

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

"Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida por Edvaldo Sabadini e aprovada pela comissão julgadora"

18/03/1988

Teresa Dib Zambon Atvars

ESTUDO DAS RELAXAÇÕES EM POLÍMEROS

UTILIZANDO SONDAS LUMINESCENTES

TESE DE MESTRADO

EDVALDO SABADINI

ORIENTADORA: PROF. DR^ª TERESA DIB

ZAMBON ATVARS

CAMPINAS, 1988

UNICAMP

BIBLIOTECA CENTRAL

para meus pais *Paulo Sabadini* e
Ivonefe Cavalaro Sabadini e minhas
irmãs, *Edna, Elenice* e *Edméia*.

à memória de minha nona *Amélia* e do
professor *Miguel Gardin*

- AGRADECIMENTOS -

Aos amigos, Gilmar, Vilardes, Mauricio, Eliana, Marcelo e especialmente a Deborah e ao Duva pela dedicada amizade.

Aos amigos da república pelo grande companheirismo.

Aos amigos, Prof. Dr. Francisco Benedito Teixeira Pessine, Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran, Prof. José Machado Moita Neto e ao Prof. Dr. Carlos Alberto Caetano pelo apoio.

A todos os funcionários do Instituto de Química que contribuíram para a realização desse trabalho, em especial ao Fontana e ao Mário.

As empresas: Polipropileno, Poliolefinas e Rhodia, pelo fornecimento dos polímeros utilizados.

A direção do Instituto de Química e a FAPESP (Processo 84/2315-4) pelo apoio financeiro.

AGRADECIMENTO ESPECIAL:

Agradeço à Professora Doutora Teresa Dib Zambon Atvars, pela dedicada orientação e amizade. Muito me honra ter sido seu primeiro orientado.

ÍNDICE

	pag.
Resumo	1
Abstract	3
I- Introdução	5
1.1- Transição vítrea em polímeros	5
1.2- A fenomenologia da transição vítrea	5
1.2.1- Propriedades volumétricas	6
1.2.2- Propriedades termodinâmicas	6
1.2.3- Propriedades mecânicas	9
1.2.4- Propriedades eletromagnéticas	10
1.3- Relaxações em polímeros	12
1.4- Processos foto-físicos	14
1.4.1- Introdução	14
1.4.2- Processos unimoleculares	15
1.4.3- Processos bimoleculares	17
1.5- Cinética de decaimento radiativo	19
1.5.1- Fluorescência	19
1.5.2- Fosforescência	21
1.6- O uso de moléculas luminescentes para o estudo das rela- ções em polímeros	23
1.6.1- Polarização da fluorescência	23
1.6.2- Dependência da luminescência de moléculas sonda com a temperatura	27
1.7- Objetivos do trabalho	28
2.1- Purificação das substâncias	30
2.1.1- Purificação dos solventes	30
2.1.2- Purificação dos polímeros	31

2.1.3-	Purificação das sondas luminescentes	33
2.2-	Preparação das amostras	34
2.2.1-	Preparação dos filmes à partir de solução	34
2.2.2-	Preparação por fusão das matrizes poliméricas com as sondas	35
2.2.3-	Dispersão das sondas no polietileno glicol-600	36
2.3-	Instrumentação	37
2.4-	Detalhes experimentais	41
2.4.1-	Descrição da técnica utilizada para a variação da temperatura	41
2.5-	Tratamento estatístico dos dados	44
3.1-	Fotofísica de moléculas sonda nas matrizes poliméricas .	46
3.1.1-	Fotofísica do antraceno	46
3.1.2-	Fotofísica da benzofenona	50
3.2-	As relaxações dos polímeros estudadas à partir da desa- tivação da fluorescência do antraceno	59
3.3-	As relaxações dos polímeros estudadas à partir da desa- tivação da fosforescência da benzofenona	69
3.3.1-	Relaxação do poliestireno	69
3.3.2-	Relaxação do poliacetato de vinila	76
3.3.3-	Relaxação do polipropileno	81
3.3.4-	Relaxação do polietileno de baixa densidade	86
3.3.5-	Relaxação do polietileno glicol-600	92
3.4-	A relaxação vítrea (T_g) do polietileno glicol-600 à partir da luminescência do antraceno	96
3.5-	Conclusão	100
3.6-	Perspectivas	101
	Referências	103

ESTUDO DAS RELAXAÇÕES EM POLÍMEROS UTILIZANDO
SONDAS LUMINESCENTES:

R E S U M O:

Algumas relaxações de polímeros orgânicos foram estudadas utilizando sondas luminescentes dispersas nos polímeros. Foram estudados os seguintes polímeros: poliestireno, poliacetato de vinila, polipropileno, polietileno de baixa densidade e polietileno glicol-600. Utilizamos o antraceno e a benzofenona dispersos nestes polímeros para analisar a dependência com a temperatura das emissões de fluorescência e fosforescência dessas sondas luminescentes. Para isso, foi necessário realizar um estudo das propriedades fotofísicas destas substâncias dispersas nas matrizes, sendo caracterizados: os tipos de emissão, a mudança nos processos fotofísicos causados pelas interações com as matrizes e a formação de agregados. O estudo da dependência com a temperatura da intensidade de fluorescência do antraceno disperso nos polímeros permitiu que se determinasse a temperatura da relaxação vítrea (transição vítrea) do polietileno glicol-600, que envolve o movimento micro-browniano de aproximadamente 50 unidades metilênicas da cadeia do polímero. Esta relaxação pode ser observada devido a diferença nas propriedades luminescentes do antraceno isolado na matriz e forma cristalina, que é formada após essa relaxação. As re-

laxações que envolvem o movimento de pequenos grupos dos polímeros não foram observadas utilizando esta sonda fluorescente. Estas relaxações foram obtidas através da dependência com a temperatura da intensidade de fosforescência da benzofenona dispersa nos polímeros, observando-se uma diminuição abrupta da intensidade de fosforescência na região da relaxação resultante de uma mudança no processo fotofísico da sonda fosforescente. O mecanismo desta mudança foi discutido, podendo envolver uma desativação por formação de excíplexos (relaxação no poliestireno) e/ou desativação por colisão de oxigênio molecular com a sonda (todos os polímeros). Com esta sonda foi possível se determinar a temperatura para: a rotação do grupo fenila no poliestireno (relaxação θ); a relaxação de grupos metoxi pertencentes a impurezas copolimerizadas com o poliacetato de vinila; a reorientação de grupos metilas do polipropileno; a relaxação de algumas unidades metilênicas pertencentes a cadeia do polietileno (relaxação θ) e a relaxação θ no polietileno glicol, que envolve o movimento de 3 a 4 grupos metilênicos pertencentes a cadeia principal desse polímero.

A B S T R A C T:

Some relaxations of organic polymers were studied using luminescence probes dispersed in the polymers. We have studied the following polymers: poly(styrene), poly(vinyl acetate), poly(propylene), low density poly(ethylene) and poly(ethylene glycol)-600.

Anthracene and benzophenone were dispersed in these polymers to analyse the temperature dependence on both fluorescence and phosphorescence emissions. Therefore, it was necessary to make a search of the photophysical properties of these probes in the polymers, as: kind of emission, change of photophysical processes resulting from the interactions with the polymers and formation of aggregates in the matrices.

The studies of the temperature dependence on the fluorescence intensity of the anthracene dispersed in these polymers, allowed us to determine the glass relaxation (glass transition) temperature of poly(ethylene glycol)-600, which is associated with micro-brownian movement of about 50 methylenic units of the polymer chain. This relaxation could be observed due to the difference of the photophysical processes of monomeric and crystal anthracene, since the latter is formed after the relaxation.

The relaxations that include the movement of small groups of these polymers, was not observed using this fluorescence probe molecule. These relaxations were observed by the dependence on phosphorescence intensity of the benzophenone dispersed in these polymers. This process is characterized by the decrease of

phosphorescence intensity in the temperature range of relaxation, indicate changes in the photophysical properties of the probe molecule.

The mechanism of these changes was studied and may involve a desaturation by excimer formation (relaxation in poly(styrene)) and/or by collision between molecular oxygen and the probe molecule (all polymers). The following results were obtained: determination of the relaxation temperatures for: (a) rotation of phenyl groups of the poly(styrene) (δ relaxation); (b) rotation of the methoxy groups copolymerized as impurities of the poly(vinyl acetate); (c) reorientation of the methyl groups of the poly(propylene); (d) rotation of some methylenic units of the chain of poly(ethylene) (δ relaxation); (e) and the δ relaxation in poly(ethylene glycol)-600, that involves the movement of 3 to 4 methylenic groups of the main chain.

-CAPÍTULO 1-

1- INTRODUÇÃO:

1.1- TRANSIÇÃO VÍTREA EM POLÍMEROS:

Os vidros sintéticos já são conhecidos há vários milênios, porém, a fenomenologia do processo de vitrificação não foi explorada antes de 1920. Assim, o estudo inicial do fenômeno de transição vítrea é mais recente que a descoberta da radioatividade.

A classe dos polímeros orgânicos sintéticos deu grande impulso ao estudo da transição vítrea. O requisito mais importante para a formação do estado vítreo é a existência de alguma barreira para a cristalização. Essa barreira pode ser atribuída à assimetria na estrutura do material, que impedirá a existência de um estado cristalino, ou a falta de energia térmica suficiente que permita ao material se organizar em um cristal, ou ainda, pela combinação dos dois fatores anteriores (1).

1.2- A FENOMENOLOGIA DA TRANSIÇÃO VÍTREA:

Muitas propriedades físicas do material podem sofrer mudanças mais ou menos drásticas na faixa de temperatura da transição vítrea. A mais familiar, e talvez tecnologicamente a mais importante delas, é a mudança do material de viscoso e flexível, quando o mesmo se encontra acima da faixa de temperatura de transição, para duro e quebradiço, quando está abaixo da mesma. A fenomenologia da transição vítrea pode

ser dividida em quatro partes: volumétrica, termodinâmica, mecânica e eletromagnética (1).

1.2.1- PROPRIEDADES VOLUMÉTRICAS:

A variação do volume é a medida mais utilizada para a localização da temperatura de transição vítrea (T_g). Geralmente, o volume específico do material é determinado como, uma função da temperatura. Quando a T_g é atingida, o coeficiente de expansão térmica sofre uma mudança brusca, o que permite localizar a faixa de transição com relativa facilidade (1).

1.2.2- PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS:

Alguns líquidos podem permanecer em temperaturas abaixo dos seus pontos de congelamento por longo período sem se cristalizarem. Líquidos neste estado são ditos super-resfriados. Diz-se que um sistema termodinâmico, em uma temperatura específica, está em uma condição metaestável, se todas as pequenas mudanças isotérmicas de suas variáveis termodinâmicas independentes resultarem em um aumento na sua energia livre, enquanto grandes mudanças isotérmicas, nessas variáveis, podem levar a um estado de menor energia livre. Um líquido super-resfriado é um estado metaestável com respeito à fase cristalina. A transição de um estado metaestável para o estado estável muitas vezes não ocorre devido à existência de uma barreira de energia livre. A cristalização espontânea é interpretada como resultante de acúmulo aleatório (por flutuação térmica) de energia livre suficiente para um líquido passar por esta barreira. O estado vítreo de um líquido é um

estado metaestável (2). O exemplo das variações das funções de estado volume molar, entalpia (H), expansão térmica e capacidade calorífica com a temperatura para a glicose (figura 1.1) ilustra seu comportamento para os estados e suas transições.

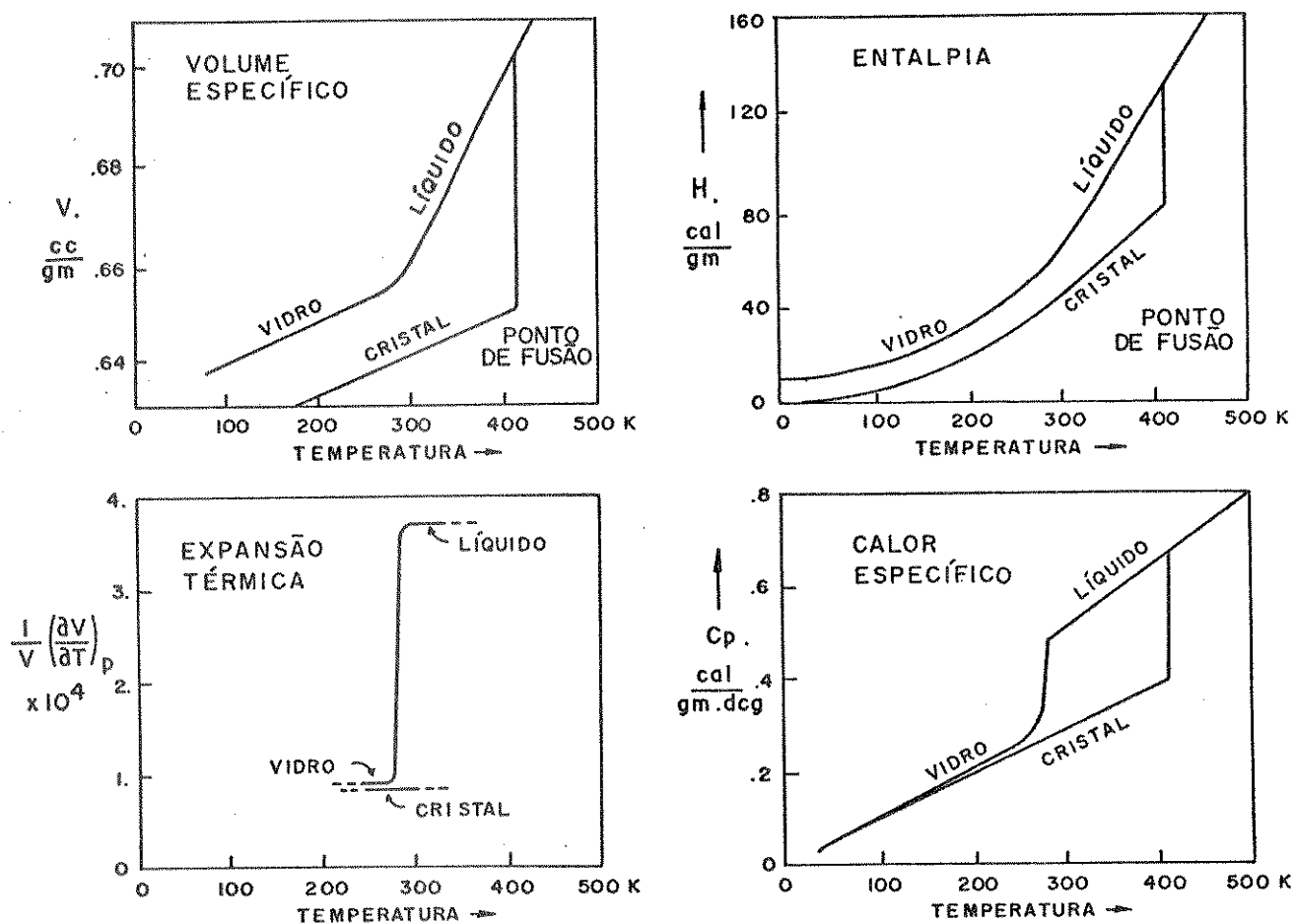


Figura 1.1- Propriedades termodinâmicas da glicose (2).

Aparentemente, um material no estado vítreo mantém a estrutura, energia e volume do líquido, mas as variações na energia e no volume, com a temperatura, são similares às de um sólido cristalino, em magnitude. Um vidro é um líquido no qual certos graus de liberdade característicos do líquido estão "congelados" (1).

Boyer e Spencer (3) designaram a transformação vítrea como sendo uma transição de segunda ordem, isto é, as duas "fases" envolvidas diferem na segunda derivada da energia livre, G , em função da temperatura e pressão, mas não na energia livre ou em sua primeira derivada. Assim o volume $V = (\partial G / \partial P)_T$ (equação 1) não se altera na transição, mas o coeficiente de expansão:

$$\alpha = (1/V) \cdot (\partial V / \partial T)_P = (1/V) \cdot (\partial^2 G / \partial P \partial T) \quad (1.2)$$

sofrerá uma mudança abrupta (ver figura 1.1). Analogamente, a entalpia:

$$H = G - T \cdot (\partial G / \partial T)_P \quad (1.3)$$

praticamente não sofre mudança na transição líquido/vítrea, enquanto que:

$$C_p = (\partial H / \partial T)_P = -T \cdot (\partial^2 G / \partial T^2)_P \quad (1.4)$$

sofre uma mudança abrupta (ver figura 1.1). Entretanto, estas considerações se aplicam somente para sistemas termodinâmicos em equilíbrio. Não é muito adequado se referir à transformação vítrea como uma transição de segunda ordem, a menos que esta seja entendida como um mecanismo termodinâmico de "congelamento" de graus de liberdade do sistema envolvido (2). O vidro é definido como um material amorfo, ou não cristalino, onde certos graus de liberdade internos, característicos do líquido, não tem tempo de entrar em equilíbrio termodinâmico com sua vizinhança, e são "congelados" por uma barreira de energia confi-

guracional. A formação do vidro provavelmente afeta o termo da energia potencial do Hamiltoniano do líquido e não o termo da energia cinética (2).

1.2.3- PROPRIEDADES MECÂNICAS:

O estudo da relação entre viscosidade e temperatura é um dos métodos mais antigos para se determinar a região de transição vítrea. Geralmente, a viscosidade aumenta com a queda da temperatura. Para polímeros, o estudo das propriedades viscoelásticas como função da temperatura é muito importante. Em geral, existem cinco regiões de comportamento viscoelástico para um polímero amorfo, conforme mostrado na figura 1.2.

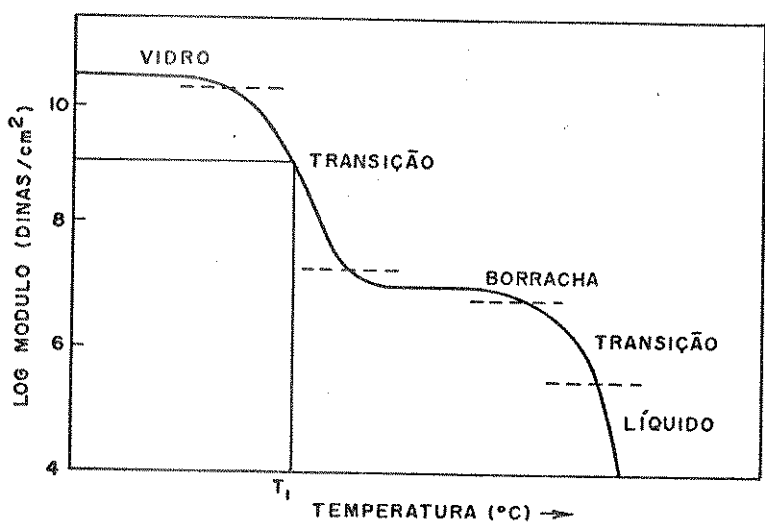


Figura 1.2: Regiões viscoelásticas de um polímero amorfo.

Na figura 1.2 o módulo de 10^9 dinas/cm² foi definido arbitrariamente como a temperatura de inflexão, T_i. A temperatura T_i é aproximadamente igual a temperatura vítrea (T_g). Tobolsky sugeriu que nesta temperatura segmentos do polímero sofram pequena difusão em resposta à tensão imposta, em uma taxa que é comparável à taxa de tensão externa aplicada sobre o polímero (1).

1.2.4 - PROPRIEDADES ELETROMAGNÉTICAS:

O estudo do comportamento dielétrico de materiais em várias frequências é um dos métodos mais importantes na investigação da vitrificação. A grandeza de maior interesse nestas propriedades é a relaxação dielétrica, responsável pelo atraso na resposta do sistema à uma mudança nas forças dielétricas agindo sobre a substância. Algumas investigações foram realizadas para a determinação da T_g de polímeros amorfos a partir de suas propriedades mecânicas e dielétricas, e os resultados são similares.

As moléculas polares em um campo elétrico alternado giram para atingir uma distribuição de equilíbrio dinâmico na orientação molecular com correspondente polarização dielétrica. Este processo de relaxação depende da estrutura, e o tempo de relaxação reflete diretamente o movimento de rotação das moléculas. Kauzmann avaliou dados dielétricos para vários materiais vítreos e comparou-os com suas respectivas temperaturas de transição vítrea, concluindo que a vitrificação é um processo de relaxação no qual as moléculas saltam de uma posição de equilíbrio para uma outra devido à agitação térmica. As medidas dielétricas permitem a identificação do tipo de movimento respon-

sável pela dispersão dielétrica observada, mas o método requer a presença de grupos polares (1).

Um outro método valioso para estudar movimentos em materiais sólidos é a ressonância magnética nuclear (RMN). Um magnéto nuclear é conhecido por ser fortemente afetado tanto pelo ambiente em que se encontra quanto pelo seu próprio movimento. O movimento possui um efeito de provocar uma variação no campo local, aguçando a linha de ressonância. Assim, abaixo da temperatura de transição vítrea, os prótons da substância apresentam uma linha larga no espectro de RMN uma vez que seus movimentos são relativamente lentos. Com o aumento da temperatura, aumentam-se também os movimentos, e o pico no espectro vai se estreitando até que se atinja a T_g , quando então se observa um estreitamento pronunciado da linha de ressonância (1). D. W. McCall (4) estudou as transições vítreas de vários polímeros pelo método de RMN e considerou as teorias seriamente deficientes.

Terry e seus colaboradores (5) investigaram mecanica e dielectricamente, as relaxações para vários polímeros amorfos devidas tanto ao movimento micro-Browniano da cadeia principal, como também ao movimento de grupos acima da temperatura de transição vítrea. Subsequentemente, Miyake (6) propôs fórmulas aproximadas para calcular o espectro de correlação temporal de dados de RMN, posteriormente aplicados à relaxações devido ao movimento micro-Browniano em vários polímeros amorfos. A comparação entre os resultados obtidos por Terry e seus colaboradores (5) e Miyake (6) mostram que:

- (1) As formas de atraso e correlação espectral para relaxações dielétricas, mecânicas e RMN, são totalmente diferentes;
- (11) Na mesma temperatura, o atraso do tempo de correlação para o máximo de cada espectro decresce na seguinte ordem:

$$\epsilon_{\text{mecânico}} > \epsilon_{\text{dielétrico}} > \epsilon_{\text{RMN}}$$

(III) A dependência do tempo de atraso com a temperatura ou a energia de ativação é aparentemente a mesma em todos os três tipos de relaxação (7).

1.3- RELAXAÇÕES EM POLÍMEROS:

As propriedades eletromagnéticas dos polímeros permitem o estudo de uma série de relaxações associadas com certos tipos de movimentos que ocorrem nos polímeros. Essas relaxações são designados α , β , γ , δ , ϵ , ... etc, em ordem decrescente da temperatura. Pode-se associar cada relaxação a um tipo particular de movimento para cada polímero. Para exemplificar a relação entre a designação e a temperatura observada apresentaremos uma revisão das relaxações observadas para o polietileno. O polietileno exibe três regiões de relaxação, denotadas por α , β e γ em ordem decrescente de temperatura, estudadas pela variação das propriedades dielétricas, mecânicas e RMN medidas à temperatura, à frequência constante (7). Segundo Khana e seus colaboradores (8), o mecanismo da relaxação α (entre 20°C e 70°C) para o polietileno envolve movimentos da região interfasial (dobras) que requerem mobilidade da região interfasial no cristal. Os autores (8) observaram a relaxação β na faixa de temperatura de -5°C a -35°C; segundo eles, a natureza da relaxação β não foi ainda esclarecida, mas é comumente atribuída à fase amorfa. Propõe-se que a relaxação β é a relaxação vítrea (T_g), apesar de que a determinação da T_g para o polietileno ainda é bastante controversa. Os principais argumentos em favor da designação da relaxação β como sendo a transição vítrea são os seguintes:

(1) A intensidade da relaxação β tende a ser maior para o polietileno de baixa densidade, que possui uma fração amorfa maior do que para o polietileno de alta densidade. A relaxação β pode representar movimentos na fase amorfa, e, portanto pode ser classificada como Tg;

(11) Com base em avaliações quantitativas da diferença na capacidade calorífica entre polietileno cristalino e polietileno amorfo, Wunderlich propôs que a Tg ocorre em -36°C , que está de acordo com a temperatura da relaxação β sugerida pelos autores (8). Observam ainda que a temperatura da relaxação β tende a se elevar com o aumento da massa molecular do polímero, é influenciada pelo grau de ramificação, reforçando sua hipótese com base em um artigo de Boyd (9) que conclui que a transição vítrea é a relaxação β .

A relaxação β deve, portanto, estar associada com vários tipos de movimentos que ocorrem na região interfasial do polímero (8).

O processo de relaxação β' ($\sim -110^{\circ}\text{C}$) no polietileno envolve o movimento de segmentos curtos do polímero (três a quatro unidades metilênicas) pertencente à fase amorfa ou às extremidades de cadeia da fase cristalina do polímero. Descobriu-se através de RMN que as relaxações α e β' são compostas de, pelo menos, duas relaxações combinadas (7). Hideshima e colaboradores (10) estudaram as relaxações em polietileno linear na faixa de -100°C a $+100^{\circ}\text{C}$ e mostram que este polímero apresenta cinco processos de relaxação moleculares, que eles designaram por β'_1 , β'_2 , β , α' e α . Observaram que β'_1 e β são dois modos distintos, que ocorrem na região interlamelar amorfa, enquanto que β'_2 e α' são atribuídos ao movimento lamelar das camadas superficiais. Já o processo de relaxação α deve ocorrer no interior do cristal, onde apenas esta relaxação não muda em presença de solvente. Outro tipo de re-

1.4.2 - PROCESSOS UNIMOLECULARES (13):

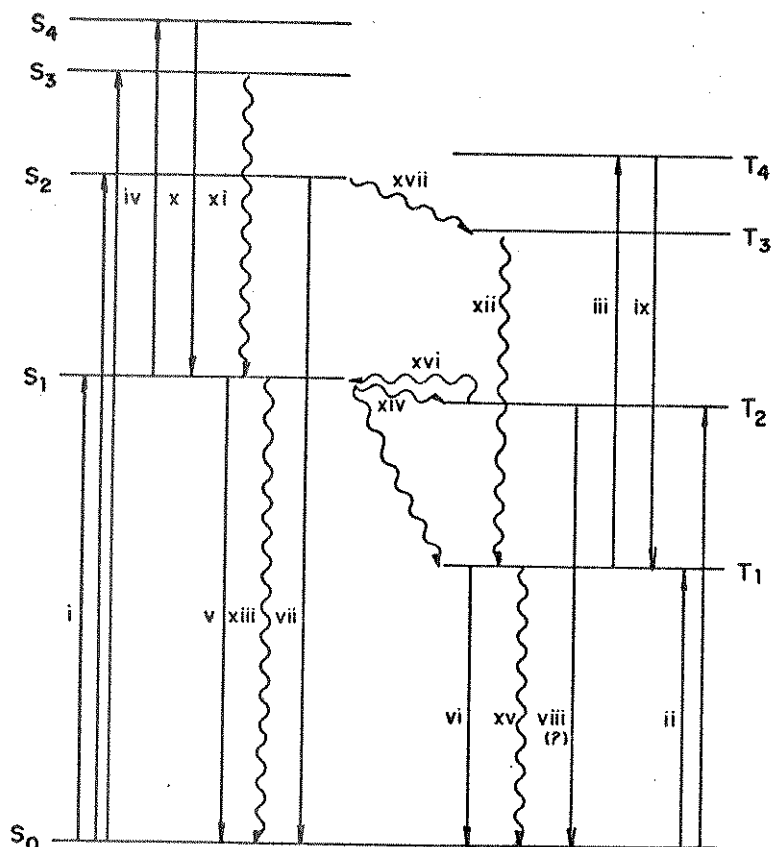


Figura 1.3- Processos fotofísicos unimoleculares, onde as linhas retas (+) referem-se às transições radiativas e as linhas onduladas (∩) às transições não-radiativas (diagrama de Jablonski).

Os processos fotofísicos unimoleculares podem ocorrer em moléculas isoladas na fase de vapor, à baixa pressão, ou em soluções diluídas podendo ser divididos nas seguintes categorias:

(A) Absorção - transição na qual a molécula é excitada de um estado eletrônico de menor energia para um de maior pela absorção de um fóton.

(i) $S_0 \rightarrow S_1$ e $S_0 \rightarrow S_p$, são permitidos pela regra de seleção e correspondem às absorções mais intensas do espectro eletrônico;

(ii) $S_0 \rightarrow T_1$ e $S_0 \rightarrow T_q$, são proibidas pela regra de seleção, mas podem ser observadas pelo uso de fontes de luz intensa ou métodos de perturbação;

(iii) $T_1 \rightarrow T_q$, comumente é observado por "flash" fotólise, e envolve primeiramente popular T_1 por um cruzamento intersistema a partir de S_1 ;

(iv) $S_1 \rightarrow S_q$, é observado por "flash" fotólise de nanosegundo, em que S_1 é inicialmente populado por "flash" de luz intensa de curta duração.

(B) Luminescência - transição na qual a molécula é desativada de um estado eletrônico mais alto para um mais baixo, pela emissão de um fóton. No caso da desativação envolver estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin, ela é dita fluorescência, e no caso de estados de diferentes multiplicidade, fosforescência.

(v) $S_1 \rightarrow S_0$, fluorescência de curta duração ($\sim 1-10^3$ ns);

(vi) $T_1 \rightarrow S_0$, fosforescência, em que o tempo de duração ($\sim 1-10^4$ ms) é mais longo que a fluorescência, devido à transição ser proibida por multiplicidade de spin.

(vii) $S_p \rightarrow S_0$, fluorescência que é observada em raros compostos, notadamente no azuleno;

(viii) $T_q \rightarrow T_1$, fluorescência que é observada em raros compostos, notadamente no fluoranteno;

(ix) $T_q \rightarrow T_1$, fluorescência correspondente ao processo inverso de absorção ($T_1 \rightarrow T_q$) (iii), é observada no azuleno e no naftaleno;

(x) $S_p \rightarrow S_1$, fluorescência que jamais foi observada;

(C) Transições não-radiativas, são processos de desativação vibracional de diferentes estados eletrônicos, e quando envolvem estados de uma mesma multiplicidade de spin são chamados de conversão interna, e no caso de envolverem estados de diferentes multiplicidades de spin, chamados de cruzamento intersistema;

(xi), (xii) e (xiii), $S_p \rightsquigarrow S_{p-1}$ ou $T_q \rightsquigarrow T_{q-1}$, conversão interna;

(xiv) e (xv), $S_p \rightsquigarrow T_q$ ou $T_q \rightsquigarrow S_p$, cruzamentos intersistema;

(xvi) $T_1 \rightsquigarrow S_1$, cruzamento intersistema, pode ocorrer entre níveis isoenergéticos por ativação térmica de T_1 durante seu tempo de vida. Este processo (tipo eosina) conduz a decaimento fluorescente, resultando no mesmo espectro da fluorescência normal, mas em temperatura e tempo de vida diferentes;

(xvii) $S_p \rightsquigarrow T_q$, cruzamento intersistema de estados eletrônicos excitados singletes mais altos.

