



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

FOTOFÍSICA E RELAXAÇÕES EM SILICONAS

Raquel Aparecida Domingues

Orientadora: Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars
Co-Orientadora: Prof^a. Dra. Inez Valéria Pagotto Yoshida

CAMPINAS - SP
2008

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP**

D713f Domingues, Raquel Aparecida.
Fotofísica e relaxações em siliconas / Raquel
Aparecida Domingues. -- Campinas, SP: [s.n],
2007.

Orientadora: Teresa Dib Zambon Atvars.

Dissertação - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Silicona. 2. Propriedades fotofísicas.
3. Fluorescência. 4. Relaxação. I. Atvars, Teresa Dib
Zambon. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto
de Química. III. Título.

Título em inglês: Photophysical and relaxations in silicones

Palavras-chaves em inglês: Silicone, Photophysical properties, Fluorescence,
Relaxation

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora: Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars (orientadora), Prof. Dr.
Marco-Aurelio De Paoli (IQ-UNICAMP), Profa. Dra. Mirian Rosaly Davalos (IQ-UNESP)

Data de defesa: 15/02/2008

*Dedico este trabalho as duas
pessoas mais importantes da minha
vida....meus pais, Dirce e Antônio.*

Faça um pedido, veja acontecer. Não há tempo perdido nem há tempo pra perder. Seja destemido, deixe acontecer. Queira mais da vida e deixe a dúvida morrer.

(T. Duque)

AGRADECIMENTOS

A Deus pela graça e dom da vida;

À minha família, Dirce, Antonio e Reinaldo, por todo apoio e amor;

Ao Tales por tornar minha vida mais feliz, e por todo companheirismo;

À professora Teresa pela oportunidade, paciência e segura orientação;

À professora Inez Valéria pela oportunidade e segura co-orientação;

Ao Walmir, Eduardo e Aline pela amizade e por toda ajuda no *lab*;

À Tatiana por ser a responsável por me apresentar à fotoquímica, e por toda a ajuda e amizade;

À Fátima pelos almoços e principalmente pela amizade;

À Juliana pela amizade;

Ao Fontana por toda ajuda e pelas conversas;

À Claudia Martelli por todo apoio;

A Fapesp, pela bolsa e auxílio concedidos.

CURRÍCULO

1. Dados Pessoais

Raquel Aparecida Domingues
R. Wladimir Varanda, 75
Jd Aero Continental
13050-142 - Campinas – SP
Tel: (19) 3269-2350
Nasc: 22/07/1981

Brasileira
Solteira

2. Formação Acadêmica (Graduação e Pós-Graduação)

- ✓ Mestrado em Físico-Química – Projeto: “Fotofísica e Relaxações em Siliconas” - Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)- 11/2005 – 02/2008.
- ✓ Licenciatura em Química - Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) - 07/2005 -12/2007.
- ✓ Bacharelado em Química –Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) - 02/2000 -12/2004.

3. Produção Científica

Iniciação Científica – “Determinação de grupos ácidos em polimetacrilatos” – 07/2001 à 07/2002. Projeto financiado pelo PIBIC.

Participações em Congressos:

- ✓ Domingues, R.A; Yoshida, I.V.P.; Atvars, T.D.Z.; XI International Macromolecular Colloquium and the 6th International Symposium on Natural Polymers and Composites – “*Synthesis and Photophysical of Anthracenyl – Labelled Polysiloxanes*” - Gramado RS, Brasil – de 22 a 25 de abril de 2007.
- ✓ Domingues, R.A; Atvars, T.D.Z.; VI Workshop do projeto Instituto Multidisciplinar de Materiais Poliméricos – “*Synthesis and Photophysical Properties of Fluorescent Polissiloxanes*” – Atibaia S.P, Brasil – de 16 a 19 de abril de 2007

- ✓ Domingues, R.A; Atvars, T.D.Z.; Participação no IX Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp – “Determinação de grupos ácidos em polimetacrilatos” – setembro de 2002.

4. Outros

- ✓ 01/2005 – 10/2005 – Dow Corning do Brasil
Customer Service Professional – vendas e assistência técnica de produtos à base de siliconas.
- ✓ 07/2002 – 01/2005 – Dow Corning do Brasil
Estágio na área de pesquisa e desenvolvimentos de materiais contendo siliconas.
- ✓ 01/2001 - 07/2001- Faculdade de Engenharia de Alimentos UNICAMP
Estágio – Modificação da estrutura de proteínas do bagaço de milho para utilização em alimentos industrializados
- ✓ 01/2000 – 01/2001- Robert Bosch do Brasil Limitada
Estágio na área de Controle de Qualidade

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi o estudo de processos de relaxações em redes poliméricas obtidas a partir de poli(dimetilsiloxano-co-metilhidrogêniosiloxano) dimetilsililhidrogênio terminal (PDHS) e o poli(dimetilsiloxano-co-metilvinilsiloxano) dimetilvinil terminal (PDVS) por reação de hidrossililação, utilizando-se a espectroscopia de fluorescência em uma ampla faixa de temperaturas (de 20 a 400 K). Estes processos de relaxações foram comparados com outros métodos de análises térmicas como calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise dinâmico mecânica (DMA). A temperatura de transição vítrea foi mais facilmente visualizada pela técnica de fluorescência que por DSC e foi compatível com o resultado obtido por DMA. Os filmes de silicona também foram caracterizados por espectro infravermelho (FTIR) e termogravimetria (TGA). Como as siliconas não são intrinsicamente fluorescentes, duas estratégias foram utilizadas para a inserção da sonda no filme: a primeira envolveu dispersão física de uma molécula fluorescente nas redes poliméricas, e na segunda foi incorporado um grupo fluorescente na cadeia lateral da silicona concomitantemente à obtenção das redes poliméricas também por reação de hidrossililação. Nesse último caso, o grupo fluorescente foi covalentemente ligado à cadeia polimérica. Os estudos do sinal de fluorescência em função da temperatura foram analisados utilizando-se modelos cinéticos para a desativação não-radiativa das moléculas fluorescentes. Incorporou-se também as sondas fluorescente (9-vinil antraceno e 9-vinil carbazol) na cadeia do PDHS linear por reação de hidrossililação, sem a presença do PDVS, para que fosse possível a obtenção de um fluído de silicona fluorescente. Neste caso, utilizou-se a relação 1:1 em termos de Si-H (grupo reativo do PDHS) e $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (grupo reativo do material fluorescente) para que o novo material pudesse ser caracterizado por RMN e FTIR, e a a proporção de $1:1 \times 10^{-5}$ de Si-H: $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ para que o material fluído pudesse ser caracterizado por espectroscopia de fluorescência.

ABSTRACT

The aim of this research work was the study of relaxation processes in siloxane polymeric network obtained from poli(dimethylsiloxane-co-methylhydrogensiloxane) dimethylsilylhydrogen terminal (PDHS) and poli(dimethylsiloxane-co-methylvinylsiloxane) dimethylvinyl terminal (PDVS) by hydrosilylation reaction, using fluorescence spectroscopy in a range of temperature from 20 to 400 K. The results of these relaxation processes were compared with those of thermal analysis methods as the differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical analysis (DMA). The glass transition temperature was easier demonstrated using fluorescence spectroscopy than using DSC and compatible with the result obtained from DMA. The siloxane films were characterized using also infrared spectroscopy and thermogravimetry (TGA). The silicones are not intrinsically fluorescent, so two strategies were used to insert a fluorescent probe in the siloxane film: the first involved a physical dispersion of fluorescent probe in the network, and in the second were incorporated fluorescent groups in the lateral chain of siloxane, concurrently the web formation, by hydrosilylation reaction too. In this last case, fluorescent probe was covalently bonded to polymeric chain. The fluorescence in function of the temperature signal studies was analyzed using a non radioactive deactivation of fluorescents molecules kinetic model. PDHS was reacted with vinyl fluorescents probes without PDVS, to be possible to obtain a fluorescent fluid of siloxane. In this case, was used the relation of 1:1 in terms of Si-H (PDHS reactive group) and $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (fluorescent material reactive groups) to be possible characterize the new material using RMN and FTIR, and the proportion of $1:1 \times 10^{-5}$ of Si-H: $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ to be possible characterize using fluorescence spectroscopy.

LISTA DE ABREVIATURAS

DMA	Análise dinâmico mecânica
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
GPC	Cromatografia de permeação em gel
IV	Espectroscopia Infravermelho
$\overline{M}_n$	Massa molar média numérica das cadeias poliméricas
$\overline{M}_w$	Massa molar média ponderada das cadeias poliméricas
Nm	nanômetro, 10^{-9} m
PDHS	Poli(dimetilsiloxano-co-metilhidrogeniosiloxano) dimetilsililhidrogênio terminal
PDVS	poli(dimetilsiloxano-co-metilvinilsiloxano) dimetilvinil terminal
PDHS/PDVS	Rede polimérica formada pela reação de reticulação entre o PDHS e o PDVS
PDHS/PDVS-ant	Rede polimérica formada pela reação de reticulação entre o PDHS e o PDVS, contendo antraceno (0,01 % em massa, pesados inicialmente) ligado covalentemente
PDHS/PDVS-carb	Rede polimérica formada pela reação de reticulação entre o PDHS e o PDVS, contendo carbazol (0,01 % em massa pesados inicialmente) ligado covalentemente
PDHS-ant	Silicona PDHS contendo antraceno ligado covalentemente em sua cadeia lateral
PDHS-carb	Silicona PDHS contendo carbazol ligado covalentemente em sua cadeia lateral.
Pt	Platina
RMN	Ressonância magnética nuclear
T_g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
9-Vcarb	9-vinil carbazol
9-Vant	9-vinil antraceno
τ_F	tempo de decaimento de fluorescência

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Materiais de partida utilizados neste trabalho.	19
Tabela 2: Dados de decaimento de fluorescência em solução de PDHS à temperatura ambiente das seguintes amostras: (a) solução de 9-vinil antraceno 1×10^{-5} mol L ⁻¹ em PDHS; (b) PDHS-ant não estequiométrica; (c) solução de 9-metil antraceno 1×10^{-5} mol L ⁻¹ em PDHS. $\lambda_{exc} = 366$ nm; $\lambda_{em} = 425$ nm.	54
Tabela 3: Valores de coeficiente de intumescimento no equilíbrio ($Q_{i (eq)}$), densidade de reticulação (n^{RF}), e massa molar média entre nós da rede (M_c), obtidos a partir do intumescimento dos filmes PDHS/PDVS-ant e e PDHS/PDVS com 9-metil antraceno disperso (0,01%), em tolueno.	61
Tabela 4: Dados de decaimento de emissão do filme PDHS/PDVS-ant usando $\lambda_{exc} = 366$ nm e monitorado em 413 nm e na temperatura ambiente (a) filme <i>front face</i> (b) filme <i>back face</i>	63
Tabela 5: Decaimento de fluorescência usando $\lambda_{exc} = 290$ nm e $\lambda_{em} = 350$ nm: (a) 9-vinil carbazol em PDHS (1×10^{-5} mol L ⁻¹), (b) PDHS-carb <i>não estequiométrica</i> (c) PDHS/PDVS-carb. Medidas à temperatura ambiente.	76
Tabela 6: Valores de coeficiente de intumescimento no equilíbrio ($Q_{i (eq)}$), densidade de reticulação (n^{RF}), e massa molar média entre nós da rede (M_c), obtidos a partir do intumescimento dos filmes PDHS/PDVS-carb e e PDHS/PDVS com 9H-carbazol 9-etanol (0,01%), em tolueno.	80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Hidrólise e policondensação de organoclorossilanos e polimerização por aberturas de ciclos ³	1
Figura 2: Unidades estruturais possíveis de serem encontradas em polissiloxanos ⁴ ($R_1 = R_2$ ou $R_1 \neq R_2$).....	2
Figura 3: Esquema de reação de adição por hidrossililação ⁴	3
Figura 4: Ciclo catalítico para a reação de hidrossililação proposto por Chalk e Harrod ⁸	4
Figura 5: Diagrama de Jablonski para uma molécula orgânica mostrando os estados singlete e triplete de energias menores e as diversas transições	7
Figura 6: Estrutura molecular da unidade carbazol.	11
Figura 7: Estrutura química do antraceno, com indicação dos eixos de polarização da radiação.	13
Figura 8: Espectros de absorção e de fluorescência do antraceno em polietileno de alta densidade ⁵⁶	14
Figura 9: Esquema da aparelhagem utilizada para a reação da silicona PDHS com os grupos luminescentes.	21
Figura 10: Esquema da aparelhagem utilizada para a reação de formação dos filmes de silicona.....	23
Figura 11: Posicionamento dos filmes para análise de fotoluminescência.....	27
Figura 12: Esquema do fluorímetro. MSD2-controlador do monocromador; eletr-eletrômetro; crio-cabeça expansora/porta amostras do criostato; "lock-in"-amplificador de sinal; lamp-lâmpada de Xe ou Hg. Por simplicidade foram omitidos itens como as fontes de tensão da lâmpada e o compressor do criostato ⁷⁰	30
Figura 13: Espectro FTIR da silicona PDHS em janela de NaCl.	32
Figura 14: Espectro de RMN ¹ H para o PDHS em CCl ₄ , utilizando-se água deuterada como padrão.....	32
Figura 15: Espectro de RMN ²⁹ Si para o PDHS em CCl ₄ . (* = Si da SiO ₂ do tubo / porta amostra).....	33
Figura 16: RMN ¹³ C DEPT da silicona PDHS em CCl ₄	34
Figura 17: Espectro FTIR da silicona PDHXS na forma fluida em janela de NaCl.....	35
Figura 18: Espectro de RMN ¹ H para o PDVS em CCl ₄ , utilizando-se água deuterada como padrão.....	36
Figura 19: Espectro de RMN ²⁹ Si para o PDVS em CCl ₄ . (* = Si da SiO ₂ do tubo / porta amostra).....	37
Figura 20: RMN ¹³ C DEPT da silicona PDVS em CCl ₄	37

