo pireno adsorvido em superfície foram analisadas por espectroscopia óptica de fluorescência em condições fotoestacionárias e também por

microscopia óptica de fluorescência, a qual permite que se observe o azul característico da emissão do pireno (figuras 27a e 27b). A primeira micrografia mostra uma amostra de náilon-6,6 sobre a qual incidiu-se apenas luz branca; a segunda mostra a mesma amostra, incidindo-se desta vez radiação ultravioleta. A cor azul observada corresponde à região espectral do visível entre 390-480 nm, conforme pode ser observado através dos espectros de fluorescência do pireno nos diferentes náilons.

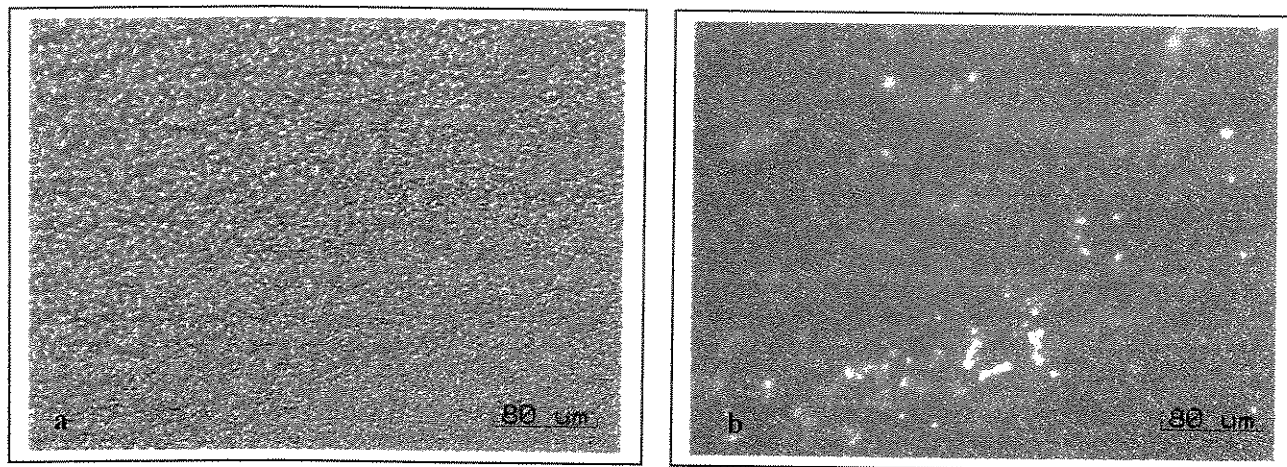


Figura 27. Micrografias de epifluorescência da amostra de náilon-6,6 contendo pireno adsorvido: (a) com luz branca incidente; (b) mesma amostra de náilon, com radiação ultravioleta incidente.

Na figura 27b, são observados pontos e regiões brancos na superfícies da amostra. Tais pontos e regiões são defeitos da amostra, dada a heterogeneidade da mesma. Não afetam, contudo, o espectro de emissão da sonda adsorvida na matriz, já que a extensão desses pontos, comparada à da amostra, é bastante inferior.

O espectro de fluorescência é composto por cinco *bandas vibrônicas* bem resolvidas, sobrepostas a um envelope largo^[59,62,76,84]. As figuras 28 e 29 mostram o espectro de emissão do pireno adsorvido nas diferentes matrizes poliméricas estudadas, utilizando-se comprimento de onda de excitação em $\lambda_{exc} = 337$ nm. A ausência da banda desestruturada com máximo em 470 nm, típica de excímeros do pireno (figura 18) indica que de fato foi depositada uma monocamada da sonda sobre a amostra de náilon.

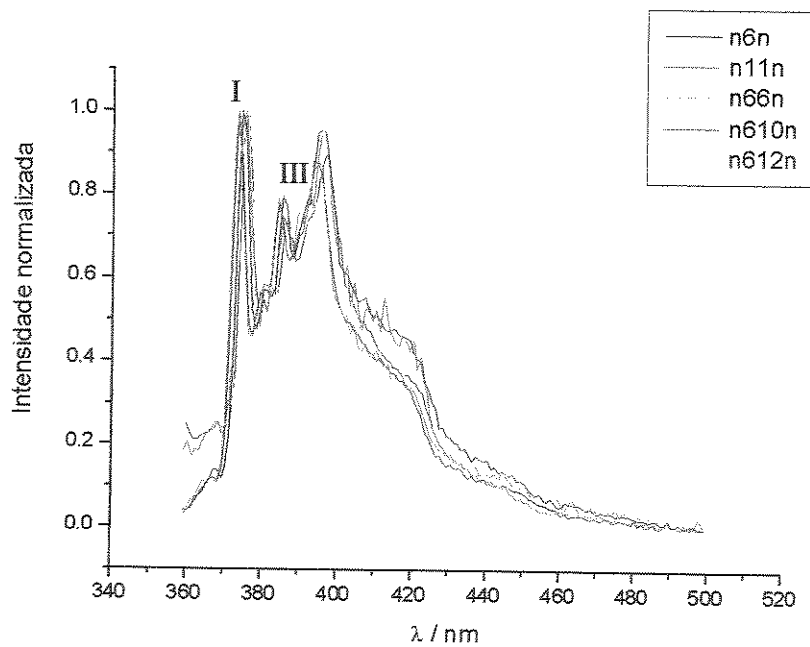


Figura 28. Espectros de fluorescência fotoestacionária do pireno em diferentes náilons ($\lambda_{\text{exc}} = 337$ nm). A intensidade foi normalizada em relação à banda I.

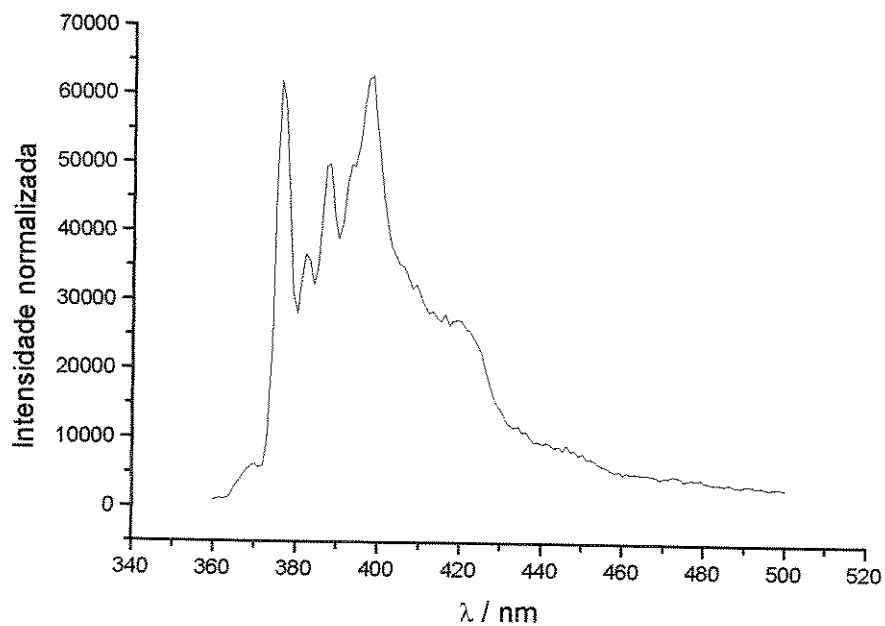


Figura 29. Espectro de fluorescência fotoestacionária do pireno em matriz de náilon-6,9 ($\lambda_{\text{exc}} = 337$ nm).