1.4.3 - PROCESSOS BIMOLECULARES (13):

Os processos fotofísicos bimoleculares podem ocorrer em sistemas concentrados ou agregados, devido às interações com moléculas da mesma espécie ou diferentes. Podem ser divididos em cinco tipos:

(A) Processos de perturbação onde uma interação com uma molécula adjacente pode perturbar os níveis de energia de um hidrocarboneto aromático e modificar suas propriedades e seu comportamento fotofísico. O desdobramento de Davydov que modifica as características da absorção de um cristal aromático pode ser considerado como um processo de perturbação homopolar. Um aumento na eficiência do cruzamento intersistema

ma produzido por interações com moléculas paramagnéticas (por exemplo, oxigênio), ou moléculas que contenham átomos pesados, são exemplos de perturbação heteropolar.

(B) Processos de transferência e migração da excitação. A interação entre uma molécula excitada e uma não excitada pode levar à transferência de energia seja por processos radiativos ou não-radiativos.

(C) Formação de complexos entre duas moléculas não excitadas. Hidrocarbonetos aromáticos não fazem associação no estado fundamental, porém, moléculas de corantes em soluções concentradas podem formar complexos moleculares.

(D) Formação de complexos entre uma molécula excitada e uma não excitada. Muitos hidrocarbonetos aromáticos em seu primeiro estado eletrônico excitado singlete ($^1M^*$) interagem com moléculas não excitadas (1M) da mesma espécie,

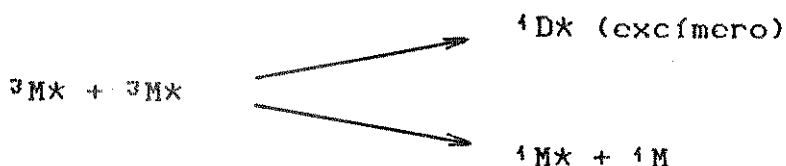


para produzir dímeros excitados que estão dissociados no estado fundamental. Tais complexos são conhecidos como excímeros. Os excímeros comportam-se como uma espécie molecular distinta e exibem características próprias de fluorescência e outras propriedades fotofísicas. Complexos excitados heteropolares, que também se encontram dissociados no estado fundamental, são conhecidos por excíplexos (1Ex), e sua formação pode ser representada por:



onde 1Q é uma molécula não excitada;

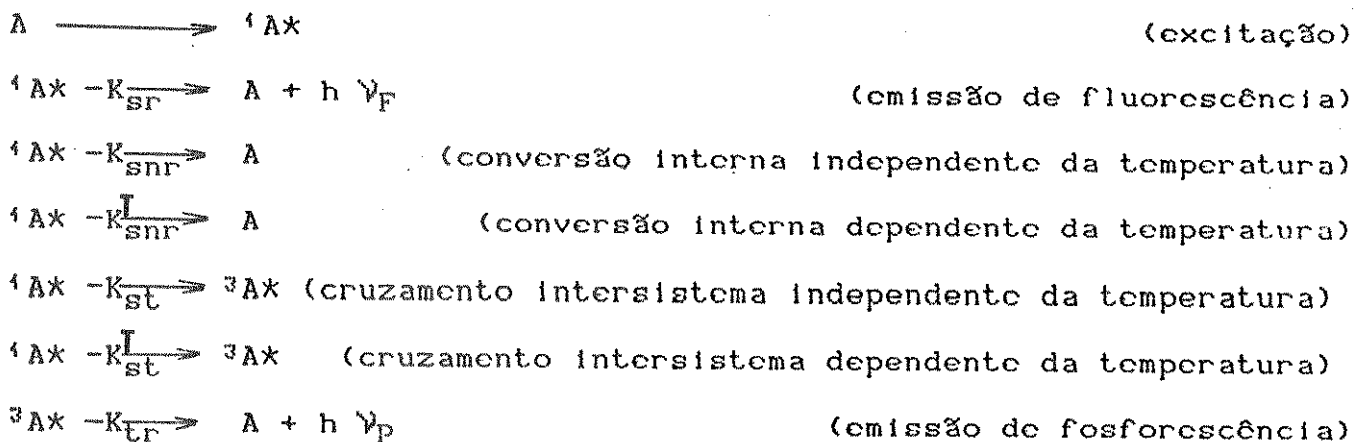
(E) Interação entre duas moléculas excitadas. O último tipo de processo bimolecular para ser considerado é o que ocorre entre duas moléculas no estado excitado. Tal processo pode ser observado com moléculas idênticas no estado excitado triplete (${}^3M^*$), quando sua concentração é alta.

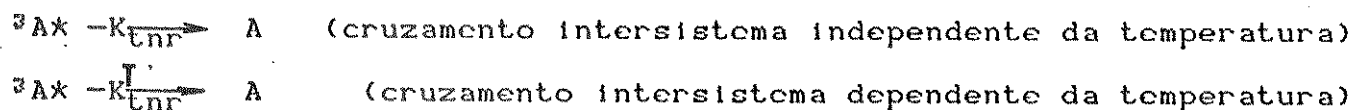


1.5 - CINÉTICA DE DECAIMENTO RADIATIVO:

1.5.1 - FLUORESCÊNCIA (14):

A dependência da emissão de luminescência com a temperatura pode ser analisada escrevendo esquematicamente os processos fotofísicos de uma molécula genérica A:





Segundo este esquema, A, ${}^1\text{A}^*$ e ${}^3\text{A}^*$ representa a molécula A no estado fundamental, no estado singlete excitado e no estado tripleto excitado respectivamente e K as constantes de velocidade para as transições radiativas e não-radiativas.

O rendimento quântico de fluorescência (Φ_F) é descrito pela equação 1.5:

$$\Phi_F = K_{\text{sr}} / (K_{\text{sr}} + K_{\text{snr}} + K_{\text{st}} + K_{\text{st}}^{\text{I}} + K_{\text{snr}}^{\text{I}}) \quad (1.5)$$

e a intensidade de fluorescência (I_F) é dada por:

$$I_F = K_1 \cdot I_0 \cdot \Phi_F \quad (1.6)$$

onde I_0 é a intensidade da luz de excitação e K_1 a constante de proporcionalidade.

Em temperaturas baixas os processos dependentes da temperatura podem ser desprezados e a intensidade de fluorescência (I_{F0}) é dada pela equação 1.7:

$$I_{F0} = K_1 \cdot I_0 \cdot K_{\text{sr}} / (K_{\text{sr}} + K_{\text{snr}} + K_{\text{st}}) \quad (1.7)$$

Das equações 1.5, 1.6, 1.7 se obtém a seguinte relação:

$$(I_{F0}/I_F) - 1 = (K_{\text{snr}}^{\text{I}} + K_{\text{st}}^{\text{I}}) / (K_{\text{sr}} + K_{\text{snr}} + K_{\text{st}}) \quad (1.8)$$

Se nós assumirmos que k_{snr}^T e k_{st}^T são determinadas por uma relação do tipo Arrhenius, $A \exp(-E_a/RT)$, então um gráfico de $\ln[(I_{FO}/I_F) - 1]$ em função de $1/T$ será linear se:

- (a) k_{snr}^T ou k_{st}^T forem desprezíveis ou
- (b) as energias de ativação (E_a) para cada um dos processos forem idênticas. Nestes casos pode-se determinar a energia de ativação para os processos de decaimentos não-radiativos do estado singlete excitado dependentes da temperatura pelo coeficiente angular da curva. Se k_{snr}^T e k_{st}^T não são desprezíveis e possuem energias de ativação diferentes, então o gráfico apresentará uma curvatura distinta.

1.5.2- FOSFORESCÊNCIA (14):

O rendimento quântico de fosforescência (Φ_p) é dado pela equação 1.9:

$$\Phi_p = [(k_{st} + k_{st}^T) / (k_{sr} + k_{snr} + k_{st} + k_{st}^T + k_{snr}^T)] \times [k_{tr} / (k_{tr} + k_{tnr} + k_{tnr}^T)] \quad (1.9)$$

e a intensidade de fosforescência (I_p) é escrita em função de Φ_p da seguinte forma:

$$I_p = K_2 \cdot I_0 \cdot \Phi_p \quad (1.10)$$

onde K_2 é a constante de proporcionalidade. Dividindo-se a equação (1.9) pela equação (1.5), e utilizando as equações (1.6) e (1.10), obtém-se que:

$$I_P/I_F = (K_2/K_1) \cdot [(K_{st} + K_{st}^I)/K_{sr}] \cdot [K_{tr}/(K_{tr} + K_{tnr} + K_{tnr}^I)] \quad (1.11)$$

Para temperaturas baixas pode-se desprezar K_{tnr}^I e K_{st}^I , e então:

$$I_{PO}/I_{FO} = (K_2/K_1) \cdot (K_{st}/K_{sr}) \cdot [K_{tr}/(K_{tr} + K_{tnr})] \quad (1.12)$$

Dividindo a equação (1.12) pela (1.11) e rearranjando, obtém-se a equação (1.13):

$$[(I_F/I_P)(I_{PO}/I_{FO})] - 1 = [(K_{st} \cdot K_{tnr}^I) - K_{st}^I (K_{tr} + K_{tnr})] / [(K_{tr} + K_{tnr})(K_{st} + K_{st}^I)] \quad (1.13)$$

Se K_{st}^I é desprezível, então a equação (1.13) se reduz a:

$$[(I_F/I_P)(I_{PO}/I_{FO})] - 1 = K_{tnr}^I / (K_{tr} + K_{tnr}) \quad (1.14)$$

Para o caso onde K_{st}^I pode ser desprezado e K_{tnr}^I depende da temperatura segundo uma relação de Arrhenius, o gráfico de $\ln([(I_F/I_P)(I_{PO}/I_{FO})] - 1)$ em função de $1/T$ será linear e a energia de ativação para a transição não-radiativa do estado triplete pode ser obtida pelo coeficiente angular. Qualquer contribuição significativa de K_{st}^I levará a uma curvatura com concavidade para baixo no gráfico, e assim, a presença da dependência do cruzamento intersistema com a temperatura pode ser estabelecida.

1.6- O USO DE MOLÉCULAS LUMINESCENTES PARA O ESTUDO DAS RELAXAÇÕES EM POLÍMEROS:

As propriedades físicas dos polímeros são frequentemente alteradas pela orientação preferencial de suas unidades estruturais. O grau de anisotropia de um material pode ser avaliado por vários métodos que incluem: RMN, birrefringência ótica, espalhamento de raio-X, polarização de fluorescência. Os métodos não são todos equivalentes quanto aos tipos de informações que fornecem, mas quando utilizados simultaneamente na mesma amostra, fornecem dados complementares. Assim, por exemplo, o método de birrefringência é sensível para a orientação da fase amorfa e cristalina de um material, enquanto que o espalhamento de raio-X revela apenas orientações da fase cristalina(15).

As relaxações em polímeros podem ser estudadas utilizando as propriedades luminescentes de moléculas sonda dispersas ou ligadas quimicamente à matriz polimérica, através da técnica de polarização da luminescência ou dependência da luminescência com a temperatura(15).

1.6.1- POLARIZAÇÃO DA FLUORESCÊNCIA (16)(17):

Quando um conjunto de moléculas orientadas aleatoriamente é excitado por luz polarizada, a natureza anisotrópica do momento de transição garante que apenas as moléculas orientadas em direções específicas em relação ao vetor elétrico da luz de excitação serão excitadas. Consequentemente algumas moléculas são seletivamente excitadas, dentro do conjunto aleatoriamente orientado. Se a molécula emite luz (na ausência de movimentos), a natureza anisotrópica do momento de transição combinado com a orientação das moléculas excitadas resulta na emissão de luz polarizada. Esta técnica se denomina fotosseleção.

Vamos considerar agora a possibilidade de que durante o tempo de vida do estado excitado, as moléculas orientadas sofram um movimento de rotação. Neste caso a luz emitida não será mais altamente polarizada como ocorria na ausência de movimento. Se muitas rotações forem possíveis, a luz emitida será completamente despolarizada, consequentemente a velocidade de despolarização da emissão fornecerá informações sobre a relaxação rotacional da molécula. Experimentalmente esta situação é encontrada em meios poucos viscosos e, nesse caso deverá haver uma correlação temporal entre o tempo de vida do estado emissor e o tempo de relaxação rotacional. Em geral em muitos meios rígidos entretanto, a relaxação rotacional é muito lenta, de modo que o sistema molecular emite luz antes que a relaxação rotacional ocorra. Neste caso então, a relaxação rotacional não interfere no processo de fotoseleção, a menos que o tempo de vida de emissão também seja lento, como é o caso da emissão de fosforescência. Um caso particular de meios rígidos são os polímeros sólidos. Considerando-se entretanto que polímeros sólidos apresentam múltiplas relaxações, observadas em diferentes temperaturas e correspondendo às relaxações de arranjos conformacionais diferentes e/ou movimentos de grupos laterais de cadeia, como será visto posteriormente, Nishijima mostrou a viabilidade de se utilizar o método de fotosseleção usando sondas fluorescentes para determinar relaxações em polímeros.

O tratamento teórico para o método de fotosseleção aplicável à fluorescência em condições estacionárias pode ser feito de várias formas, porém as equações básicas se reduzem às apresentadas pela teoria de Perrin (equação 1.15) (16)(17).

Métodos estáticos:

Os métodos estáticos utilizam a equação de Perrin (equação 1.15):

$$(1/P) - (1/3) = [(1/P_0 - 1/3) \cdot (1 + 3 \bar{\tau} P^{-1})] \quad (1.15)$$

onde P é o tempo de relaxação do polímero, $\bar{\tau}$ é o tempo de vida de fluorescência, P é a medida do grau de polarização, e P_0 o grau de polarização na ausência de rotação. Em geral, P_0 é obtido do gráfico de $1/P$ em função de T/η , onde T é a temperatura e η a viscosidade do solvente. Para uma partícula esférica de volume V , $\bar{\tau}$ é obtido da equação de Stokes-Einstein (equação 1.16):

$$\bar{\tau} = 3V\eta \cdot (KT)^{-1} \quad (1.16)$$

Resultados recentes indicam que o tempo de relaxação da molécula de antraceno incorporado em um sítio terminal de poliestireno é 0,86 ns, enquanto que para o antraceno incorporado em um sítio no meio da cadeia é de 4,6 ns, pois a mobilidade dos segmentos terminais é maior que a mobilidade no meio da cadeia, e o tempo de vida da molécula sonda tende a diminuir. Os tempos de vida de moléculas sonda dispersas em polímeros mais flexíveis como o poliacetato de vinila são muito menores que no poliestireno (15).

Os métodos utilizados nas medidas de polarização de fluorescência são simples. Moléculas fluorescentes dispersas, ou quimicamente ligadas, em matrizes poliméricas rígidas são excitadas em um espectro-

fotômetro com luz polarizada. Mede-se a seguir a intensidade de fluorescência com o analisador polarizado paralelamente (I ||) e perpendicularmente (I ⊥). A vantagem deste método é que a molécula sonda acomoda-se mais facilmente na região amorfa do polímero, fornecendo informações sobre esta região que outras técnicas, como por exemplo raio-X, não nos permite obter. O método pode ser utilizado para estudar os efeitos de aquecimento na orientação molecular (14).

O tempo de decaimento de fluorescência geralmente está na faixa de nanossegundos, assim, a despolarização de fluorescência permite que se estude as relaxações rotacionais de polímeros em soluções ou líquido fundido, as quais ocorrem na faixa temporal $P = 10^{-10}$ a 10^{-7} segundos. O comportamento rotacional das moléculas sonda refletem o movimento micro-Browniano de segmentos da cadeia do polímero.

Os tempos de relaxação rotacional de polímeros em solução são geralmente tomados utilizando-se moléculas sondas com decaimentos de fluorescência da ordem de nanossegundos, mas é possível estudar relaxações mais rápidas utilizando-se sondas pequenas, com tempo de vida de fluorescência na faixa de picossegundos. Para relaxações mais lentas outra opção é a escolha de sondas fosforescentes (18)(19).

As dificuldades em se utilizar o método de fotosseleção incluem o fato de que as teorias para a interpretação da despolarização frequentemente assumem que a difusão rotacional é isotrópica, o que não é válido para o caso de movimentos localizados de grupos presos à cadeia polimérica. Assume-se também que o tempo de decaimento de fluorescência da sonda é idêntico ao da mesma isolada, e no polímero isto pode ser questionado (15). Uma outra dificuldade deste método é que não está claro se na equação 1.16 a viscosidade macroscópica do solvente

ou da solução pode ser utilizada, já que o movimento de um grupo fluorescente em um polímero flexível não pode ser descrito adequadamente pela equação de Stokes-Einstein (15).

1.6.2- DEPENDÊNCIA DA LUMINESCÊNCIA DE MOLÉCULAS SONDA COM A TEMPERATURA (15):

A dependência da emissão de uma molécula sonda K em uma matriz polimérica vítrea com a temperatura pode ser atribuída aos seguintes fatores:

(A) Em uma amostra não degaseificada o oxigênio pode difundir na matriz e habilmente extingue o estado tripleto de acordo com as equações genéricas (14):



As descontinuidades no gráfico de Arrhenius da intensidade de fosforescência em função do inverso da temperatura (1.5.2) que eventualmente possam aparecer, podem ser atribuídos à aceleração da taxa de difusão do O_2 devido à liberdade de movimento ganha por alguns subgrupos do polímero na temperatura específica. O efeito é independente do soluto ou da molécula sonda, as variações observadas são inteiramente associadas com propriedades da matriz ou solvente. Esta explicação tem sido utilizada para comprovar os resultados encontrados para a desativação de cetonas aromáticas em matrizes poliolefínicas (20) (21).

(B) Há um caminho não-radiativo que envolve o movimento rotacional do esqueleto carbônico da molécula sonda e que compete com a fosforescência, podendo ainda ser esperada uma barreira de energia intrínseca para esta rotação. A energia térmica fornecida à molécula sonda pode romper esta barreira aumentando os processos de decaimentos não-radiativos com conseqüente diminuição da fosforescência. Esta é uma propriedade puramente intermolecular da molécula sonda e é inteiramente independente do ambiente (15).

(C) Associado com o item anterior, a barreira de relaxação rotacional é imposta pelo ambiente sobre a molécula sonda. Esta barreira extrínseca pode ser maior que a barreira intrínseca do item (B), resultando na mesma dependência da emissão da molécula sonda com a temperatura. Neste caso, a descontinuidade no gráfico de Arrhenius (1.5.1 e 1.5.2) será atribuída à propriedade da matriz (22)(23)(24).

Guillet e colaboradores (20)(21) estudaram as relaxações em filmes de polímeros contendo moléculas luminescentes em uma larga faixa de temperatura, e observaram que sondas luminescentes como cetonas aromáticas e naftalenos são livres das complicações mencionadas anteriormente nos itens (B) e (C).

1.7- OBJETIVOS DO TRABALHO:

Neste trabalho temos por objetivo estudar as relaxações de polímeros orgânicos utilizando as propriedades luminescentes de moléculas sonda dispersas nas matrizes. Este estudo visa:

laxação designado por τ_3 foi ainda observado para o polietileno ramificado, e está associada com movimentos ciliares da cadeia (11)(12).

Um outro método utilizado para estudar relaxações, e que foi empregado neste trabalho consiste em se estudar as propriedades luminescentes de moléculas sondas dispersas na massa polimérica. Para se entender os mecanismos envolvidos nesse processo, vamos fazer uma revisão sobre os principais processos fotofísicos de moléculas luminescentes visando a definição dos processos mais importantes associados às relaxações das cadeias poliméricas.

1.4= PROCESSOS FOTOFÍSICOS (13);

1.4.1- INTRODUÇÃO:

Um processo fotofísico é definido como um processo físico resultante da excitação eletrônica de uma molécula ou um sistema de moléculas por radiação eletromagnética.

De forma simples podemos introduzir as seguintes notações para os estados eletrônicos:

S_0 - estado fundamental singlete;

$S_{1,p>1}$ - estado excitado singlete: 1 = primeiro e p = superiores;

$T_{1,q>1}$ - estado excitado tripleto: 1 = primeiro e q = superiores;

1M - molécula em S_0 ;

$^1M^*$ - molécula em S_1 ;

$^1M^{**}$ - molécula em S_p ;

$^3M^*$ - molécula em T_1 ;

$^3M^{**}$ - molécula em T_q .

- (a) a determinação das faixas de temperatura das relaxações;
- (b) identificar os principais mecanismos envolvidos na relaxação do polímero;
- (c) identificar as propriedades fotofísicas das moléculas sonda que são afetadas pela relaxação.

Para estes estudos escolhemos o método estático, baseado na dependência da luminescência de moléculas sonda dispersas na matriz em função da temperatura, e utilizaremos as equações descritas no item 1.5.

Escolhemos cinco polímeros para aplicar estes estudos: poliestireno, polipropileno, polietileno de baixa densidade, poliacetato de vinila e polietileno glicol-600. A escolha desses polímeros se deveu às diferenças que apresentam quanto a estrutura química, cristalinidade e flexibilidade. As moléculas sonda escolhidas foram: antraceno (um hidrocarboneto aromático condensado, fortemente fluorescente, com parâmetro de solubilidade de Hildebrandt $\delta = 9,9$); e benzofenona (uma cetona aromática fortemente fosforescente e que, apesar de não dispormos de seu parâmetro de solubilidade, é esperado que seja solúvel na maioria dos polímeros acima, com base na sua semelhança estrutural com a acetofenona, cujo parâmetro é $\delta = 10,6$) (25).

-CAPÍTULO 2-

Neste capítulo faremos uma descrição detalhada da parte experimental do trabalho, enfocando a purificação e preparação das amostras, técnica e equipamentos utilizados.

2.1- PURIFICAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS:

A técnica de luminescência é muito sensível, principalmente quando utilizada em temperaturas próximas à do nitrogênio líquido (77 K); portanto, as impurezas devem ser eliminadas já que podem interferir nos espectros de luminescência das substâncias estudadas.

2.1.1- PURIFICAÇÃO DOS SOLVENTES:

(a) Metanol (Merck PA): foi deixado por 24 horas em sulfato de sódio anidro para remoção de traços de água, filtrado, destilado e eluído através de uma coluna de alumina-sílica gel de 25 cm de comprimento.

(b) Diclorometano (Merck PA): foi deixado por 24 horas em sulfato de magnésio anidro para remoção de traços de água, filtrado e eluído através de uma coluna de alumina-sílica gel de 25 cm de comprimento.

(c) *n*-hexano (Merck - para espectroscopia): foi eluído através de uma coluna de alumina-sílica gel de 25 cm de comprimento.

(d) ciclo-hexano (Merck - para espectroscopia): foi refluxado por 4 horas com metade de seu volume com ácido sulfúrico concentrado, decantado, e posteriormente lavado com água destilada até pH neutro, a seguir foi destilado e eluído em uma coluna de alumina.

(e) acetona (Merck - para espectroscopia): foi deixada por 24 horas em sulfato de cálcio anidro e posteriormente destilada (26).

(f) *n*-heptano (Merck PA): foi eluído através de uma coluna de alumina-sílica gel de 25 cm de comprimento.

2.1.2- PURIFICAÇÃO DOS POLÍMEROS:

(a) Poliestireno (Dow-química. atático (27)): foi purificado por dissolução em diclorometano, e a seguir a solução diluída foi filtrada e precipitada em metanol. O processo foi repetido cinco vezes (26).

(b) Poliacetato de vinila (Rhodia - massa molecular 10.000 obtido à partir da polimerização em massa): foi purificado dissolvendo-o em acetona, e a seguir a solução diluída foi filtrada e precipitada em *n*-hexano (26).

A purificação do poliestireno e do poliacetato de vinila foi realizada utilizando um aspersor de vidro acionado por nitrogênio comprimido. Soluções diluídas destes dois polímeros foram aspergidas em uma placa de Petri contendo um agente precipitante (mostrado esquematicamente na figura 2.1). A seguir o polímero precipitado foi filtrado

e o solvente evaporado em uma linha de vácuo. Este processo não permite que as impurezas fiquem ocluídas na massa polimérica precipitada.

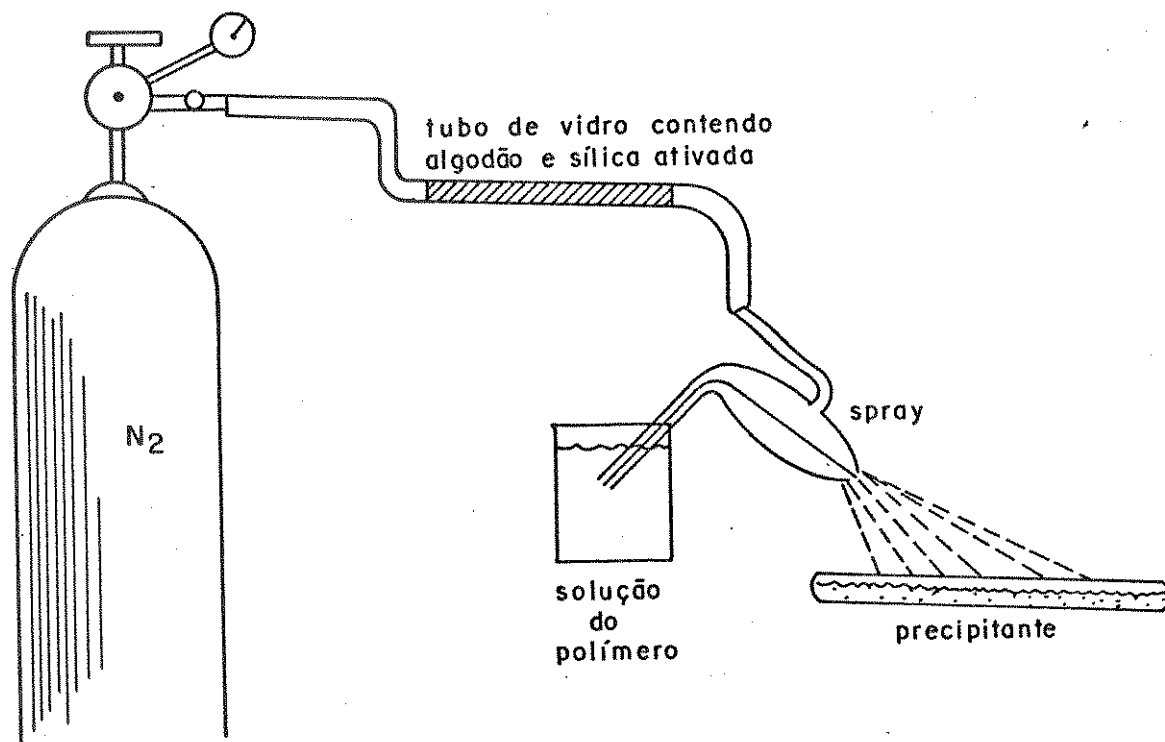


Figura 2.1: Equipamento utilizado na purificação do poliestireno e do poliacetato de vinila.

(c) Polietileno (Poliolefinas - massa molecular 104.200, sem carga ou aditivo): foi purificado por dissolução em *n*-heptano à 80°C, recristalizado por resfriamento e filtrado. O processo foi repetido por três vezes, e a seguir o polietileno foi levado a um extrator de Soxhlet utilizando diclorometano como extrator por 10 horas e *n*-hexano por 24 horas. Os solventes foram eliminados sob vácuo.

(d) Polipropileno (Polipropileno - massa molecular 418.000, sem carga ou aditivo - isotático devido à sua baixa solubilidade em solventes halogenados à temperatura ambiente (28), polimerizado em fase diluente): devido à baixa solubilidade do polipropileno este foi purificado em um extrator de Soxhlet, utilizando como extrator a acetona, por 24 horas e *n*-hexano por 24 horas. Os solventes foram eliminados sob vácuo.

(e) Polietileno glicol (Riedel de Haen - massa molecular 600): este polímero é líquido a 25°C, a sua purificação foi realizada por uma extração líquido-líquido utilizando *n*-hexano como extrator. O resíduo de *n*-hexano foi eliminado do polietileno glicol sob vácuo.

2.1.3 - PURIFICAÇÃO DAS SONDAS LUMINESCENTES:

(a) Benzofenona (Carlo Erba - RPE): foi dissolvida em diclorometano e eluída através de uma coluna de alumina utilizando diclorometano como eluente, sendo posteriormente cristalizada pela evaporação do solvente.

(b) Antraceno (Carlo Erba - RPE): foi dissolvido em ciclo hexano próximo a sua temperatura de ebulição, filtrado ainda a quente, recristalizado a -2°C e posteriormente filtrado à vácuo.

2.2- PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS:

Testes preliminares mostraram que as melhores amostras para serem estudadas deveriam conter em torno de 1% em massa da sonda com relação a massa do polímero, pois permitiam um sinal de emissão suficientemente intenso na faixa de temperatura de interesse sem apresentarem cristalização da sonda. A preparação das amostras foi realizada por dois processos distintos em função da especificidade do polímero.

2.2.1- PREPARAÇÃO DOS FILMES A PARTIR DE SOLUÇÃO:

Como as matrizes de poliestireno e poliacetato de vinila são solúveis em diclorometano, as sondas foram dispersas utilizando-se o seguinte procedimento: foi preparada uma solução $10^{-3}M$ de antraceno ou benzofenona em diclorometano e a seguir uma determinada massa do polímero foi dissolvida em um volume de solução de forma a obter uma dispersão na proporção desejada. O diclorometano foi escolhido porque é um solvente com pressão de vapor alta e, portanto, com velocidade de evaporação elevada, de modo que os filmes transparentes são formados rapidamente. Uma vez dissolvido o polímero com a solução da sonda, a solução foi colocada em um suporte de vidro (mostrado esquematicamente na figura 2.2). Após a evaporação do solvente, o filme foi retirado e colocado em um tubo de quartzo de 3 mm de diâmetro por 150 mm de comprimento, sendo submetida à vácuo (10 millitorr) por oito horas e aquecido em banho de óleo a $60^{\circ}C$. Passado este período, o tubo foi selado na chama de um maçarico. Após este tratamento a amostra estava pronta para o estudo da luminescência em função da temperatura.