Figura 21: Espectro de FTIR do 9-vinil antraceno em pastilha de KBr.....	39
Figura 22: Espectro de RMN ^1H do 9-vinil antraceno em CCl_4 , usando D_2O como padrão interno.....	40
Figura 23: RMN ^{13}C DEPT 9- vinil antraceno.	40
Figura 24: Espectro eletrônico de absorção UV-Vis da solução de 9-vinil antraceno em PDHS, concentração de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	41
Figura 25: Espectro de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 425 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$) de uma solução de 9-vinil antraceno em PDHS.	41
Figura 26: Espectros de fluorescência de uma solução de 9-vinil antraceno, $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ PDHS utilizando diferentes comprimentos de onda na excitação da amostra.....	42
Figura 27: Espectros de fluorescência do 9-vinil antraceno em solução de hexano, com (—) e sem.....	43
Figura 28: Espectro de FTIR do 9-vinil carbazol em pastilha de KBr.	45
Figura 29: Espectro de RMN ^1H do 9-vinil carbazol em CCl_4 , usando D_2O como padrão interno.....	46
Figura 30: RMN ^{13}C DEPT 9- vinil carbazol.	46
Figura 31: Espectros de fluorescência ($\lambda_{\text{exc}} = 290 \text{ nm}$) do 9-vinil carbazol em: solução ($1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) de hexano (■); PDHS (●) e hexano + 1 gota de catalisador platina (▲).	47
Figura 32: Esquema do processo de incorporação do 9-vinil antraceno ao final da cadeia de silicônica.	48
Figura 33: Espectro de FTIR do PDHS- ant estequiométrico em janela de NaCl..	49
Figura 34: RMN ^1H do PDHS-ant estequiométrico.....	50
Figura 35 : RMN ^{29}Si da silicônica PDHS–ant estequiométrico. (* = Si da SiO_2 do tubo / porta amostra), padrão TMS.	51
Figura 36: RMN ^{13}C DEPT da silicônica PDHS-ant estequiométrico.	51
Figura 37: Espectros de fluorescência do 9- vinil antraceno PDHS e do PDHS-ant não estequiométrico com diferentes tempos de reação, $\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$	52
Figura 38: Espectros de fluorescência normalizados do 9-metil antraceno em PDHS e do PDHS-ant não estequiométrico. $\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$	53
Figura 39: Curvas de decaimento de fluorescência em solução de PDHS à temperatura ambiente (a) solução de 9-vinil antraceno $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em PDHS; (b) PDHS-ant não estequiométrica; (c) solução de 9-metil antraceno $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em PDHS. $\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 425 \text{ nm}$	55
Figura 40: Esquema de hidrossililação da reação envolvendo: a) PDHS, PDVS e 9-VAn.....	56

Figura 41: Espectro de FTIR do filme PDHS/PDVS-ant.	57
Figura 42: Curva de coeficiente de intumescimento em função da temperatura para 3 amostras (a) do filme PDHS/PDVS-ant e (b) do filme PDHS/PDVS com 9-metil antraceno disperso.	59
Figura 43: Espectros de fluorescência do (-o-) 9-VAn dissolvido em PDHS (1×10^{-5} mol L ⁻¹), (-Δ-) 9-metil antraceno dissolvido em PDHS (1×10^{-5} mol L ⁻¹) e (-□-) PDHS/PDHXS-ant. $\lambda_{exc} = 366$ nm.	62
Figura 44: Micrografia de epifluorescência do filme de sílica PDH/PDHXS-ant. .	62
Figura 45: Curvas de decaimento de emissão do filme PDHS/PDVS-ant usando $\lambda_{exc} = 366$ nm e $\lambda_{em} = 413$ nm e na temperatura ambiente (a) front face (b) back face.	63
Figura 46: Curva de TGA do filme PDHS/PDVS-ant.	64
Figura 47: Curva de DSC do filme PDHS/PDVS-ant.	65
Figura 48: Espectros de fluorescência do filme PDHS/PDVS-ant , na faixa de temperatura de 20 a 410 K. $\lambda_{exc} = 366$ nm.	66
Figura 49: Curva de intensidade integrada e normalizada do espectro de fluorescência do filme PDHS/PDVS-ant em conjunto com a curva de DSC. $\lambda_{exc} = 290$ nm.	67
Figura 50: Intensidade integrada do espectro de fluorescência do filme PDHS/PDVS com 0,01% em massa de 9-metil antraceno sorvido. $\lambda_{exc} = 290$ nm	68
Figura 51: Análise Dinâmico-Mecânica do PDHS/PDHXS-ant.	69
Figura 52: Espectros de FTIR das amostras PDHS- carb <i>estequiométrico</i> feita em janela de NaCl.	71
Figura 53: RMN de próton (¹ H) do PDHS-carb estequiométrico.	72
Figura 54: RMN ²⁹ Si da sílica PDHS-carb estequiométrico. (* = Si da SiO ₂ do tubo / porta amostra), padrão TMS.	72
Figura 55: RMN ¹³ C DEPT da sílica PDHS-carb estequiométrico.	73
Figura 56: Espectros de fluorescência ($\lambda_{exc} = 290$ nm) do PDHS-carb.	75
Figura 57: Espectro de fluorescência ($\lambda_{exc} = 290$ nm) do 9H-carbazol-9-etanol em PDHS (1×10^{-5} mol L ⁻¹).	75
Figura 58: Espectros normalizados de fluorescência ($\lambda_{exc} = 290$ nm) do: (-■-) 9-vinil carbazol em solução de PDHS (1×10^{-5} mol L ⁻¹); (-o-) 9H-carbazol-9-etanol em PDHS (1×10^{-5} mol L ⁻¹) (-Δ-) PDHS-carb não estequiométrico.	76
Figura 59: Curvas de decaimento de fluorescência usando $\lambda_{exc} = 290$ nm e monitorado em 350 nm e na temperatura ambiente (a) 9-vinil carbazol em PDHS, 1×10^{-5} mol L ⁻¹ (b) PDHS-carb não estequiométrico (c) PDHS/PDVS-carb.	77

Figura 60: Estrutura molecular simulada no vácuo à 298,15°C da silicona PDHS com grupos carbazóis ligados nos finais de cadeia . Foram utilizados 17 meros $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$	79
Figura 61: Curva de coeficiente de intumescimento em função da temperatura para 3 amostras (a) do filme PDHS/PDVS-carb e (b) do filme PDHS/PDVS com 9-H carbazol 9 etanol disperso.	81
Figura 62: TGA para a amostra de 9H-carbazol 9-etanol disperso na rede.	82
Figura 63: Curva de DSC para a amostra de 9H-carbazol 9-etanol disperso na rede.....	82
Figura 64: Espectros de luminescência do filme de silicona com 9H-carbazol-9-etanol sorvido (0,01% em massa), na faixa de temperatura de 20 a 410 K. $\lambda_{\text{exc}} = 290 \text{ nm}$	83
Figura 65: Espectro de emissão do filme de PDHS/PDVS com 9H-carbazol-9-etanol sorvido (0,01% em massa) à: a) 77 K e b) temperatura ambiente. (—) emissão total (---) fosforescência. ($\lambda_{\text{exc}} = 295 \text{ nm}$).	85
Figura 66: Espectro de emissão obtidos em condições fotoestacionárias do filme de PDHS/PDVS carb à: a) 77 K e b) temperatura ambiente. (—) emissão total (---) fosforescência. ($\lambda_{\text{exc}} = 295 \text{ nm}$).	86
Figura 67: Curva de decaimento de fosforescência obtida para o filme: (a) PDHS/PDVS-com 9H-etanol 9-carbazol sorvido (0,01% em massa) (b) PDHS/PDVS-carb. $\lambda_{\text{exc}} = 290 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 440 \text{ nm}$	87
Figura 68: Intensidade integrada do espectro de fluorescência do filme de silicona com 9H-carbazol-9-etanol sorvido (0,01% em massa), na faixa de temperatura de 20 a 410 K. $\lambda_{\text{exc}} = 290 \text{ nm}$	87
Figura 69: Intensidade integrada do espectro de fluorescência do filme PDHS/PDVS-carb, na faixa de temperatura de 20 a 410 K. $\lambda_{\text{exc}} = 290 \text{ nm}$	88

ÍNDICE

1- INTRODUÇÃO	1
1.1 Polissiloxanos.....	1
1.2 Siliconas luminescentes	5
1.3 Fotofísica de moléculas orgânicas	6
1.3.1 Carbazol	11
1.3.2 Antraceno	13
1.4 Aplicações da Espectroscopia de Fluorescência no Estudo dos Processos de Relaxações de Polímeros	15
2- OBJETIVO.....	18
3- PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	19
3.1. Materiais.....	19
3.2 Procedimento	20
3.2.1 Reação não estequiométrica entre o PDHS e as sondas fluorescentes (na razão molar Si-H:CH= CH ₂ igual a 1:1x10 ⁻⁵).....	21
3.2.2 Reação estequiométrica entre a silicona (PDHS) e as sondas fluorescentes (na razão molar Si-H:CH=CH ₂ igual a 1:1)	22
3.2.3 Preparação do filme de silicona.....	22
3.3 Métodos de caracterização	23
3.3.1 Cromatografia de permeação em gel – GPC.....	24
3.3.2 Espectro de Infravermelho - FTIR.....	24
3.3.3 Ressonância Magnética Nuclear- RMN	24
3.3.4 Termogravimetria – TGA	25
3.3.5 Calorimetria Diferencial de Varredura- DSC	25
3.3.6 Análise dinâmico-mecânica – DMA	25
3.3.7 Ensaios de Intumescimento.....	25
3.3.8 Medidas de Densidade	26
3.3.9 Espectroscopia de Fosforescência	26
3.3.10 Espectroscopia de fluorescência no estado estacionário	26
3.3.11 Espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo	27
3.3.12 Microscopia de epifluorescência.....	28
3.3.13 Luminescência em função da temperatura	29
4- RESULTADOS E DISCUSSÕES	31

4.1 Caracterização do PDHS utilizado como precursor na preparação dos fluidos fluorescentes e na obtenção dos filmes	31
4.2 Caracterização do PDVS.....	34
4.3 Caracterizações dos compostos luminescentes.....	38
4.4 – Reações da silicona com 9-vinil antraceno	47
4.5 – Reações da silicona com 9-vinil carbazol.....	70
5- CONCLUSÕES	89
6- REFERÊNCIAS.....	90

1- INTRODUÇÃO

1.1 Polissiloxanos

Os poli(organossiloxanos) ou siliconas (R_2SiO) foram primeiramente preparados por Kipping e colaboradores ¹, acreditando terem sido obtidas cetonas de silício. Posteriormente, mesmo percebendo que não se tratava de cetonas, o termo continuou sendo utilizado até hoje ².

As siliconas são polímeros cujo esqueleto é constituído por ligações Si-O-Si, e são geralmente produzidas pela hidrólise e policondensação de organoclorossilanos, ou polimerização por abertura de ciclos (Figura 1) ³.

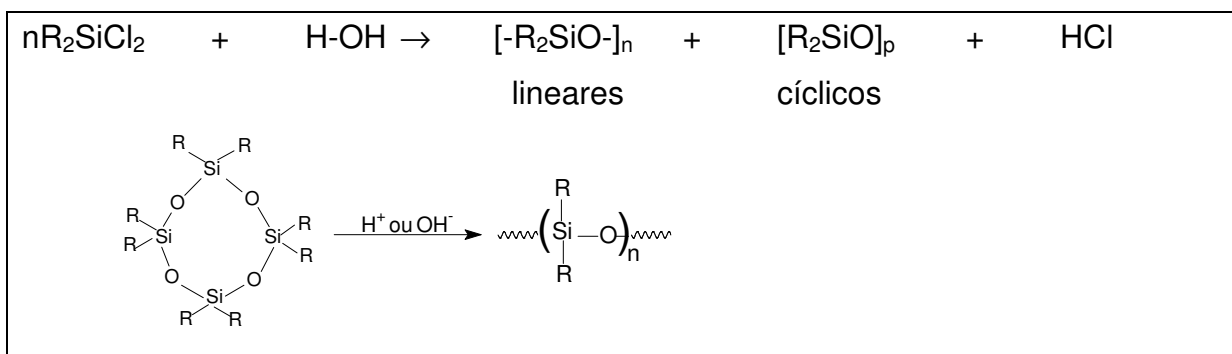


Figura 1: Hidrólise e policondensação de organoclorossilanos e polimerização por aberturas de ciclos³.