As relações entre as intensidades das bandas I ($\lambda_{em} = 370-374$ nm) e III ($\lambda_{em} = 380-384$ nm), I_I/I_{III} , para vários tipos de náilons estão mostradas nas Tabelas 17 e 18. Tais valores representam uma média em duplicata, havendo há boa relação sinal-ruído.

Tabela 17. Razão entre as intensidades das bandas I e III do espectro fotoestacionário do pireno nos náilons da família AB.

	Náilon-6		Náilon-11	
I_I/I_{III}	1,42	1,38	1,25	1,28
	Média: $1,41 \pm 0,04$		Média: $1,27 \pm 0,03$	

Tabela 18. Razão entre a intensidade da banda I e da banda III do espectro fotoestacionário do pireno nos náilons da família AABB.

	Náilon-6,6		Náilon-6,9		Náilon-6,10		Náilon-6,12	
I_I/I_{III}	1,43	1,45	1,27	1,30	1,29	1,33	1,28	1,31
	Média: $1,44 \pm 0,02$		Média: $1,29 \pm 0,03$		Média: $1,31 \pm 0,04$		Média: $1,29 \pm 0,03$	

Observa-se que a intensidade relativa da banda I do espectro de fluorescência do pireno adsorvido nos náilons de fato diminui em meios menos polares. A polaridade do náilon-11 pode ser comparada à dos náilons-6,10 e -6,12. Os náilons mais polares de cada família (náilon-6 e -6,6, respectivamente) também têm polaridade semelhante. O náilon-6,6 se mostrou mais polar que o náilon-6 possivelmente devido ao fato de ser composto também por um ácido dicarboxílico, enquanto o outro polímero se origina da abertura de uma lactama^[4].

Pelos valores obtidos da razão I_I/I_{III} , a polaridade dos náilons podem ser comparada à dos seguintes solventes (tabela 19):

Tabela 19. Tipo de náilon e solventes de polaridade relacionada^[59,62].

Tipo de náilon	Solvente de polaridade relacionada	I_I/I_{III}
-6	Cetonas (3-heptanona, 2-metilcicloexanona e 2-heptanona)	$1,41 \pm 0,04$
-6,6	Álcoois (2-etoxietanol, 1,4-butanodiol, 2-cloroetanol)	$1,44 \pm 0,02$
-6,9	Ácido propiônico, 2-metil-1,4-pentanodiol	$1,29 \pm 0,03$
-6,10	Polaridade semelhante à do náilon-6,9	$1,31 \pm 0,04$
-6,12	Polaridade semelhante à do náilon-6,9	$1,29 \pm 0,03$
-11	Clorofórmio, ácido propiônico, 2-metil-1,4-pentanodiol	$1,27 \pm 0,03$

3.5. Espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo

Os tempos de decaimento de fluorescência foram medidos excitando-se as amostras em $\lambda_{exc.} = 337\text{nm}$. O comprimento de onda de emissão escolhido foi $\lambda_{em.} = 393\text{ nm}$, referente ao pico V do espectro de fluorescência do pireno. A justificativa para isso foi dada na seção experimental. A figura 30 mostra uma curva de decaimento típica e as tabelas 20 e 21, os tempos de vida do pireno nas diferentes matrizes poliméricas.

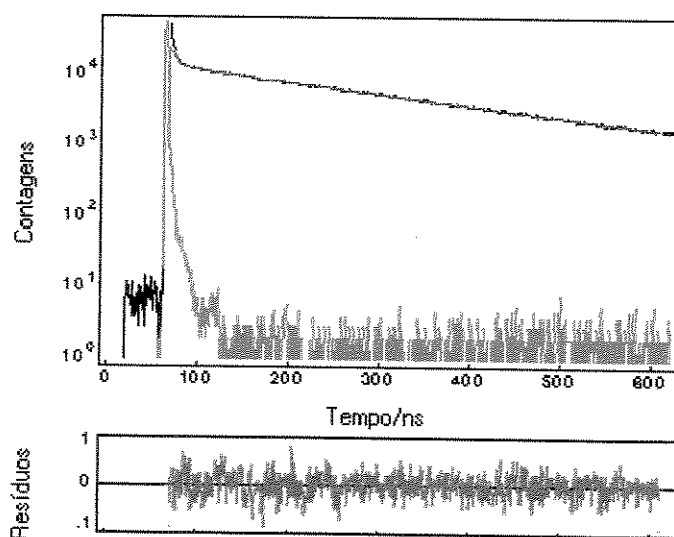


Figura 30. Curva de decaimento de fluorescência do pireno adsorvido na superfície de amostra de náilon-6 (superior) e curva de distribuição de resíduos do cálculo de deconvolução em relação ao decaimento da lâmpada. Experimento realizado a $T = 298\text{ K}$.

Tabela 20. Tempo de decaimento de fluorescência do pireno adsorvido em amostras de náilons da família AB, obtido a T=298 K ($\lambda_{exc.} = 337$ nm, $\lambda_{em} = 393$ nm), sendo: τ = tempo de decaimento (ns), seguido do desvio padrão, σ ; χ^2 = parâmetro estatístico de ajuste das curvas.

	N6	N11
$\tau_1 \pm \sigma_1$	260 ± 1	276 ± 3
χ^2	1.215	1.091

Tabela 21. Tempo de decaimento de fluorescência do pireno adsorvido em amostras de náilons da família AABB, obtido a T=298 K ($\lambda_{exc.} = 337$ nm, $\lambda_{em} = 393$ nm), sendo: τ = tempo de decaimento (ns), seguido do desvio padrão, σ ; χ^2 = parâmetro estatístico de ajuste das curvas.