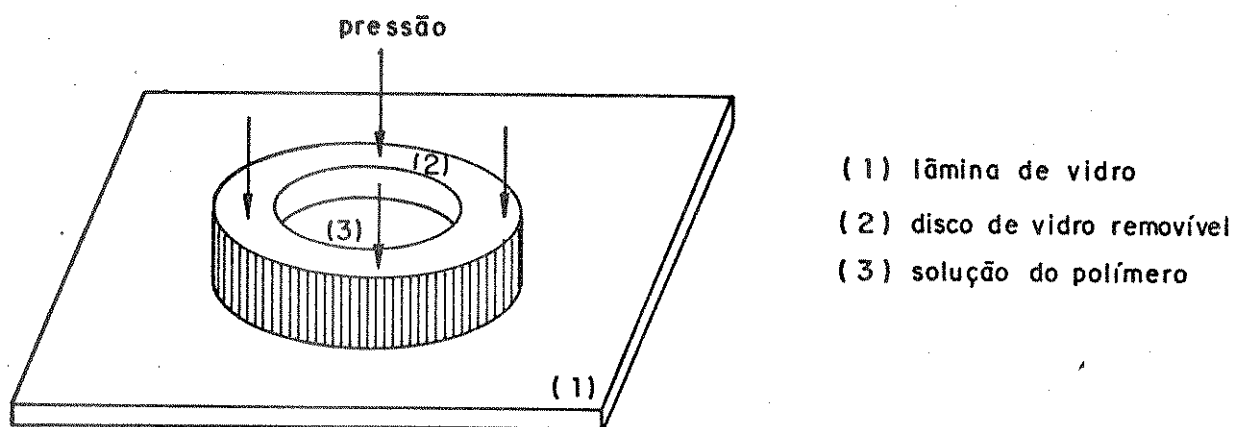


Figura 2.2: Equipamento utilizado para obtenção dos filmes de polietileno e poliacetato de vinila. (1) lâmina de vidro plana; (2) disco de vidro removível; (3) solução do polímero/sonda.

Os filmes produzidos por esta técnica não são totalmente homogêneos, há um gradiente crescente e radial de massa, do centro para as bordas, próximos à parede do suporte. Como resultado a espessura dos filmes também não é constante, mas estes efeitos não são significativos no estudo que pretendemos fazer, e a justificativa será apresentada posteriormente.

2.2.2- PREPARAÇÃO POR FUSÃO DAS MATRIZES POLIMÉRICAS COM AS SONDAS:

Devido a baixa solubilidade do polietileno e do polipropileno à temperatura ambiente, nós realizamos a dispersão das sondas (benzofenona e antraceno) à partir da fusão controlada do polímero. O proce-

dimento adotado foi o seguinte: para uma determinada massa do polímero finamente pulverizado foi adicionado um volume de solução da sonda $10^{-3}M$ em diclorometano de forma a obter ~1% em massa da sonda para a massa do polímero. O polímero foi entumecido pela solução, e, depois de evaporado o solvente a mistura foi transferida para um tubo de quartzo de 3 mm de diâmetro por 100 mm de comprimento, sendo submetido à vácuo (10 militorr) por oito horas para eliminação de resíduos de solvente e parte do ar. A seguir, os tubos foram selados na chama de um maçarico. A ampola foi então imersa horizontalmente em banho de óleo e aquecida lentamente até atingir a temperatura de fusão do polímero (faixa de 90 a 105°C no caso do polietileno (29) e 150 a 160°C no caso do polipropileno (30)). A temperatura de fusão foi mantida por uma hora e então a amostra foi resfriada lentamente até a temperatura ambiente. A posição horizontal no banho de óleo foi utilizada de forma a evitar gradientes de temperatura, obtendo-se assim uma dispersão mais homogênea.

2.2.3- DISPERSÃO DAS SONDAS NO POLIETILENO GLICOL-600:

O polietileno glicol (massa molecular 600) é um líquido à temperatura ambiente (temperatura de fusão em torno de 22°C), de modo que a sua dispersão envolveu apenas a preparação de uma solução de benzofenona ou de antraceno a 1% como solutos. A solução foi colocada no tubo de quartzo, e acoplada à linha de vácuo. Após ciclos sucessivos de congelamento (77 K) e descongelamentos, parte do ar dissolvido na solução foi eliminado. A seguir as ampolas foram seladas na chama do maçarico.

2.3- INSTRUMENTAÇÃO:

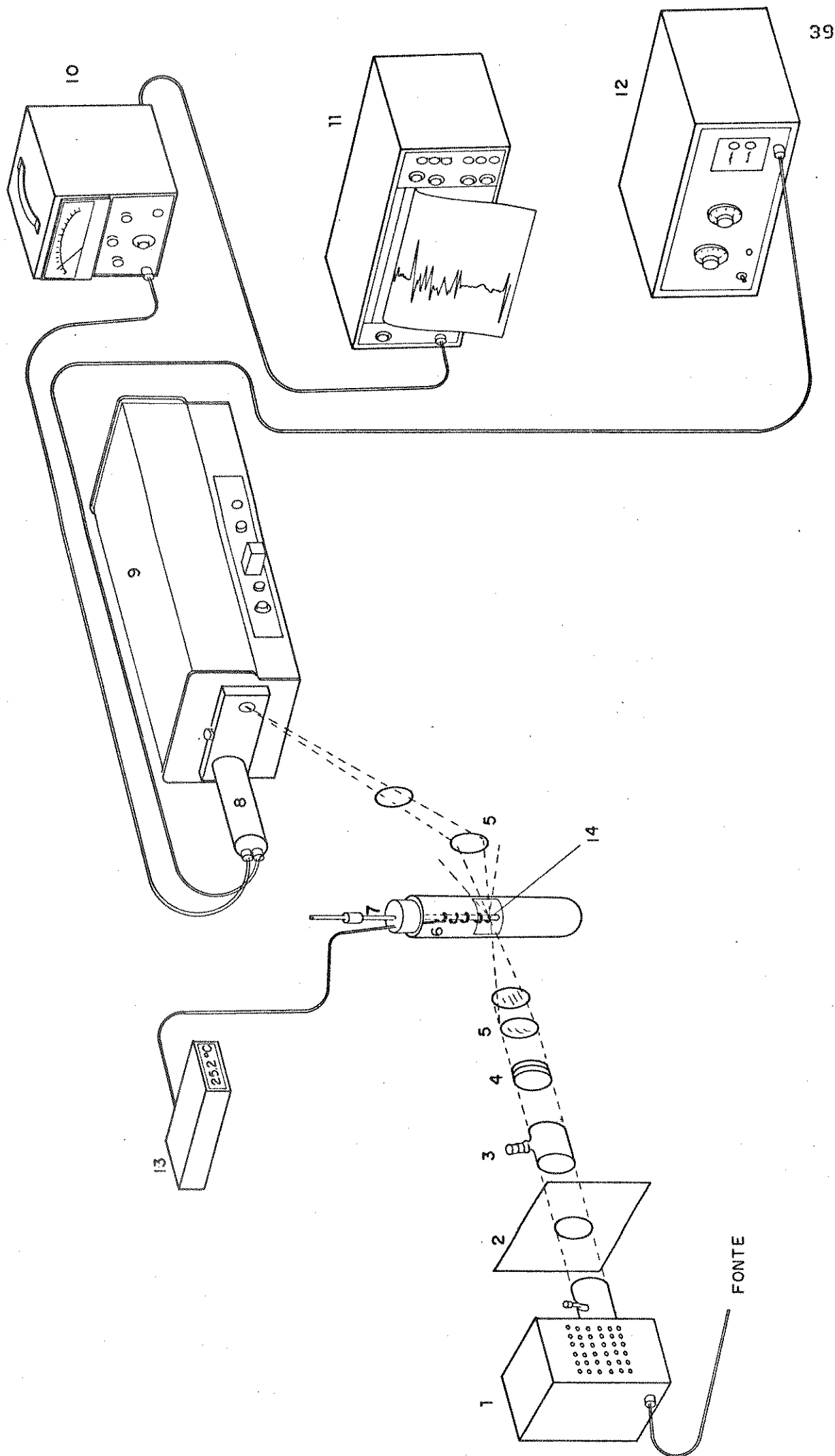
A figura 2.3 mostra um esquema da instrumentação utilizada para estudo da dependência da luminescência com a temperatura. O equipamento assemelha-se a um espectrofluorímetro aberto que contém os seguintes módulos:

- (1) Lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão e arco curto, ORIEL, tipo SA-DC-M 200 watts - modelo 6137;
- (2) Anteparo metálico que restringe a região iluminada;
- (3) Cubeta de vidro com janelas de quartzo de 5 cm de caminho ótico, contendo uma solução de sulfato de níquel a 200 g/l;
- (4) Filtros de vidro tipo UG-1 - FUNBEC;
- (5) Lentes de quartzo;
- (6) Frasco de Dewar com janela para ultravioleta-visível - Scalon - modelo S-817;
- (7) Tubo de quartzo contendo a amostra;
- (8) Fotomultiplicadora EMI, modelo 6256-B, operando com tensão de 1095 volts;

- (9) Monocromador de 0,5 m - Jarrel-ASH, modelo 82-405 com grade holográfica de 1800 g/mm, faixa espectral de 180 a 800 nm;
- (10) Nanoamperímetro Keithley Instruments - modelo 610-C;
- (11) Registrador xt da Hewlett-Packard - modelo 7100 BM com papel milimetrado modelo ML-9270-1037 - Darú S.A.;
- (12) Fonte de tensão para a fotomultiplicadora rr products for Research Inc. S-502 High voltage supply;
- (13) Termômetro digital - ECB MDT 2000 versão T - faixa nominal de utilização -270°C a $+400^{\circ}\text{C}$, faixa útil -184°C a $+371^{\circ}\text{C}$, erro de $\pm 1^{\circ}\text{C}$;
- (14) Termopar de cobre - constantan para a faixa de temperatura de -270°C a $+400^{\circ}\text{C}$.

A figura 2.4 mostra o espectro de emissão da lâmpada de mercúrio (A), o espectro da lâmpada de mercúrio utilizando o filtro de vidro UG-1 (B), o espectro da lâmpada de mercúrio utilizando o filtro de solução de sulfato de níquel (C) (31) e o espectro da lâmpada de mercúrio obtido pela combinação do filtro UG-1 e do filtro de sulfato de níquel (D). A combinação destes dois filtros permite os estudos da luminescência da benzofenona e do antraceno, porque ambos absorvem na região de 360 nm, que é a região transmitida pelos filtros e emitem luminescência em comprimentos de onda maiores que 380 nm.

Figura: 2.3 ESQUEMA DO EQUIPAMENTO PARA AS MEDIDAS DE LUMINESCÊNCIA.



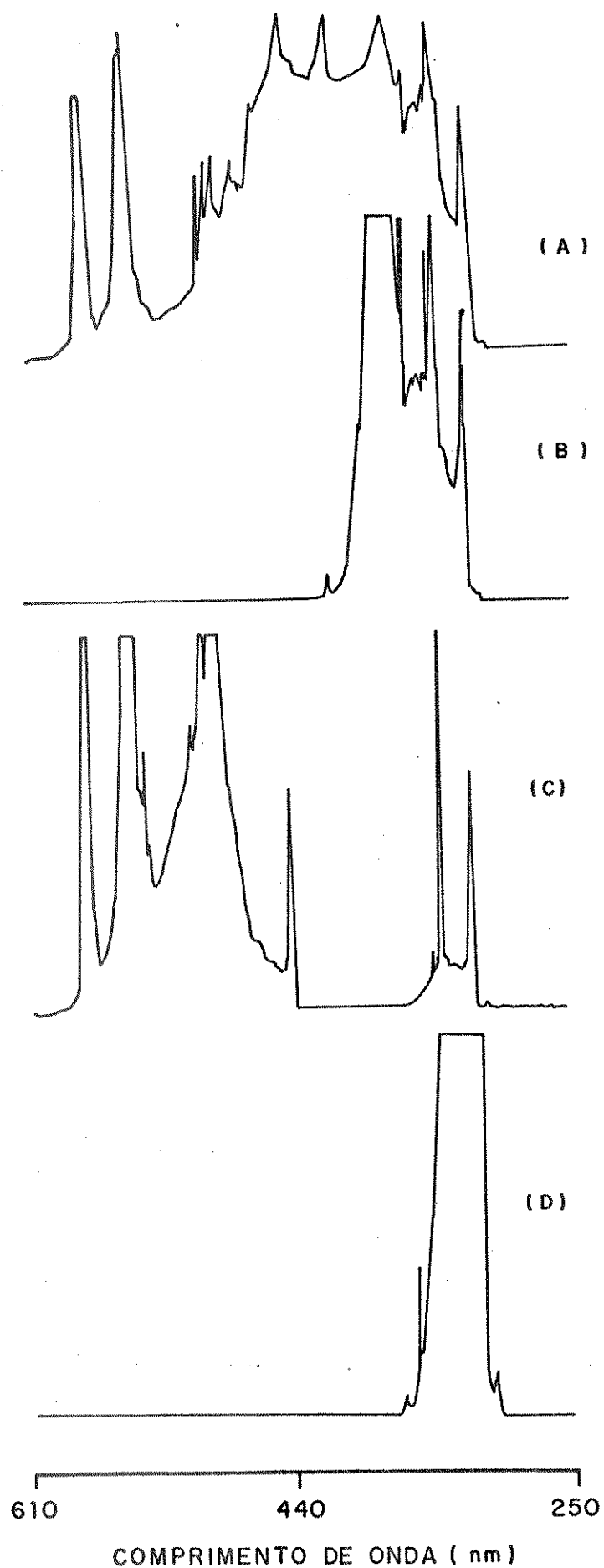


Figura 2.4: Espectro de emissão da lâmpada de Hg: (A) sem filtros; (B) com filtros de solução de NiSO_4 ; (C) usando filtro de vidro UG-1 e (D) combinação do filtro de vidro UG-1 e de NiSO_4 .

2.4- DETALHES EXPERIMENTAIS:

A boa reprodutibilidade das medidas da dependência da luminescência com a temperatura somente foi alcançada porque alguns critérios experimentais foram rigorosamente seguidos. Esses critérios foram estabelecidos após uma série grande de testes e observações preliminares.

2.4.1- DESCRIÇÃO DA TÉCNICA UTILIZADA PARA A VARIAÇÃO DA TEMPERATURA:

As medidas do sinal de luminescência se iniciaram nas temperaturas mais baixa utilizando nitrogênio líquido para resfriar a amostra dentro do frasco de Dewar. Com o abaixamento do nível do nitrogênio líquido devido a sua evaporação, a temperatura aumenta gradativamente. Os seguintes critérios experimentais foram estabelecidos:

(1) A lâmpada de mercúrio foi ligada pelo menos 10 minutos antes de qualquer medida porque é aproximadamente o tempo que ela demora para se estabilizar;

(2) O frasco de Dewar foi cheio com nitrogênio líquido pelo menos 5 minutos antes do início das medidas, de forma a permitir um bom resfriamento de suas paredes;

(3) A área iluminada pela luz da lâmpada de mercúrio no tubo da amostra foi restringida para que fosse registrado o espectro de luminescência de uma pequena fração de moléculas sonda em equilíbrio térmico. Isto foi conseguido envolvendo o tubo da amostra com uma fita negra (fita isolante) formando uma pequena janela de ~ 2 mm de altura que permitisse a absorção e a emissão de luz pela amostra. Sobre esta janela foi presa a sonda do termopar em contato direto com as paredes do tubo de amostra. Desta forma tivemos uma perfeita associação entre a região emissora na amostra e a temperatura medida;

(4) Envolvendo o frasco de Dewar externamente próximo da janela foi colocado um tubo de plástico com furos em toda volta, ligado ao ar comprimido. Sua função era manter um fluxo de ar sobre a janela, impedindo que ocorra sobre ela embaçamento por condensação de água, alterando o sinal de luz incidente e emitida. O fluxo de ar comprimido foi mantido constante para evitar sobressaltos no frasco de Dewar que poderia provocar mudanças no alinhamento ótico do sistema.

(5) As primeiras medidas das séries somente foram realizadas depois que o nível do nitrogênio líquido estivesse abaixo da janela do tubo da amostra. O índice de refração do ar (1,0002926) (25) e do nitrogênio gasoso (1,000296) (25) são próximos, assim a influência do índice de refração da atmosfera gasosa dentro do Dewar pouco influenciou no sinal da luz incidente e emitida. Outro fator que determinou que as medidas fossem realizadas apenas depois que o nível do nitrogênio estivesse abaixo do nível da janela do tubo de amostra, foi que a tempe-

ratura somente se estabilizava nessas condições, sendo de aproximadamente -170°C ;

(6) Pelo fato do espectrofluorímetro utilizado ser aberto, o alinhamento ótico é um fator crítico e não pode ser alterado durante a experiência. Devido a isto, algumas precauções foram tomadas:

(a) Todos os componentes óticos foram bem fixados, inclusive o frasco de Dewar e a amostra, evitando assim qualquer alteração no alinhamento ótico desde a obtenção do primeiro espectro de luminescência até o último da série;

(b) Uma vez que se registou o primeiro espectro de uma série, a grade de difração do monocromador retornou à posição inicial pelo controle automático, para evitar qualquer mudança no alinhamento ótico causado pelo retorno manual da grade de difração;

(c) A sala permaneceu escura para evitar interferências, assim toda a manipulação foi realizada cuidadosamente.

(7) Os polímeros podem sofrer fotodegradação quando expostos à luz ultravioleta, principalmente aqueles contendo benzofenona (32). A princípio pensamos em introduzir um anteparo na frente da amostra durante o período em que não se estava registrando um espectro, mas como o alinhamento ótico é um fator crítico abandonamos este procedimento. Nós admitimos que na faixa de temperatura de trabalho (-170 a -30°C) a taxa de fotodegradação dos polímeros é desprezível.

Seguindo todos esses critérios conseguimos resultados reprodutíveis, testados estatisticamente, que serão apresentados mais adiante (2.5).

Como foi mencionado anteriormente, a variação na temperatura do sistema foi obtida pelo abaixamento do nível do nitrogênio líquido no frasco de Dewar, por evaporação. Conseqüentemente, no início das medidas a temperatura varia mais rapidamente devido a grande diferença entre a temperatura ambiente e a da amostra, mas com a diminuição desta diferença a variação passa a ser mais lenta, assim o tempo gasto para uma série completa das medidas (de aproximadamente -170°C a -50°C) foi em torno de 8 horas, sendo os espectros registrados em intervalos de 5°C .

2.5- TRATAMENTO ESTATÍSTICO DE DADOS,

A reprodutibilidade da técnica foi testada estatisticamente. Foi realizada a aquisição de seis espectros de fluorescência do antraceno disperso em poliestireno à temperatura constante de 77 K seguindo o procedimento anteriormente descrito. Foram determinadas as áreas sob cada espectro, recortando a cópia xerográfica das figuras, pesando-as e comparando-as com a massa de um padrão de área bem conhecida retirada do mesmo papel da cópia xerográfica das figuras. O resultado obtido para as seis medidas foi o seguinte:

$$\text{AREA MEDIDA} = (40,354 \pm 0,285) \text{ cm}^2$$

que corresponde a uma faixa de erro de 1,77% entre o maior valor $(40,354 + 0,285)$ e o menor valor $(40,354 - 0,285)$.

A homogeneidade do papel XEROX também foi testada estatisticamente. Foram analisados seis amostras de papel de mesma área e determinados suas massa, o resultado estatístico foi o seguinte:

$$\mu = (0,196 \pm 0,002) \text{ g,}$$

que corresponde a uma faixa de erro de 2% entre o maior valor $(0,196 + 0,002)$ e o menor valor $(0,196 - 0,002)$.

Baseado nestes dados considerou-se: apropriado o tratamento de dados pela medida das áreas das curvas de emissão como sendo proporcional à massa do papel delimitado por ela. Considerou-se também que utilizando-se o procedimento descrito no item anterior, as medidas realizadas são reprodutíveis.

-CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO-

3.1 - FOTOFÍSICA DE MOLÉCULAS SONDAS NAS MATRIZES POLIMÉRICAS:

Visando a utilização do antraceno e da benzofenona como sondas, luminescentes para o estudo de relaxações em polímeros, estudou-se inicialmente o comportamento fotofísico destas moléculas sob diferentes condições, procurando simular as possibilidades que seriam encontradas quando estas estiverem dispersas nos polímeros.

3.1.1- FOTOFÍSICA DO ANTRACENO:

A molécula do antraceno pertence ao grupo pontual D_{2h} e possui seis estados eletrônicos excitados do tipo π . Apresenta duas transições eletrônicas no espectro de absorção, sendo a de menor energia em 380 nm, que está associada com a transição ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$, para qual o momento de transição está polarizado ao longo do eixo molecular mais curto no plano da molécula. A outra absorção ocorre em 260 nm, que está associada com a transição ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{3u}$, que é polarizada no eixo mais longo do plano molecular (33). Fielding e Jarmagin (33) observaram que o tempo de vida da fluorescência do antraceno varia entre 11 e 20 nanosegundos, dependendo da forma com que a amostra cristalina é preparada.

Os espectros de absorção e emissão de fluorescência do antraceno deslocam-se para o vermelho com o aumento da concentração do antraceno em hidrocarbonetos saturados e álcoois congelados. Este deslocamento está associado com a formação de agregados de moléculas de an-

traceno, sendo que a formação de agregados é facilitada pela natureza cristalina da matriz (34).

As bandas vibrônicas 0-0, 0-1, 0-2 e 0-3 associados com a fluorescência $1B_{2u} \rightarrow 1A_{1g}$ dos cristais de antraceno possuem os máximos em 405, 430, 445 e 475 nm respectivamente, conforme pode ser observado na figura 3.1.

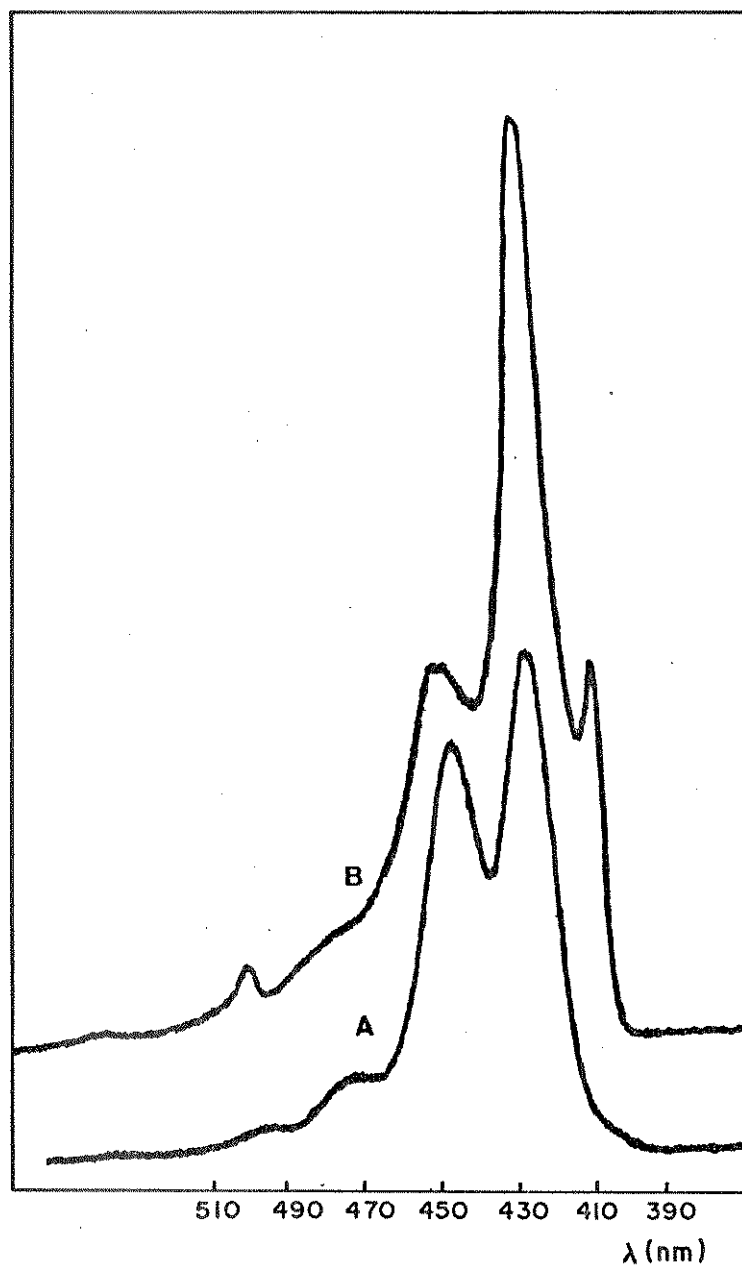


Figura 3.1: Espectros de fluorescência de cristais de antraceno: (A) à temperatura ambiente e (B) à 77 K.

Nesta figura não se observa, a banda 0-0 para os cristais de antraceno à temperatura ambiente (figura 3.1 A) devido ao eficiente processo de auto absorção (13).

Fazendo-se a dispersão do antraceno nas matrizes em uma proporção menor que 1%, em massa, observamos que as bandas vibrônica 0-0, 0-1, 0-2 e 0-3 sofrem um deslocamento de aproximadamente 20 nm para comprimentos de onda menores (deslocamento para o azul), em relação ao espectro do antraceno no cristal, que está associado com a emissão de fluorescência da espécie monomérica do antraceno isolado na matriz. Estas atribuições são baseadas na emissão do antraceno em solventes orgânicos (35)(36). Os espectros de fluorescência à 77 K do antraceno dispersos nas matrizes de poliestireno, poliacetato de vinila, polietileno e polietileno glicol estão mostrados nas figuras 3.8A, 3.9A, 3.10A e 3.11A, respectivamente. Em amostras de polímeros contendo uma proporção mais elevada de antraceno observa-se a formação de agregados, que podem ser caracterizados pelo espectros de fluorescência onde as bandas vibrônicas aparecem na mesma região de emissão de fluorescência dos cristais de antraceno. A figura 3.2 mostra o espectro de fluorescência à 77 K do antraceno isolado na matriz de polietileno (A) e de agregados cristalinos de antraceno na matriz de polietileno (B), onde a proporção é superior a 5% em massa.

Para as medidas da desativação da fluorescência do antraceno disperso nas matrizes poliméricas utilizamos matrizes com uma proporção em torno de 1% em massa, onde tínhamos predominantemente a forma monomérica emitindo.

Na descrição sobre a preparação dos filmes (capítulo 2) mencionou-se que a homogeneidade e a espessura dos filmes não foram con-

sideradas na escolha das amostras utilizadas nas medidas das relaxações. Para esta escolha o único critério adotado foi o de que a espécie monomérica fosse a principal espécie emissora, isto é, que a dispersão fosse menor que 1%.

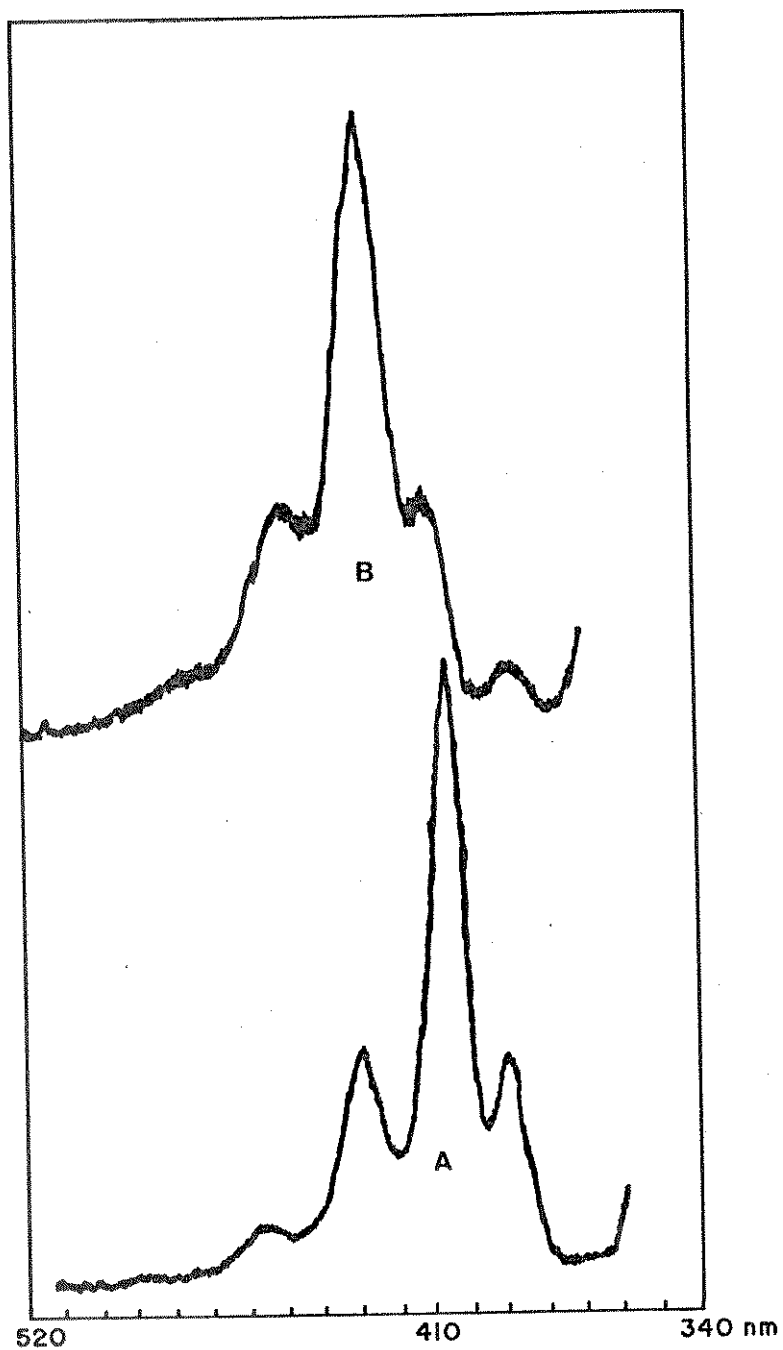


Figura 3.2: (A) fluorescência do antraceno em polietileno <math><1\%</math> e (B) fluorescência do antraceno em polietileno >math>>5\%</math>.

3.1.2- FOTOFÍSICA DA BENZOFENONA:

A benzofenona é uma molécula de grande interesse para espectroscopistas e fotoquímicos. Os estados excitados, singlete e triplete de menor energia da benzofenona possuem caráter $n \pi^*$. A molécula da benzofenona apresenta fraca absorção em 333,33 nm associada com a transição $^1A_1 \rightarrow ^1A_2$. Esta transição eletrônica é proibida e somente ocorre pela destruição da simetria C_{2v} ou por interação vibrônica (37). De acordo com Tones (38) os anéis da benzofenona devem estar torcidos de 30° um em relação ao outro, e esta ampla distorção permite que a transição ocorra.

Alguns pesquisadores (39)-(41) estudaram a emissão da benzofenona em vários solventes e observaram que a mudança de hidrocarbonetos saturados para álcoois resulta em deslocamento do máximo da absorção $n \pi^*$ para o azul e do máximo de absorção $\pi \pi^*$ para o vermelho, e concluem que este efeito está associado com a formação de pontes de hidrogênio. Estes deslocamentos em direções opostas permitem que se identifique os tipos de transições envolvidos e são comuns em sistemas orgânicos contendo heteroátomos.