O número de átomos de cloro ou de grupos alcóxidos ligados ao átomo de silício é que determina sua funcionalidade (Figura 2). As unidades monofuncionais (M) são usualmente empregadas como grupos de bloqueio de cadeia de polissiloxanos. A condensação de grupos difuncionais (D) originam os polissiloxanos lineares, como o poli(dimetilsiloxano), conhecido comercialmente como PDMS ou cíclicos, como os D₄. A condensação de unidades T leva à obtenção de estruturas denominadas polissilsesquioxanos. Nesses, o grupo R são grupos não reativos como por exemplo os grupos alquilas. As unidades Q, quando totalmente hidrolisadas e condensadas levam à formação de sílica, SiO₂ ⁴.

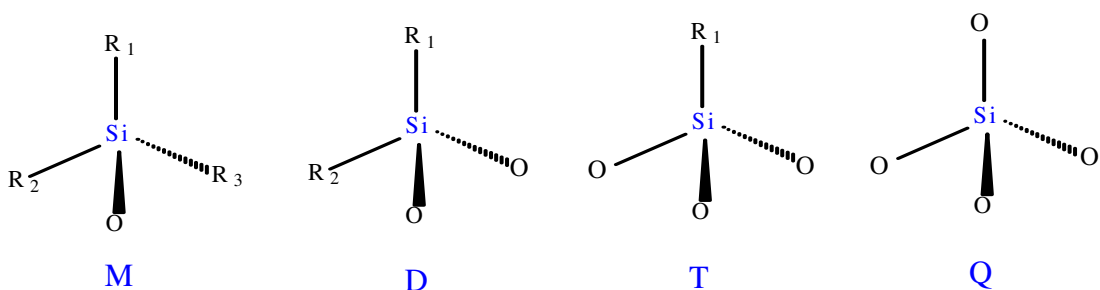


Figura 2: Unidades estruturais possíveis de serem encontradas em polissiloxanos ⁴ ($R_1 = R_2$ ou $R_1 \neq R_2$).

A viabilização da produção de monômeros alquilclorossilanos, por Rochow, em conjunto com o desenvolvimento de elastômeros, resinas e outros produtos à base de siloxanos, levaram às primeiras produções industriais de siliconas⁵. O maior destaque desta indústria foi o poli(dimetilsiloxano) (PDMS), principalmente devido as suas propriedades únicas, tais como alta estabilidade térmica, comparada aos polímeros orgânicos, alta inércia química e fisiológica, baixa tensão superficial, entre outras ⁶.

As siliconas são conhecidas por apresentarem baixa temperatura de transição vítrea, T_g , sendo que o PDMS apresenta uma T_g de aproximadamente $-127\text{ }^{\circ}\text{C}$ ⁷. A baixa T_g é uma consequência direta do fato da cadeia principal deste polímero ser extremamente flexível, podendo variar seu arranjo espacial através de rotações relativamente livre ao redor das ligações Si-O ⁶. A facilidade de se efetuar rotações em torno dessa ligação tem sido atribuída ao seu maior comprimento, que é cerca de $1,64\text{ }\text{\AA}$ ⁷. Isto faz com que a distância entre grupos laterais vizinhos seja grande, reduzindo o efeito estérico nos movimentos de cadeia, o que se torna particularmente importante quando os substituintes são volumosos. Outro fator que também facilita as rotações ao redor da ligação Si-O é a alternância de um átomo relativamente grande e substituído (Si), e outro menor e sem substituição (O). Além disso, o ângulo Si-O-Si pode variar consideravelmente, assumindo valores entre 104 e 180° , sendo pequena a energia de linearização ($0,3\text{ kcal/mol}$), contribuindo assim para o aumento de flexibilidade da cadeia polimérica ^{3, 7}.

Uma outra característica das siliconas é sua boa estabilidade térmica quando comparada a polímeros orgânicos, sendo estáveis em atmosferas inertes até pelo

menos 200-300 °C ⁵, podendo atingir maiores temperaturas, em função dos substituintes da cadeia lateral.

A maioria dos polissiloxanos necessita de reticulação (vulcanização ou cura) para melhorar suas propriedades mecânicas. A cura de polissiloxanos pode ser realizada por vários processos como condensação, induzida por peróxidos, hidrossililação, por irradiação com radiação UV, raios gamas, feixe de elétrons, entre outros ². Será detalhado apenas o processo de cura por hidrossililação, pois serão utilizados neste trabalho filmes produzidos por este processo.

Na hidrossililação, a cura se processa através da formação de pontes de carbosilano entre o polímero e o reticulante. Os materiais de partida devem conter grupos Si-H, que irão adicionar a insaturações de outro componente. Este processo é catalisado por complexos de metais do grupo VIII, como platina, ródio ou rutênio. Este tipo de reação tem sido largamente empregado na manufatura de resinas à base de silicona, utilizadas como géis para aplicação em circuitos elétricos, borrachas líquidas, revestimentos de papel, selantes, etc.

Esta reação tem como característica a alta seletividade e a ausência de subprodutos, o que permite a obtenção de estruturas tridimensionais complexas, com arquitetura bem definida. A reticulação ocorre através de pontes de carbosilano, SiCH₂CH₂Si, e o principal produto é o resultante da adição β (Figura 3) ⁸.

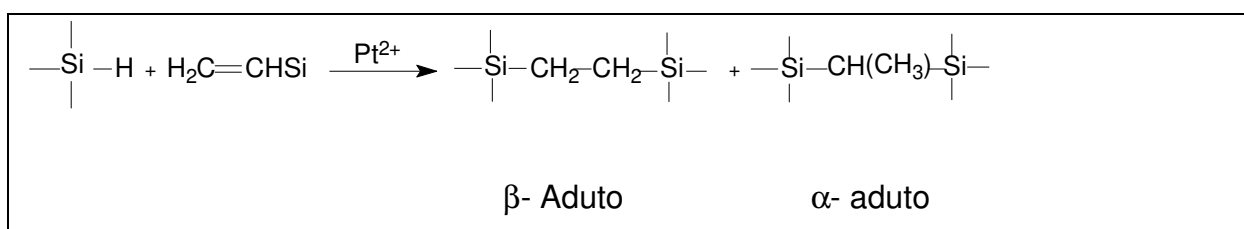


Figura 3: Esquema de reação de adição por hidrossililação⁴.

O mecanismo mais aceito para a reação de hidrossililação foi proposto por Chalk e Harrod, e baseia-se num ciclo catalítico envolvendo a adição oxidativa da ligação Si-H ao centro metálico e eliminação redutiva do produto, conforme representado na Figura 4 ⁸.

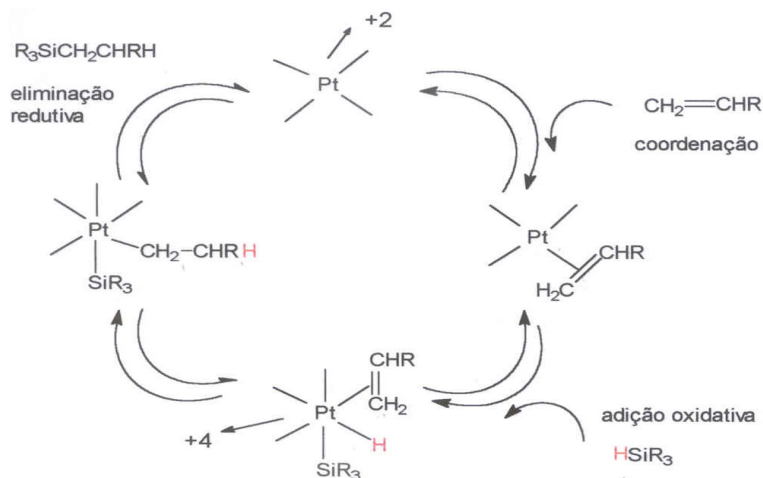


Figura 4: Ciclo catalítico para a reação de hidrossililação proposto por Chalk e Harrod⁸.

As siliconas apresentam um grande número de aplicações, podendo-se dividi-las em médicas e não médicas.

Na área médica a silicona é muito utilizada em prótese, órgãos artificiais, reconstrução facial, catéteres, pele artificial, lentes de contato, sistema de liberação de drogas, entre outras. Essas aplicações são possíveis, graças às características de inércia química e fisiológica, estabilidade térmica e química, flexibilidade e alta permeabilidade a gases³.

Fora da área médica, a silicona pode ser utilizada na formulação de agentes anti-espumantes, agentes desmoldantes, adesivos, filmes protetores de superfície, fluidos hidráulicos, dielétricos, elastômeros de alto desempenho, membranas, isolantes elétricos, repelentes de água, etc⁹.

Em função das propriedades desejadas, faz-se necessário promover a cura das cadeias lineares de silicona, como, por exemplo, na obtenção de filmes elastoméricos ou borrachas de silicona. Já fluidos como PDMS, por exemplo, podem ser utilizados como anti-espumantes, repelentes de água, em polidores de superfícies metálicas, além de ser ingrediente ativo de uma variedade de produtos¹⁰.

1.2 Siliconas luminescentes

Polímeros fluorescentes foram de grande interesse¹¹ e vêm recebendo uma maior atenção, uma vez que muitos também são eletroluminescentes, podendo ser usados em diodos poliméricos emissores de luz na tecnologia de “displays”¹². Neste caso, como já apresentado anteriormente, a luz é produzida no polímero pelo rápido decaimento dos estados eletrônicos excitados e a cor de cada um depende da diferença de energia entre os estados excitados e os estados de menor nível energético.

Para que haja uma melhora no desempenho dos polímeros luminescentes já estudados, é necessário o desenvolvimento de materiais melhores estabilidades térmicas, sendo de igual importância, a melhora nos substratos flexíveis transparentes em relação àqueles comercialmente disponíveis, permitindo assim uma expansão da tecnologia para um maior número de produtos consumidos¹³. Uma vez que as siliconas possuem estas desejadas características, é de grande interesse o desenvolvimento de polissiloxanos fluorescentes. A estrutura de poli(dimetilsiloxanos) é tão flexível que permite que estes apresentem propriedades elastoméricas a temperaturas muito baixas, que não são usualmente observadas em outros polímeros.

Várias pesquisas têm sido feitas com siliconas emissores de luz^{14,15}. Um desses estudos diz respeito à fluorescência do poli (fenilmetilsiloxano) feito por Dias e colaboradores¹⁶ e as emissões de grupos isolados e excímeros foram por eles identificadas. Polissiloxanos com grupos carbazol ligados à cadeia lateral mostraram propriedades eletroluminescentes descritas por Bisberg e colaboradores¹⁷.

As vantagens obtidas através da incorporação de corantes em materiais a base de silicona também são destacadas por Bouzid¹⁸ e colaboradores, sendo elas: propriedades de emissão no estado sólido, fotocromismo e sensibilidade podendo ter aplicações óticas e fotônicas. Estes autores destacam o método da dispersão física do corante fluorescente na matriz, não sendo realizada a ligação covalente do corante com o polímero.

A presença de uma molécula fluorescente no meio polimérico também permite o estudo de processos de relaxações desse material, sendo uma técnica complementar aos métodos térmicos ¹⁹⁻²³. Em geral os equipamentos de análises térmicas permitem medidas de processos de relaxações em temperaturas mínimas de até 170 K. Entretanto os diversos materiais poliméricos apresentam processos de relaxações de segmentos curtos, que podem ocorrer em temperaturas mais baixas. No caso específico das siliconas, existem processos de relaxações região entre 140-150 K que são de difícil determinação por métodos térmicos, e que pode ser facilmente determinado por espectroscopia de fluorescência ¹⁹⁻²³.

Os desvios de linearidade de gráficos da intensidade de fluorescência em função da temperatura são atribuídos aos processos de relaxações do polímero ¹⁹⁻²⁶.

Trabalhos anteriores evidenciam a eficiência dessa metodologia para a detecção dos processos de relaxações, e comparando-se os dados das moléculas ligadas covalentemente com aqueles obtidos utilizando-se moléculas apenas sorvidas, observou-se que esses grupos se desativam com maior eficiência quando segmentos do polímero passam a se movimentar ²⁷.