	Náilon-6,6	Náilon-6,9	Náilon-6,10	Náilon-6,12
$\tau_1 \pm \sigma_1$	250 ± 1	276 ± 2	296 ± 3	310 ± 3
χ^2	1,195	1,013	1,118	1,196

O parâmetro estatístico χ^2 indica o grau de adequação entre a curva de decaimento obtida experimentalmente e o ajuste fornecido pelo *software* na deconvolução dessa curva. Deve estar próximo de 1 em dados que seguem a distribuição de Poisson^[81]. Devido à forma exata do ruído em experimentos envolvendo SPC (*Single Photon Counting*) ter leve contribuição não-Poissoniana, “bons valores” de χ^2 se situam na faixa que vai de 0,8 a 1,2^[105]. Segundo Bevington^[81], dado que, em certas instâncias, valores de χ^2 mais altos que 1,2 devam ser aceitos, valores de $\chi^2 = 1,5$ estão “razoavelmente próximos” de 1.

É sabido que o tempo de vida do pireno varia conforme a polaridade do meio no qual a sonda está inserida. Isso é uma consequência do efeito do solvente no espectro de emissão da sonda, intensificando transições proibidas ou não permitidas, assim como ocorre com o efeito Ham. Ou seja, o tempo de decaimento do pireno muda com a polaridade do meio que o circunda porque, dessa forma, também se alteram as perturbações por parte do solvente, ocorrendo diferentes resultados dos acoplamentos. Para polímeros EVA, por exemplo, o tempo de vida de emissão do pireno diminui conforme aumenta o teor de Vac (acetato de vinila) no polímero, alcançando um valor de cerca de 300 ns para o PVAc^[56]. Das tabelas 20 e 21, pode-se perceber que, para ambas as famílias de náilon, o tempo de vida se torna menor conforme aumenta a polaridade do meio.

Nos estudos com os polímeros EVA^[56,65], o tratamento monoexponencial das curvas de decaimento de tempo de vida não ofereciam resultados satisfatórios, quando comparados ao tratamento biexponencial das mesmas curvas. O mesmo foi observado para as curvas do pireno nos náilons, embora os resultados não estejam inclusos.

3.6. Correlação entre polaridade do meio e tamanho de cavidade

Os EVA são copolímeros aleatórios, dos quais não se tem o controle sobre o tamanho e distribuição dos blocos de etileno e acetato de vinila. Dessa forma, a sensibilidade do pireno à polaridade, com o aumento do conteúdo de acetato de vinila, representa uma média dos diversos ambientes experimentados pela sonda^[65]. O náilon, sendo obtido por condensação, tem segmentos de cadeia com seqüências e tamanhos bem definidos.

Métodos de cálculos de orbitais moleculares semiempíricos^[85-86] foram empregados para se determinar os eixos de cadeia da molécula de pireno e também o comprimento máximo dos segmentos das cadeias, assumindo-as como segmentos lineares envolvendo a menor unidade estrutural representativa de cada tipo de náilon. A figura 31 mostra os resultados desses cálculos para a molécula da sonda. A tabela 22 e a figura 32 mostra a comparação entre as dimensões relativas da molécula de pireno com uma unidade repetitiva de cada náilon. Para tanto, utilizou-se o programa *HyperChem 7*, que realizou os cálculos utilizando o Hamiltoniano semi-empírico AM1 (Austin Model 1).

Observa-se que, no caso dos náilons pertencendo à família AABB, todos eles provêm da reação de condensação de um diácido carboxílico com uma diamina contendo seis átomos de carbono. Logo, o comprimento referente à parte provinda da diamina não varia de um polímero para outro, assumindo sempre o valor de $9,90 \text{ \AA}$. Portanto, na análise da polaridade desses náilons da família AABB, levou-se em conta apenas a contribuição do diácido carboxílico para a cadeia.

Tabela 22. Dimensões do monômero dos náilon.

Náilon	Dimensões
-6	$\left[\text{NHCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}} \right]_n$ <p style="text-align: center;">$7,47 \text{ \AA}$</p>
-6,6	$\left[\text{NHCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{NHC}}} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}} \right]_n$ <p style="text-align: center;">$1 (9,90 \text{ \AA}) \quad 2 (6,30 \text{ \AA})$</p>
-6,9	$\left[\text{NHCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{NHC}}} \text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}} \right]_n$ <p style="text-align: center;">$9,90 \text{ \AA} \quad 10,01 \text{ \AA}$</p>
-6,10	$\left[\text{NHCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{NHC}}} \text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}} \right]_n$ <p style="text-align: center;">$1 (9,90 \text{ \AA}) \quad 2 (11,28 \text{ \AA})$</p>
-6,12	$\left[\text{NHCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{NHC}}} \text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}} \right]_n$ <p style="text-align: center;">$1 (9,90 \text{ \AA}) \quad 2 (13,76 \text{ \AA})$</p>
-11	$\left[\text{NHCH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}} \right]_n$ <p style="text-align: center;">$13,73 \text{ \AA}$</p>

Também foram calculadas as dimensões dos eixos curto e longo da molécula de pireno, utilizando o mesmo programa e o mesmo Hamiltoniano semiempírico (figura 31).

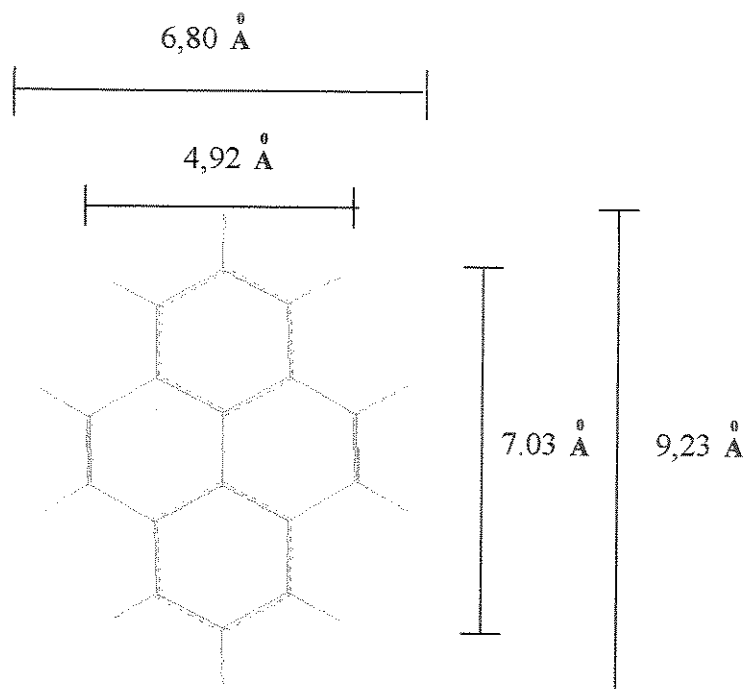


Figura 31. Geometria otimizada da molécula de pireno, obtida com o programa *HyperChem 7*, utilizando o Hamiltoniano semiempírico AM1, e comprimento de ambos eixos moleculares curto e longo. O valor menor de cada um desconsidera o hidrogênio ligado ao respectivo carbono.