3.1.2.A- Absorção da benzofenona:

A figura 3.3 mostra os espectros de absorção na região do ultravioleta da benzofenona em (A) *n*-hexano, (B) etanol e (C) em polietileno glicol-600, onde os máximos de absorção da carbonila aparecem em 343,6 nm, 331,8 nm e 340,6 nm, respectivamente. Observa-se também que a absorção torna-se mais intensa na seguinte ordem: *n*-hexa-

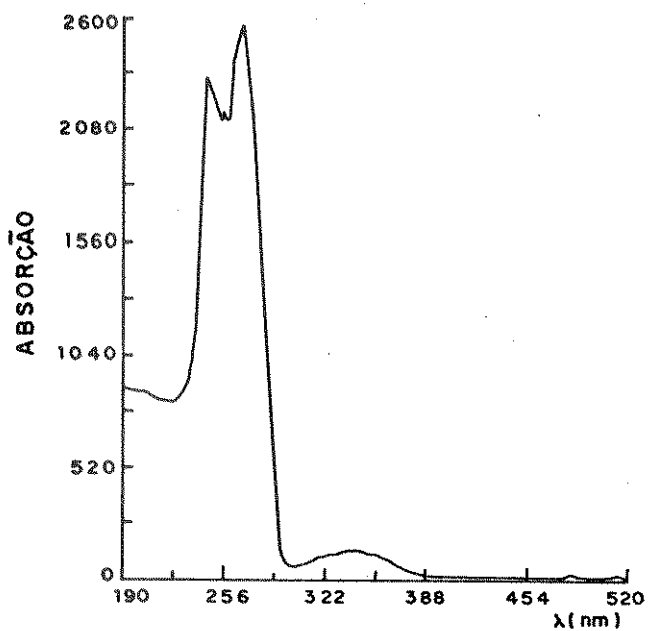


Figura 3.3A: Espectro de absorção da benzofenona em *n*-hexano $10^{-3}M$.

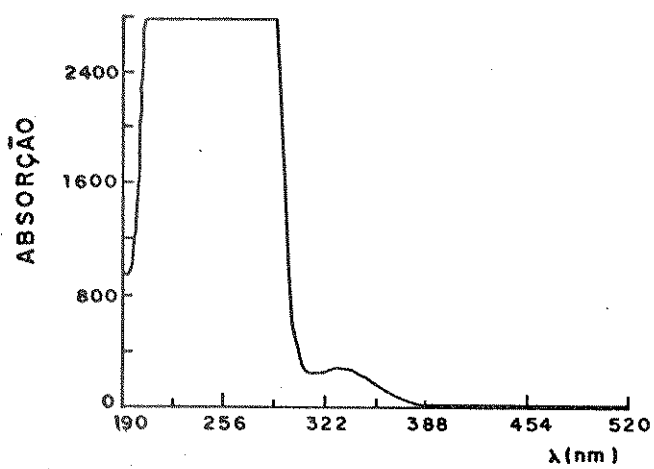


Figura 3.3B: Espectro de absorção da benzofenona em etanol $10^{-3}M$.

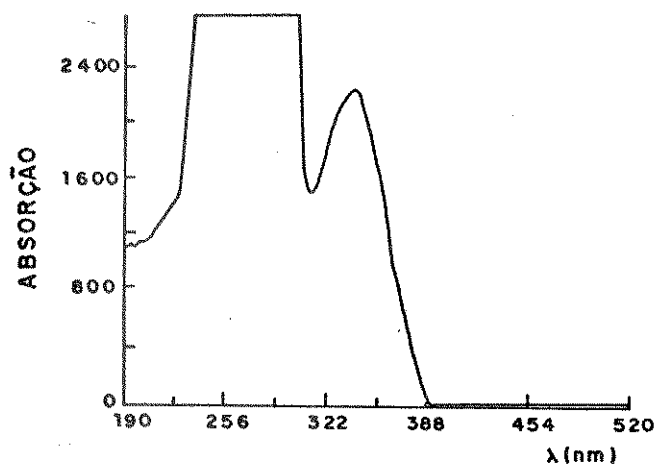


Figura 3.3C: Espectro de absorção da benzofenona em polietileno glicol-600 0,05%.

no < etanol < polietileno glicol (observar as absorbâncias relativas), indicando nesses casos que a absorção da benzofenona em *n*-hexano tem caráter $n \rightarrow \pi^*$ (transição proibida), em etanol a transição possui algum caráter $\pi \rightarrow \pi^*$ e em polietileno glicol-600 o caráter da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ aumenta.

Esta mistura de níveis se deve à formação de pontes de hidrogênio entre o polietileno glicol e a carbonila da benzofenona. Leermakers e colaboradores (41) observaram efeito semelhante em compostos carbonílicos aromáticos, onde o caráter $\pi \rightarrow \pi^*$ aumenta em solventes polares com habilidade para formar pontes de hidrogênio, e somente em soluções fortemente ácidas a carbonila aromática está protonada, com inversão total dos níveis e caráter totalmente $\pi \rightarrow \pi^*$.

3.1.2.B- FLUORESCÊNCIA DA BENZOFENONA:

Foi estudada a fluorescência da benzofenona em vários ambientes químicos, indicando que o espectro depende da interação da benzofenona com a matriz. Nos polímeros apolares ou pouco polares, que não formam pontes de hidrogênio com a benzofenona, como o poliestireno, polipropileno, polietileno e poliacetato de vinila, a fluorescência da benzofenona à temperatura ambiente é fraca e possui caráter $n \rightarrow \pi^*$. As figuras 3.4A e 3.5A mostram os espectros de fluorescência $n \rightarrow \pi^*$ à temperatura ambiente da benzofenona dispersa em poliestireno e polietileno, respectivamente, onde o máximo de fluorescência aparece em torno de 370 nm.

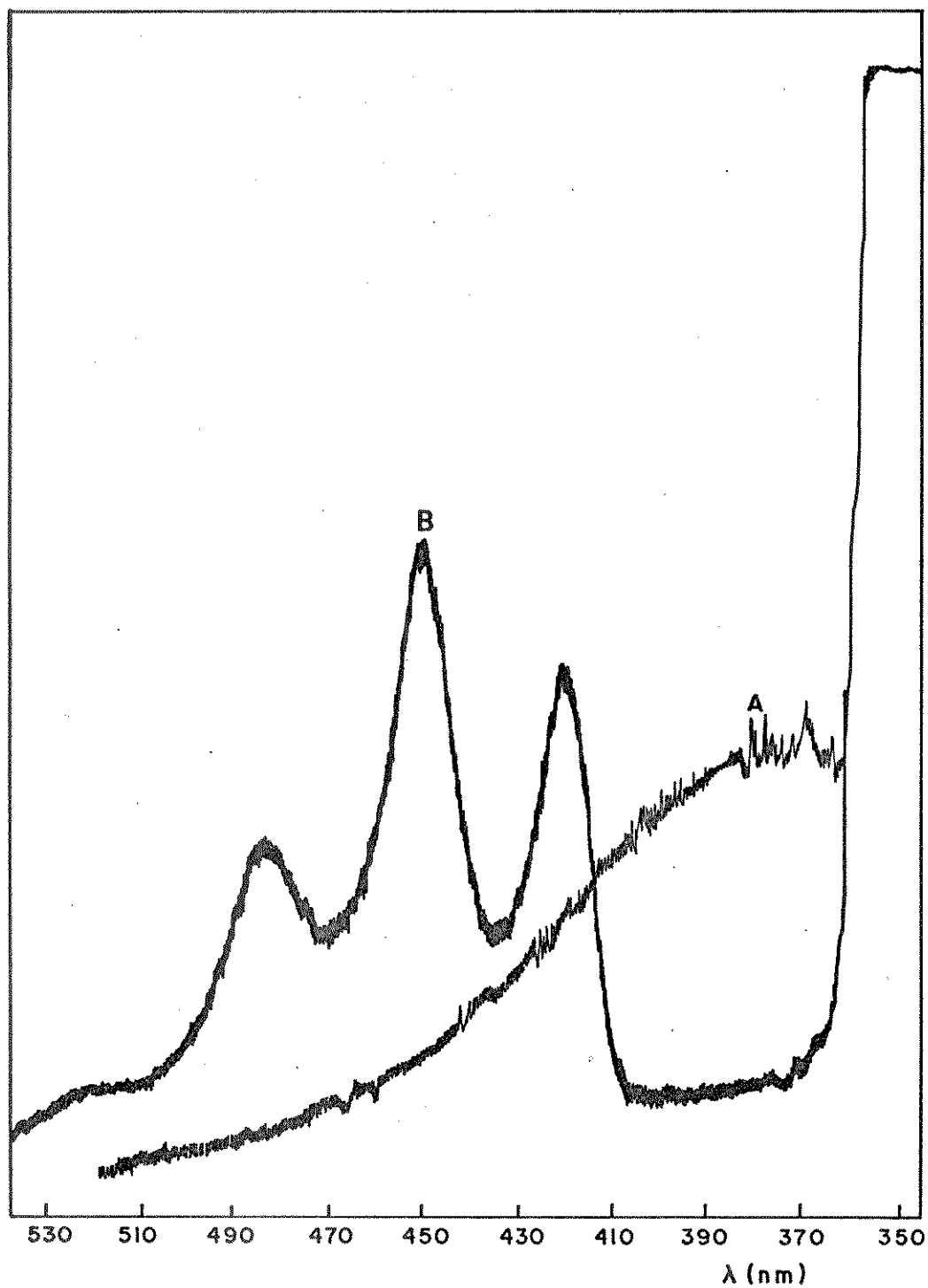


Figura 3.4: Espectros de emissão da benzofenona em poliestireno.

(A) fluorescência à temperatura ambiente;

(B) fosforescência à 77 K.

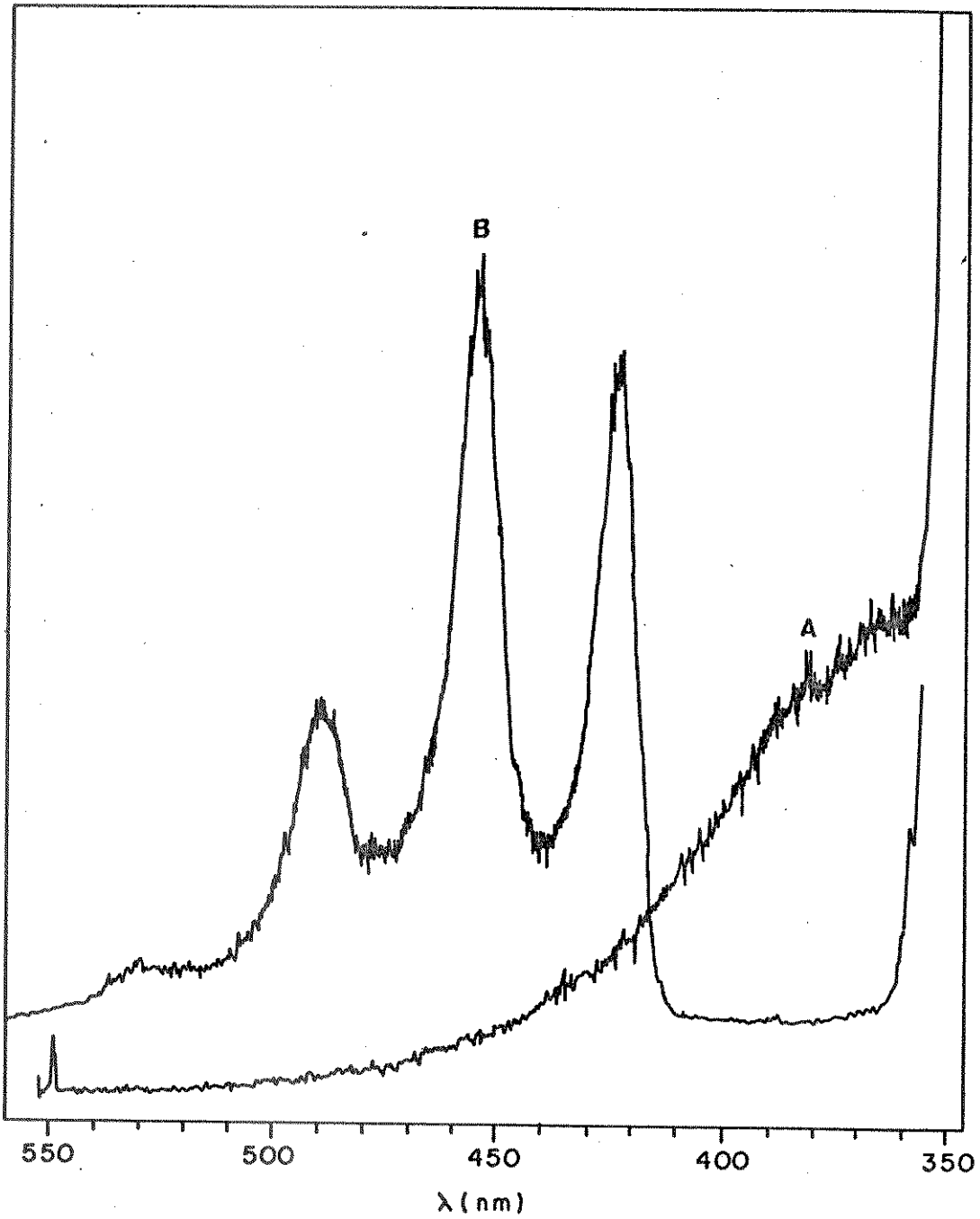


Figura 3.5: Espectro de emissão da benzofenona em polietileno.

(A) fluorescência à temperatura ambiente;

(B) fosforescência à 77 K.

No polietileno glicol-600, que possui habilidade para formar pontes de hidrogênio com a benzofenona, a fluorescência à temperatura ambiente se encontra deslocada para o vermelho, em relação àquelas observadas nas matrizes de poliestireno e polietileno, permitindo que fosse identificada como apresentando um caráter $\pi \rightarrow \pi^*$. Observa-se ainda que a emissão é mais intensa do que as anteriores (apesar de não ter sido realizada uma medida quantitativa), pois é uma transição permitida por simetria. O espectro de fluorescência em polietileno glicol-600 à temperatura ambiente pode ser observado na figura 3.6A onde o máximo de fluorescência está em torno de 395 nm, deslocada em mais de 25 nm para o vermelho.

A benzofenona e outros compostos carbonílicos aromáticos fluorescem à temperatura ambiente quando em solução em H_3PO_4 a 85%. O espectro de fluorescência da benzofenona nestas condições apresenta uma banda desestruturada com máximo em 495 nm que é pouco afetada pela presença de oxigênio molecular. A protonação da benzofenona provoca uma diminuição da energia para a transição $\pi \rightarrow \pi^*$, e, um aumento da energia para a transição $n \rightarrow \pi^*$ (41). Nestas condições a inversão dos níveis é completa devido a protonação da carbonila, enquanto que no caso do polietileno glicol-600 (como em outros solventes polares) não ocorre a inversão dos níveis, ocorre apenas uma mistura entre os estados, pois envolve apenas a formação de pontes de hidrogênio.

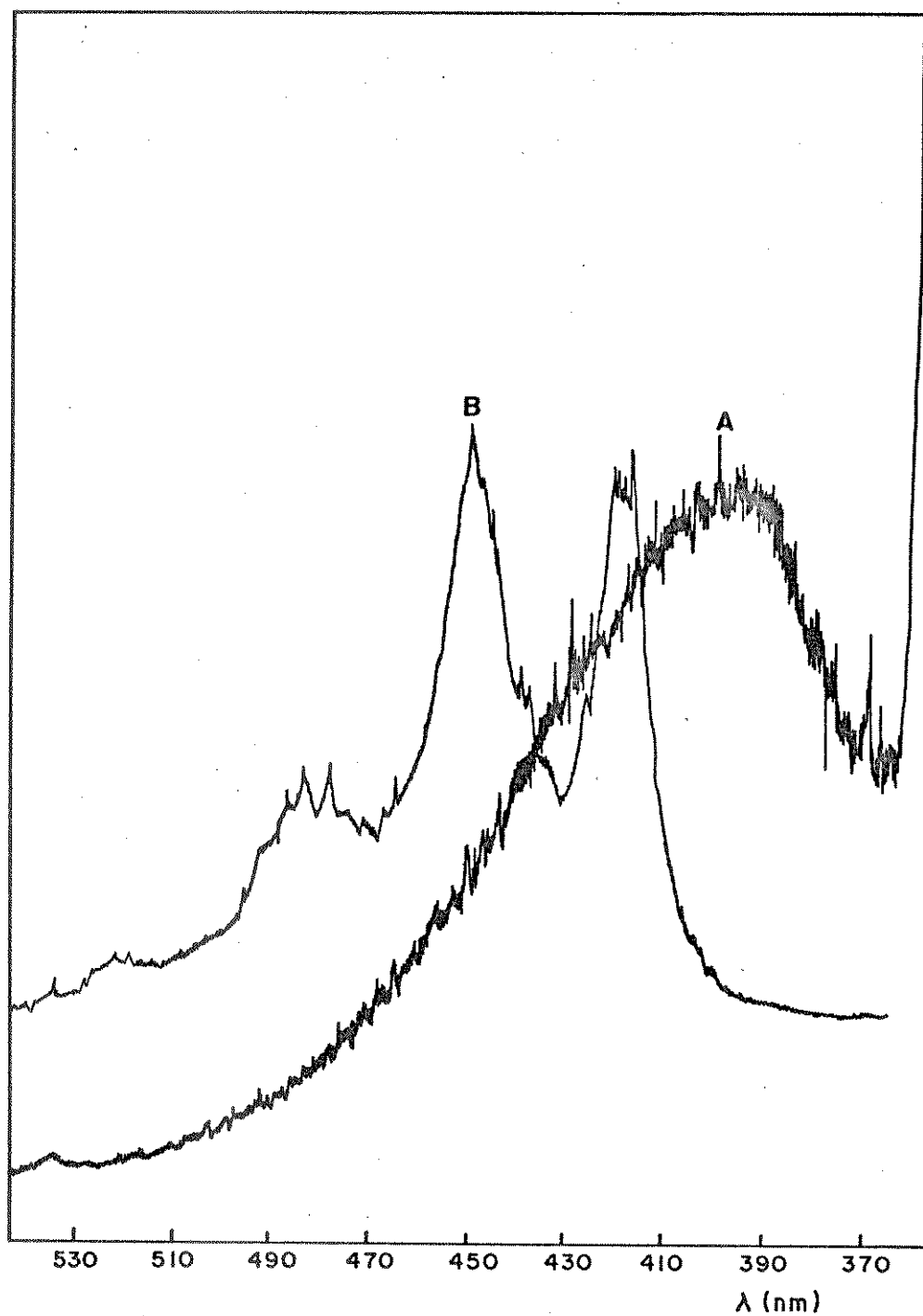


Figura 3.6: Espectro de emissão da benzofenona em polietileno glicol.

(A) fluorescência à temperatura ambiente;

(B) fosforescência à 77 K.

3.1.2.C- FOSFORESCÊNCIA DA BENZOFENONA:

Em temperaturas próximas de 77 K a benzofenona emite preferencialmente fosforescência. Aparentemente, o estado tripleto da benzofenona é menos afetado pelo ambiente do que o estado singleto. As figuras 3.16A, 3.18A, 3.20A, 3.22A e 3.24A referentes aos espectros da fosforescência da benzofenona à 77 K dispersas em poliestireno, poliacetato de vinila, polipropileno, polietileno e polietileno glicol-600, respectivamente, mostram que a forma dos espectros e os comprimentos de onda das bandas vibrônicas praticamente não são alterados pela mudança da matriz. Esse resultado está de acordo com os obtidos por Lermakers e colaboradores (41) de que a fosforescência da benzofenona não é tão afetada pela polaridade do solvente quanto a fluorescência. Os autores (41) mostraram que a benzofenona no estado tripleto é apenas parcialmente protonada pelo H_3PO_4 à 85 %, e que a protonação completa da benzofenona no estado tripleto é somente alcançada usando ácidos mais fortes como o $HClO_4$ à 70 % e o H_2SO_4 à 98 %. Observa-se que dessa forma o estado tripleto da benzofenona é menos básico que o estado singleto.

3.1.2.D- FOTOFÍSICA DA BENZOFENONA EM CRISTAIS:

A benzofenona se cristaliza na forma ortorrômbica (42). Seu espectro de luminescência pode ser observado na figura 3.7: (A) à temperatura de 77 K e (B) à temperatura ambiente.

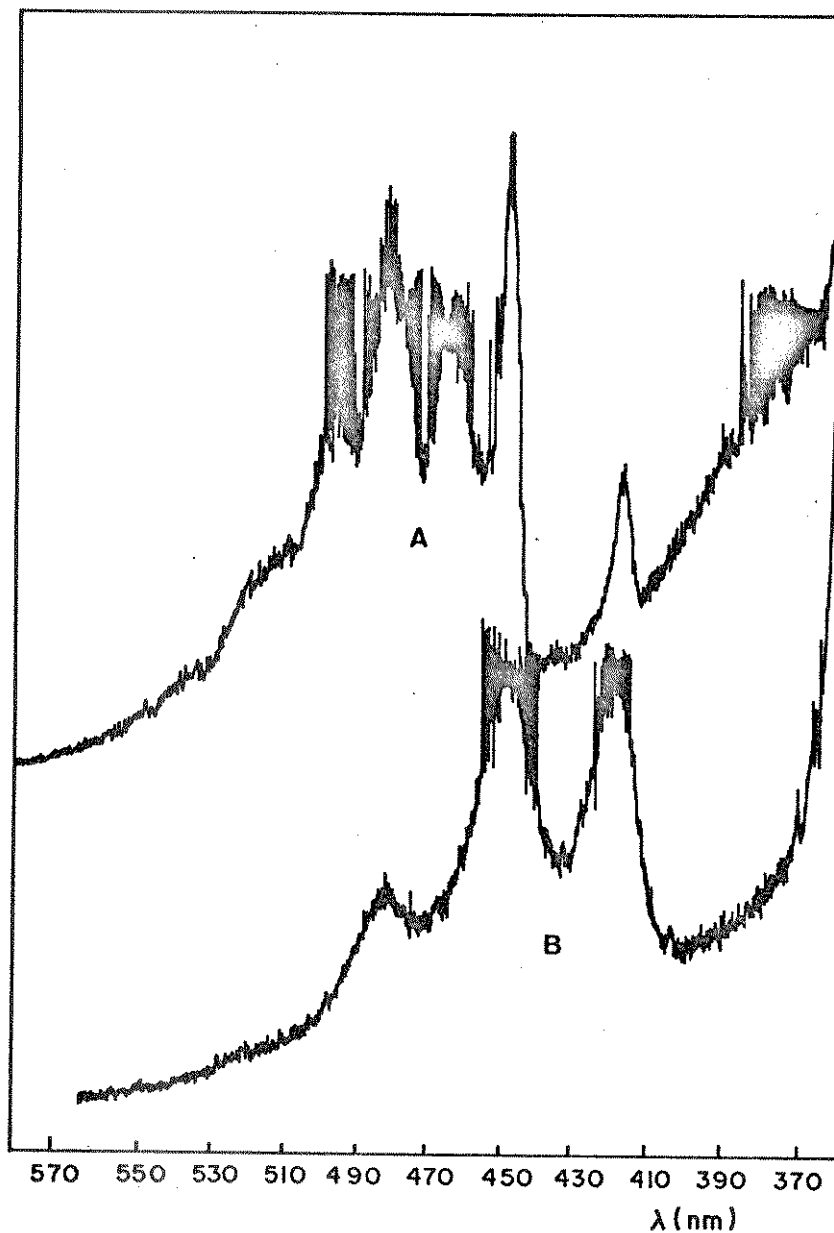


Figura 3.7: Espectro de luminescência de cristais de benzofenona. (A) à 77 K e (B) à temperatura ambiente.

Nesses espectros pode ser observado:

- (1) Emissão de fluorescência na região entre 370 e 430 nm;
- (2) A temperatura ambiente emissão de fosforescência estruturada com os máximos das bandas vibrônicas em ~420, 450, 475 e 520 nm. Estes máximos de emissão correspondem aos máximos da emissão da fosforescência da benzofenona dispersa nos polímeros à 77 K, conforme pode ser observado nas figuras 3.16A, 3.18B, 3.20A, 3.22a e 3.24A, indicando que esta emissão está associada à forma monomérica da benzofenona;
- (3) A 77 K o espectro de luminescência dos cristais de benzofenona apresenta mais quatro bandas vibrônicas deslocadas para o vermelho, associadas à emissão de fosforescência de agregados da benzofenona.

3.2- AS RELAXAÇÕES DOS POLÍMEROS ESTUDADAS A PARTIR DA DESATIVAÇÃO DA FLUORESCENCIA DO ANTRACENO:

Nos estudos das relaxações dos polímeros em função da temperatura utilizando as propriedades luminescentes de moléculas sondas, escolhemos o antraceno para verificar o efeito provocado pela relaxação do polímero na intensidade de fluorescência. Observamos que a desativação da fluorescência do antraceno disperso nas matrizes de poliestireno, poliacetato de vinila, polietileno e polietileno glicol-600 em função da temperatura decresce suavemente, conforme pode ser observado nas figuras 3.8B a 3.15.

As curvas obtidas apresentam um decaimento suave e contínuo com o aumento da temperatura, que está associado ao aumento relativo nas velocidades dos processos de desativação não radiativas do antra-

ceno que competem com a emissão da fluorescência. Nenhuma relaxação nos polímeros foi detectada usando a fluorescência do antraceno como sonda luminescente. Qualquer relaxação seria caracterizada pela alteração brusca do coeficiente angular no gráfico de Arrhenius, indicando uma mudança no caminho de desativação do antraceno.

A fluorescência do antraceno não é afetada pela relaxação do polímero na faixa de temperatura indicada, por ser um processo muito mais rápido (o tempo de vida da fluorescência do antraceno é da ordem de nanossegundos (33) do que as relaxações das matrizes rígidas (15). Pode-se concluir, portanto, que para que a relaxação do polímero possa ser detectada é necessário que a escala temporal do processo luminescente seja a mesma da relaxação do polímero.

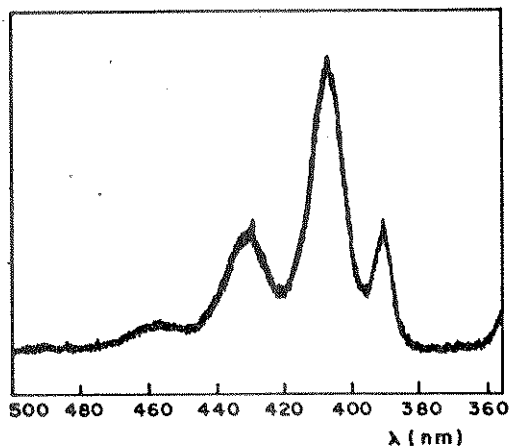


Figura 3.8A: Espectros de fluorescência do antraceno em poliestireno à 77 K.

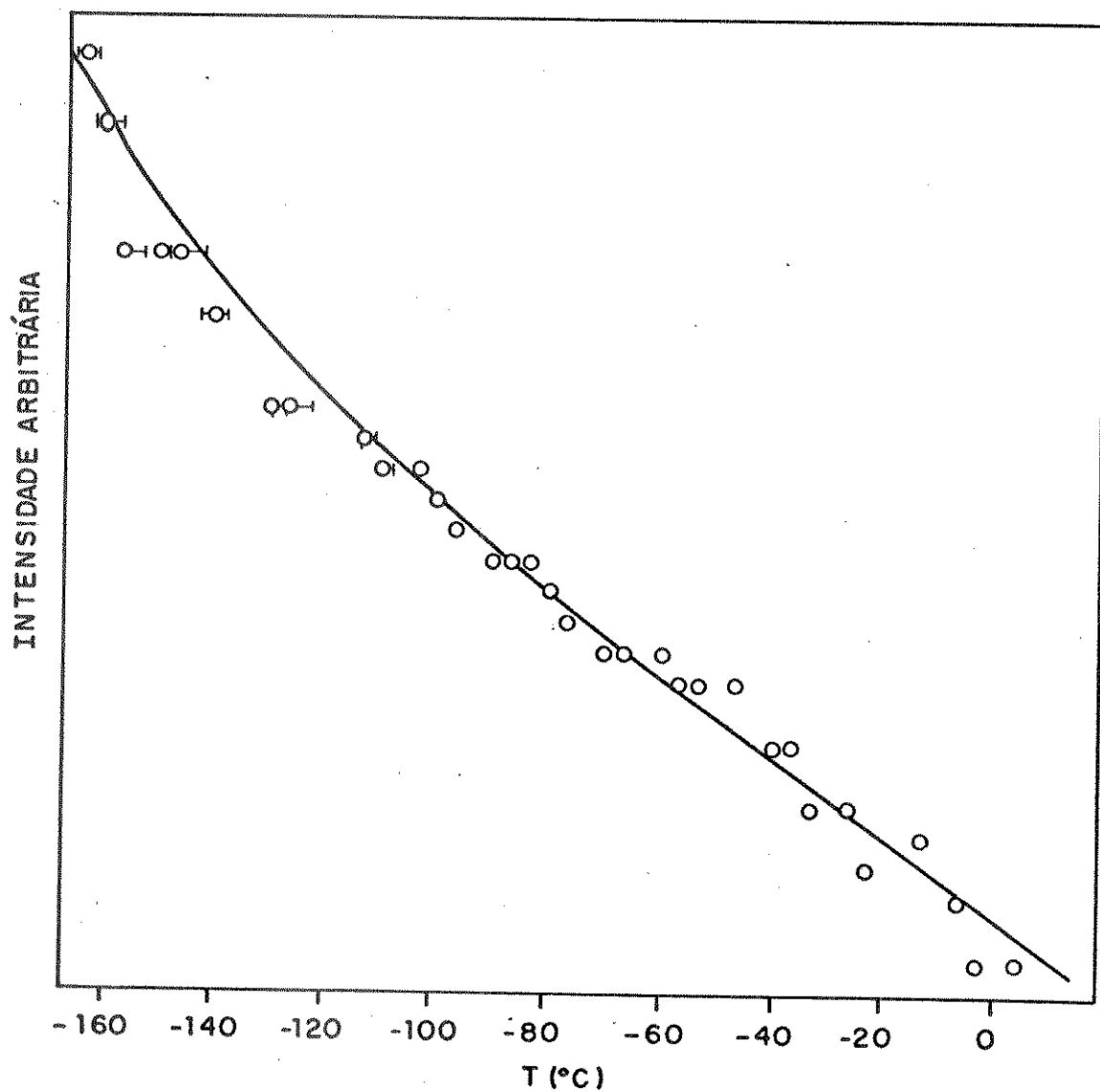


Figura 3.8B: Gráfico da dependência da intensidade integrada da fluorescência do antraceno disperso em poliestireno em função da temperatura.