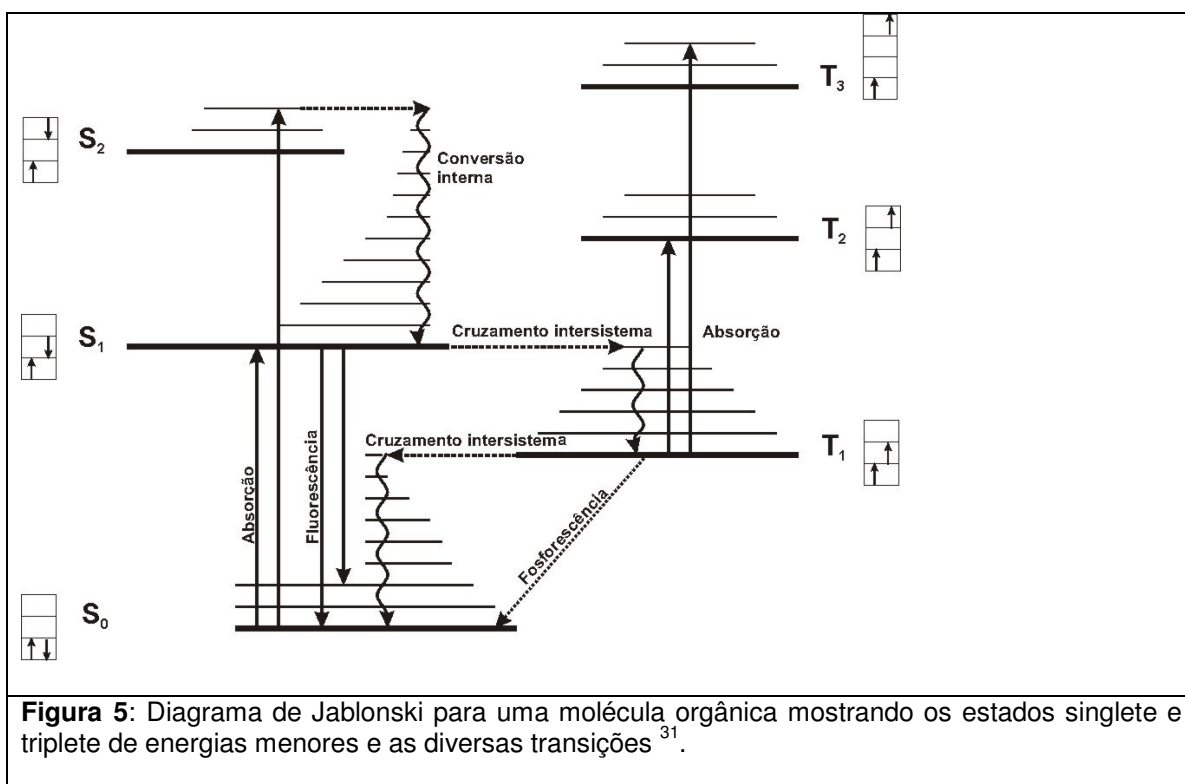
Uma vez que muitos materiais fluorescentes são sensíveis a presença de oxigênio, outra aplicação que pode ser citada no desenvolvimento de filmes de siliconas contendo materiais fluorescentes é sua utilização como membranas em sensores de oxigênio. O desenvolvimento destes sensores é baseado na propriedade do oxigênio ser um supressor da luminescência, ou seja, diminui consideravelmente a capacidade do material de emitir luz. Neste caso, a matriz polimérica escolhida na preparação do sensor deve ter uma alta permeabilidade ao oxigênio e, conseqüentemente, a silicona é a melhor opção ²⁸.

1.3 Fotofísica de moléculas orgânicas

É denominado processo fotofísico ao processo resultante da excitação eletrônica de uma molécula por meio da radiação eletromagnética não ionizante, sem que ocorra reação química ²⁹.

Os compostos aromáticos possuem elétrons π , os quais ocupam orbitais moleculares deslocalizados. A transição desses elétrons de um orbital para outro é que produz o fenômeno de absorção e fluorescência, podendo ocorrer em alguns casos a fosforescência³⁰.

Os orbitais moleculares de menores energias destes compostos possuem elétrons emparelhados de spins antiparalelos, visto que o estado fundamental destes compostos é um estado singlete S_0 , como mostrado na Figura 5.



As setas pequenas dentro dos retângulos embaixo à esquerda representam as multiplicidades desses elétrons. Na absorção de radiação ultravioleta, um dos elétrons π em um orbital preenchido é transferido para um orbital vazio de maior energia, como mostrado na Figura 5 por uma seta sólida apontando para cima. Quando a direção do spin é conservada, a molécula termina em um estado singlete excitado, e quando a direção é revertida, em um estado tripleto excitado. Para cada estado singlete eletronicamente excitado há um estado tripleto correspondente de energia menor.

Quando a excitação é conduzida por radiação ultravioleta em moléculas orgânicas, a probabilidade de uma transição singlete-singlete é muitas ordens de magnitude maior do que uma transição singlete-triplete. Os estados superiores são denominados estados π , π^* e as transições são denominadas transições π - π^* . A cada estado eletrônico há estados vibracionais e rotacionais associados. Na Figura 5 estão representados vários níveis eletrônicos e vibrônicos, mas nenhum nível rotacional está representado. Deve-se observar que o intervalo de energia entre o estado fundamental e o primeiro nível eletrônico excitado é muito maior do que o intervalo entre níveis mais altos sucessivamente.

Na temperatura ambiente, a maior parte das moléculas se encontra em seus estados vibracionais de menor energia, de modo que no processo de absorção um elétron é elevado a partir de um estado vibracional zero do estado eletrônico fundamental para um estado vibracional e eletrônico ambos excitados, dependendo da energia dos fótons absorvidos. Os caminhos de desativação do estado excitado formado podem ser via processos internos e externos. Em meio condensado, o excesso de energia vibracional pode ser transferido na forma de quanta vibracional ao meio através de colisões (processo externo) e o composto é resfriado ao seu nível vibracional mais baixo (zero) em cerca de 10^{-11} s. Em outras palavras, a molécula vibracionalmente aquecida é trazida para o equilíbrio térmico com o seu ambiente através das colisões. Esta relaxação vibracional é mostrada na Figura 5 como uma linha ondulada. Se a molécula está no estado vibracional zero de um estado eletrônico superior, ela pode decair para um estado eletrônico excitado mais baixo, mas com alta energia vibracional, através de um processo chamado de conversão interna (processo interno). Aqui, a molécula vibracionalmente excitada, é também resfriada através de interações com o meio. A conversão interna está representada na Figura 5 por uma seta pontilhada na horizontal, visto que este é um processo isoenergético.

Quando uma molécula termina em um estado vibracional zero de seu primeiro estado eletrônico excitado, ela pode permanecer neste estado por tempos finitos na escala de nano-segundos (ns), visto que a diferença de energia entre esse estado e o fundamental é relativamente grande tal que a constante de velocidade para a

conversão interna (em competição) seja relativamente pequena. A molécula pode perder sua energia de excitação por emissão de fluorescência, por transferência de energia para outra molécula, ou convertendo-se adiabaticamente à um estado triplete, chamada de cruzamento intersistemas. No último caso, a molécula no estado triplete doa o seu excedente de energia vibracional (se houver algum) para o meio ambiente e termina no estado vibracional zero, a partir do qual ela pode desativar-se rediativamente por emissão de fosforescência, ou transferir sua energia para outra molécula, ou, sob condições apropriadas decair não rediativamente ao através do cruzamento intersistema e relaxação vibracional, como mostrado na Figura 5.

Resumindo, a conversão interna ocorre entre estados de mesma multiplicidade e o cruzamento intersistemas ocorre entre estados de diferentes multiplicidades. A primeira etapa de cada processo é isoenergética, seguida por relaxação vibracional.

Enquanto a absorção ocorre a partir de um nível vibracional zero do estado fundamental para um dos níveis vibracionais de um estado superior, tanto a fluorescência quanto a fosforescência ocorrem a partir de um nível vibracional zero do estado excitado para um dos níveis vibracionais do estado fundamental. A fluorescência é definida como uma transição entre estados de mesma multiplicidade, ou seja, transições singlete-singlete ou triplete-triplete no caso de moléculas orgânicas. A fosforescência é definida como uma transição entre estados de diferentes multiplicidades, ou seja, triplete-singlete, no caso de moléculas orgânicas.

O tempo de vida de fluorescência para as moléculas orgânicas está normalmente na faixa de 10^{-7} a 10^{-9} s. O rendimento quântico de fluorescência é a unidade quando os processos que competem para a desativação são fracos, e então o tempo de decaimento medido é igual ao tempo de vida teórico. Quando há processos que competem efetivamente, o tempo de decaimento medido é menor do que o valor teórico e o rendimento quântico é menor do que um ²⁹⁻³¹.

Além dos processos descritos acima, que ocorrem de modo intramolecular, também podem ocorrer processos chamados de intermoleculares. A interação entre

duas ou mais moléculas de espécies diferentes caracteriza o processo *bimolecular heteropolar*. São eles ³⁰.

- *Processos de perturbação*: é o resultado da interação entre moléculas próximas que gera uma perturbação dos níveis energéticos dos estados eletrônicos excitados, modificando as propriedades fotofísicas da molécula.
- *Processos de transferência e migração de energia*: resulta da interação entre duas moléculas, uma em um estado eletrônico excitado e outra no estado fundamental, levando à transferência da energia de excitação através de processos radiativos ou não-radiativos.
- *Formação de complexo entre duas moléculas não-excitadas*: interação de forma a criar uma nova estrutura com propriedades fotofísicas distintas das características das moléculas de origem.
- *Formação de complexos entre uma molécula excitada no estado singlete e outra não-excitada*: as moléculas envolvidas podem ser de uma mesma espécie, gerando o complexo que se denomina *excímero*, ou de espécies distintas para formarem o *exciplexo* com características fotofísicas próprias.

Dentre os processos bimoleculares apresentados, o mais importante para a compreensão deste trabalho é o processo de formação de excímero ³⁰.

A formação de excímeros e sua emissão de fluorescência são processos comuns à maioria dos hidrocarbonetos aromáticos. Sua formação em soluções é um processo difusional envolvendo colisões entre as moléculas. De modo geral, acredita-se que duas moléculas se aproximam para formar uma espécie de configuração similar a um sanduíche, simétrica e eclipsada, com os planos moleculares e eixos paralelos a cada uma e perpendicular à linha que cruza seus centros. Considerando-se um sistema em que há dois grupos aromáticos separados por um segmento alifático, o espectro de absorção molecular é idêntico àquele obtido para os grupos individuais e não conectados pela cadeia alifática, o que mostra que cada grupo é excitado separadamente a partir do seu estado eletrônico fundamental para o seu primeiro estado eletrônico excitado.

Dependendo da velocidade da difusão molecular e quando a conformação da cadeia molecular é tal que o grupo aromático excitado não pode se aproximar de

outro que não tenha sido excitado, o excitado emite sua fluorescência característica, que é aproximadamente a imagem especular do espectro de absorção. Por outro lado, se durante o tempo de vida da espécie excitada, esta se move em direção a um grupo vizinho não excitado, um *excímero intramolecular* pode se formar, como por exemplo, no poliestireno. Neste caso, obtém-se um espectro de fluorescência sem estrutura vibrônica e com menor energia que aquela obtida para a molécula não-associada. A fluorescência de excímeros intramoleculares é observada em materiais poliméricos, embora não se possam distinguir as interações entre os grupos excitados e não-excitados quando na mesma cadeia ou em cadeias distintas.

Nestes sistemas, em que a mobilidade das espécies é restrita, o excímero na configuração ótima, o sanduíche, nem sempre é a dominante e muitas vezes se observa a formação de excímeros em diversas conformações.

Neste trabalho são realizados estudos de espectroscopia eletrônica de emissão do antraceno e do carbazol ligados à cadeia do polímero de silicone, por isso serão apresentadas a seguir algumas características destes compostos.

1.3.1 Carbazol

O carbazol e seus derivados são formados por dois grupos fenila fundidos a um anel de cinco membros contendo um átomo de nitrogênio ao centro (Figura 6). É uma estrutura com alto grau de conjugação e as transições eletrônicas ocorrem entre os orbitais π, π^* .

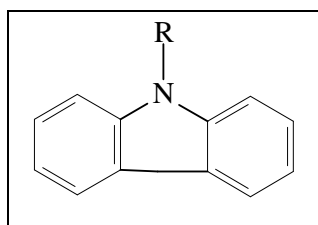


Figura 6: Estrutura molecular da unidade carbazol.

Esta molécula luminescente faz parte de uma classe de aminas aromáticas de baixo potencial de ionização e que formam rapidamente complexos de transferência

de carga quando associados a compostos que se comportam como receptores de elétrons ³².

O espectro eletrônico de absorção dessa classe de composto apresenta uma resolução espectral com bandas vibrônicas. De acordo com Johnson³³, a banda vibrônica de absorção com máximo em 345 nm é relativa à promoção do elétron do estado eletrônico fundamental para o estado eletrônico excitado singlete de menor energia. O pico a 295 nm é referente à transição do estado fundamental para o segundo estado eletrônico singlete excitado. O espectro de fluorescência também é vibronicamente estruturado, com os demais picos ou ombros mais importantes surgindo a 370 e 390 nm ³⁴.

O carbazol, quando em solução ou em meio rígido, em concentração suficientemente alta pode formar complexos, tanto no estado eletrônico fundamental, como dímeros, quanto excímeros e outros complexos de transferência de carga ³⁵. Dois tipos de excímeros do carbazol foram identificados: o excímero na conformação sanduíche e outro em que anéis estão parcialmente sobrepostos, ^{36 - 40}. Estudos recentes feitos por nosso grupo de pesquisa comprovaram a existências destes excímeros formados por unidades carbazol que estavam ligados covalentemente a um polímero ³⁵.