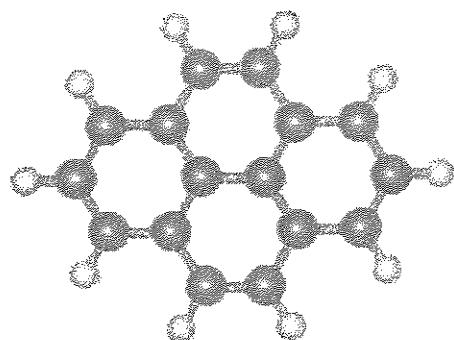
O comprimento calculado do pireno, tomando a distância do carbono 2 ao carbono 7 (ver figura 15 para a numeração dos átomos de carbono), é de $7,03 \text{ Å}$, o que está de acordo com cálculos anteriormente realizados^[62]. Se o comprimento for tomado a partir do hidrogênio correspondente ao carbono número 2, indo ao hidrogênio do carbono número 7, o comprimento da molécula é $9,23 \text{ Å}$. A largura da molécula, do carbono 4 ao 10 (ou do 5 ao 9, o que corresponde à mesma distância) é de $4,92 \text{ Å}$; considerando-se os átomos de hidrogênio, a largura passa a ser $6,80 \text{ Å}$. Então, pode-se dizer que os náilons equivalentes ao solvente Shpol'skii do pireno são os náilon-6 e -6,6, pois as dimensões (em torno de 7 Å) destes polímeros são as mais próximas do comprimento da molécula de pireno.

A figura 32 mostra, em escala de comparação, a molécula de pireno frente ao monômero de todos os náilons estudados. Nela, as esferas de diferentes cores correspondem a diferentes átomos: carbono (verde), hidrogênio (branco), oxigênio (vermelho) e nitrogênio (azul). Para fins de cálculo, foi necessário adicionar um radical metila a cada ponta do monômero

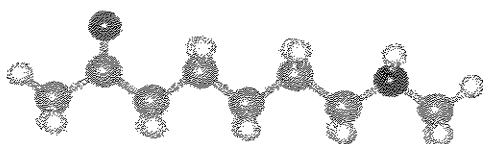
dos polímeros. Os grupos CH_3 adicionados, portanto, também são mostrados nas estruturas otimizadas da figura 32.

O pireno é uma sonda hidrofóbica. É baixa, portanto, sua solubilidade em água^[58]. Em presença de micelas e outros sistemas macromoleculares, o pireno se solubiliza preferencialmente no interior de regiões hidrofóbicas desses agregados^[58], comportamento esperado para uma molécula tão simétrica.

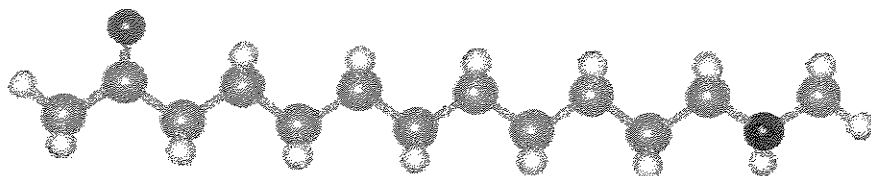
Pireno



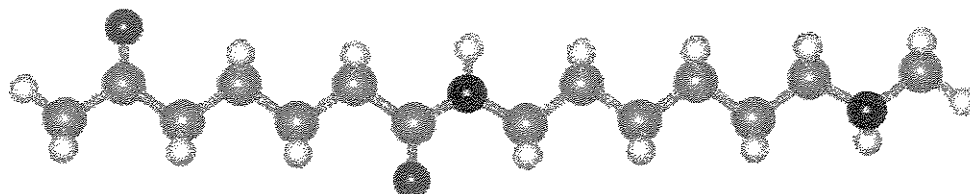
Náilon-6



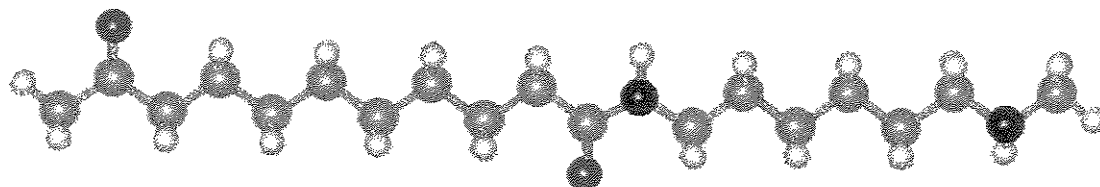
Náilon-11



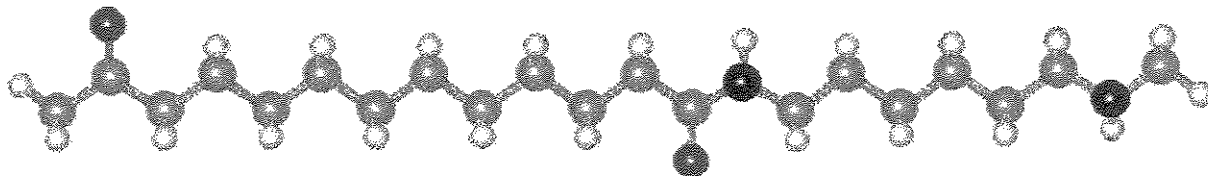
Náilon-6,6



Náilon-6,10



Náilon-6,12



Náilon-6,9

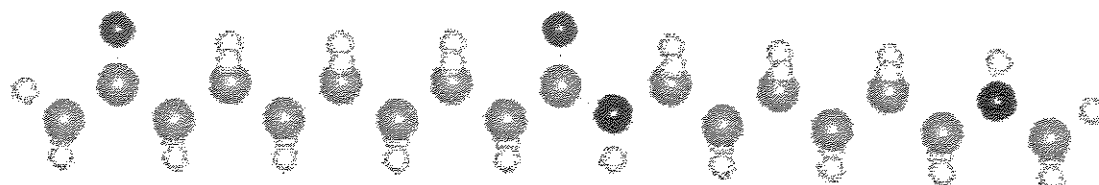


Figura 32. Dimensões relativas da molécula de pireno, comparadas às dimensões dos náilons na conformação estendida.

As cadeias em um náilon são unidas por ligações de hidrogênio^[4]. Essa ligação intercadeias gera uma estrutura supramolecular na qual duas cadeias de náilon-6 estão separadas por uma distância intercadeia de aproximadamente 4,8 Å^[87] (Figura 33), que é aproximadamente equivalente ao comprimento do eixo curto da molécula de pireno (4,9 Å).