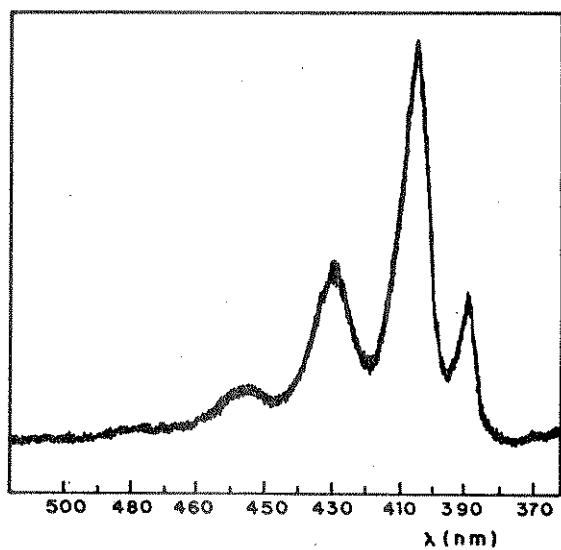


Figura 3.9A: Espectro de fluorescência do antraceno disperso em poliacetato de vinila à 77 K.

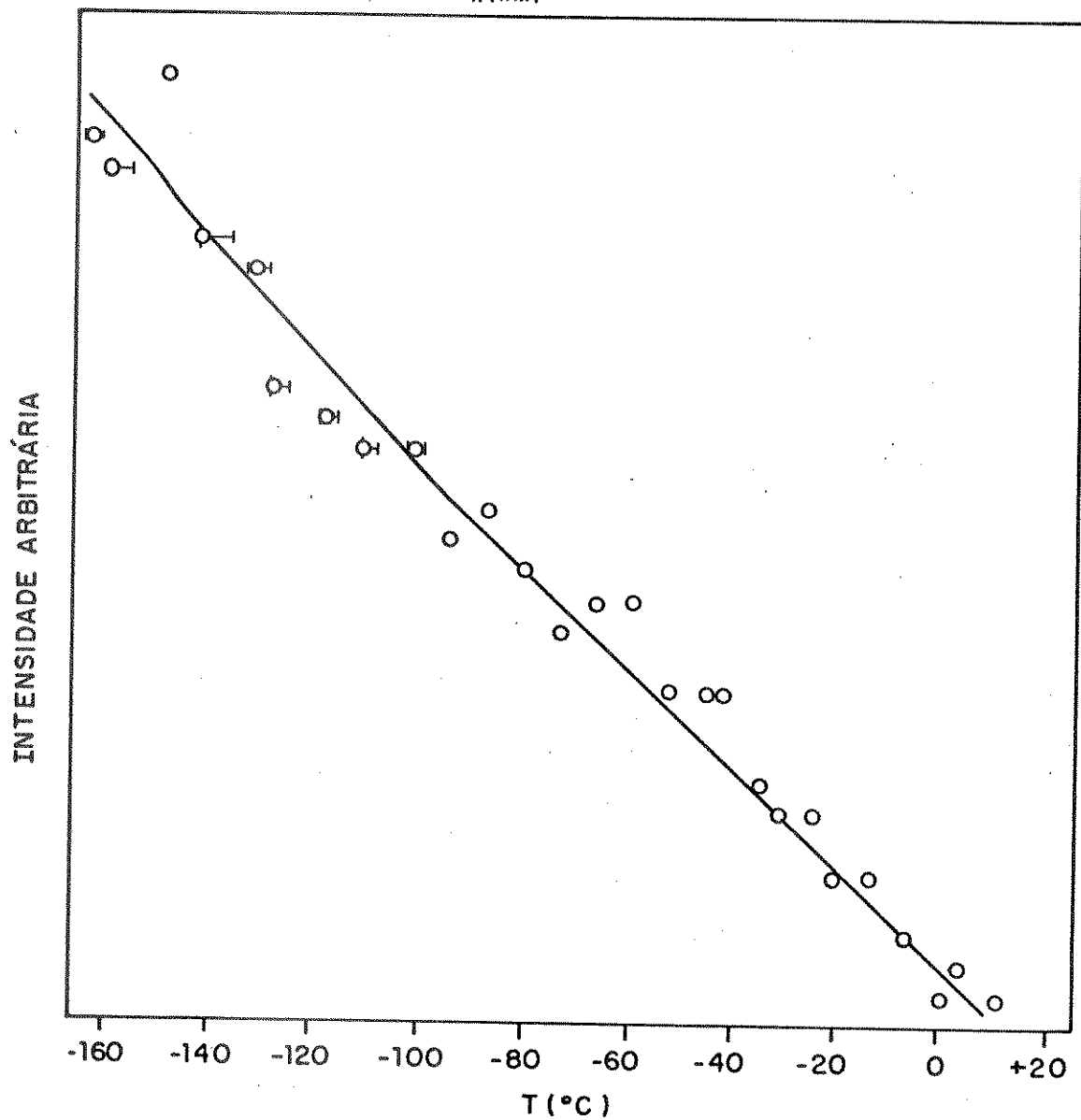


Figura 3.9B: Gráfico da dependência da intensidade integrada de fluorescência do antraceno disperso em poliacetato de vinila com a temperatura.

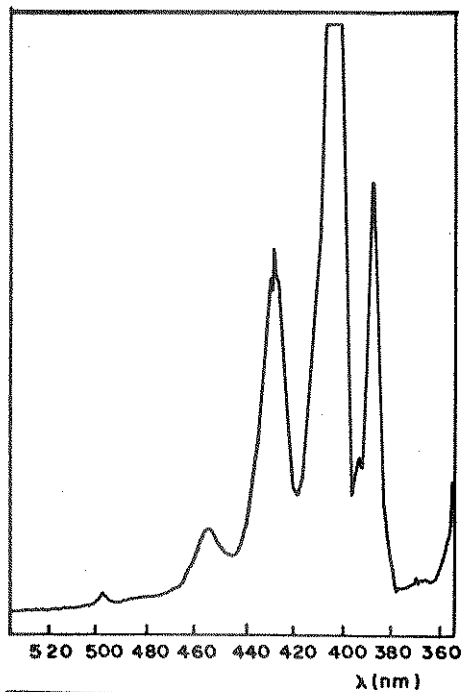


Figura 3.10A: Espectro de fluorescência do antraceno disperso na matriz de polietileno à 77 K.

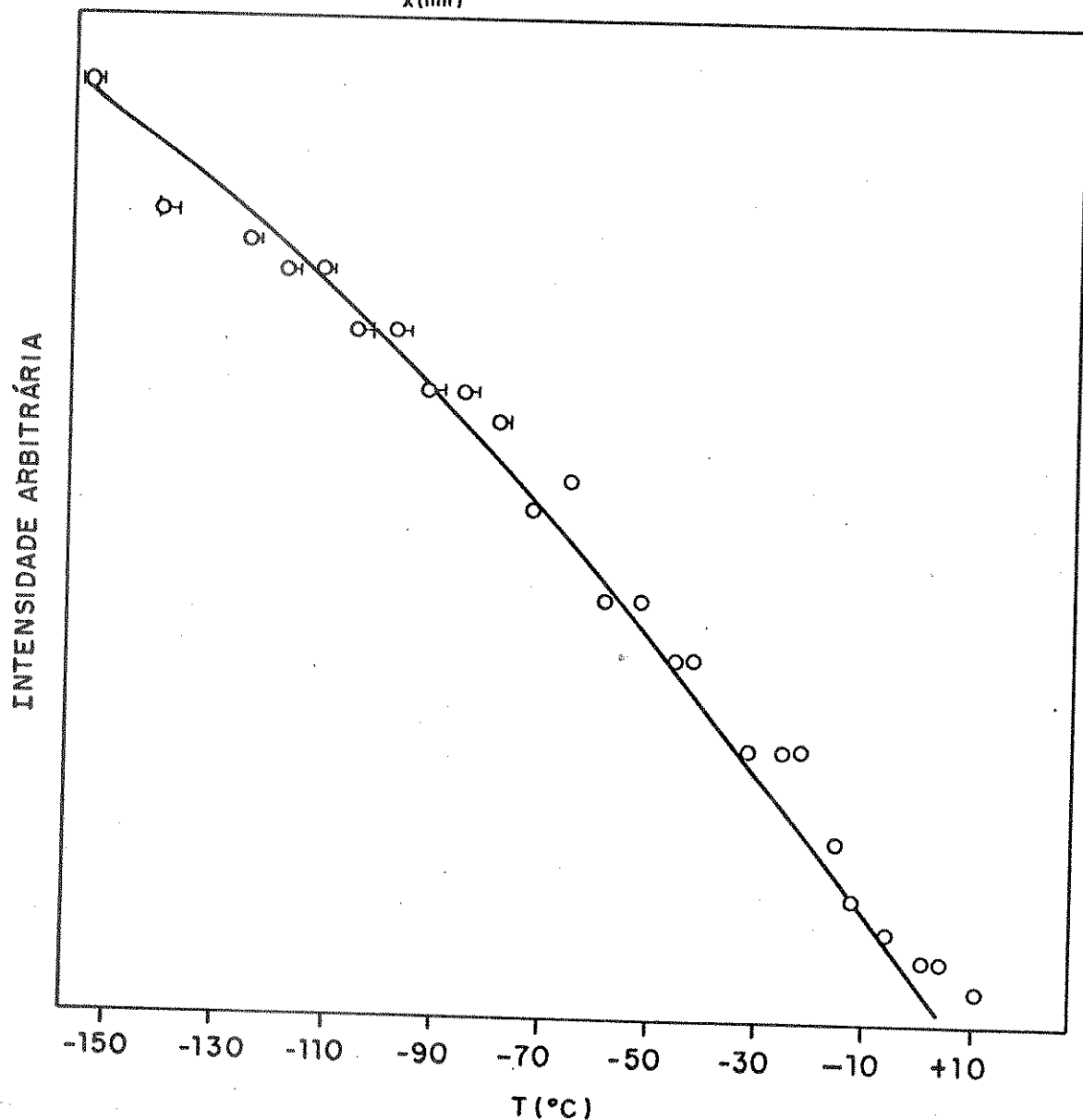


Figura 3.10B: Gráfico da dependência da intensidade integrada de fluorescência do antraceno disperso em polietileno em função da temperatura.

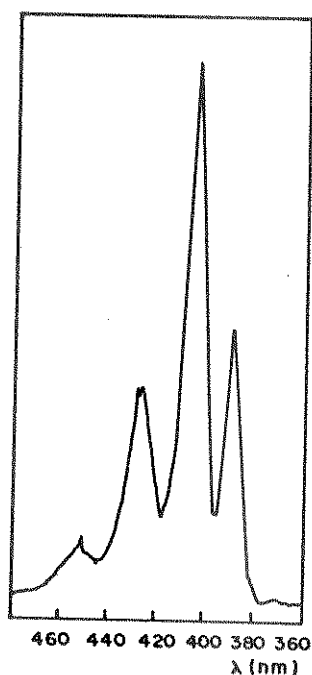


Figura 3.11A: Espectro de fluorescência do antraceno disperso em polietileno glicol-600 à 77 K.

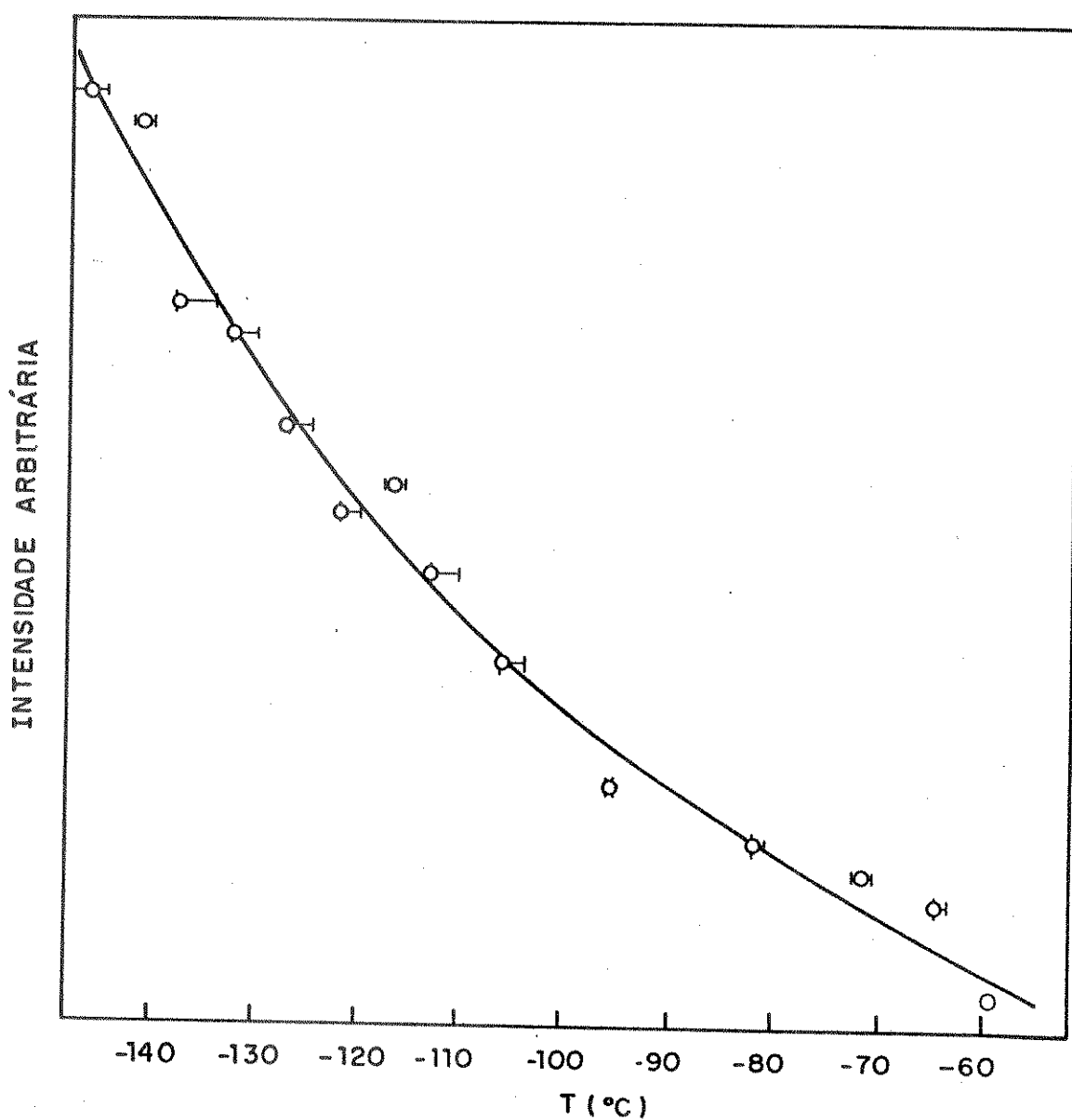


Figura 3.11B: Gráfico da dependência da intensidade integrada de fluorescência do antraceno disperso em polietileno glicol-600 com a temperatura.

O estudo cinético da desativação da fluorescência do antraceno disperso nas matrizes de poliestireno, poliactato de vinila, polietileno e polietileno glicol-600 (figuras 3.12 à 3.15, respectivamente) foi feito através da construção de um gráfico de Arrhenius (14), de $\ln [(I_{F0}/I_F) - 1]$ em função da recíproca da temperatura absoluta, onde I_{F0} é a intensidade integrada de fluorescência à menor temperatura medida.

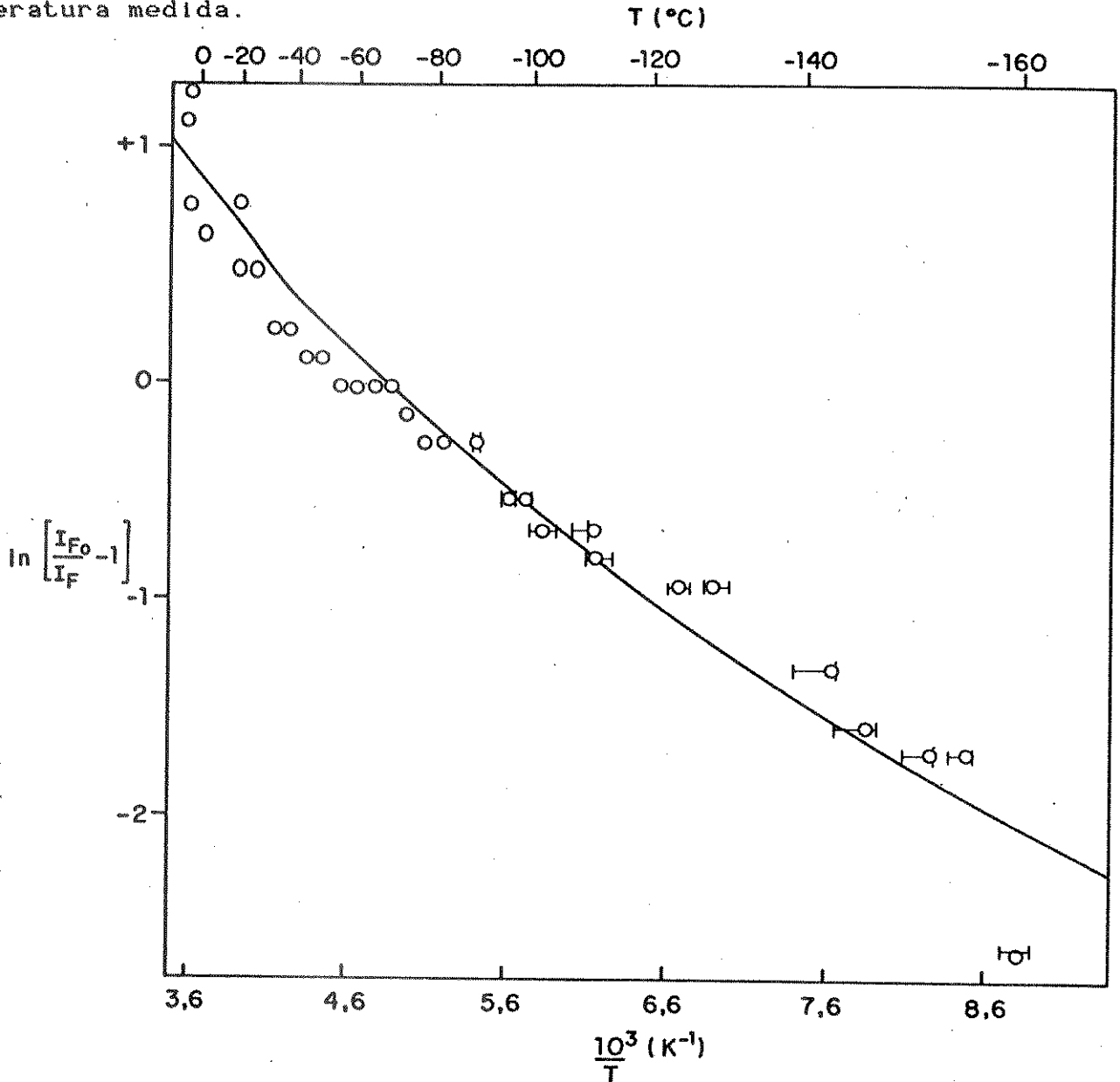


Figura 3.12: Gráfico de Arrhenius de $\ln[(I_{F0}/I_F) - 1]$ em função recíproca da temperatura absoluta para o antraceno disperso em poliestireno.

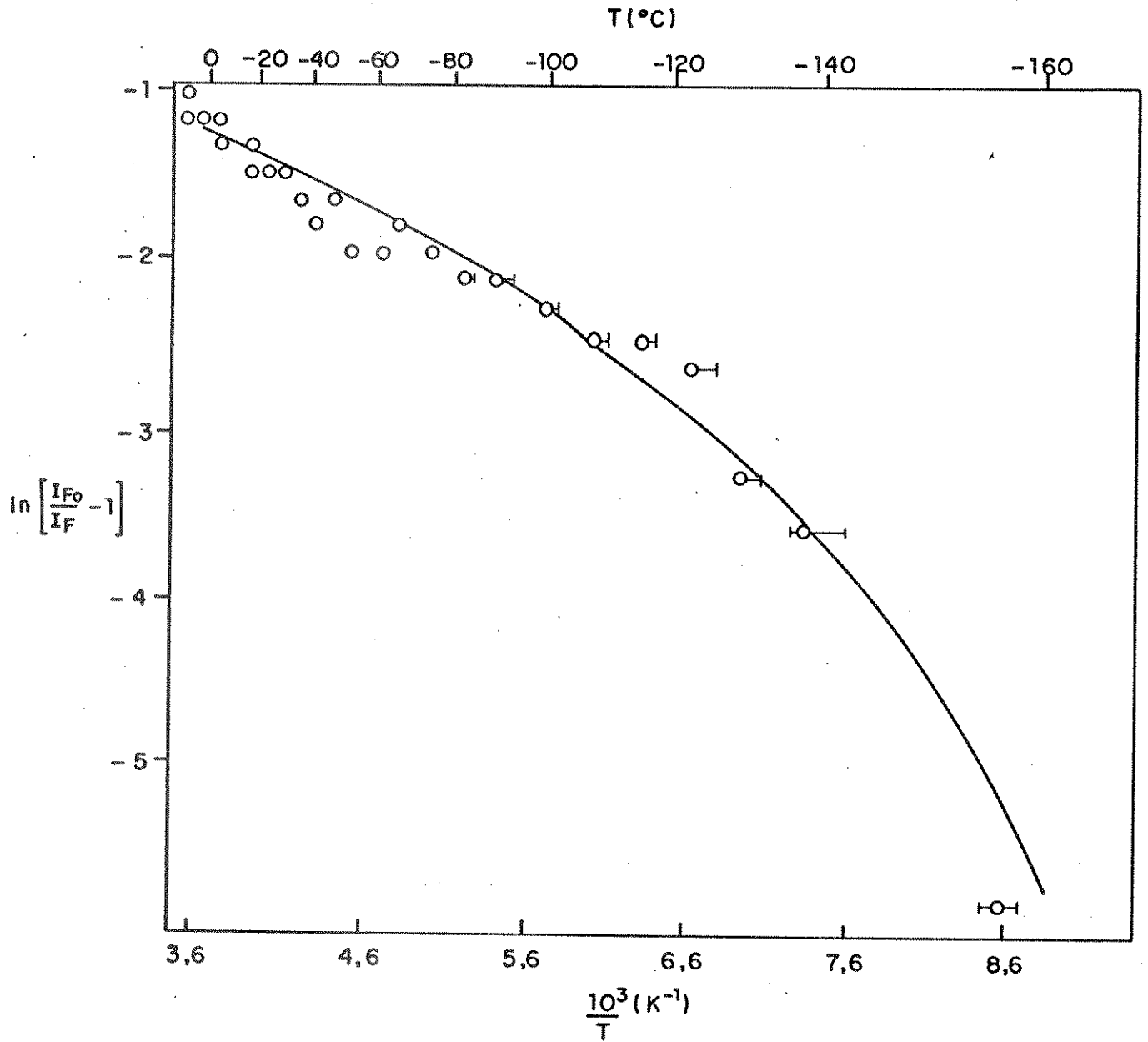


Figura 3.13: Gráfico de Arrhenius de $\ln \left[\frac{I_{F0}}{I_F} - 1 \right]$ em função da recíproca da temperatura absoluta para o antraceno disperso em poliacetato de vinila.

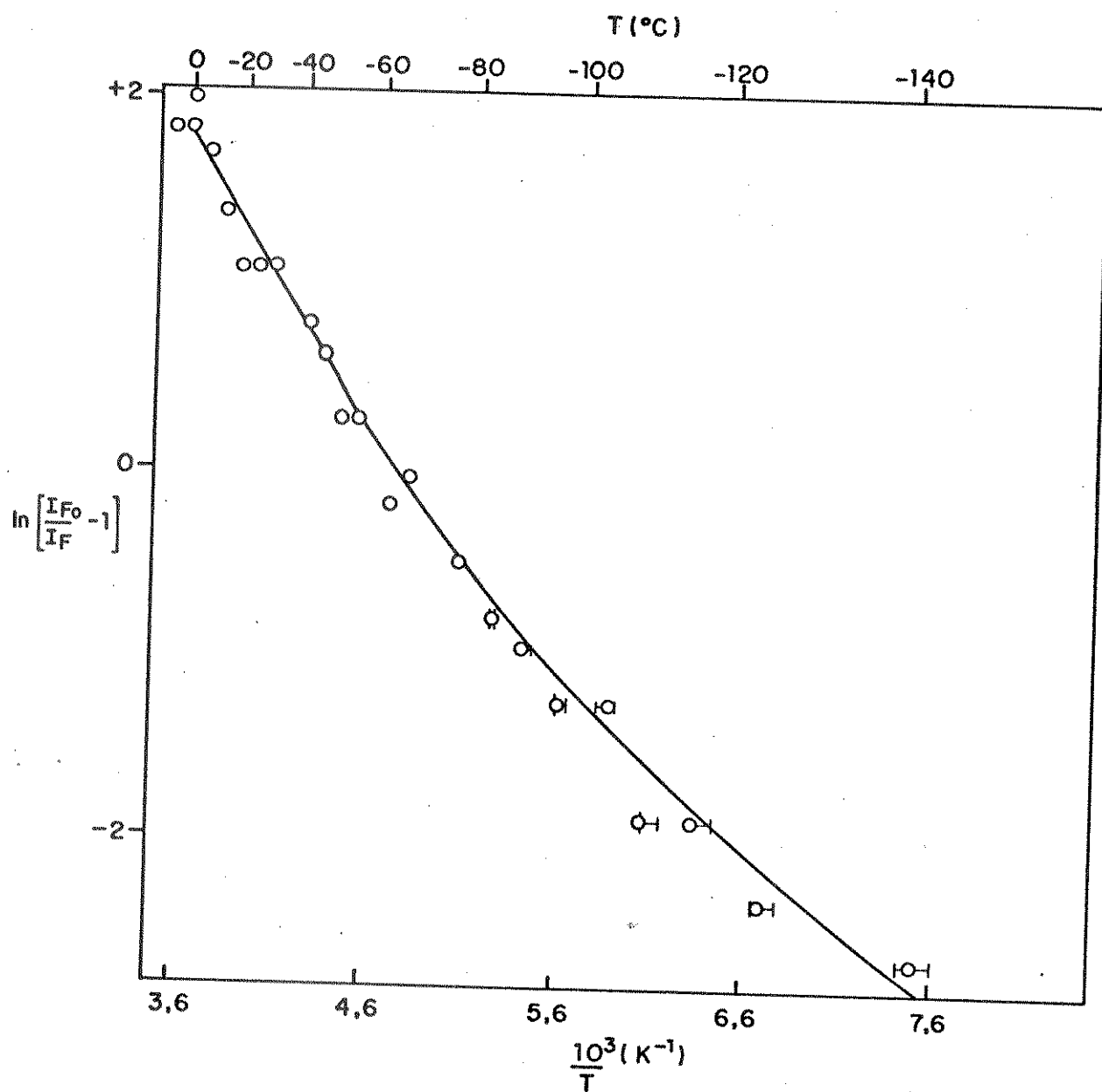


Figura 3.14: Gráfico de Arrhenius de $\ln \left[\left(\frac{I_{F0}}{I_F} \right) - 1 \right]$ em função da recíproca da temperatura absoluta para o antraceno disperso em polietileno.

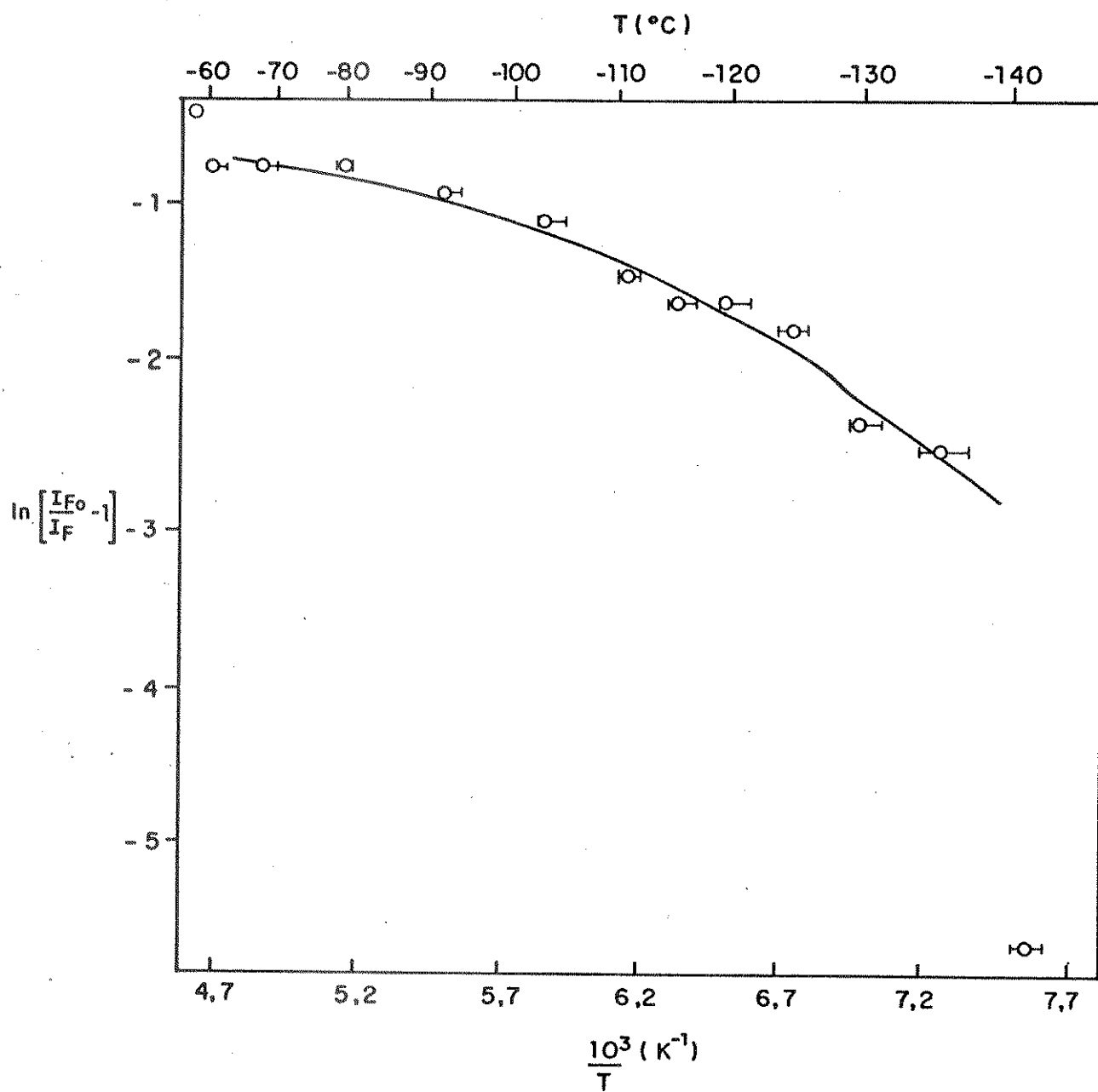


Figura 3.15: Gráfico de Arrhenius de $\ln[(I_{F0}/I_F) - 1]$ em função da recíproca da temperatura absoluta para o antraceno disperso em polietileno glicol-600.