O decaimento de fluorescência do carbazol quando isolado e em meio apolar é geralmente monoexponencial, de acordo com a equação (1) ⁴¹.

$$I(t) = Ae^{-\delta_1/t} \quad (1)$$

No entanto, devido à sua grande capacidade de formar excímeros, muitas vezes se obtém curvas bi-exponenciais ou multi-exponenciais para o decaimento de fluorescência. Assim, as medidas de decaimento de fluorescência são de grande importância para a investigação da cinética de formação e desativação dos diversos tipos de excímeros intramoleculares que se podem formar em duplos carbazóis ^{33, 41} ou intermoleculares, como, por exemplo, quando as unidades carbazol são integrantes de longas cadeias poliméricas ou oligômeros ⁴¹.

Em sistemas poliméricos contendo unidades carbazol, pode-se distinguir até três tempos de decaimentos que correspondem a três espécies emissoras existentes

no material. Um tempo de decaimento, relativo à fluorescência das unidades isoladas com $\tau_F = 15$ ns, outro mais curto, de 2 ns, relativo à emissão de fluorescência proveniente de uma espécie excimérica de mais alta energia é descrita como sendo uma estrutura que apresenta apenas um anel aromático de cada grupo formador do excímero eclipsado e um terceiro, variável, assumindo valores que vão desde 5 até 30 ns, relativo à existência do excímero na conformação sanduíche ⁴²⁻⁴⁴.

Além da fluorescência, também se observa a emissão de fosforescência para o carbazol e derivados ⁴⁵⁻⁴⁸. Os processos de cruzamento intersistemas S_1-T_1 e S_0-T_1 em aminas aromáticas, como os derivados de carbazol, são processos bastante sensíveis às mudanças de geometria molecular ⁴⁹⁻⁵¹. A geometria destes compostos passa de não-planar para planar e isto afeta diretamente a constante de velocidade dos processos de cruzamento intersistemas e de emissão de fosforescência, diminuindo-as drasticamente, enquanto que a constante de velocidade da emissão de fluorescência é apenas levemente alterada ⁵². O tempo de decaimento de fosforescência para o carbazol e derivados é bastante alto, atingindo durações maiores que 1 s ⁵³, o que sugere que da natureza a transição para o estado eletrônico excitado tripleto de mais baixa energia também tem caráter π, π^* .

1.3.2 Antraceno

A molécula do antraceno, (Figura 7), é um hidrocarboneto aromático policíclico formado por três anéis benzênicos condensados, que apresenta luminescência na região azul.

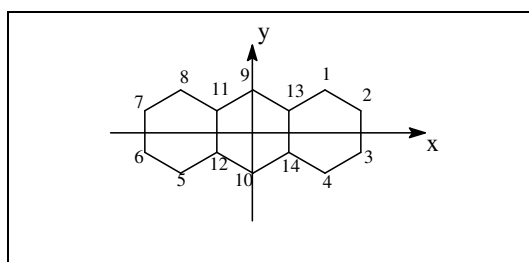


Figura 7: Estrutura química do antraceno, com indicação dos eixos de polarização da radiação.

O antraceno pertence a um grupo de moléculas denominadas de poliacenos, nas quais cada átomo de carbono é compartilhado por não mais que dois anéis e todos os carbonos estão na periferia do sistema de elétrons π conjugados. Como cada poliaceno tem $(4n+2)$ elétrons π , satisfazem a regra de aromaticidade de Hückel. Devido ao arranjo linear dos anéis, todos eles têm o mesmo grau de planaridade e rigidez ⁵⁴. Segundo Berlman ⁵⁵ os acenos são moléculas planares nos estados eletrônico fundamental S_0 e primeiro estado singlete excitado S_1 , com espectros de absorção e fluorescência com estrutura vibracional bem resolvida, e essa classe de moléculas geralmente exibe os espectros de absorção e fluorescência como sendo imagens especulares uns dos outros.

Se a imagem especular não é observada, indica que há diferenças nas configurações entre os estados S_0 e S_1 . Na Figura 8 estão os espectros de absorção e de fluorescência característicos do hidrocarboneto aromático *antraceno*. Na Figura 8, pode-se confirmar a existência da relação de imagem especular entre os dois espectros para essa molécula ⁵⁶.

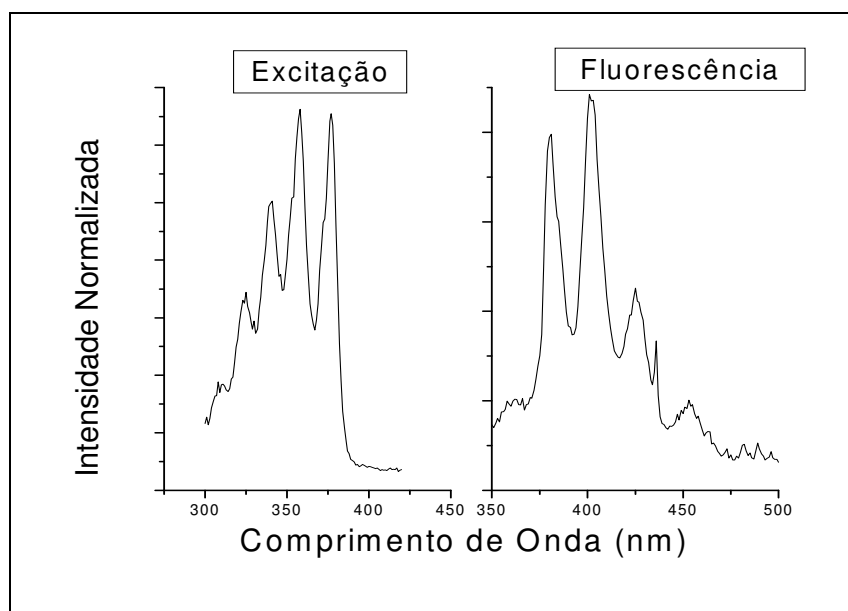


Figura 8: Espectros de absorção e de fluorescência do antraceno em polietileno de alta densidade ⁵⁶.

Os espectros eletrônicos de absorção e emissão de fluorescência de derivados de antraceno com substituintes metilênicos nas posições 1, 2 e 9 (Figura 7) são praticamente idênticos àqueles referentes à molécula não substituída. Embora os espectros eletrônicos dos antracenos metilados tenham praticamente a mesma forma, a posição de substituição afeta consideravelmente as intensidades relativas das bandas vibracionais, e causa certo deslocamento das bandas de absorção para energias menores, sugerindo que esta substituição reduz a simetria de tal forma que permita a relaxação das regras de seleção⁵⁷.

Portanto, apesar dos substituintes não participarem da conjugação dos anéis aromáticos, eles interferem em alguma extensão na energia dos estados eletrônicos e nas intensidades das bandas.

1.4 Aplicações da Espectroscopia de Fluorescência no Estudo dos Processos de Relaxações de Polímeros

Os chamados processos de relaxação que ocorrem em matrizes poliméricas consistem em transições determinadas por movimentações de porções ou *segmentos* de cadeia e, portanto, são influenciadas por fatores como a temperatura do sistema e por propriedades de interações inter e intramoleculares. Assim, fatores como história térmica, pressão e presença de aditivos ou impurezas também são importantes. Estas transições podem ser estudadas principalmente por métodos calorimétricos como a calorimetria diferencial de varredura, dilatométrica e análise dinâmico-mecânica, que são métodos que fornecem informações sobre as temperaturas de relaxação, baseadas na variação de volume do material com o aumento da temperatura ou do fluxo de calor, quando a temperatura de início de um processo de relaxação é atingida⁵⁸.

Além destes métodos térmicos, a aplicação da espectroscopia de luminescência no estudo de relaxação em polímeros vem sendo utilizada com algumas vantagens relacionadas com sua sensibilidade, o fato de ser não destrutiva e ao fato de serem disponíveis sondas dentro de uma grande variedade de formas, tamanhos, solubilidades e propriedades fotofísicas e fotoquímicas⁵⁹.

Quando se trata de sistemas microheterogêneos, como matrizes poliméricas, a emissão de luminescência medida é resultado da média ponderada das emissões específicas da sonda em cada tipo de sítio hospedeiro na matriz (que alteram o espectro e dinâmica da emissão) ⁶⁰. Isso se deve ao fato de que em torno da sonda, as cadeias poliméricas vizinhas se organizam em um tipo de “gaiola dinâmica”, cujo tamanho e rigidez variam com a microestrutura do polímero. Por exemplo, quando o caminho preferencial de desativação das sondas fluorescentes ocorre por rotação interna da molécula-sonda, a redução de mobilidade causada pela rigidez do ambiente aumenta a eficiência de emissão de fluorescência e o tempo de vida no estado excitado ⁶¹. Já que a mobilidade das sondas é fortemente dependente do tamanho, sondas maiores tendem a ser menos sensíveis a pequenas mudanças de volume livre que ocorrem quando a relaxação do polímero envolve segmentos curtos. A diminuição do volume livre produz aumento da intensidade de fluorescência.

Então é possível observar que não apenas informações sobre os processos de relaxação são obtidas através da técnica de fluorescência, como também informações sobre alterações de volume livre, polaridade da matriz, difusibilidade do cromóforo no interior do polímero e, portanto, informações sobre tamanhos e formas de microcavidades poliméricas e microviscosidade ⁶².

Empregando as técnicas espectroscópicas, os processos de relaxação podem ser determinados através do acompanhamento da variação da intensidade de emissão com a temperatura. Assim, se a intensidade de fluorescência diminui segundo um mesmo mecanismo, com uma única energia de ativação, a construção de um *gráfico* relacionando a intensidade da fluorescência de uma amostra polimérica fixa, com excitação efetuada de maneira constante e espectros de fluorescência obtidos a diferentes temperaturas, deveria fornecer uma linha reta, com apenas um valor para o coeficiente angular. Como foi demonstrado no decorrer dos anos ^{26, 63-66}, o resultado que se obtém deste tratamento é bastante diferente: uma curva com mudanças de inflexões em pontos determinados. E mesmo quando o composto emissor de luz que está inserido no material polimérico é diferente, as

mudanças nos pontos de inflexão ocorrem sempre às mesmas faixas de temperatura. Isso indica que ^{35,56,63,67}.

- A desativação de fluorescência também está ocorrendo por mecanismos outros, que não apenas unimoleculares, indicando que há uma interação entre a molécula fluorescente e o meio polimérico;
- As movimentações das cadeias poliméricas têm amplitude suficiente para que a resposta óptica do cromóforo nela dissolvido seja afetada;
- Conforme o sistema atinge temperaturas em que processos de relaxação poliméricos mais importantes começam a ocorrer, a intensidade de fluorescência sofre uma queda mais importante, levando a uma mudança na inflexão da curva;
- Os cromóforos são sensíveis às mudanças sofridas pelo meio em que estão inseridas.

Este método de determinação será empregado na análise dos dados espectroscópicos obtidos para os materiais à base de sílica estudados neste trabalho.

2– OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi a obtenção de siliconas luminescentes tanto na forma de redes poliméricas quanto na forma de um polímero fluido, sendo que para isso foi utilizada a reação de hidrossililação entre um polissiloxano do tipo sililhidrogênio com grupos reativos Si-H e moléculas fluorescentes contendo grupos substituintes vinílicos. Esses novos materiais fluorescentes foram caracterizados por FTIR, RMN, DSC, DMA e espectroscopia de emissão no estado estacionário e resolvido no tempo.

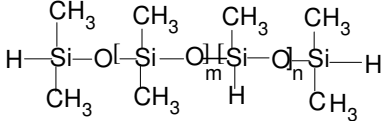
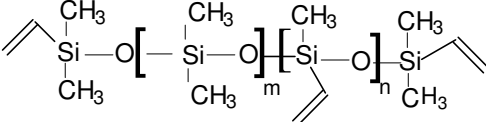
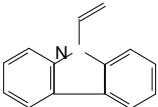
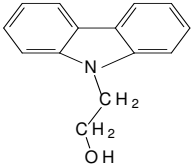
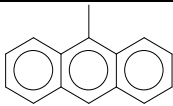
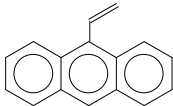
Buscou-se nesse trabalho, avaliar a eficiência da espectroscopia de luminescência como metodologia para determinação das temperaturas de relaxação do polímero, usando uma sonda fluorescente (grupo antracenila) e uma sonda fluorescente e fosforescente (grupo carbozoila).

3- PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1. Materiais

Na tabela 1, encontram-se os materiais de partida que foram utilizados, com suas correspondentes estruturas e códigos. Todos os materiais foram utilizados como fornecidos pelos fabricantes.

Tabela 1: Materiais de partida utilizados neste trabalho.