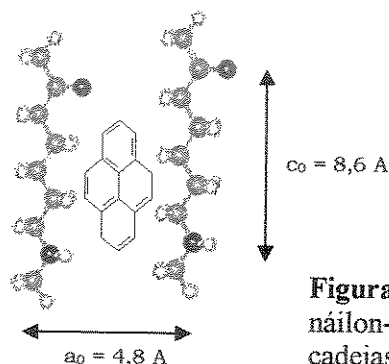


Figura 33. Dimensões da caixa formada por cadeias de náilon-6^[87], na qual se alojaria uma molécula de pireno. As duas cadeias de náilon-6, portanto, formam uma cavidade de adsorção da sonda.

Pode-se deste modo propor com base no esquema da figura 33 que as dimensões mostradas equivalem a uma “caixa” na qual a molécula de pireno pode ser adsorvida. No caso particular do náilon-6, este pode ser considerado uma matriz Shpol’skii para sonda, isto é uma matriz que por apresentar cavidades com dimensões aproximadas às do adsorvato produzem um espectro de fluorescência com a máxima resolução espectral^[84]. Em outras palavras, há boa correspondência entre o tamanho e a forma da “gaiola de solvente” e as dimensões moleculares da molécula-hóspede. Neste caso os grupos polares da matriz estão o mais próximo possível das moléculas de pireno. No caso do náilon-11, cujo monômero constituinte tem um comprimento linear muito maior que a da molécula hóspede (pireno) os grupos polares estão mais afastados e o ambiente no qual a molécula hóspede se encontra é, portanto, menos polar, o que se reflete nos valores da relação de intensidades e no tempo de decaimento.

No caso de náilons AABB, a análise é semelhante. As cadeias carboxílicas do náilon-6,6 formam uma caixa de dimensões equivalente às do pireno, podendo este também ser considerado matriz do tipo Shpol’skii. A polaridade desse náilon, inclusive, é similar à do náilon-6. Aumentando-se o tamanho da cadeia carboxílica (do náilon-6,6 para o náilon-6,12, passando pelo -6,10), mantendo constante o tamanho da componente amida (tabela 22, figura 32), o comprimento da cadeia alifática se torna maior do que o comprimento do

eixo mais longo do pireno, que passa a estar em um ambiente menos polar. Se esse comprimento se torna maior do que um certo valor crítico, o pireno passa a ser pouco sensível a mudanças do meio.

Os valores referentes ao comprimento dos monômeros dos náilons foram *plotados* em função das razões I_I/I_{III} obtidas para verificar se é possível estabelecer uma relação linear entre os valores. Disso resultaria que, conhecendo-se o tamanho do monômero do náilon, seria possível estimar o valor de sua polaridade na escala *py* e, portanto, relacioná-lo a um solvente comum.

O gráfico da figura 34 mostra a tentativa de correlação entre os dados de polaridade e as dimensões lineares das cadeias dos náilons.

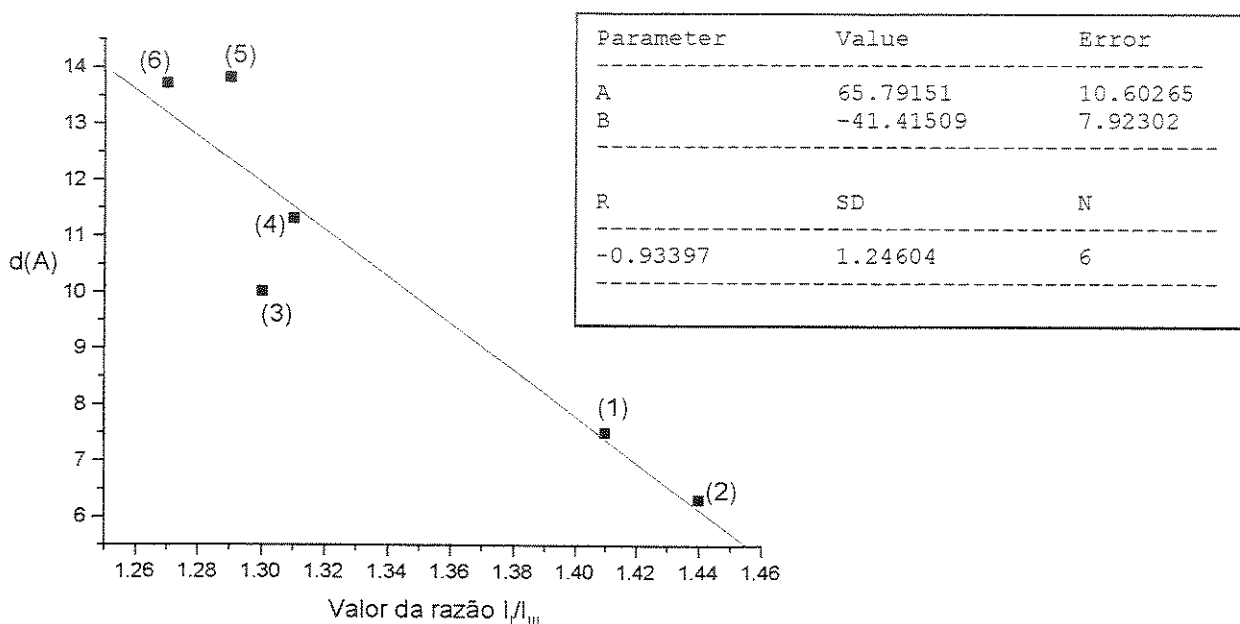


Figura 34. Correlação entre o comprimento linear do monômero, $d(\text{\AA})$ de cada náilon e seu respectivo valor da razão I_I/I_{III} : (1) náilon-6, (2) náilon-6,6, (3) náilon-6,9, (4) náilon-6,10, (5) náilon-6,12, (6) náilon-11.

Apesar de a correlação não ser ótima (coeficiente de correlação de 0,93397), observa-se a tendência esperada entre polaridade e razão de intensidades vibronicas I_I/I_{III} . Essa correlação apenas razoável é também observada quando se analisam dados para solventes, e é esperada em função da complexidade das forças intermoleculares.

Conclusões

Os resultados mostram que o pireno é sensível à polaridade dos náilons, assim como é sensível a sistemas como copolímeros EVA (etileno-acetato de vinila). Os náilons aqui estudados foram colocados em ordem crescente de polaridade de acordo com a família a que pertençam, AB ou AABB. Tal ordem crescente de polaridade foi estabelecida em função dos valores da razão I_I/I_{III} obtidos. Dessa forma, os polímeros podem ser relacionados a solventes comuns (tabela 19).

Os náilons de cadeia mais curta (náilons-6 e -6,6, tabela 22, figura 32) são os mais polares, o que pôde ser apontado mediante resposta das propriedades fotofísicas do pireno. Em função da relação de tamanhos da molécula dessa sonda e dos segmentos das cadeias de náilon, pôde-se inferir que o pireno é um sensor de polaridade de curto alcance: a partir de uma certa distância, suas propriedades fotofísicas são invariantes com a polaridade do meio (tabelas 20 e 21). Disso, pode-se fazer a extrapolação que os náilons-6 e -6,6 equivalem ao solvente Shpol'skii do pireno.