3.3- AS RELAXAÇÕES DOS POLÍMEROS ESTUDADAS A PARTIR DA DESATIVAÇÃO DA FOSFORESCÊNCIA DA BENZOFENONA:

A benzofenona revelou-se uma molécula sonda apropriada para detectar as relaxações que ocorrem em polímeros rígidos, porque o tempo de vida da fosforescência da benzofenona (na faixa de milissegundos)(44) está na mesma escala temporal que algumas relaxações da cadeia. Apresentamos a seguir os casos estudados e a identificação das relaxações observadas.

3.3.1- RELAXAÇÃO DO POLIESTIRENO:

Apresentamos nas figuras 3.16A, o espectro de fosforescência da benzofenona (forma monomérica) dispersa em poliestireno e na figura 3.16B o gráfico da intensidade integrada da fosforescência em função da temperatura. Este espectro, conforme mostrado anteriormente, pode ser atribuído à espécie monomérica da benzofenona dispersa na matriz. Observa-se na faixa de temperatura entre -113°C e -98°C uma descontinuidade no coeficiente angular da curva na figura 3.16B.

Wada e Yano (45) estudaram as relaxações do poliestireno em uma larga faixa de temperatura através de métodos de relaxação dielétrica e mecânica. Eles observaram cinco processos de relaxação que foram designados por β , β' , δ , δ' , ϵ , em ordem decrescente de temperatura. O pico β ($+77^{\circ}\text{C}$ à 10 KHz) foi atribuído ao modo de oscilação da cadeia polimérica; o pico β' (-93°C à 10 KHz) foi atribuído à rotação dos grupos fenilas; o pico δ' (-173° à 10 KHz) foi observado somente com a técnica de relaxação dielétrica, e foi atribuído à relaxação de

ligações fracamente polares tal como a ligação do oxigênio à cadeia polimérica; o pico δ (-218°C à 10 KHz) é devido a defeitos na sequência isotática; e, finalmente, o pico ϵ (-248°C à 10 KHz) não é claramente explicado. Com base nestas atribuições pudemos associar a descontinuidade na curva observada à relaxação β do poliestireno, que está relacionada com a rotação do grupo fenila do polímero. Pode ser observado que após a relaxação β a taxa de desativação da fosforescência da benzofenona se acentua. A figura 3.17 mostra o gráfico de Arrhenius de $\ln[(I_{p0}/I_p) - 1]$ em função da recíproca da temperatura e sobreposto a ele o gráfico da primeira derivada do $\ln[(I_{p0}/I_p) - 1]$ com a recíproca da temperatura absoluta em função da recíproca da temperatura absoluta, evidenciando a descontinuidade observada na figura anterior. Essa primeira derivada facilita a localização da faixa de temperatura em que ocorre a relaxação.

Um comentário importante a ser feito, que vale para os outros sistemas estudados, é que na construção do gráfico de Arrhenius, se utilizou a função $\ln[(I_{p0}/I_p) - 1]$, o que implicou em se considerar como aproximação, que a fluorescência permaneceu aproximadamente constante durante todo este processo. Consequentemente, a expressão acima foi resultante desta aproximação na equação completa $\ln[(I_{p0}/I_p) \cdot (I_{f0}/I_f) - 1]$.

Guillet e colaboradores (20) observaram que a relaxação β é comum à todas as amostras de polímeros estirênicos e ocorre na faixa de temperatura de $-93^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$, independente da molécula sonda utilizada. Nesses estudos usaram a técnica de copolimerização do estireno com as moléculas sonda, ligando-as quimicamente à matriz. No caso da benzofenona utilizaram a molécula sonda solubilizada na matriz.

A temperatura em que observamos a relaxação τ (-113°C a -98°C) está de acordo com os valores propostos na literatura(20)(45).

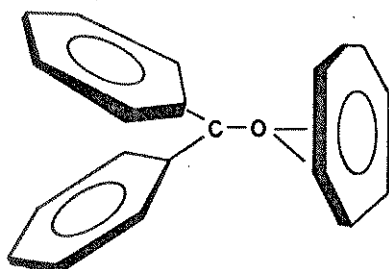
Mita e colaboradores (46) estudaram o decaimento temporal da fosforescência da benzofenona dispersa em poliestireno e policarbonato. Observaram três picos em 420, 450 e 480 nm, à -193°C , que estão associados com a estrutura vibracional da benzofenona. O tempo de vida da emissão da fosforescência da benzofenona em poliestireno medido foi de 4,2 ns. Mostram também que a fosforescência da benzofenona em poliestireno à temperatura ambiente é difícil de ser detectada, indicando que neste polímero o processo de extinção do estado triplete da benzofenona é muito eficiente. No caso do poli(metacrilato de metila), a extinção do estado triplete da benzofenona à temperatura ambiente não é tão eficiente, e a fosforescência pode ser detectada com facilidade. Os autores observaram ainda que a intensidade da fosforescência decresce como uma exponencial em temperaturas abaixo da relaxação τ , tanto no poliestireno como no policarbonato.

Observa-se nas figuras 3.17 que o gráfico de Arrhenius não é linear, como esperado para um processo unimolecular. Este fato pode estar associado com a dependência do cruzamento intersistema com a temperatura, dependência esta que foi desprezada na dedução das equações (14). Pode ainda estar associado ao fato de que quando a temperatura aumenta, a intensidade relativa da fluorescência em relação à fosforescência aumenta, e a aproximação realizada perde sua validade.

A dependência do decaimento temporal da fosforescência da benzofenona com a temperatura também se desvia de uma exponencial para temperaturas acima da relaxação τ , sugerindo um novo mecanismo de desativação intermolecular para o estado triplete da benzofenona. Foi

proposto que o estado tripleto da benzofenona é extinto pelo grupo fenila do poliestireno, através da formação de um excíplexo, que envolve o estado tripleto excitado da benzofenona e o orbital π do grupo fenila (46)(47).

Singer e colaboradores (47) observaram que o estado tripleto da benzofenona em solventes aromáticos é extinto via formação de um excíplexo chamado, do tipo n, onde a transferência de energia é facilitada entre o sistema π do anel aromático e o orbital $n\pi^*$ do estado tripleto excitado da benzofenona. Foi proposto que o excíplexo possui a seguinte estrutura:



Mita e colaboradores (46) calcularam o raio médio R para a extinção do estado tripleto da benzofenona pelo grupo fenila do poliestireno como sendo de 5,8 Å, e afirmam que um raio médio entre 5 a 6 Å é razoável para a extinção do estado tripleto por formação de um excíplexo.

Tanabe (48) calculou o ângulo de rotação médio do grupo fenila no poliestireno como sendo de $\pm 20^\circ$. Os cálculos foram realizados utilizando uma função de energia potencial de Lenard-Jones, e supondo que a cadeia do polímero está rígida. Desta forma podemos supor que em temperaturas abaixo da relaxação τ , não existem, ou são poucos os excíplexos formados entre a benzofenona triplete e o grupo fenila do poliestireno, observando-se então uma desativação unimolecular da fosforescência da benzofenona com o aumento da temperatura. Atingindo-se a temperatura de relaxação a cadeia carbônica permanece rígida e os anéis podem oscilar em $\pm 20^\circ$, e, desta forma podem adquirir uma conformação apropriada para a formação do excíplexo. Os processos de desativação se accentuam e as descontinuidades mostrados nos gráficos 3.16 e 3.17 são mais pronunciadas.

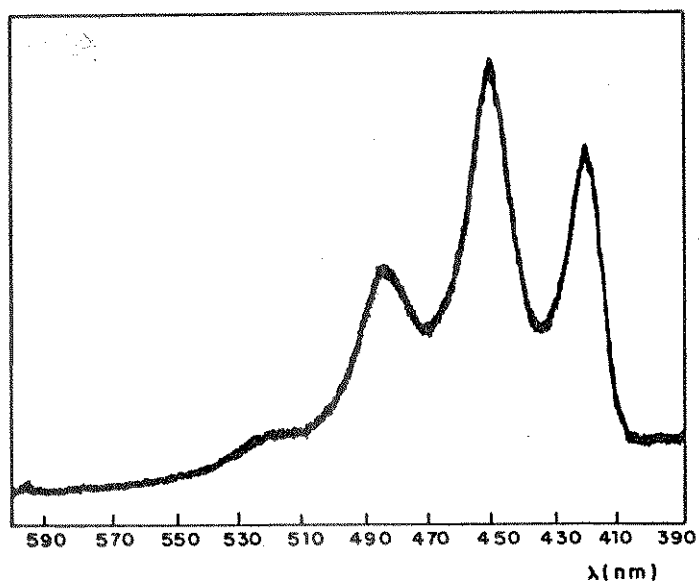


Figura 3.16A: Espectro de fosforescência da benzofenona dispersa em poliestireno à 77 K.

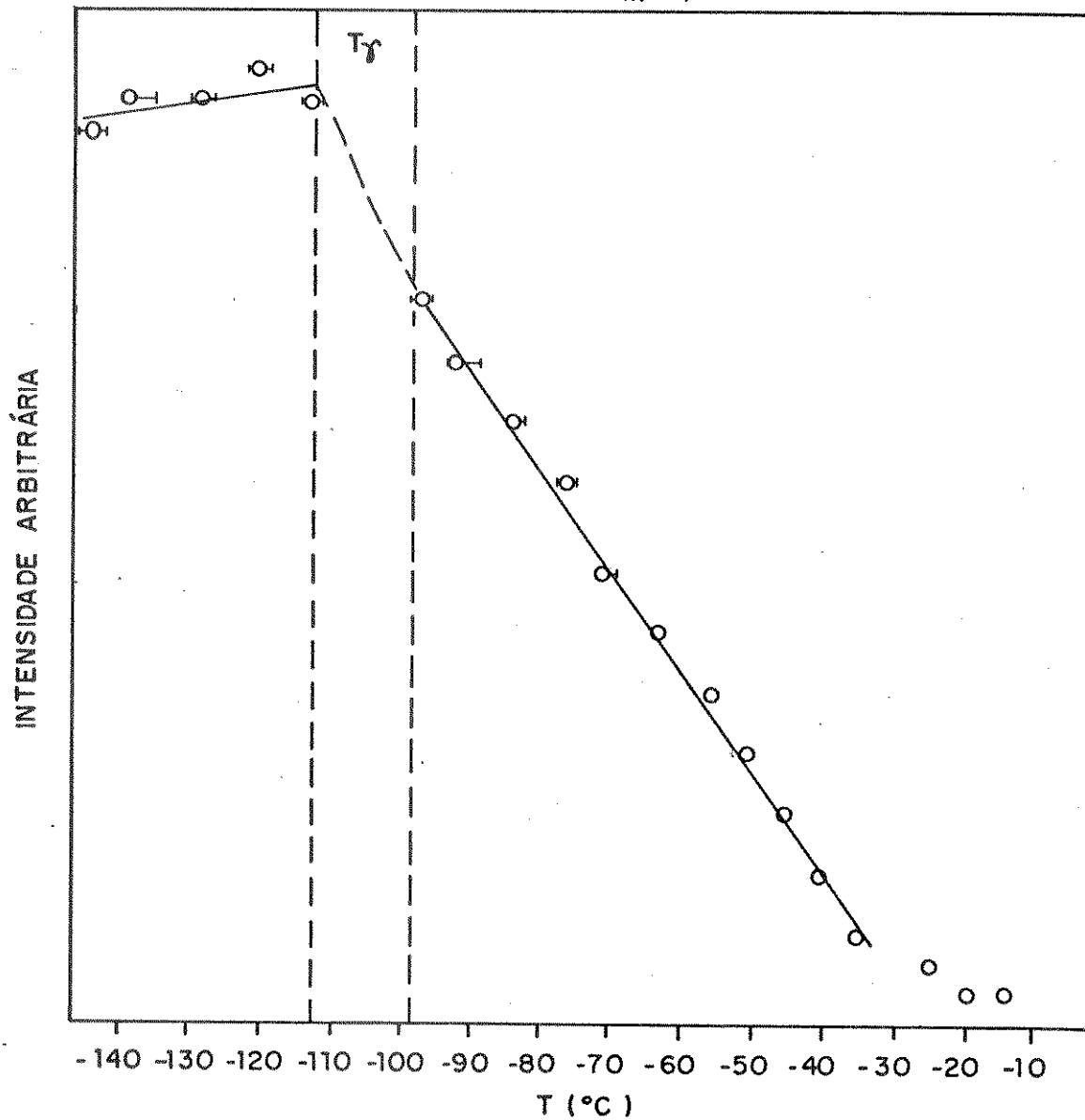


Figura 3.16B: Gráfico da dependência da intensidade integrada da fosforescência da benzofenona dispersa em poliestireno em função da temperatura.

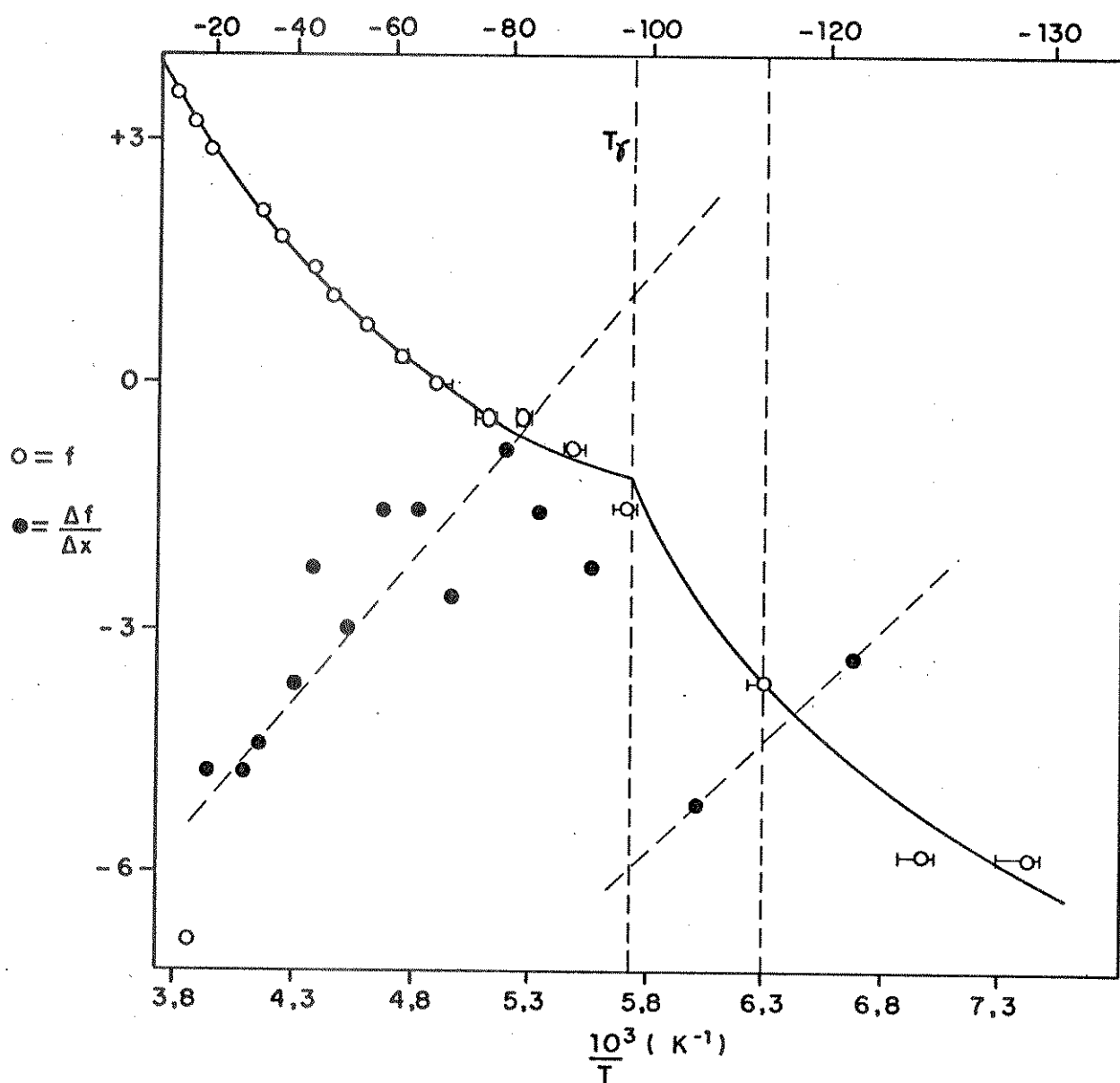


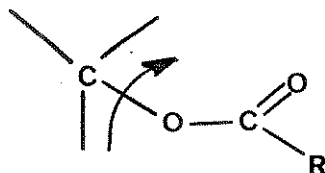
Figura 3.17: Gráfico de $f = \ln[(I_{p0}/I_p) - 1]$ em função da recíproca da temperatura absoluta (x) sobreposto ao gráfico da primeira derivada de f com relação a x em função da recíproca da temperatura absoluta, para a fosforescência da benzofenona dispersa em poliestireno.

3.3.2- RELAXAÇÃO DO POLIACETATO DE VINILA:

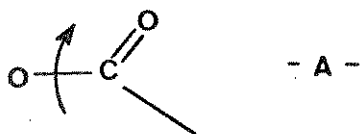
A figura 3.18B mostra o gráfico da dependência da intensidade integrada de fosforescência da benzofenona (forma monomérica) dispersa em poliacetato de vinila com a temperatura. Pode-se observar que em aproximadamente -100°C o gráfico apresenta uma descontinuidade que indica uma mudança no processo fotofísico, que estaria associado com alguma relaxação do polímero.

O gráfico da figura 3.19 ($\ln[(I_{P0}/I_P) - 1]$ em função da recíproca da temperatura absoluta) para a benzofenona dispersa em poliacetato de vinila apresenta uma descontinuidade em torno de -100°C . Essa descontinuidade é mais claramente observada no gráfico onde foi sobreposta a primeira derivada de $\ln(I_{P0}/I_P) - 1$ com a recíproca da temperatura em função da recíproca da temperatura absoluta. Outra descontinuidade é evidenciada neste gráfico em torno de -140°C .

Através da medida do tempo de relaxação (RMN e dielétrica), McCall e colaboradores (49) observaram três relaxações no poliacetato de vinila na faixa de temperatura de $+100^{\circ}\text{C}$ a -270°C . A relaxação vítrea neste polímero foi observada em torno de $+30^{\circ}\text{C}$, sendo associada aos movimentos de rotação do esqueleto carbônico do polímero. Através de medidas de relaxação dielétrica eles observaram outra relaxação em -20°C , atribuída à rotação do grupo éster:



Os dados de RMN praticamente não revelam esta relaxação. A rotação mostrada em (A), é, provavelmente, restrita, por envolver uma barreira de energia maior (49).



Outra relaxação obtida através de RMN ocorre entre -250 e -220°C associada com a reorientação dos grupos metilas. Esta relaxação possui baixa energia de ativação (aproximadamente 1 Kcal/mol (49)). McCall e colaboradores (49) mostraram, ainda, através de RMN de alta resolução, a presença de impurezas neste polímero. A natureza destas impurezas está associada com a copolimerização de algumas espécies com o poliacetato de vinila, espécies estas que contém um grupo metoxi. A relaxação próxima a -100°C ($\text{cm } 2 \times 10^6 \text{ Hz}$) foi atribuída a estas impurezas. Acreditamos, desta forma, que a relaxação observada em -100°C está associada com a relaxação de grupos metoxi pertencentes a impurezas copolimerizadas com o poliacetato de vinila, e que portanto não puderam ser eliminados do polímero por um método de purificação simples, porém exaustivo, como o adotado (capítulo 2). Outro fato importante, é que a relaxação que observamos a -100°C para o poliacetato de vinila não é tão intensa quanto as relaxações observadas nos ou-

tros polímeros (as descontinuidades nos gráficos (figuras 3.18B e 3.19) são mais suaves que para os outros polímeros).

Este trabalho sugere que sendo baixa a concentração dos grupos metoxi copolimerizados, a alteração na difusão de oxigênio molecular através das regiões onde estes grupos se localizam quando a temperatura de sua relaxação é atingida é pouco significativa e, consequentemente, a alteração na supressão da energia triplete é pequena. Propõe-se portanto, que para sistemas onde a interação sonda/polímeros é fraca, o mecanismo de desativação da benzofenona no estado triplete se dê com a participação do oxigênio molecular, um supressor eficiente de energia dos estados tripletes.

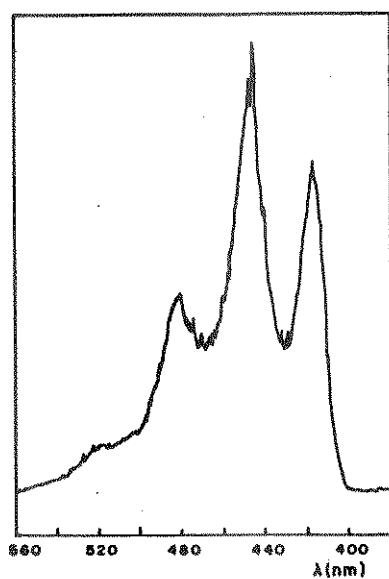


Figura 3.18A: Espectro de fosforescência da benzofenona dispersa em poliacetato de vinila à 77 K.

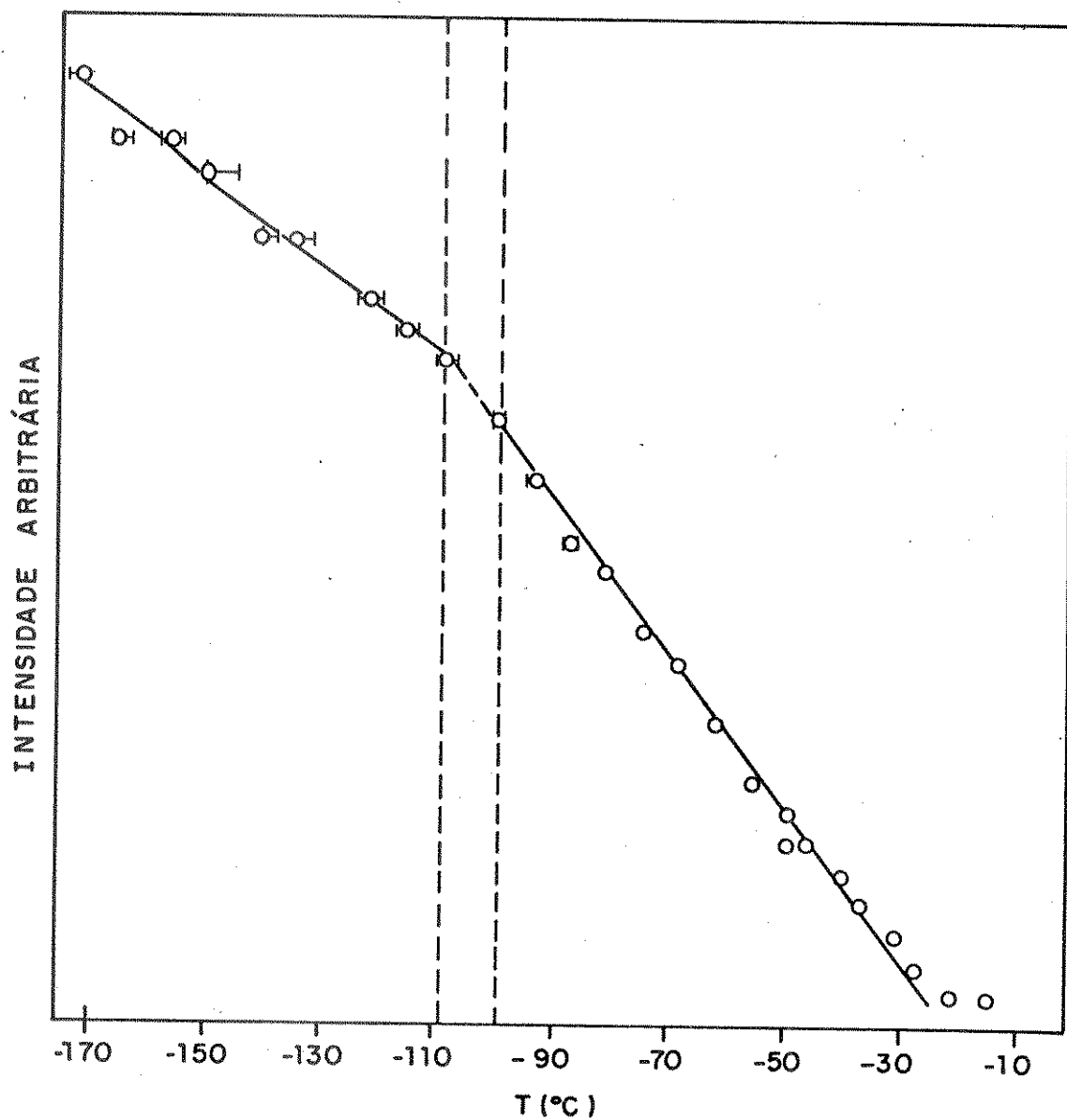


Figura 3.18B: Gráfico da dependência da intensidade integrada de fosforescência da benzofenona dispersa em poliacetato de vinila com a temperatura.

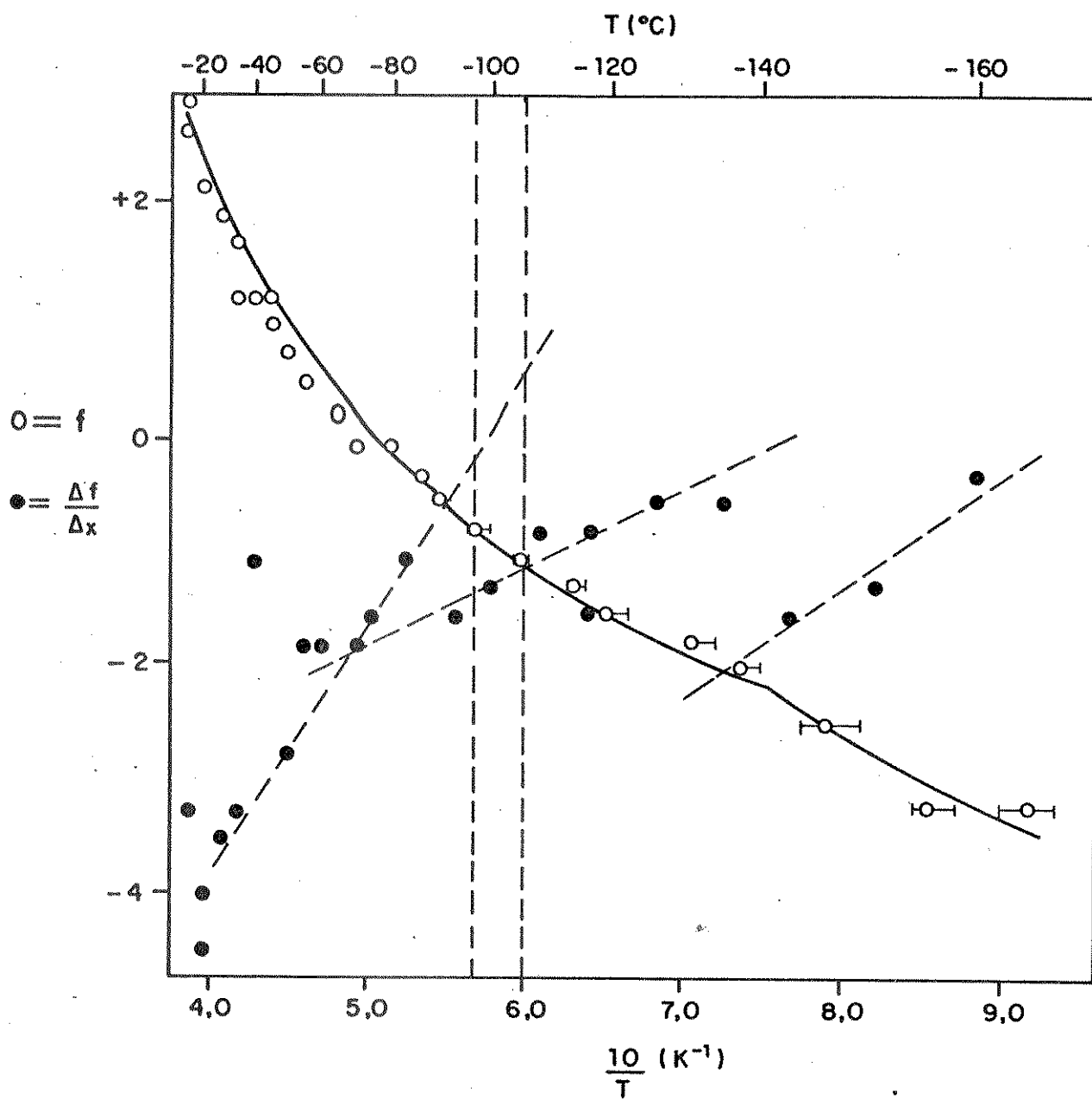


Figura 3.19: Gráfico de $f = \ln[(I_{p0}/I_p) - 1]$ em função da recíproca da temperatura absoluta (x) sobreposto ao gráfico da primeira derivada de f com relação a x em função da recíproca da temperatura absoluta para a fosforescência da benzofenona dispersa em poliacetato de vinila.

3.3.3- RELAXAÇÃO DO POLIPROPILENO:

A figura 3.20B mostra o gráfico da dependência da intensidade integrada da fosforescência da benzofenona (forma monomérica) em função da temperatura. Pode ser observado uma descontinuidade acentuada na intensidade integrada de fosforescência à temperatura próxima a -120°C . Esta descontinuidade sugere a existência de uma mudança na fotofísica da benzofenona dispersa na matriz. A figura 3.21 apresenta o gráfico cinético (Arrhenius) para a desativação da benzofenona dispersa em polipropileno. Como no caso da benzofenona dispersa em poliestireno, o decaimento não é linear, indicando uma possível dependência do processo de cruzamento intersistema com a temperatura. A primeira derivada sobreposta ao gráfico de Arrhenius permite que a relaxação no polipropileno seja detectada com maior facilidade, pois ela acentua a descontinuidade na curva.