Material	Origem	Estrutura	Características
PDHS	Dow Corning Inc.		Com $m \gg n$ $\overline{M}_w = 3124 \text{ g/mol}^*$ $\overline{M}_n = 2555 \text{ g/mol}^*$
PDVS	Dow Corning Inc.		Com $m \gg n$ $\overline{M}_w = 18498 \text{ g/mol}^*$ $\overline{M}_n = 14529 \text{ g/mol}^*$
9-vinil carbazol (9-Vcar)	Sigma-Aldrich		97% de pureza
9H-carbazol 9- etanol	Sigma-Aldrich		97% de pureza
9-metil antraceno	Sigma-Aldrich		97% de pureza
9-vinil antraceno (9-Vant)	Sigma-Aldrich		97% de pureza

* Determinada por cromatografia de permeação em gel, GPC, utilizando-se padrão de poliestireno.

Além dos materiais listados na Tabela 1 foram também utilizados hexano grau HPLC como solvente proveniente da Sigma-Aldrich e platina complexada em diviniltetrametildissiloxano (catalisador de platina, 3-3,5% concentração de platina em poli(dimetilsiloxano)-vinil terminal proveniente da Gelest (Karlsruhe, Germany).

3.2 Procedimento

A incorporação das sondas luminescentes à cadeia lateral de silicona foi feita de duas maneiras diferentes: a primeira envolveu dissolução da sonda fluorescente na silicona, e, na segunda, o grupo luminescente é incorporado covalentemente à cadeia de silicona por reação de hidrossililação.

No caso em que há a incorporação covalente, foram efetuados três diferentes procedimentos: (i) preparação da silicona com alta porcentagem de grupos luminescentes ligados covalentemente; (ii) preparação da silicona com baixa porcentagem de grupos luminescentes ligados; (iii) preparação do filme de silicona contendo baixa porcentagem de grupos luminescentes ligados por hidrossililação à cadeia.

O material com alta porcentagem de material luminescente foi sintetizado para que pudesse ser caracterizado por técnicas como FTIR e RMN, uma vez que estas técnicas exigem alta concentração de grupos para que os mesmos possam ser detectados.

A silicona com baixa porcentagem de material luminescente foi preparada para que pudesse ser analisada pelas técnicas de espectroscopia de fluorescência, uma vez que são extremamente sensíveis à presença de grupos luminescentes e exigem uma pequena quantidade destes durante a realização das medidas.

A seguir serão descritos os procedimentos realizados na preparação destes materiais.

3.2.1 Reação não estequiométrica entre o PDHS e as sondas fluorescentes (na razão molar Si-H:CH=CH₂ igual a 1:1x10⁻⁵)

As reações de hidrossililação do PDHS com as sondas luminescentes foram realizadas em balão de 25 mL silanizado, imerso em um banho de silicone para controle da temperatura do sistema, equipado com um agitador magnético e um termômetro. O balão foi saturado com argônio e vedado com septo de borracha (Figura 9).

Foram colocados 15 mL de solução de 9-vinil carbazol ou 9-vinil antraceno em PDHS, na razão molar Si-H:CH₂=CH₂ igual a 1:1x10⁻⁵ no balão e aquecido até a temperatura de 60 °C. Após a estabilização da temperatura, foi colocada uma gota do catalisador platina e após 1 hora de reação retirada uma alíquota para serem realizadas as medidas necessárias. Neste caso, a reação ocorreu em apenas alguns sítios reativos (Si-H) do polímero, uma vez que a quantidade de material fluorescente é muito inferior à quantidade de grupos reativos do PDHS.

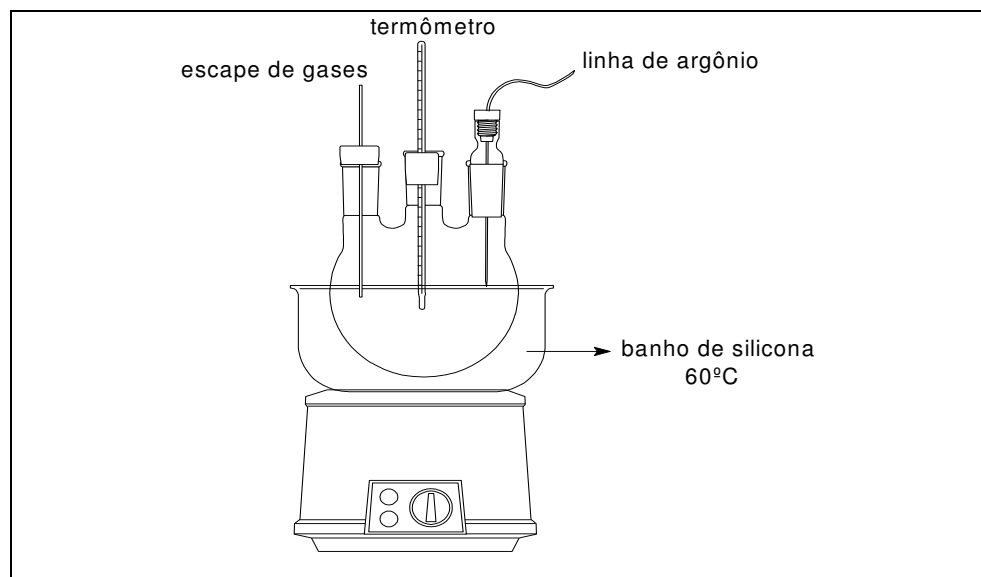


Figura 9: Esquema da aparelhagem utilizada para a reação da silicona PDHS com os grupos luminescentes.

3.2.2 Reação estequiométrica entre a silicona (PDHS) e as sondas fluorescentes (na razão molar Si-H:CH=CH₂ igual a 1:1)

As reações estequiométricas de hidrossililação do PDHS com os grupos luminescentes foram realizadas em balão de 50 mL silanizado, imerso em um banho de fluido de silicona para controle da temperatura do sistema, equipado com um agitador magnético, e um termômetro. O balão foi saturado com argônio e vedado com septo de borracha.

Primeiramente foi colocado no balão o reagente luminescente dissolvido em hexano, em seguida, foi colocada uma gota do catalisador Pt e o sistema ficou sob agitação por cerca de 5 minutos, por fim foi acrescentado o PDHS e a temperatura elevada até cerca de 60° C. As quantidades de reagentes utilizadas foram de 2:1 em mol do reagente luminescente e do PDHS respectivamente ou Si-H:CH=CH₂ igual a 1:1. O sistema foi deixado sob agitação a temperatura constante de 60 °C por 24 h. Em seguida, o solvente eliminado a vácuo.

3.2.3 Preparação do filme de silicona

Os filmes de silicona, contendo grupos luminescentes foram também preparados por reação de hidrossililação partindo-se de uma solução contendo 0,01% em massa do 9-vinil carbazol em relação à massa do polímero base, PDVS, mais o agente de reticulação, PDHS, que estavam respectivamente numa proporção molar de aproximadamente 1:2. A razão molar entre o PDHS e a sonda fluorescente em termos de grupos reativos foi de Si-H:CH=CH₂ igual a $1:1 \times 10^{-3}$. Havia também na solução cerca de 1 mL de hexano. Para a preparação foram utilizadas placas de Petri de Teflon®.

Para preparar a mistura que deveria ser evaporada e curada para a formação da rede, em um béquer de Teflon® foi primeiramente pesada a sonda, e em seguida colocado cerca de 1 mL de hexano até que todo 9-vinil carbazol ou o 9-vinil antraceno fosse dissolvido. Em seguida, neste mesmo béquer foi pesado o polímero base (PDVS) e a mistura foi agitada por cerca de 3 minutos. Depois foi colocada uma gota de catalisador Pt e deixados mais cinco minutos sob agitação, por último, foi

colocado o agente reticulante, (PDHS), e a mistura agitada por cerca de 30 segundos. Por fim a mistura foi vertida em uma placa de Petri de Teflon® e deixada em estufa à 60 °C até que todo o material estivesse reticulado.

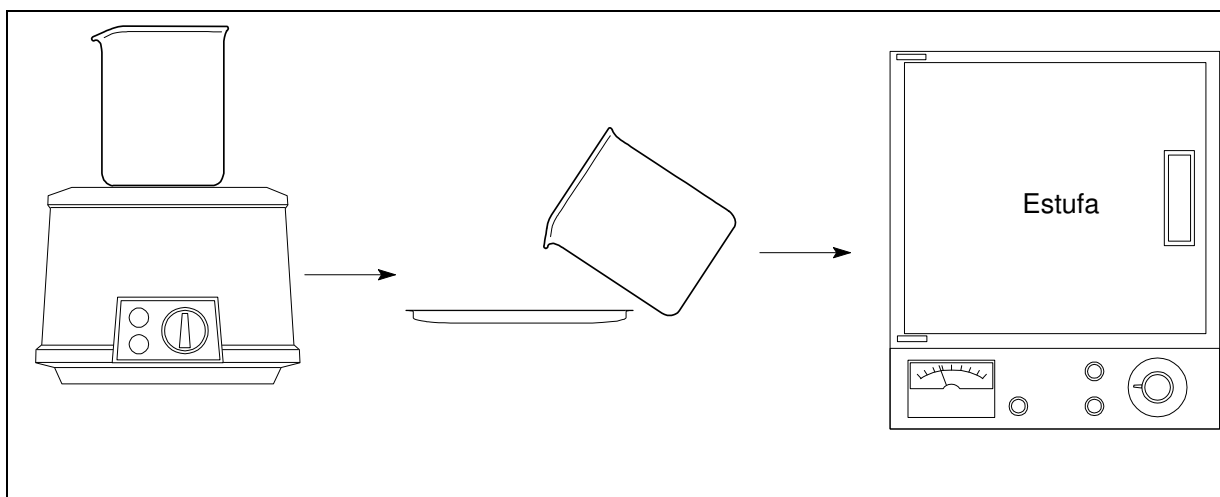


Figura 10: Esquema da aparelhagem utilizada para a reação de formação dos filmes de sílica.

Após a reticulação dos filmes, estes foram lavados com tolueno a fim de se extrair resíduos das sondas luminescentes não ligadas quimicamente à sílica. A lavagem foi realizada três vezes sempre deixando o filme em um béquer contendo o solvente, e depois retirando e colocando em uma placa de Petri, que por sua vez era levada a uma estufa à temperatura de 60 °C a fim de que todo o solvente fosse evaporado.

Os filmes de sílica contendo apenas material luminescente sorvido, 9-metil antraceno ou 9H-carbazol-9-etanol foram preparados da mesma maneira, não sendo apenas realizadas as lavagens, uma vez que neste caso, a sonda está apenas adsorvida no filme.

3.3 Métodos de caracterização

Nesta seção, serão descritas as técnicas empregadas para a caracterização dos materiais de partida e dos produtos obtidos.

3.3.1 Cromatografia de permeação em gel – GPC

A massa molar média numérica ($\overline{M}_n$) e a massa molar ponderada ($\overline{M}_w$) dos materiais de partida PDHS e PDVS foram determinadas através de cromatografia por permeação em gel, em equipamento Waters à temperatura de 40 °C. Como padrão interno foi utilizado poliestireno e como eluente, tolueno. Foram utilizadas colunas ultrastyrigel e detector de índice de refração.

3.3.2 Espectro de Infravermelho - FTIR

Os polímeros de partida PDHS, PDVS, compostos fluorescentes 9-vinil antraceno, 9-vinil carbazol, 9-metil antraceno e 9H-carbazol-9-etanol e os novos materiais obtidos neste trabalho foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho, em um espectrofotômetro Bomem MB-séries B-100. A resolução foi de 2 cm⁻¹ com dezesseis varreduras por espectro. As medidas feitas para amostras líquidas foram realizadas utilizando-se como porta amostra uma janela de NaCl e pastilha de KBr para os pós. Para todos os filmes os espectros foram obtidos em um espectrômetro Nicolet modelo 520 utilizando-se reflexão total atenuada com angulo de 45° (ATR).

3.3.3 Ressonância Magnética Nuclear- RMN

Os espectros de RMN foram obtidos em um espectrômetro INOVA 500 da VARIAN, operando a 500 MHz para o núcleo de ¹H, 125 MHz para o núcleo de ¹³C e a 100 MHz para o ²⁹Si. Para os núcleos ¹H, ¹³C e ²⁹Si os espectros foram adquiridos com pulso de 30°. Tetracloreto de carbono foi utilizado como solvente. Para os espectros de RMN ¹H um capilar contendo D₂O foi utilizado como padrão interno, no caso dos espectros de ¹³C o padrão foi o próprio solvente CCl₄ e para o RMN de ²⁹Si foi utilizado o TMS. A técnica DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) para o ¹³C também foi utilizada a fim de se averiguar o acoplamento dos núcleos de carbono.

3.3.4 Termogravimetria – TGA

A análise termogravimétrica foi realizada em uma termobalança TA Instruments modelo 2950, utilizando-se aproximadamente 10 mg de amostra. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 980 °C com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, sob fluxo constante de argônio (100 mL/min).