Assim como com outros polímeros (como os EVA's), a distribuição do tempo de vida de fluorescência do pireno sofre influência da polaridade do meio: tempos de vida menores são obtidos para os náilons mais polares de ambas as famílias.

Os dados obtidos permitem que o valor da razão I_I/I_{III} seja estimado para outros náilons além dos aqui estudados, desde que o tamanho da cadeia de seus monômeros seja conhecido. Porém, as tentativas de correlação seriam mais bem sucedidas para náilons de cadeia mais curta (abaixo de 9 \AA), pois nessa região os pontos obtidos são melhor ajustados por uma reta (figura 34). A inclusão do náilon-6,9 entre os polímeros estudados serviu para comprovar essa asserção.

A vantagem desta metodologia em relação a outras formas de determinação de polaridade é que a amostra não necessita de tratamento prévio; ou seja, ela pode ser usada na forma de pó, pérolas e filmes de quaisquer espessuras, preparados por diversos tipos de processamento. Vantajoso também é o fato de o pireno ser sensível à polaridade do meio independente do estado físico deste, o que justifica o uso desta sonda em sistemas líquidos e sólidos como sílicas^[58].

Referências

- [1] *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. 21, Ed. by Elvers, B., Hawkins, S., Schulz, G., 5th ed. (1992), 179-214.
- [2] Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G.; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol. 11, 1st ed., Wiley-Interscience, New York (1988), 315-375.
- [3] Billmeyer, F. W., Jr.; *Textbook of Polymer Science*, 3rd ed., Wiley-Interscience, New York (1984), 407-409.
- [4] *Nylon Plastics Handbook*, Ed. by Melvin I. Kohan, Hanser/Gardner Publ., Inc., Cincinnati, 1st ed. (1995), 69-103, 107-148.
- [5] Svoboda, M., Schneider, B., Stokr, J.; *Collect. Czech. Chem. Commun.* 56 (1991), 1461.
- [6] Bailey, W. I., Bird, C. N.; *J. Org. Chem.* 23 (1958), 996.
- [7] Goodman, I.; *J. Polym. Sci.* 17 (1955), 587.
- [8] Schulten, H. -R., Plage, B.; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 26 (1988), 2381.
- [9] Muthy, N. S., Minor, H.; *Polymer*, 36 (1995), 2499.
- [10] Khanna, Y. P., Kuhn, W. P.; *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 35 (1997), 2219.
- [11] Xenopoulos, A., Wunderlich, B.; *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 28 (1990), 2271.
- [12] Starkweather, H. W., Zoller, P., Jones, G. A.; *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 22 (1984), 1615.
- [13] *The Merck Index*, 20th ed., Merck & CO, Inc. (1996), 1304-1305.
- [14] Tonelli, A. E.; *J. Chem. Phys.* 54 (1971), 4637.
- [15] Itoh, T.; *Jpn. J. Appl. Phys.* 15 (1976), 2295.
- [16] Starkweather, H. W., Jones, G. A.; *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 19 (1981), 467.
- [17] Vergelati, C., Imberty, A., Pérez, S.; *Macromolecules*, 26 (1993), 4420.
- [18] *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Ed. by Edith Turi, Academic Press, Inc., New York, 1st ed. (1981), 325-326.
- [19] Starkweather, H. W., Jr.; *Macromolecules* 22 (1989), 2000.
- [20] Svoboda, M., Schneider, B., Stokr, J.; *Collect. Czech. Chem. Commun.* 55 (1990), 2233.
- [21] Davies, A. M. C., Grant, A., Gavrel, G. M., Steeper, R. V.; *Analyst* 110 (1985), 643.
- [22] Fukuda, M., Miyagawa, M., Kawai, H., Yagi, N., Kumura, O., Ohta, T.; *Polym. J.* 19 (1987), 785.
- [23] Margareta, A.; *Infrared Spectroscopy*, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, New York (1972), 439, 447-448.
- [24] Vasanathan, N., Salem, D. R.; *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 38 (2000), 516.
- [25] Wu, P., Siesler, H. W.; *J. Near Infrared Spectrosc.* 7 (1999), 65.
- [26] Schneider, B., Schmidt, P., Wichterle, O.; *Coll. Czech. Chem. Comm.* 27 (1962), 1749.
- [27] Dosekocilova, D., Schnieder, B., Sebenda, J.; *Coll. Czech. Comm.* 27 (1962), 1760.
- [28] Rotter, G., Ishida, H.; *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 30 (1992), 489.
- [29] Flory, P. J.; *Statistical Mechanics of Chain Molecules*; Wiley-Interscience: New York (1969).
- [30] McCrum, N. G., Williams, B. E.; *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*; Wiley: London (1967), 478-483.
- [31] Bunn, C. W., Garner, E. V.; *Proc. R. Soc. (Lond.)* 18A (1947), 39.
- [32] Holmes, D. R., Bunn, C. W., Smith, D. J.; *J. Polym. Sci.* 17 (1955), 159.
- [33] Kinoshita, Y.; *Makromol. Chem.* 33 (1959), 1.
- [34] Kawaguchi, A., Ikawa, T., Fujiwara, Y., Tabuchi, M., Monobe, K.; *J. Macromol. Sci.-Phys.* B20 (1980), 1.
- [35] Hiramatsu, N., Haraguchi, K., Hirakawa, S.; *Jpn. J. Appl. Phys.* 22 (1983), 335.
- [36] Arimoto, H.; *J. Polym. Sci. B* 1 (1963), 57.
- [37] Lindegren, C. R.; *J. Polym. Sci.* 50 (1961), 181.
- [38] McLaren, J. V.; *Polymer* 4 (1963), 175.
- [39] Hong, P. -D., Miyazaka, K.; *Polymer* 33 (1992), 3828.
- [40] Hatfield, G. R., Glans, J. H., Hammond, W. B.; *Macromolecules* 23 (1990), 1654.