As relaxações em polipropileno tem sido largamente estudadas, principalmente utilizando RMN (50)-(56). Na temperatura próxima à $+80^{\circ}\text{C}$ o polipropileno apresenta a relaxação α , que está associada com o deslocamento das cadeias do polímero (50). Observa-se também que a relaxação inicia-se em $+80^{\circ}\text{C}$ e se acentua em $+130^{\circ}\text{C}$, indicando que alguma fusão do polipropileno pode ocorrer em temperaturas relativamente baixa, mas nenhuma mudança de cristalinidade ocorre antes de $+150^{\circ}\text{C}$. Obviamente este processo deve ocorrer em uma faixa ampla de temperatura, chegando até a fusão, tendo em vista a diferença de energia necessária para o deslocamento das cadeias em fases diferentes do polímero, o que não foi discutido pelos autores. Observa-se à aproximadamente -35°C a relaxação β associada com a relaxação vítrea, que

ocorre na fase amorfa do polímero (53). O polipropileno mostra a relaxação β à temperatura de aproximadamente -38°C (próxima à relaxação β), que está associada com deslocamentos curtos de porções amorfas do polímero (50)(53). Deve-se comentar que a relaxação β em muitos polímeros, e o exemplo mais estudado é o polietileno, se apresenta, em geral com uma estrutura fina, resultante da sua localização em regiões diferentes do polímero, sendo que a de temperatura mais alta se aproxima da temperatura de relaxação vítrea. A proximidade ou não destas temperaturas dependerá tanto da localização da relaxação β , quanto da sua natureza, não sendo incomum esta proximidade de temperaturas. Essa temperatura para a relaxação β no polipropileno pode ser considerada alta, se for comparada com a temperatura da relaxação β do polietileno ($\sim -110^{\circ}\text{C}$), sendo uma consequência direta do impedimento imposto pelos grupos metila ao movimento da cadeia principal do polipropileno (50).

Uma análise cuidadosa das figuras 3.20 e 3.21 revela que ocorre uma mudança significativa do coeficiente angular das curvas para temperaturas acima de -50°C . Com base nas informações da literatura, nessa faixa de temperatura ocorre a relaxação β do polímero, associada à pequenos deslocamentos de porções amorfas do polímero. Considerando-se entretanto que foram realizadas poucas determinações de sinais acima desta temperatura, em função da intensidade pequena do sinal, uma definição melhor da faixa de temperatura não está sendo realizada, apesar de viável, em experimentos com um número maior de determinações.

Outra relaxação é observada aproximadamente entre -120°C e -130°C e foi associada com a reorientação dos grupos metilas no poli-

propileno (50)(53)(54). A magnitude desta relaxação é muito pequena e deve envolver um pequeno número de grupos metilas (50). Nesta faixa de temperatura observamos a descontinuidade nas curvas de fosforescência, como mostrado nas figuras 3.20 e 3.21, o que nos leva a atribuir esta relaxação à reorientação dos grupos metilas do polipropileno. É provável que com a relaxação dos grupos metilas, a taxa de difusão do oxigênio molecular dissolvido se acentue, e, portanto a taxa de extinção da fosforescência pelo oxigênio molecular aumente. É interessante, observar que a técnica de luminescência é muito sensível, pois esta relaxação não é detectada facilmente pela técnica de relaxação em RMN já que apenas uma fração dos grupos metilas se reorientam (50). Assim, apesar do efeito pouco intenso pode ser detectada claramente pelo método de luminescência.

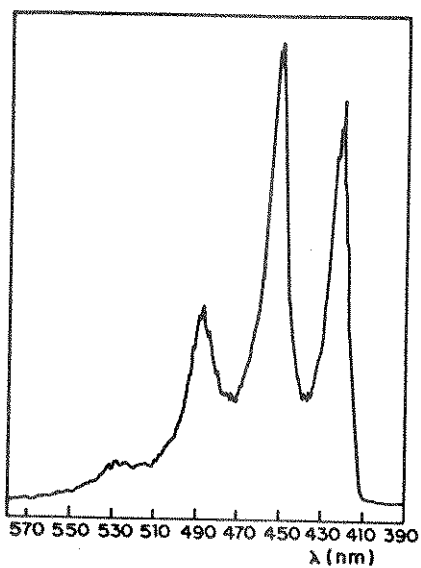


Figura 3.20A: Espectro da fosforescência da benzofenona dispersa em polipropileno à 77 K.

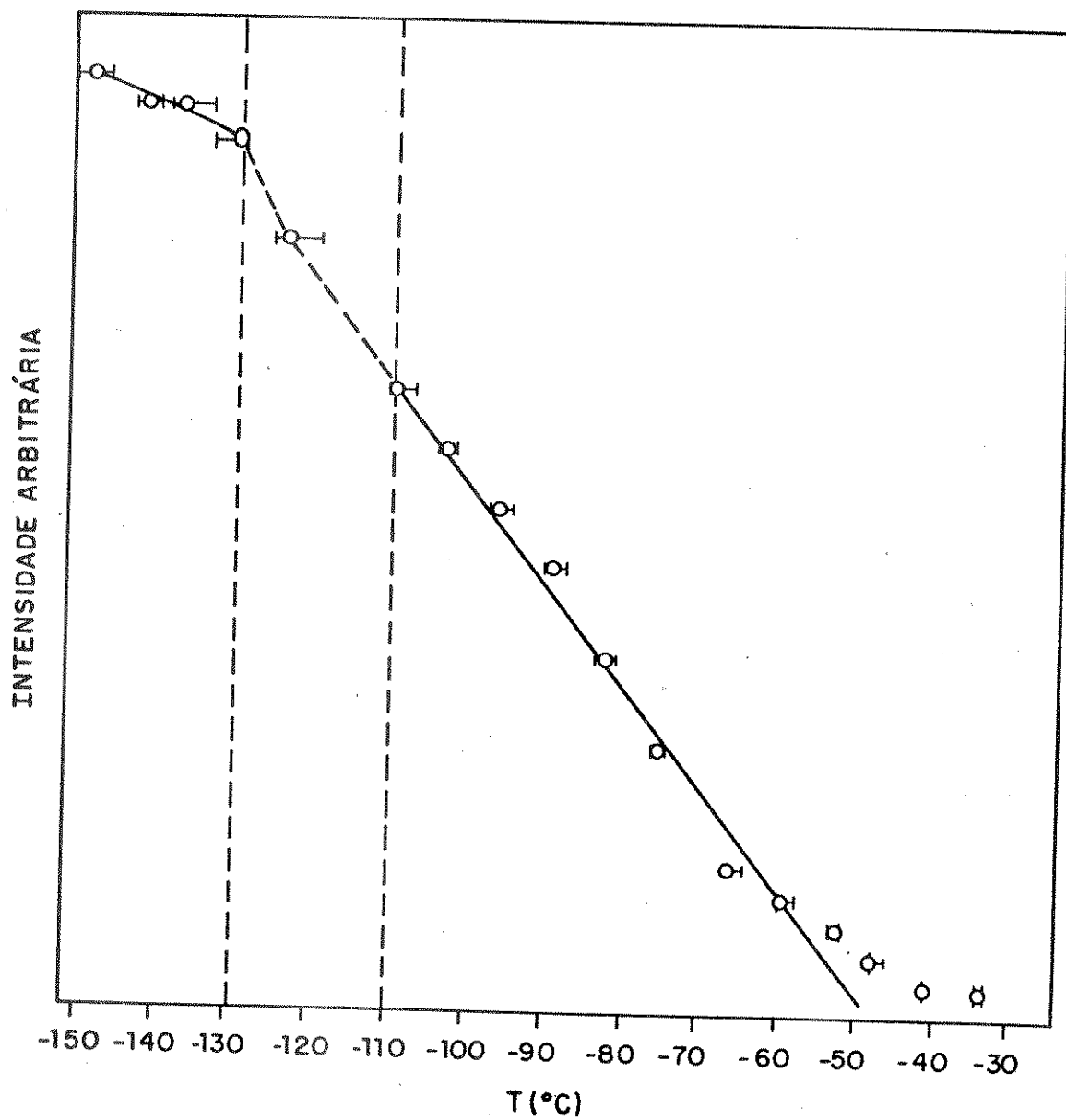


Figura 3.20B: Gráfico da dependência da intensidade integrada de fosforescência da benzofenona dispersa em polipropileno com a temperatura.

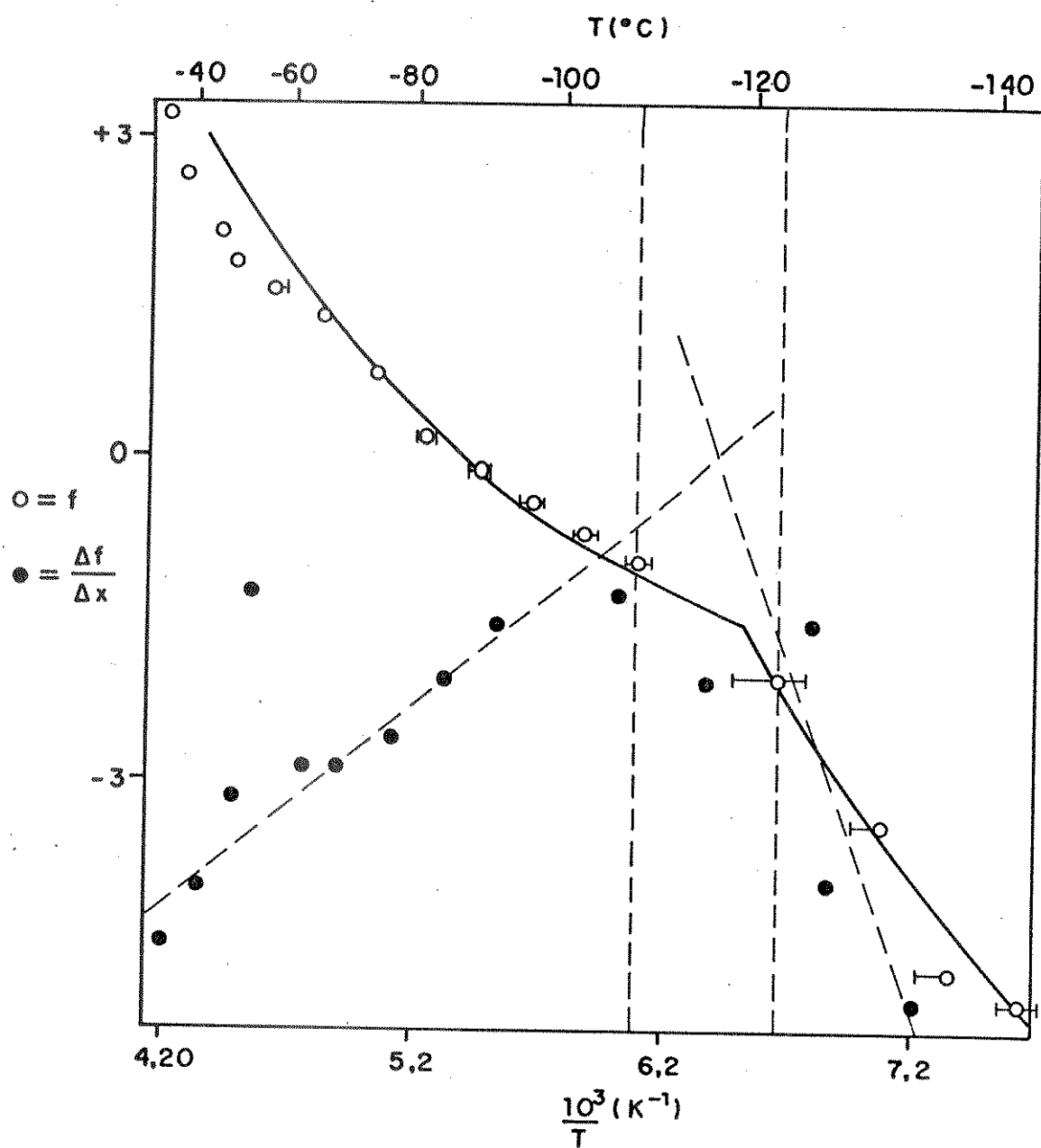


Figura 3.21: Gráfico de $f = \ln[(I_{p0}/I_p) - 1]$ em função da recíproca da temperatura absoluta (x) onde foi sobreposto o gráfico da primeira derivada de f com relação a x em função da recíproca da temperatura absoluta para a fosforescência da benzofenona dispersa em polipropileno.

3.3.4- RELAXAÇÕES DO POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE:

O gráfico da figura 3.22B para a dependência da fosforescência da benzofenona (forma monomérica) dispersa em polietileno de baixa densidade em função da temperatura mostra uma descontinuidade na temperatura próxima a -135°C , caracterizada pela mudança abrupta no coeficiente de desativação da fosforescência. Na figura 3.23 está mostrado o gráfico cinético (Arrhenius) para a desativação da benzofenona dispersa em polietileno. Novamente neste caso se observa que o gráfico apresenta um desvio da linearidade, provavelmente associado aos motivos descritos para os outros polímeros. A primeira derivada neste caso facilita a determinação da região da relaxação β , pois obtém-se duas curvas aproximadamente lineares com coeficientes angulares diferentes, que se interceptam na região da relaxação β (figura 3.23). Uma análise mais acurada da figura 3.22B indica ainda uma mudança significativa de coeficiente angular da curva para temperaturas acima de -70°C , dentro das mesmas limitações apresentadas na discussão da relaxação do polipropileno à temperaturas mais elevadas.

As relaxações do polietileno em relação as de outros polímeros são, sem dúvida, as mais estudadas (7)(56)-(64). É bem conhecido que o polietileno apresenta três relaxações: α , β e γ quando medidas dielétricas e mecânicas são realizadas à frequência constante. Sabe-se também que as relaxações dielétricas, mecânicas e as mudanças abruptas no espectro de RMN, observadas na mesma faixa de temperatura, são causadas pelo mesmo tipo de movimento molecular do polímero (64). A relaxação β no polietileno é geralmente muito fraca, especialmente em polietileno linear, mas por outro lado as relaxações α e γ são intensas

e possuem estrutura fina, compostas de dois ou três componentes que estão em temperaturas próximas.

Medidas de relaxação do polietileno utilizando RMN revelam cinco relaxações que são designadas por δ_1 , δ_2 , β , α' e α . As relaxações δ_1 , δ_2 e β correspondem às mesmas relaxações dielétricas e mecânicas, e recebem as mesmas designações, enquanto α' e α correspondem à relaxação α do processo dielétrico e α_2 do processo de relaxação mecânico, respectivamente (64).

Os processos δ_1 e β são atribuídos a dois modos distintos de relaxação que ocorrem na região interlamelar amorfa, enquanto que δ_2 e α' são processos de relaxação atribuídos a movimentos interlamelares que ocorrem nas superfícies das camadas. O processo α é uma relaxação que ocorre no interior dos cristais de polietileno (7)(64). Para descobrir se a relaxação está ocorrendo na região amorfa do polímero ou no interior do cristal, são utilizados solventes, como tetracloreto de carbono, que se difundem apenas na região amorfa, e não difundem na região cristalina. Desta forma, pode ser observado se o modo de relaxação é, ou não, afetado pela presença do solvente, e portanto pode se determinar a localização da relaxação (64).

Hideshima e colaboradores (64) mostraram que:

- (1) A relaxação δ_2 no polietileno está na faixa de temperatura entre -80°C e -90°C ;
- (2) A relaxação δ_1 é uma relaxação observada em uma faixa larga de temperatura que se inicia em -50°C e se propaga até $+60^\circ\text{C}$;
- (3) A relaxação β está na faixa de -40°C e -60°C ;
- (4) A relaxação α' aparece em 20°C .

Mesmo sendo um dos polímeros mais estudados, as atribuições das relaxações no polietileno ainda são conflitantes em vários aspectos: Illers (12) observou que a relaxação δ no polietileno é composta por três componentes, δ_1 , δ_2 e δ_3 que ocorrem nas seguintes temperaturas: -110 , -135 e -160°C , respectivamente, sendo δ_3 atribuída a defeitos nos cristais. Outro ponto que ainda não está muito esclarecido é a atribuição da relaxação vítrea no polietileno (65)(66), mas de uma forma geral a relaxação β é designada como sendo a transição vítrea (T_g) (8)(9)(67), pois a intensidade da relaxação β tende a aumentar com o decréscimo da cristalinidade do polímero. Esta relaxação está associada à movimentos micro-brownianos das cadeias do polímeros localizadas na região amorfa. Nota-se claramente que as atribuições realizadas pelos diferentes autores são conflitantes. Considerando os estudos exaustivos realizados por Hideshima e colaboradores, quer no que diz respeito a tipos diferentes de amostras (polietileno linear, ramificado, ramificado de peso molecular baixo), formas diferentes de preparação, uso de técnicas diferentes, e a concordância com alguns resultados apresentados por Illers, consideraremos na análise dos dados deste trabalho, as atribuições realizadas por estes autores.

De acordo com a literatura anteriormente citada (11)(12), a relaxação na faixa de temperatura observada (-135°C) pode ser atribuída à movimentos que ocorrem na região interlamelar e amorfa do polímero e que é designada por relaxação δ . É muito provável que na dispersão da benzofenona no polietileno por fusão, a molécula sonda tenha se localizado preferencialmente nas regiões interfacial e amorfa do polímero; conseqüentemente o método utilizado será sensível apenas às relaxações localizadas nessas regiões. O mecanismo proposto para ex-

plicar as mudanças de coeficiente angular nos gráficos apresentados se deve ao fato de que ao se atingir a temperatura de relaxação, a taxa de difusão do oxigênio molecular aumenta e portanto, a taxa de extinção de fosforescência da benzofenona aumenta, justificando o comportamento observado.

Guillet e colaboradores (20) utilizando as propriedades fosforescentes de outras moléculas sondas dispersas ou ligadas ao polietileno determinaram a relaxação δ próxima a -110°C . Estes resultados são consistentes com os nossos usando a benzofenona dispersa na matriz.

A mudança de coeficiente angular acima de -70°C sugere que nessa faixa de temperatura ocorra uma outra relaxação da cadeia. Considerando-se a atribuição de Hideshima, de que δ_2 ocorre na fase cristalina e tendo em vista que a sonda luminescente não se localiza nesta região, nos parece que a melhor atribuição para esta relaxação seria uma sobreposição da relaxação δ localizada na interfase cristalina-amorfa com a T_g do polietileno de baixa densidade. Deve-se entretanto considerar esse caso com as mesmas reservas citadas para o caso do polipropileno.

Uma conclusão importante dos resultados obtidos para o polietileno, polipropileno e poliacetato de vinila resulta do fato de que sendo as interações polímero/benzofenona fracas, a desativação da benzofenona no estado triplete resulta da supressão da energia pelo oxigênio molecular e, portanto, as alterações nas intensidades observadas durante a relaxação do polímero resultam da modificação em sua velocidade de difusão.

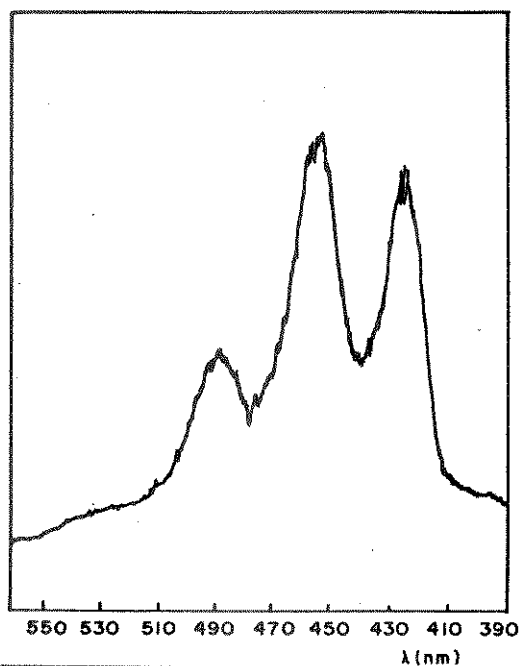


Figura 3.22A: Espectro de fosforescência da benzofenona dispersa em polietileno à 77 K.

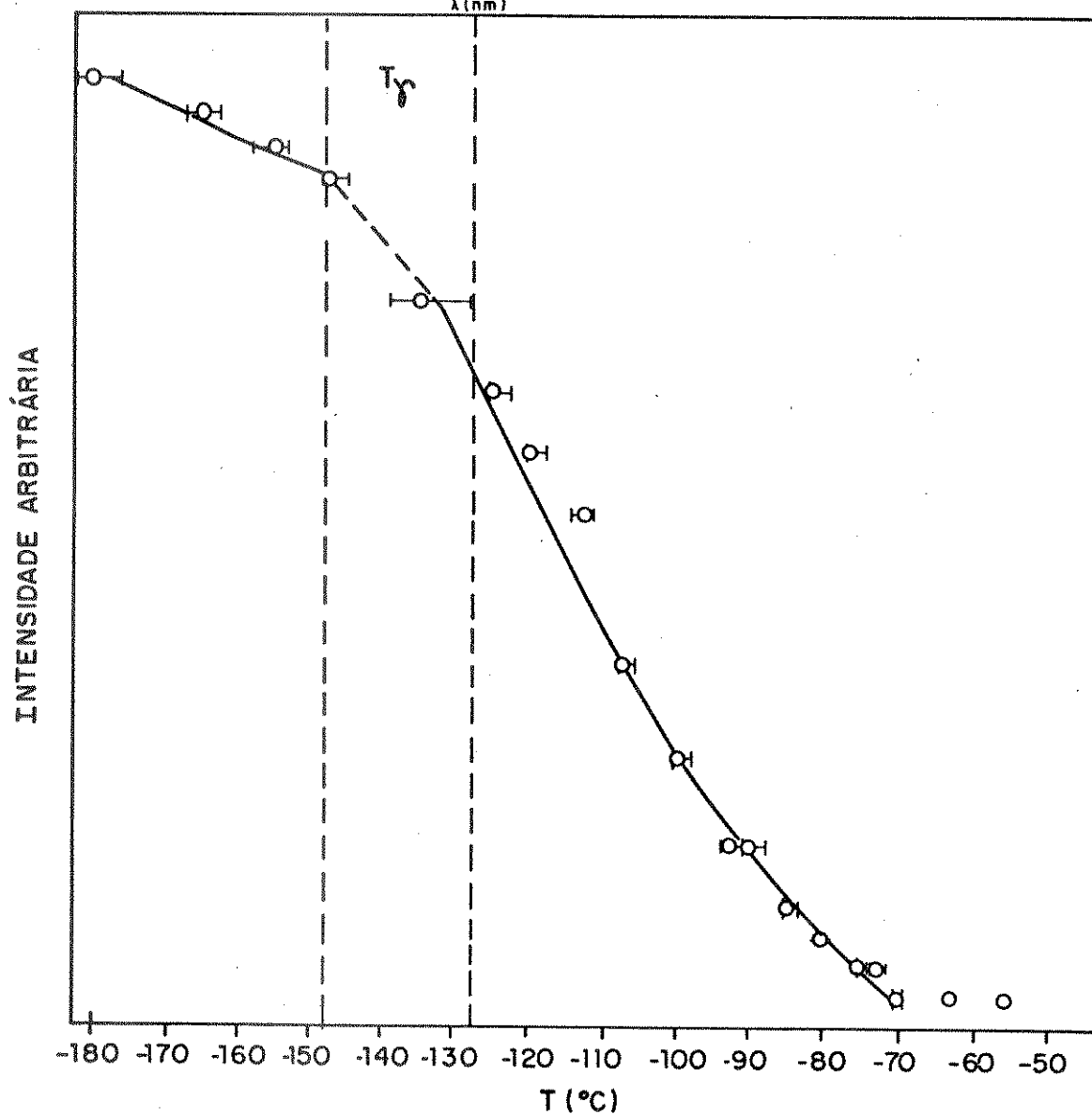


Figura 3.22B: Gráfico da dependência da intensidade integrada de fosforescência da benzofenona dispersa em polietileno em função da temperatura.

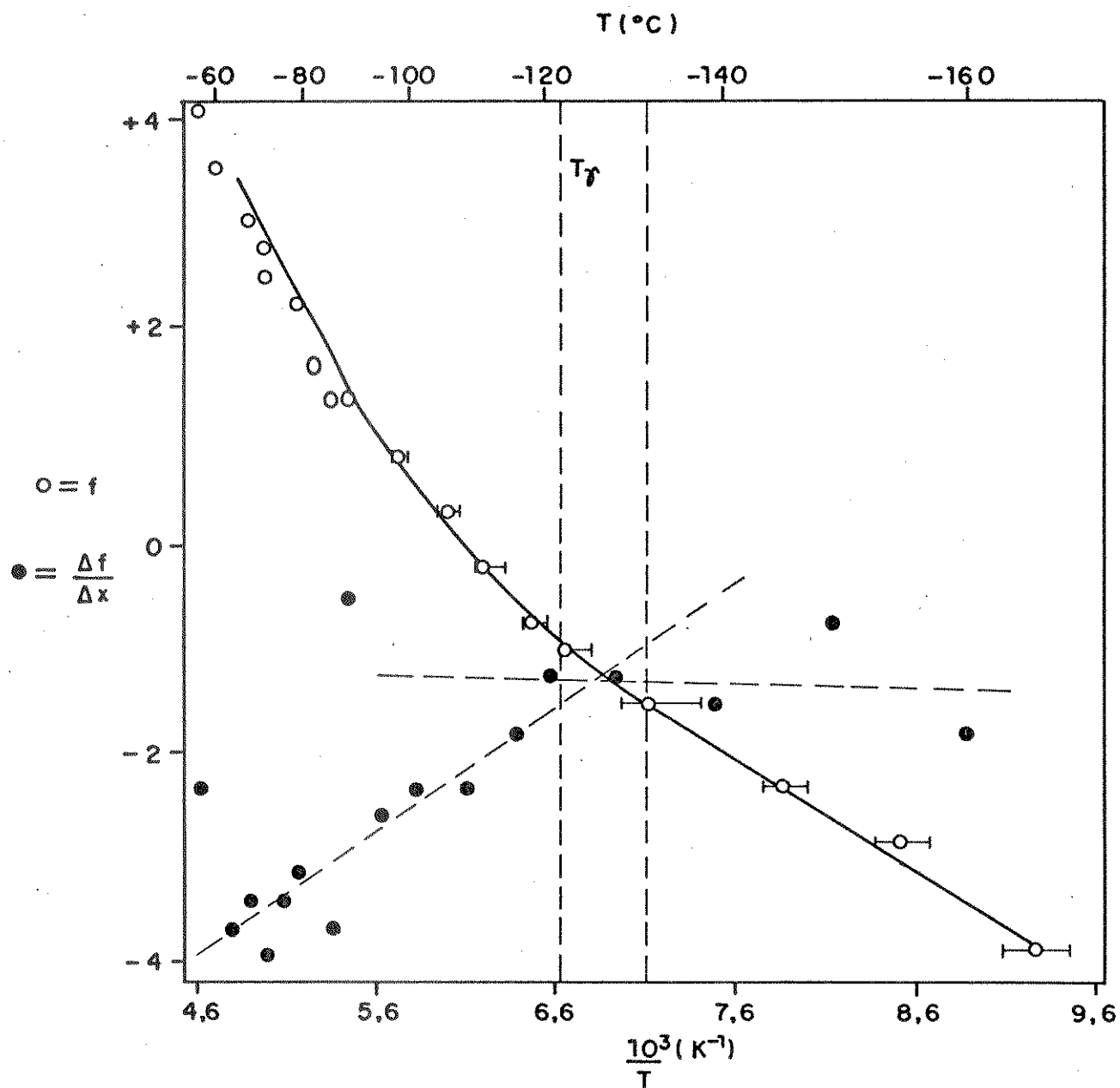


Figura 3.23: Gráfico de $f = \ln[(I_{P0}/I_P) - 1]$ em função da recíproca da temperatura absoluta (x) onde foi sobreposto o gráfico da primeira derivada de f com relação a x em função da recíproca da temperatura absoluta para a fosforescência da benzofenona dispersa em polietileno.

3.3.5- RELAXAÇÕES DO POLIETILENO GLICOL-600:

A figura 3.24A mostra o espectro de fosforescência da benzofenona dispersa em polietileno glicol-600, podendo-se observar, como já foi discutido no item relativo a sua fotofísica nesta matriz, a estrutura vibrônica característica da fosforescência da espécie isolada. A figura 3.24B mostra o gráfico da dependência da intensidade integrada de fosforescência da benzofenona em polietileno glicol de baixo peso molecular (600). O gráfico apresenta uma descontinuidade na faixa de temperatura entre -130 e -120°C , o que indica uma mudança na fotofísica da benzofenona. A figura 3.25 mostra o correspondente gráfico cinético (Arrhenius). Pode-se observar duas curvas distintas antes e depois da mudança de coeficiente angular, observando-se ainda que para as temperaturas mais altas a curva é aproximadamente linear, indicando que uma pequena dependência do cruzamento intersistema da benzofenona com a temperatura. A figura 3.25 mostra também a primeira derivada sobreposta ao gráfico de Arrhenius, que apresenta duas curvas distintas, antes e depois da relaxação, que ajudam a localização da faixa em que ocorre a relaxação.

O polióxido de etileno é chamado de polietileno glicol quando seu peso molecular é pequeno. Este polímero apresenta múltiplas relaxações que foram extensivamente estudadas por técnicas mecânicas (68) (69), dielétricas (69)-(72) e RMN (69)(72)-(75). Lang e Noel (76) utilizando a técnica de marcação de spin (RMN) observaram três relaxações no polióxido de etileno que foram atribuídas à: relaxação α na faixa de temperatura entre $+10^{\circ}\text{C}$ e $+40^{\circ}\text{C}$; relaxação vítrea (T_g) entre -83°C e -33°C ; e relaxação β entre -143°C e -133°C . A relaxação α foi associada com um movimento desordenado do cristal (69)(72)-(75). A relaxação β está associada com o movimento de difusão de segmentos da

cadeia principal na região amorfa (69)(70); e a relaxação δ é atribuída ao movimento de deformação da cadeia principal na região amorfa e na região de defeitos do cristal (72). Observa-se também que a intensidade da relaxação δ aumenta com a diminuição da cristalinidade do polímero (71), porém é pouco dependente do peso molecular. Esta relaxação deve envolver o movimento de 3 a 5 grupos metilênicos da cadeia principal do polímero (77); por outro lado, a relaxação vítrea (T_g) envolve o movimento micro-browniano de talvez 50 unidades metilênicas consecutivas da cadeia principal do polímero. Este processo é referido por Ishida (77) como sendo a relaxação β que ocorre na região amorfa deste polímero, sendo dependente do peso molecular. Uma comparação entre a faixa de temperatura onde se observa a mudança no coeficiente angular das curvas (figuras 3.24 e 3.25) ($T \sim -130^\circ\text{C}$ a -120°C) com os resultados apresentados na literatura sugerem a presença da relaxação δ do polietileno glicol-600 nessa faixa de temperatura. Nesse caso algumas unidades metilênicas da cadeia principal do polímero começam a se movimentar, e, com isso, a taxa de difusão do oxigênio molecular aumenta, acentuando-se, portanto, a extinção do estado triplete da benzofenona. Entre os polímeros estudados este é o que apresenta a relaxação mais intensa. Este resultado é uma consequência de vários fatores, que incluem o fato de que sendo um polímero de baixo peso molecular, líquido à temperatura ambiente, seu conteúdo relativo amorfo-cristalino quando congelado é grande e, conseqüentemente, movimentos de segmentos pequenos na cadeia já conduzem a alterações grandes no volume livre, com conseqüente aumento na eficiência da supressão de energia triplete por oxigênio molecular. Um outro efeito importante deve estar relacionado à interação polímero/benzofenona, através da formação de pontes de hidrogênio, que alteram a fotofísica da benzofenona.