3.3.5 Calorimetria Diferencial de Varredura- DSC

A análise térmica por DSC foi feita em um equipamento MDSC 2910 TA Instruments, sob purga de nitrogênio, utilizando-se aproximadamente 10 mg de amostra. As análises iniciaram-se à temperatura de 25 °C com uma taxa de resfriamento de 10 °C min⁻¹ até atingir -150 °C. A amostra foi mantida uma isoterma por 15 minutos e em seguida a amostra foi aquecida até 200 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

3.3.6 Análise dinâmico-mecânica – DMA

A análise por DMA dos filmes foi efetuada num equipamento DMTA V, Rheometric Scientific, aplicando-se uma frequência fixa de 1 Hz, em um intervalo de temperatura de -147 a 50 °C, com taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹. As dimensões da amostra foram de 6 x 6 mm com cerca de 1 mm de espessura.

3.3.7 Ensaios de Intumescimento

Os ensaios de intumescimento com tolueno foram realizados a 25 °C, segundo a norma ASTM D47168, utilizando-se 3 corpos de prova para cada filme testado. Os corpos de prova de dimensões aproximadas de 30x10x2 mm foram pesados previamente. As amostras foram imersas em aproximadamente 25 mL do solvente e, em intervalos regulares de tempo, secas entre dois papéis de filtro, e imediatamente pesadas. A variação de massa das amostras em função do tempo foi determinada

em uma balança analítica, até o equilíbrio de intumescimento. Após este período, os corpos de prova foram secos em estufa à vácuo a 50 °C, por 24 h, sendo pesados logo em seguida. Os resultados apresentados constituem uma média de 3 valores obtidos para cada filme.

3.3.8 Medidas de Densidade

As medidas de densidade das cargas e dos compósitos foram efetuadas num Multivolume Picnometer 1305, da Micromeritics, à temperatura ambiente. As amostras analisadas foram previamente submetidas a 10 ciclos de purgas, utilizando-se He como gás de arraste.

3.3.9 Espectroscopia de Fosforescência

As medidas de fosforescência num espectrofluorímetro *F-4500 Hitachi* com uma lâmpada pulsada de Xe. As amostras foram mantidas em um tubo de quartzo, com atmosfera de argônio e foram alinhadas a 45° com relação à radiação incidente. A luminescência resultante foi detectada na configuração *back- face*.

3.3.10 Espectroscopia de fluorescência no estado estacionário

Espectroscopia de fluorescência no estado estacionário de todas as amostras, em filme ou em solução, foi realizada usando um espectrofluorímetro ISS-PC1 operando com uma lâmpada de xenônio. Para os materiais contendo antraceno, as medidas foram realizadas com excitação em 366 nm e as emissões de fluorescência foram coletadas na faixa de 380-550 nm; para as amostras de contendo carbazol a excitação usada foi de 290 nm e as emissões coletadas na faixa de 310-450 nm.

As amostras em forma de filme foram dispostas no porta-amostra de modo que formassem um ângulo de 45° com o feixe de luz incidente, como o detector de

fluorescência estava a 90° do orifício de excitação, o espectro foi determinado com a luz de excitação na face incidente da amostra (front-face)

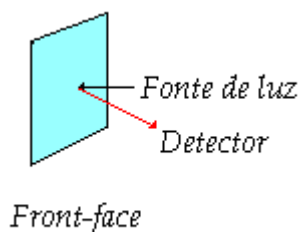


Figura 11– Posicionamento dos filmes para análise de fotoluminescência.

As amostras em solução foram colocadas em cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico e com as quatro faces transparentes, e a emissão de fluorescência captada a 90° em relação à fonte de excitação.

3.3.11 Espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo

As medidas de decaimento de fluorescência foram realizadas em um espectrofluorímetro do tipo *time correlated single-photon counting (tcspc)* (Edinburg Analytical Instruments) modelo FL900, que usa lâmpada *flash* de hidrogênio operando com taxas de repetição maiores que 50 kHz. O equipamento possui dois monocromadores, um na saída da fonte de radiação que seleciona o comprimento da onda para a excitação da amostra e outro que seleciona o comprimento da onda na qual se monitora o decaimento de fluorescência.

Essa técnica se baseia na contagem dos fótons que são emitidos pela amostra excitada, com correlação temporal em relação ao pulso da lâmpada de excitação. No procedimento a amostra é repetidamente excitada por uma fonte de luz pulsada, uma fotomultiplicadora de alta velocidade captura o sinal proveniente do pulso, o que inicia uma rampa de voltagem que é relacionada à intensidade do sinal captado. A rampa é desligada quando o primeiro fóton proveniente da amostra excitada é detectado. Um pulso de saída, cuja voltagem é proporcional ao intervalo de tempo entre os sinais inicial e final, é criado. Um analisador multicanal converte esta rampa de voltagem em canais com divisões em unidade de tempo e, após uma série

de contagens o analisador cria um gráfico de probabilidade que relaciona contagem *versus* tempo decorrido. Os dados são confiáveis quando se acumula mais de dez mil contagens no canal do pico.

A intensidade do decaimento que é obtida experimentalmente é uma convolução com a função do pulso de excitação. Considerando-se o pulso da lâmpada como sendo o resultado da soma de uma série de funções δ com diferentes amplitudes, cada uma dessas funções δ excita uma resposta de impulso da amostra, com uma intensidade proporcional à altura da função δ ^{27, 30}.

O tratamento dos dados obtidos é feito pelo programa do próprio equipamento, e as equações e cálculos efetuados pelo programa podem ser vistos de forma detalhada em trabalhos anteriores efetuados por nosso grupo de pesquisa⁵⁶. Além do valor médio de decaimento de fluorescência o programa também nos fornece o parâmetro χ^2 , que indica o grau de adequação entre a curva de decaimento obtida experimentalmente e o ajuste fornecido pelo software na deconvolução dessa curva. O valor deste parâmetro deve estar próximo de 1 em dados que seguem a distribuição de Poisson ⁶⁹. Valores de χ^2 de até 1,2 são aceitos para que a análise feita tenha qualidade de ajuste.

Para as amostras contendo antraceno foram utilizados comprimento de onda de excitação de 366 nm e de emissão de 425 nm, e para as amostras contendo carbazol foram utilizados comprimentos de onda de 290 nm para a excitação de 350 nm para a emissão.

As amostras foram mantidas em cubeta de quartzo selada e o ar removido usando purga de nitrogênio.

3.3.12 Microscopia de epifluorescência

As medidas de micro-espectroscopia de fluorescência foram realizadas em um microscópio invertido Leica DM IRB acoplado por um cabo de fibra óptica a um espectrofluorímetro ISS-PC1. Foi empregada uma lâmpada de mercúrio de alta pressão (HBO-100 W) para a excitação no ultravioleta ou visível e uma lâmpada de halogênio de 12 V 100 W para contrastar a mudança na cor de fundo da amostra. O

comprimento de onda de excitação na faixa de 340-380 nm foi selecionado utilizando um filtro de barreira LP 425 e o espelho dicrótico que transmite somente comprimentos de onda acima de 400 nm. Foram utilizadas lentes objetivas de 5 e de 10 para obter aumento de 50 e 100 vezes respectivamente.

3.3.13 Luminescência em função da temperatura

Os espectros de luminescência em função da temperatura foram obtidos em um instrumento composto por vários módulos: um monocromador de emissão SPEX-500M, do tipo Ebert, com 50 cm de caminho óptico e grade de difração com 2300 ranhuras/mm e fendas com regulagem micrométrica, com controlador serial MSD2 de varredura da grade e posicionamento dos espelhos, acoplado a um detector que é uma fotomultiplicadora Hamamatsu modelo 6256B ligada a um eletrômetro Keithley modelo 510C e a um amplificador *“lock-in”* EG&G Princeton Applied Research 5209/obturador eletromecânico EG&G 129, uma lâmpada de Hg ou Xe como fonte de excitação. Nesse sistema a amostra é colocada em um criostato Displex com ciclo fechado de hélio APD Cryogenics DE204, com controlador digital de temperatura modelo 9650. O sistema é controlado por um computador que também adquire os dados (Figura 12) ⁷⁰.

Neste equipamento, os espectros de emissão são obtidos na faixa de temperatura de 20 a 410 K, registrando-se um espectro a cada 10 K, enquanto as amostras na forma de filmes são mantidas no porta-amostra entre duas janelas de quartzo e mantidas no criostato sob vácuo dinâmico.

Para os materiais contendo antraceno, as medidas foram realizadas com excitação em 366 nm e as emissões de fluorescência foram coletadas na faixa de 380-550 nm; para as amostras de contendo carbazol a excitação usada foi de 290 nm e as emissões coletadas na faixa de 310-450 nm.

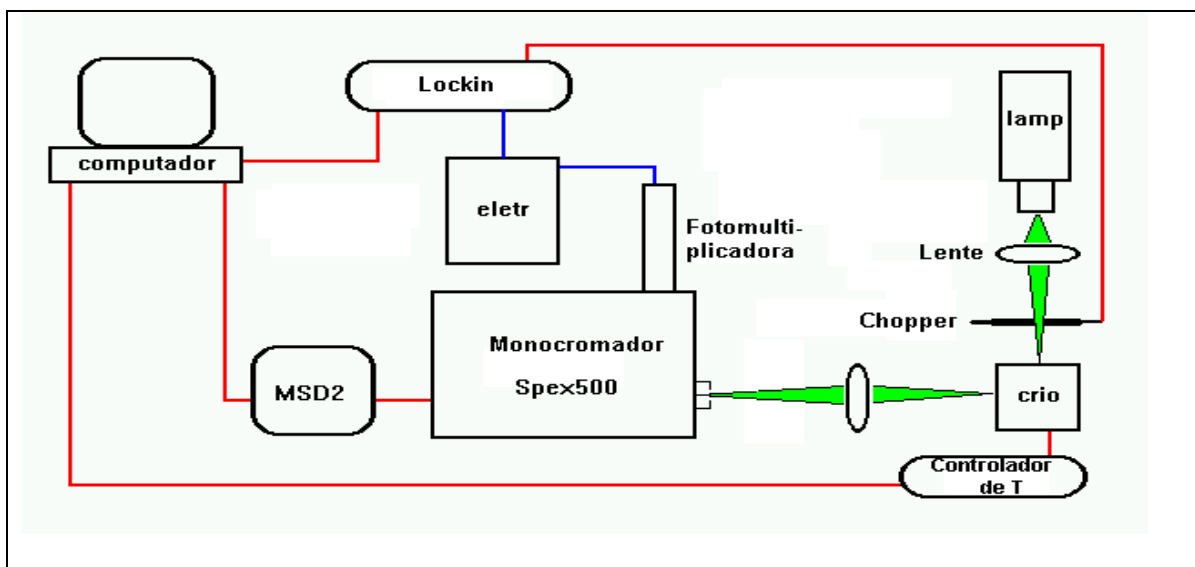


Figura 12: Esquema do fluorímetro. MSD2-controlador do monocromador; eletr-eletrometro; crio-cabeça expansora/porta amostras do criostato; "lock-in"-amplificador de sinal; lamp-lâmpada de Xe ou Hg. Por simplicidade foram omitidos itens como as fontes de tensão da lâmpada e o compressor do criostato ⁷⁰.

4- RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização do PDHS utilizado como precursor na preparação dos fluidos fluorescentes e na obtenção dos filmes

O PDHS é um polissiloxano líquido à temperatura ambiente, contendo grupos $\text{SiO}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ nos finais de cadeia e alguns poucos grupos $\text{SiO}(\text{CH}_3)\text{H}$ no meio da cadeia. A caracterização desta silicona foi efetuada por FTIR e RMN ^{29}Si , ^1H , ^{13}C .

No espectro de infravermelho, ilustrado na Figura 13, pode-se observar a presença de uma banda em aproximadamente 2962 cm^{-1} que relacionada ao estiramento (C-H), característico do grupo $-\text{CH}_3$ presente ao longo da cadeia lateral, enquanto que em 1261 cm^{-1} ocorre a deformação C-H, característica do grupo $\text{Si}-\text{CH}_3$ ^{71,72}. Em 1026 cm^{-1} , aproximadamente, encontra-se o máximo da absorção associada ao estiramento Si-O-Si, que corresponde ao esqueleto principal do polímero. Absorções em 802 e 912 cm^{-1} se devem a várias deformações características dos grupos $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ e $\text{Si}(\text{CH}_3)$, presentes em toda estrutura do polímero^{71,72}. Em aproximadamente 2127 cm^{-1} é observada uma banda fina referente ao estiramento de Si-H existentes no final e no meio da cadeia^{71,72}.

O espectro de RMN de ^1H do PDHS, Figura 14, apresenta um singlete centrado em aproximadamente 0,25 ppm característico de prótons dos grupos metilas da cadeia lateral, e o deslocamento em 0,37 ppm pode ser atribuído ao hidrogênio ligado diretamente ao silício (Si-H)^{73,74}.

No espectro de ^{29}Si observam-se os seguintes deslocamentos: em -9,34 ppm, que é atribuído ao grupo $\text{SiO}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ que se encontra no final das cadeias do polímero, em -21,49 ppm atribuído ao silício D $((\text{CH}_3)_2\text{SiO})$ que está ligado diretamente ao grupo $\text{OSi}-(\text{CH}_3)_2\text{H}$ do final da cadeia; em -22,30 ppm atribuído à presença de ciclos $\text{D}_4[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$ presentes como impureza; e em -24,2 ppm (o mais intenso) atribuído aos silícios D, ou seja, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{O})_2$ que estão ao longo da cadeia⁷³.