- [41] Murthy, N. S., Curran, S. A., Aharoni, S. M., Minor, H.; *Macromolecules* 24 (1991), 3215.
- [42] Parker, J. P., Lindemeyer, P. H.; *J. Appl. Polym. Sci.* 21 (1977), 821.
- [43] Murthy, N. S., Stamm, M., Sibilila, J. P., Krimm, S.; *Macromolecules* 22 (1989), 1261.
- [44] Jones, N. A., Atkins, E. D. T., Hill, M. J., Cooper, S. J., Franco, L.; *Polymer* 38 (1997), 2689.
- [45] Zhang, Q., Mo, Z., Zhang, H., Liu, S., Cheng, S. Z. D.; *Polymer* 42 (2001), 5543.
- [46] Newman, B. A., Sham, T. P., Pae, K. D.; *J. Appl. Phys.* 48 (1977), 4092.
- [47] Goodpaster, J. V., Harrison, J. F., McGuffin, V. L.; *J. Phys. Chem. A* 102 (1998), 3372.
- [48] *Ullmann's Encyc. of Ind. Chem.*, vol. A-13, 5th ed., 271.
- [49] *Dictionary of Substances and Their Effects*; ed. Richardson, M. L. And Gangolli, S., vol. 6; The Royal Soc. Chem., 1996.
- [50]* Bayer, EP 20 817, 1979 (H. Harnisch).
- [51]* Fuji-Xerox, JP 82 144 567, 1981
- [52]* Pentel, JP 8 632 352, 1976 (K. Takemura)
- [53]* Wellcome Foundation, EP 125 701, 1984 (K. W. Bair)
- [54] Wells, C. H. J.; *Introduction to Molecular Photochemistry*; Halsted Press, N.Y., 1972.
- [55] Martins, T. D.; *Dissertação de Mestrado*; Universidade Estadual de Campinas, 2001.
- [56] Yamaki, S. B.; *Tese de Doutorado*; Universidade Estadual de Campinas, 2002.
- [57] Berlman, I. B.; *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*; 2nd ed., Academic Press, N. Y., 1971.
- [58] Karpovich, D. S.; Blanchard, G. J.; *J. Phys. Chem.* 99 (1995), 3951.
- [59] Kalyanasundaram, K., Thomas, J. K.; *J. Amer. Chem. Soc.* 99 (1977), 2039.
- [60] Winnik, F. M.; *Chem. Rev.* 93 (1993), 587.
- [61] Shpol'skii, E. V., Klimova, L. A.; *Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser.* 18 (1954), 357.
- [62] Dong, D. C., Winnik, M. A.; *Can. J. Chem.* 62 (1984), 2560.
- [63] Nakajima, A.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44 (1971), 3272.
- [64] Ham, J. S.; *J. Chem. Phys.* 21 (1953), 756.
- [65] Prado, E. A., Yamaki, S. B., Atvars, T. D. Z., Zimmerman, O. E., Weiss, R. G. - *J. Phys. Chem. B* 104 (2000), 5905.
- [66] Venkataraman, K.; *The Chemistry of Synthetic Dyes*, vol. 1, Academic Press, New York (1952).
- [67] Rys, P., Zollinger, H.; *Fundamentals of the Chemistry and Application of Dyes*, Wiley-Interscience, London (1972).
- [68] Canning, A. J., Jarman, C. G., Mykoluk, S.; *Pad-batch Dyeing of Plant Fibres*, Tropical Products Institute, London (1977).
- [69] Timofei, S., Schmidt, W., Kurunczi, L., Simon, Z. - *Dyes and Pigments* 47 (2000), 5.
- [70] Sokolovski, P., Garcia, C. M., Atvars, T. D. Z.; "Estudos Espectrofotométricos da Adsorção de Corantes e de Branqueantes Ópticos em Fibras de Viscose", in: *Anais do 7º Congresso Brasileiro de Polímeros (CD)*, Belo Horizonte – MG, out. (2003).
- [71] Thomas, J. K. - *J. Phys. Chem.* 91 (1987), 267.
- [72] Hara, K., Ware, W. R.; *Chem. Phys.* 51 (1980), 61.
- [73] Orlandi, G., Siebrand, W.; *Chem. Phys. Lett.* 15 (4) (1972), 465.
- [74] Sponer, H., Teller, E.; *Rev. Mod. Phys.* 13 (1941), 75.
- [75] Herzberg, G.; *Molecular Spectra and Molecular Structure*, vol. III; Krieger: N. Y., 1991.
- [76] Lakowicz, J. R.; *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2nd ed., Kluwer Academic & Plenum Publications, New York (1999).
- [77] de Andrade, M. L., Atvars, T. D. Z. - *J. Phys. Chem. B*: 2004 (in press).
- [78] Cruz, M. C. P., Cassiola, F. M., Atvars, T. D. Z. - *J. Appl. Polym. Sci.* 84 (2002), 1637.
- [79] <http://web.utk.edu/~athas/databank/amide/>
- [80] Holland, B. J., Hay, J. N.; *Polymer* 42 (2001), 4759.
- [81] O'Connor, D. V.; *Time-correlated Single Photon Counting*, Academia Press, London (1984), 181.

- [82] Brill, R.; *J. Prakt. Chem.* 161 (1942), 49.
- [83] Khanna, Y. P., Kuhn, W. P.; *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 35 (1997), 2219.
- [84] Birks, J. B.; *Photophysics of Aromatic Molecules*, John Wiley & Sons, London (1970).
- [85] *Encyclopedia of Computational Chemistry*; ed. Schleyer, P. R.; John Wiley & sons, 1998.
- [86] Dewar, M. J. S., Bingham, R. C., Lo, D. H.; *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975), 1285.
- [87] Léon, S., Alemán, C., Munoz-Guerra, S.; *Macromolecules* 33 (2000), 5754.

Apêndices

Apêndice I. Métodos semi-empíricos de cálculos de orbitais moleculares e o Hamiltoniano AM1

Os modernos métodos semiempíricos envolvem a geração de um campo auto-consistente (SCF), no qual a distribuição eletrônica é feita em função das energias cinética e potencial dos elétrons. Em parte, a energia potencial depende da distribuição dos elétrons; ou seja, a energia dos elétrons é uma função das interações inter-eletrônicas^[99]. Nos métodos LCAO (combinação linear de orbitais atômicos), estas interações são limitadas às interações de dois elétrons. No entanto, a avaliação das energias de interação de dois elétrons é difícil, o desenvolvimento dos métodos SCF se ramificou em dois^[99]: métodos *ab initio*, mais rigorosos nos cálculos, e métodos semiempíricos, nos quais são concedidas aproximações nos cálculos realizados.

Um Hamiltoniano semiempírico bastante utilizado por sua confiabilidade e ampla faixa de elementos para os quais é parametrizado é o AM1 (Austin Model 1). Este Hamiltoniano é um exemplo do modelo teórico NDDO^[100], no qual um grande número de integrais de sobreposição (*overlap integrals*) presumivelmente menos significantes não são explicitamente computadas na construção da matriz de Fock^[99]. A informação perdida com essa aproximação é, no entanto, recuperada em certo grau por um esquema semiempírico que compensa essa perda. Em termos de metodologia, o AM1 é basicamente uma expansão de, uma modificação em e uma reparametrização do modelo teórico geral encontrado no MNDO, do qual outro Hamiltoniano semiempírico, o PM3, também é uma variação^[99].

Apêndice II. Difrátogramas de raios-X dos náílon, obtidos a diferentes temperaturas.