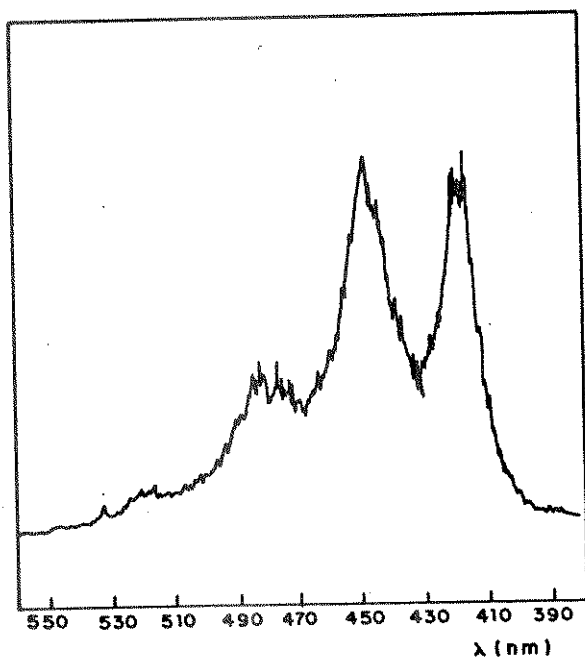


Figura 3.24A: Espectro de fosforescência da benzofenona dispersa em polietileno glicol-600 à 77 K.

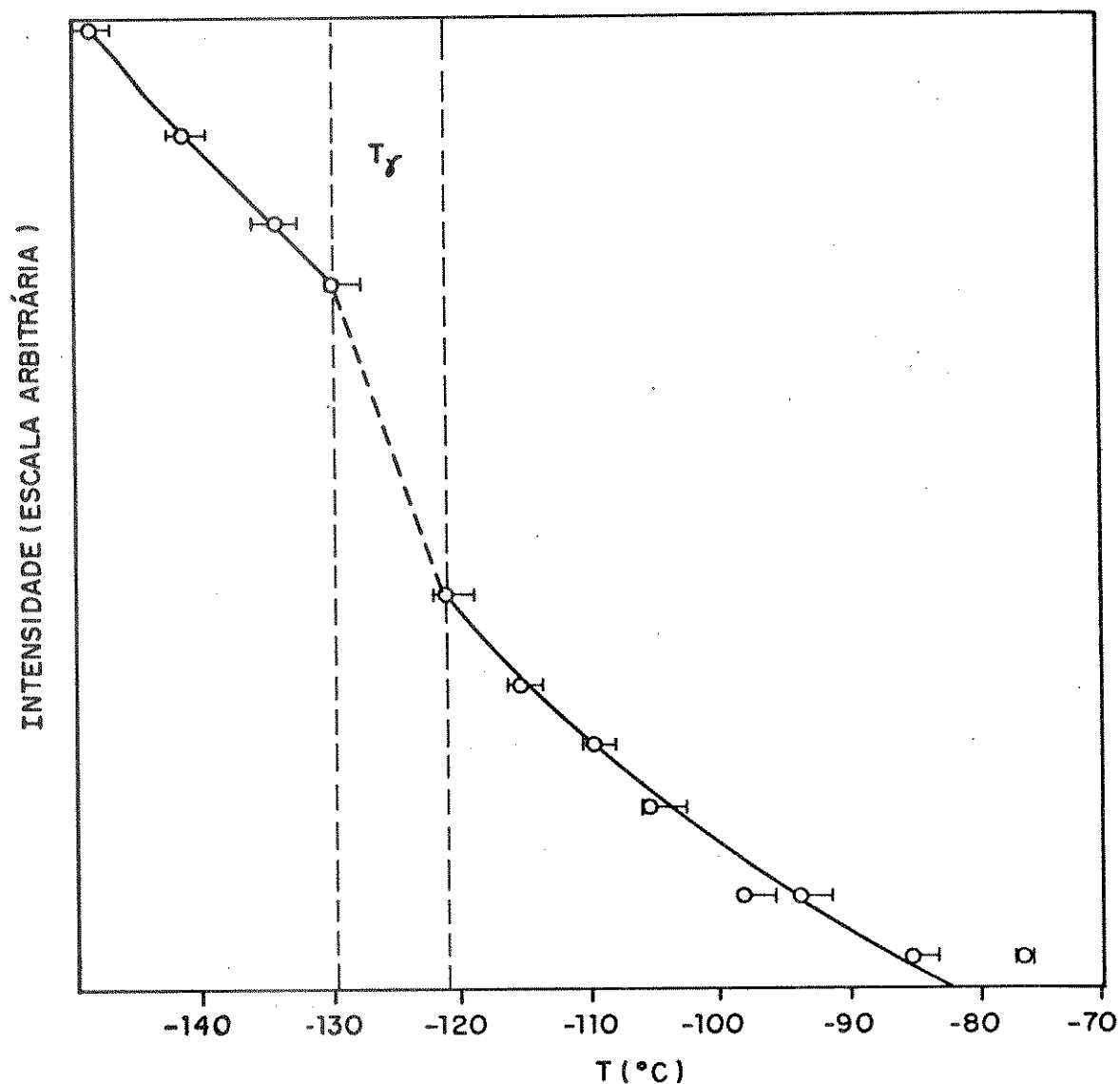


Figura 3.24B: Gráfico da dependência da intensidade integrada de fosforescência da benzofenona dispersa em polietileno glicol-600 com a temperatura.

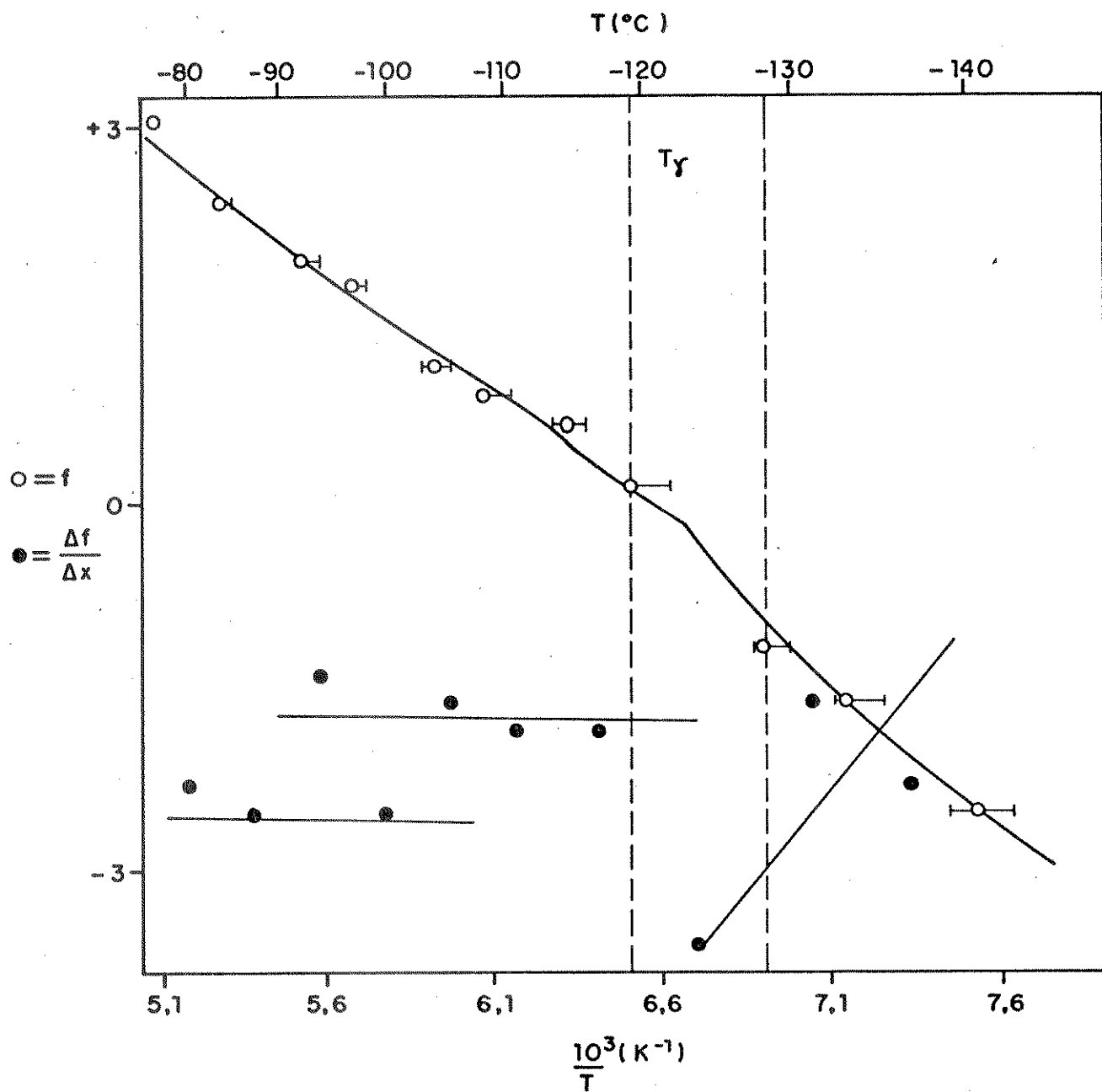


Figura 3.25: Gráfico de $f = \ln[(I_{p0}/I_p) - 1]$ em função da recíproca da temperatura absoluta (x) onde foi sobreposto o gráfico da primeira derivada de f com relação a x em função da recíproca da temperatura absoluta para a fosforescência da benzofenona dispersa em polietileno glicol-600.

3.4- A RELAXAÇÃO VÍTREA (T_g) DO POLIETILENO GLICOL-600 A PARTIR DA LUMINESCÊNCIA DO ANTRACENO:

Quando o antraceno se encontra na forma de agregados cristalinos, ele apresenta o espectro de fluorescência com as bandas vibrônicas deslocadas para o vermelho em relação às bandas vibrônicas do antraceno isolado na forma monomérica. Outra característica do espectro de fluorescência do antraceno neste caso é a atenuação da banda vibrônica 0-0 quando são formados agregados, devido ao processo de auto-absorção causada pela proximidade das moléculas do antraceno nos cristais (seção 3.1). Essa propriedade da molécula do antraceno nos permitiu determinar a relaxação vítrea do polietileno glicol-600.

A figura 3.26 mostra uma sequência dos espectros de fluorescência do antraceno disperso em polietileno glicol-600, em uma porcentagem de 0,05% em massa, em diversas temperaturas: (A) $T \sim -196^\circ\text{C}$; (B) $T \sim -60^\circ\text{C}$, onde a estrutura do espectro de fluorescência não foi muito alterada; (C) $T \sim -50^\circ\text{C}$, onde a estrutura do espectro de fluorescência foi alterada, observando-se que a intensidade da banda vibrônica 0-0 diminui significativamente em relação às outras bandas vibrônicas, e o vale observado entre as bandas 0-1 e 0-2 sofreu considerável aumento de intensidade relativa. Nessa região do

espectro se localiza a banda de emissão 0-1 do agregado cristalino do antraceno, conforme pode ser observado em D.

Estas observações indicam, portanto, que na faixa de temperatura entre -60°C e -50°C , formaram-se agregados de moléculas do antraceno. Na figura 3.27 está mostrado o gráfico da dependência da intensidade da banda 0-0 de fluorescência da molécula isolada do antraceno disperso em polietileno glicol-600 em função da temperatura. Podemos observar que a intensidade da banda 0-0 diminui, suavemente até atingir a temperatura de -60°C . Após esta temperatura observa-se uma queda abrupta de sua intensidade devido à auto-absorção causada pela formação de cristais, continuando a diminuir suavemente após a temperatura de -50°C . Nessa faixa de temperatura ocorre a relaxação vítrea (T_g) do polietileno glicol-600 (77); essa relaxação envolve o movimento micro-browniano de cerca de 50 unidades metilênicas da cadeia do polímero na região amorfa. O antraceno dissolvido inicialmente no polímero líquido, localiza-se preferencialmente na região amorfa do polímero quando este é resfriado a -196°C , formando preferencialmente espécies monoméricas do antraceno isolado na matriz congelada. Ao se atingir a temperatura de relaxação vítrea, o polímero procura adquirir uma conformação mais estável, tendendo a formar pontes de hidrogênio intra e intermoleculares entre os grupos hidroxilas das várias cadeias do polietileno glicol-600. Desta forma as moléculas de antraceno são arrastadas junto com as

cadeias do polímero, formam-se microcristais de antraceno mudando significativamente a estrutura do seu espectro de fluorescência. Outra característica interessante deste sistema, é observado quando o polietileno glicol-600 se funde ($\sim 25^{\circ}\text{C}$); observa-se novamente no espectro de fluorescência a emissão característica da espécie isolada.

A comparação entre a fluorescência do antraceno na faixa de temperatura da relaxação β do polietileno glicol-600 com a fluorescência do antraceno na faixa da temperatura de relaxação vítrea desse polímero permite que se obtenha uma conclusão importante no sentido de que houve alteração significativa de sinal apenas quando ocorreu um deslocamento de segmentos longos do polímero. Este resultado permite que se proponha como um método para determinação de relaxações envolvendo segmentos longos da cadeia o uso de processo de agregação de sondas fluorescentes, tendo em vista a sensibilidade deste método, capaz de identificar concentrações muito baixas destes agregados. Esse tipo de observação experimental nunca foi citado na literatura e parece ser um estudo interessante a ser explorado tendo-se como objetivo a relação entre as forças de interação intermoleculares polímero/polímero, polímero/sonda e sonda/sonda.

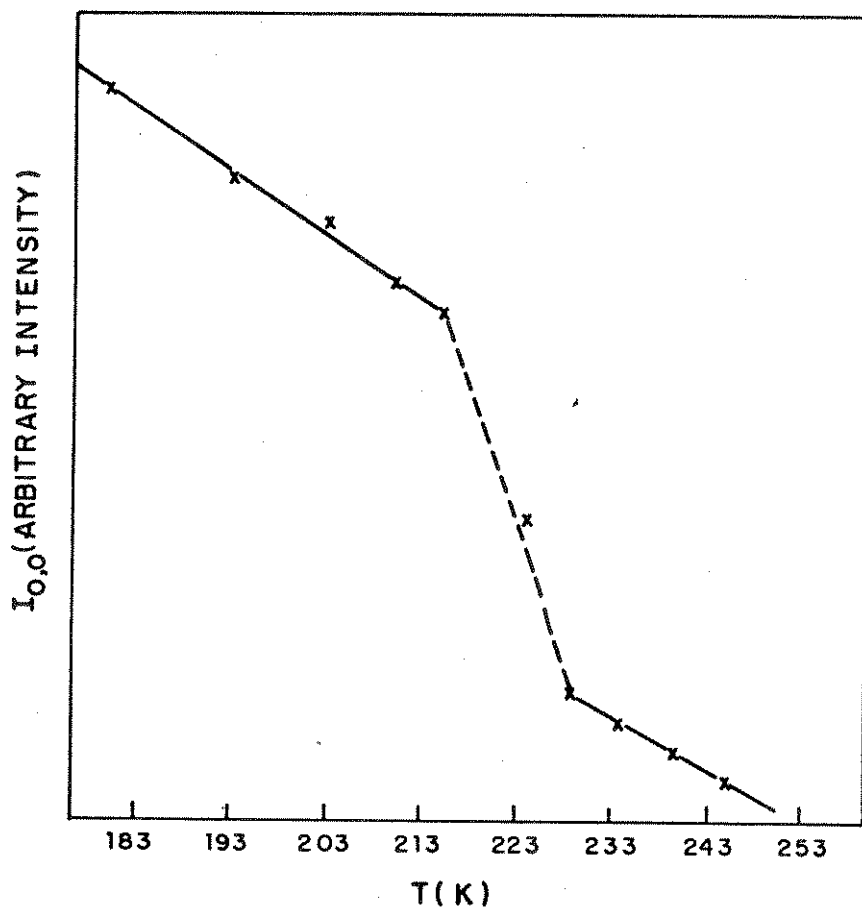
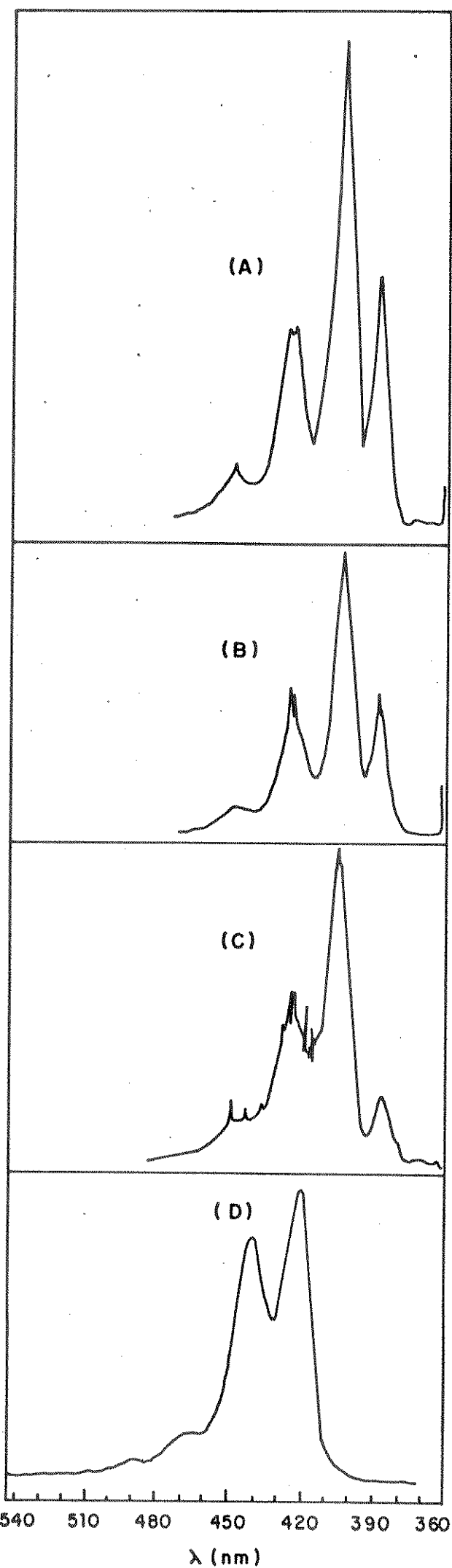


Figura 3.27: Gráfico da dependência da banda 0-0 de fluorescência do antraceno disperso em polietileno glicol-600 em função da temperatura.

Figura 3.26: Espectro de fluorescência do antraceno disperso em polietileno glicol-600: (A) a -196°C , (B) -60°C , (C) -50°C e (D) espectro de cristais de antraceno à temperatura ambiente.

3.5- CONCLUSÃO:

Os objetivos propostos para este trabalho foram amplamente alcançados. Os polímeros e as sondas luminescentes escolhidas permitiram que fossem estudados diversos tipos de relaxações, pois o método utilizado se mostrou potencialmente sensível, mesmo para pequenas relaxações. Os mecanismos das relaxações, assim como a fotofísica das moléculas sondas foram estudadas, e, pode-se estabelecer relações entre ambas. A partir dos resultados apresentados podem ser estabelecidos alguns critérios para o uso da espectroscopia de luminescência para estudar as relaxações que podem ser resumidos nos seguintes itens:

- (1) A simplicidade e a universalidade da técnica permitem que sejam estudadas relaxações em qualquer polímero que eventualmente possa ser impregnado com pequena quantidade da molécula sonda luminescente;
- (2) A relaxação do polímero e o tempo de vida do estado excitado da molécula sonda deve estar na mesma faixa temporal;
- (3) Relaxações que envolvem pequenos segmentos do polímero podem ser estudadas à partir da desativação da fosforescência da molécula sonda pelo oxigênio molecular dissolvido na matriz;
- (4) Os resultados obtidos à partir da dependência da fluorescência do antraceno no polietileno glicol-600 sugerem que as relaxações que envolvem segmentos longos, como por exemplo a relaxação vítrea e a fusão do polímero, podem ser estudados utilizando as propriedades luminescentes dessa molécula sonda;

(5) A técnica permite que sejam estudadas relaxações que ocorrem em regiões amorfas e interfásiais dos cristais dos polímeros, pois, são nessas regiões que a sonda fica preferencialmente dispersa. Os resultados das temperaturas de relaxação com sondas dispersas não são diferentes daquelas observados com sondas ligadas quimicamente à matriz;

(6) Os resultados obtidos para as relaxações dos polímeros utilizando a espectroscopia de luminescência são compatíveis com outras técnicas como: RMN, relaxação dielétrica, mecânica, etc. Apesar de envolverem mecanismos diferentes, as técnicas são complementares, sendo que a espectroscopia de luminescência tem a vantagem de ser uma técnica simples e muito sensível.

3.6- PERSPECTIVAS:

Indicaremos a seguir algumas perspectivas que eventualmente poderão ser desenvolvidas à partir deste trabalho:

(1) Estudo do efeito da dependência da luminescência de moléculas sondas com a massa molecular e a cristalinidade dos polímeros;

(2) Estudo físico-químico da relação entre cristalização da sonda na matriz e os diferentes parâmetros de solubilidade;

(3) O uso de sondas fosforescentes com diferentes tempos de vida de fosforescência;

- (4) O estudo da participação do oxigênio nos mecanismos de desativação da sonda fosforescente;
- (5) O estudo da difusão de oxigênio nas matrizes poliméricas, baseado na extinção da fosforescência de moléculas sondas;
- (6) O estudo das relaxações que ocorrem na região cristalina do polímero, ligando a sonda quimicamente à matriz;
- (7) Estudos de fluorescência com polarização como um método alternativo para verificação da mobilidade das sondas nas matrizes;
- (8) Estudos da fotofísica de sondas luminescentes em polímeros no que se refere às interações da sonda com o polímero e sua importância para as relaxações;
- (9) Aplicação da técnica ao estudo de relaxações de cadeias em copolímeros.

-REFERÊNCIAS-

- (1) M. C. Shen, A. Eisenberg, "Progress in Solid State Chemistry", edited by H. Reiss, Pergamon Press, London, **3**, 407-422(1967).
- (2) W. Kauzmann, Chem. Rev. **3**, 219(1948).
- (3) R. F. Boyer and R. S. Spencer, Advances in Colloid Sci. **2**, 1(1926).
- (4) D. W. Mc Call, Acc. Chem. Res. **4**, 223 (1971).
- (5) J. D. Ferry and S. Strella, J. Colloid. Sci. **13**, 459(1958).
- (6) A. Miyake, Rep. Prog. Polym. Phys. JPN **4**, 36(1961).
- (7) M. Kakizaki, T. Kakudate and T. Hideshima, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. **23**, 809(1985).
- (8) Y. P. Khana, E. A. Turi, T. J. Taylor, V. V. Vicroy and R. F. Abbott, Macromolecules **18**, 1302(1985).
- (9) R. H. Boyd, Macromolecules **17**, 903(1984).

- (10) M. Kakizaki and T. Hideshima, J. Macrom. Sci. Phys. B(8), 367(1973).
- (11) Y. Yamada, M. Kakizaki and T. Hideshima, JPN., J. Appl. Phys. 21, 352 (1982).
- (12) K. H. Illers, Kolloid Z. Z. Polym. 231, 622(1969).
- (13) J. B. Birks, "Photophysics of Aromatic Molecules", Willey-Interscience, London (1970).
- (14) R. Sakurovs and K. P. Ghiggino, Aust. J. Chem. 34, 1367(1981).
- (15) S. W. Beavan, J. S. Hargreaves and D. Phillips, Advanced in Photochemistry 11, 207(1979).
- (16) J. R. Lombardi, J. W. Raymond and A. C. Albrecht, J. Chem. Phys. 40, 1148(1964).
- (17) J. R. Lombardi and G. A. Dafforn, J. Chem. Phys. 44, 3882(1966).
- (18) T. J. Chuang and K. B. Eisenthal, Chem. Phys. Lett. 11, 368(1971).
- (19) G. R. Fleming, J. M. Morris and G. W. Robinson, Chem. Phys. 17, 81(1976).

- (20) A. C. Somersal, E. Dan and J. E. Gullet, Macromolecules **7**, 233(1974).
- (21) A. C. Somersal and J. E. Gullet, J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. C(8), 135(1975).
- (22) S. W. Beavan and D. Phillips, Eur. Polym. J. **13**, 825(1977).
- (23) B. Delinger and Mikasha, Chem. Phys. Lett. **36**, 410(1975).
- (24) S. W. Beavan and D. Phillips, Mol. Photochem. **8**, 311(1977).
- (25) Handbook of Chemistry and Physics, 58th Edition C.R.C. Press, Inc. (1977).
- (26) D. D. Perrin, W. L. F. Amarego and D. R. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals", 2nd Edition, Pergamon Press, 79, 392(1980).
- (27) T. D. Atvars, D. N. Dibbern and E. Sabadini, Spectroscopy Letter **20**, 1(1987).
- (28) Polymer Handbook, edited by J. Brandup and E. H. Immergut, J. Willey & Sons, N. Y. 139(1975).

- (29) Correspondência privada com a Poliolefinas (J. S. Kawato, 18/06/1985).
- (30) Correspondência privada com a Polipropileno (W. Wada, 15/08/1985).
- (31) M. Kasha, J. Opt. Soc. Am. **38**, 9229(1948).
- (32) "Polymer Degradation, Principles and Practical Application", W. Schanabel, Mac Millan Publishing Co., Inc., N. Y. (1981).
- (33) P. E. Fielding and R. C. Jarnagin, J. Chem. Phys. **47**, 247(1967).
- (34) L. A. Klinova, G. N. Nersesova and V. I. Glaydvovskii, Opt. Spectrosk. **25**, 290-2(1968).
- (35) E. A. Chandross, J. Ferguson and E. G. Mc Rae, J. Chem. Physics **45**, 3546(1966).
- (36) R. G. Lewis and J. Freman, J. Mol. Spectrosc. **32**, 24(1969).
- (37) D. S. Mc Clure and P. L. Hanst, J. Chem. Phys. **23**, 1772(1955).
- (38) R. N. Jones, J. Am. Chem. Soc. **67**, 2141(1945).
- (39) R. S. Becker, J. Mol. Spectrosc. **3**, 1(1959).

- (40) E. Malawer and C. Marzzacco, J. Mol. Spectrosc. **46**, 341(1973).
- (41) R. Rusakowics, G. W. Byers and P. A. LeerMakers, J. Am. Chem. Soc. **93**, 3263(1971).
- (42) K. Banerjee, A. Hauque, Ind. J. Phys. **12**, 9(1938).
- (43) A. M. North and I. Soutar, J. Chem. Soc. Faraday Trans I **68**, 1101(1972).
- (44) V. D. D. Clark, A. D. Litt and C. Stell, J. Am. Chem. Soc. **10**, 5413(1969).
- (45) O. Yano and Y. Wada, J. Polym. Sci. Part A-2 (**9**), 669(1971).
- (46) K. Horie, M. Tsukamoto, K. Morishita and I. Mita, Polym. J. **17**, 517(1985).
- (47) M. W. Wolf, R. E. Brown and L. A. Singer, J. Am. Chem. Soc. **99**, 526(1977).
- (48) Y. Tanabe, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. **23**, 601(1985).
- (49) M. J. R. Hoch, F. A. Bovey, D. D. Davis, D. C. Douglass, D. R. Falcone, D. W. Mc Call and W. P. Slichter, Macromolecules **4**, 712(1971).

- (50) J. A. Saver, R. A. Wall, N. Fuschillo and A. E. Woodward, J. Appl. Phys. **29**, 1385(1958).
- (51) H. Tanka, J. Appl. Polym. Sci. **27**, 2197(1982).
- (52) W. P. Slichter and E. R. Mandell, J. Appl. Phys. **29**, 1438(1958).
- (53) A. Nishioka, Y. Koike, T. Naraba and Y. Kato, J. Phys. Soc. Japan **15**, 416(1960).
- (54) T. Kawai, Y. Yoshimi and A. Hirai, J. Phys. Soc. Japan **16**, 2356(1961).
- (55) V. U. Kienzle, F. Noack and J. U. Schutz, Kolloid - Z. u. Z. Polymere **236**, 129(1969).
- (56) R. P. Gupta, Kolloid Z. **174**, 73(1961).
- (57) B. Crist. and A. Peterlin, J. Polym. Sci. A-2 (**7**), 1165(1969).
- (58) V. J. Mc Brierty, D. C. Douglas and P. J. Barham, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. **18**, 156(1980).
- (59) Y. Anada, M. Kakizaki and T. Hidezshima, JPN J. Appl. Phys. **23**, 247(1984).

- (60) Y. Yamada, M. Kakizaki and T. Hideshima, JPN. J. Appl. Phys. **21**, 643(1982).
- (61) S. Fukui and T. Hideshima, JPN. J. Appl. Phys. **16**, 497(1977).
- (62) S. Fukui and T. Hideshima, JPN. J. Appl. Phys. **16**, 159(1977).
- (63) Y. Anada, M. Kakizaki and T. Hideshima, JPN. J. Appl. Phys. **23**, 497(1984).
- (64) T. Kakudate, M. Kakizaki and T. Hideshima, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. **23**, 787(1985).
- (65) R. F. Boyer, Macromolecules **6**, 228(1973).
- (66) G. T. Davis and R. K. Eby, J. Appl. Phys. **44**, 4274(1973).
- (67) D. E. Kline, J. A. Sauer and A. E. Woodward, J. Polym. Sci. **22**, 455(1956).
- (68) B. E. Read, Polymer **3**, 529(1962).
- (69) T. M. Connor, B. E. Read and G. Williams, J. Appl. Chem. **14**, 74(1964).
- (70) C. H. Porter and R. H. Boyd, Macromolecules **4**, 589(1971).

- (71) Y. Ishida, M. Matsuo and M. Takayanagi, J. Polym. Sci. (B) **3**, 321(1965).
- (72) K. Hikichi and J. Furuichi, J. Polym. Sci. A-3, 3003(1965).
- (73) G. Allen, T. M. Connor and H. Pursey, Trans. Faraday Soc. **59**, 1525(1963)
- (74) W. P. Slichter, Makromol. Chem. **34**, 67(1959).
- (75) K. Hikichi and J. Furuichi, J. Phys. Soc. Japan **18**, 742(1963).
- (76) M. C. Lang and C. Noel, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. **15**, 1329(1977).
- (77) K. Yamafuji and Y. Ishida, Kolloid. Z. **183**, 15(1962).