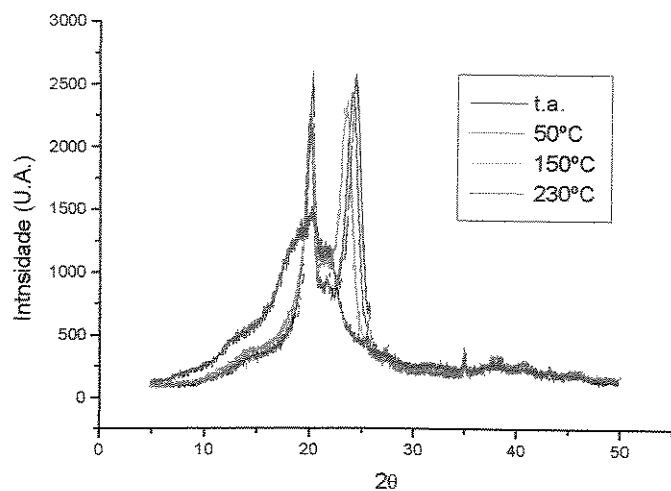


Figura 35a. Difrátogramas de raios-X do náilon-6, obtidos a diferentes temperaturas.

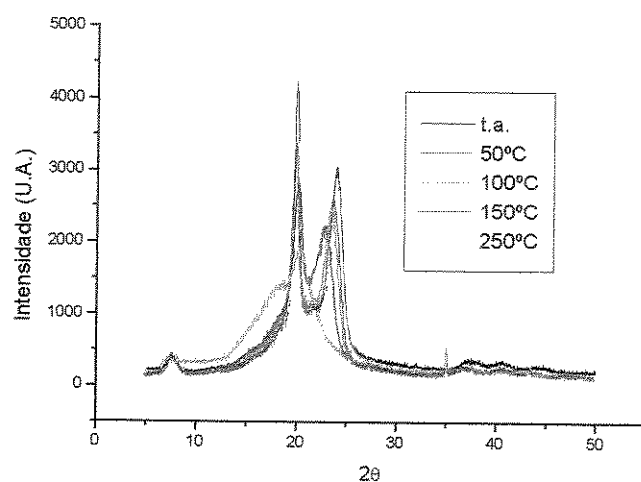


Figura 35b. Difrátogramas de raios-X do náilon-11, obtidos a diferentes temperaturas.

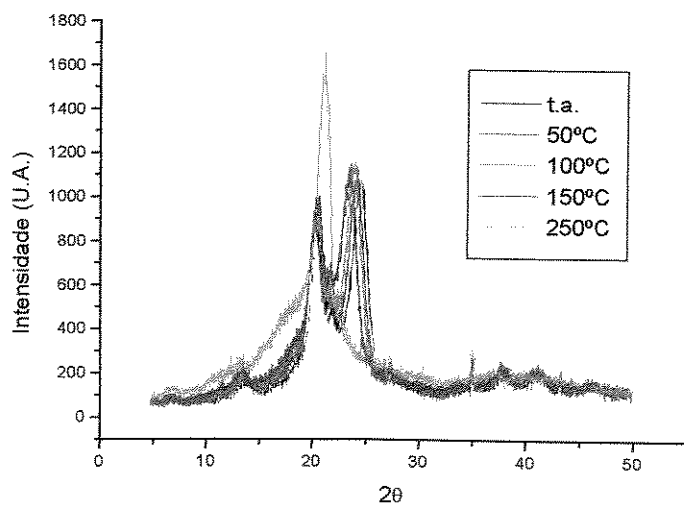


Figura 35c. Difrátogramas de raios-X do náilon-6,6, obtidos a diferentes temperaturas.

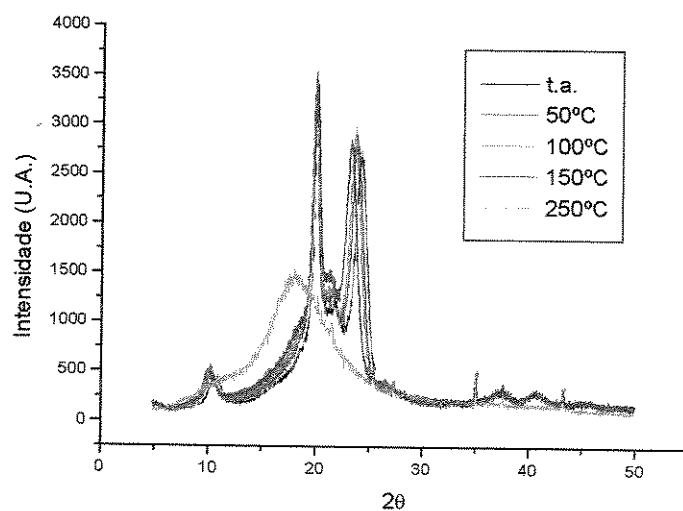


Figura 35d. Difrátogramas de raios-X do náilon-6,10, obtidos a diferentes temperaturas.

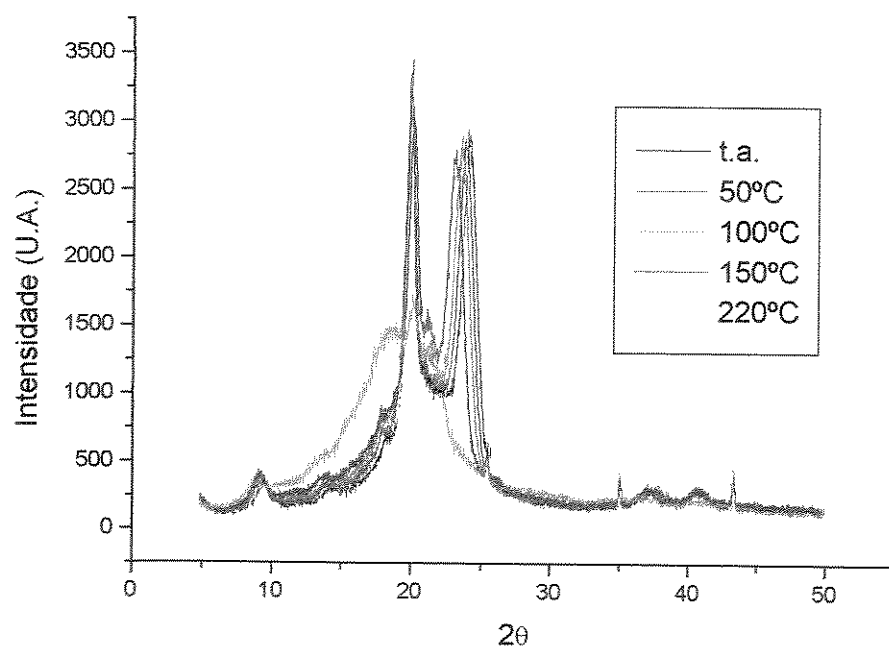


Figura 35e. Difratomogramas de raios-X do náilon-6,12, obtidos a diferentes temperaturas.