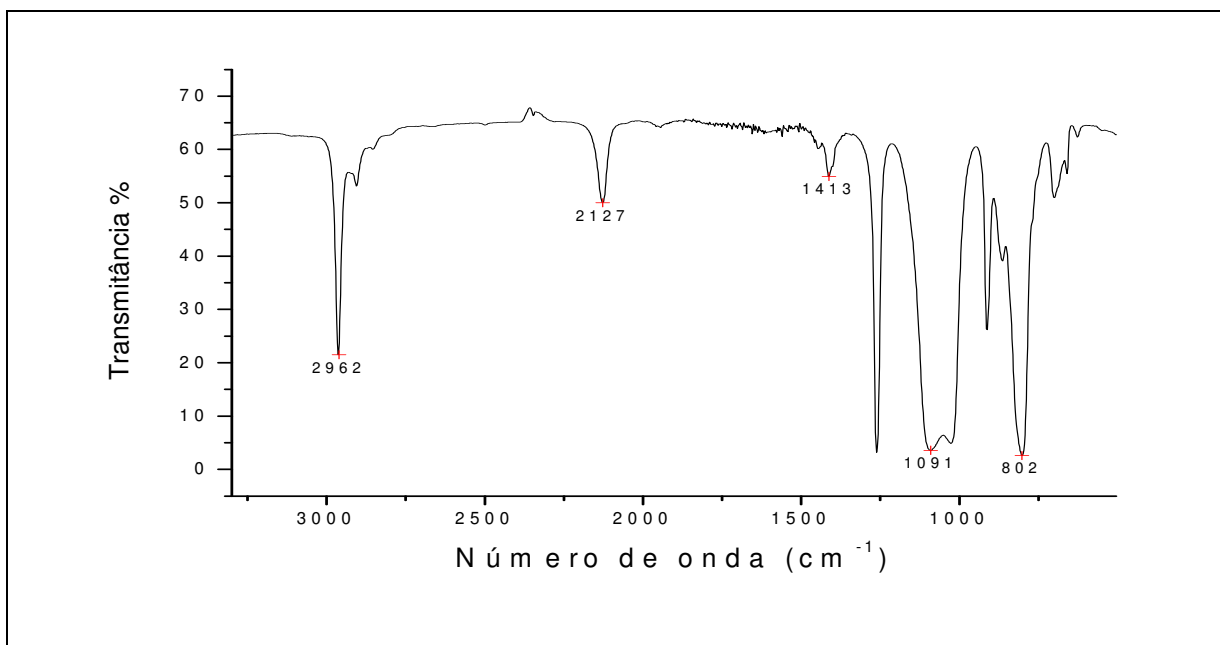


Figura 13: Espectro FTIR da sílica PDHS em janela de NaCl.

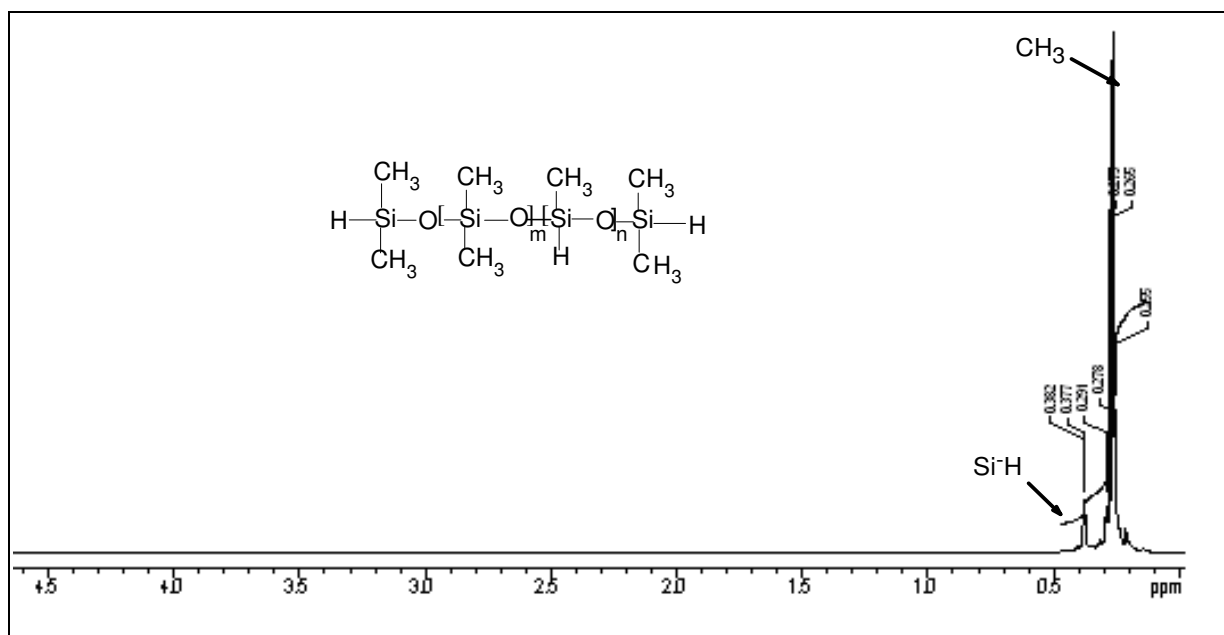


Figura 14: Espectro de RMN ¹H para o PDHS em CCl₄, utilizando-se água deuterada como padrão.

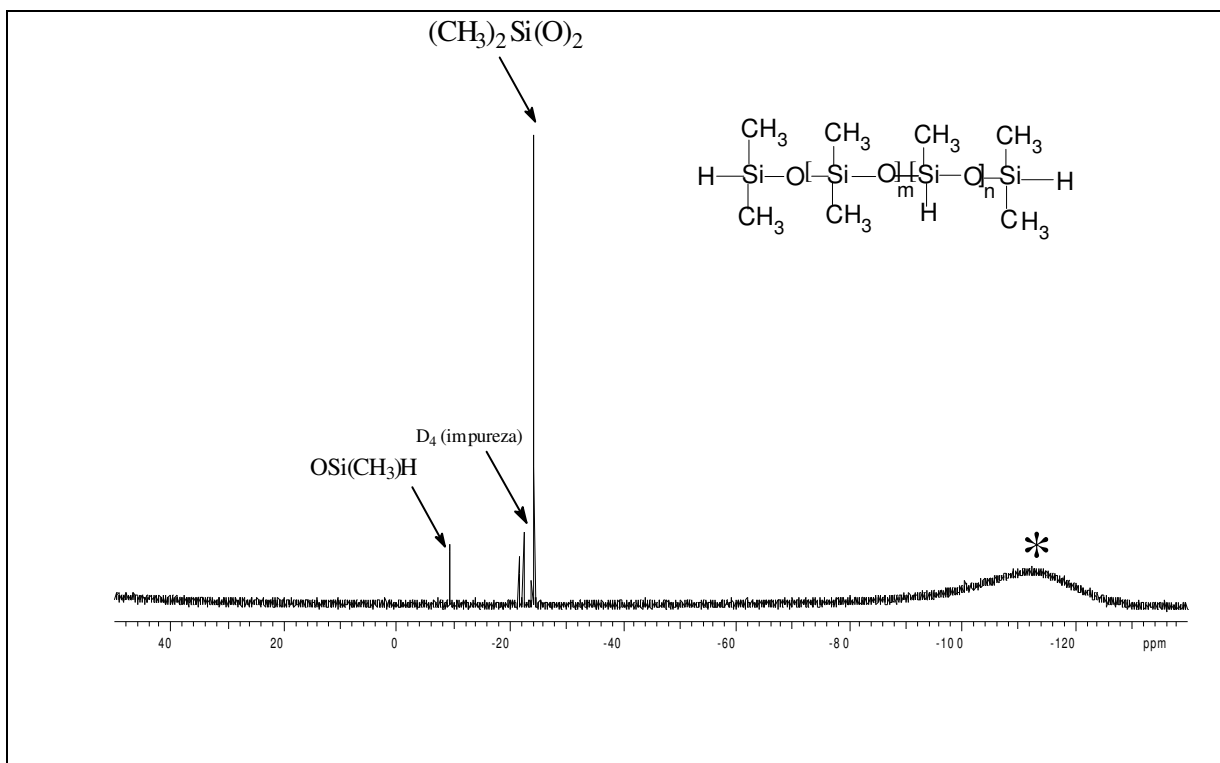


Figura 15: Espectro de RMN ^{29}Si para o PDHS em CCl_4 . (* = Si da SiO_2 do tubo / porta amostra).

Foi também utilizada a técnica de DEPT para o ^{13}C na caracterização do PDHS. Com esta técnica é possível distinguir grupos CH_3 e CH de grupos CH_2 , uma vez que os primeiros grupos aparecem no espectro com fase positiva e o grupo CH_2 aparece com fase negativa. Não há nenhum sinal com fase negativa no espectro DEPT da silicona de partida PDHS (Figura 16), ou seja, não há nenhum carbono acoplado à 2H (CH_2). Foram observados apenas picos referentes ao CH_3 que estão ligados ao silício ao longo da cadeia polimérica.

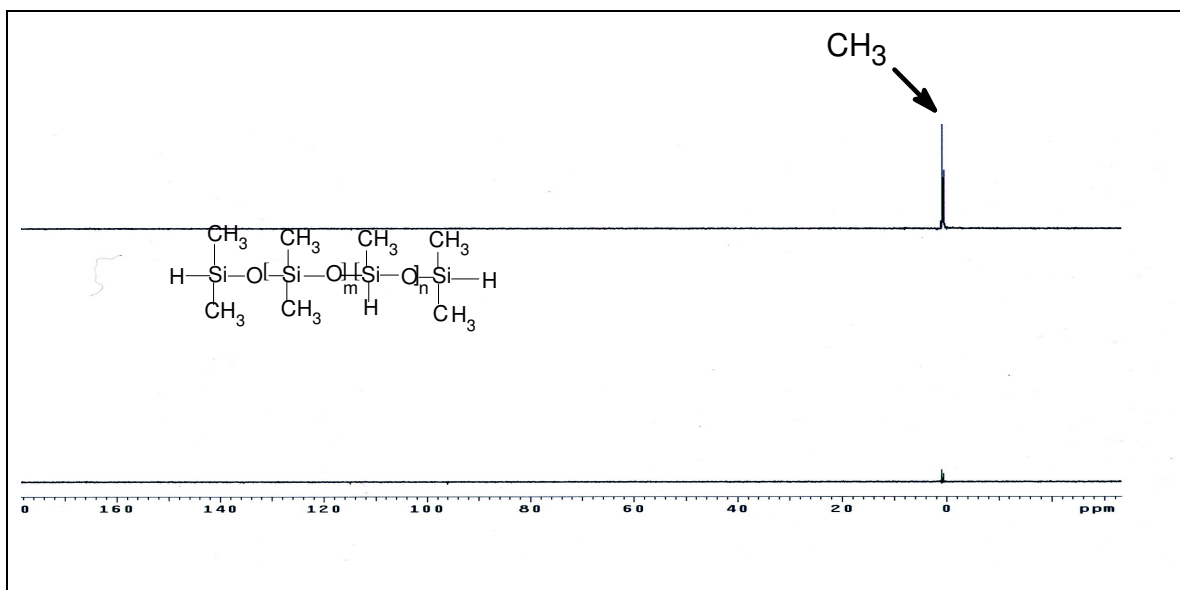


Figura 16: RMN ^{13}C DEPT da silicona PDHS em CCl_4 .

4.2 Caracterização do PDVS

Neste trabalho foi utilizado o polímero PDVS, com massa molar numérica ($\overline{M}_n$) de 14529 g mol^{-1} , na obtenção das redes de silicona. Este é um material líquido à temperatura ambiente contendo grupo vinila nos finais de cadeia e uma baixa porcentagem de grupos vinílicos na cadeia lateral. A caracterização deste material também foi feita por FTIR e por RMN.

No espectro de FTIR, Figura 17, também se verifica a presença de bandas em aproximadamente 2960 e 2840 cm^{-1} que estão relacionadas ao $\nu(\text{C-H})$, assimétrico e simétrico, característicos do grupo $-\text{CH}_3$, e uma banda em 1261 cm^{-1} referente a $\delta \text{ C-H}$, característica do grupo Si-CH_3 . Em aproximadamente 800 e 830 cm^{-1} encontram-se bandas que correspondem as deformações $\text{Si-(CH}_3)_2$ e Si-CH_3 . Em 1024 cm^{-1} encontra-se o máximo de uma banda larga associada ao $\nu \text{ Si-O-Si}$, que corresponde ao esqueleto principal do polímero ⁷¹. Não aparecem no espectro bandas relativas aos grupos vinilas, uma vez que a proporção deles em relação ao resto da cadeia é muito pequena. Além disso, as absorções envolvendo duplas ligações ligadas ao silício são muito fracas no espectro infravermelho.

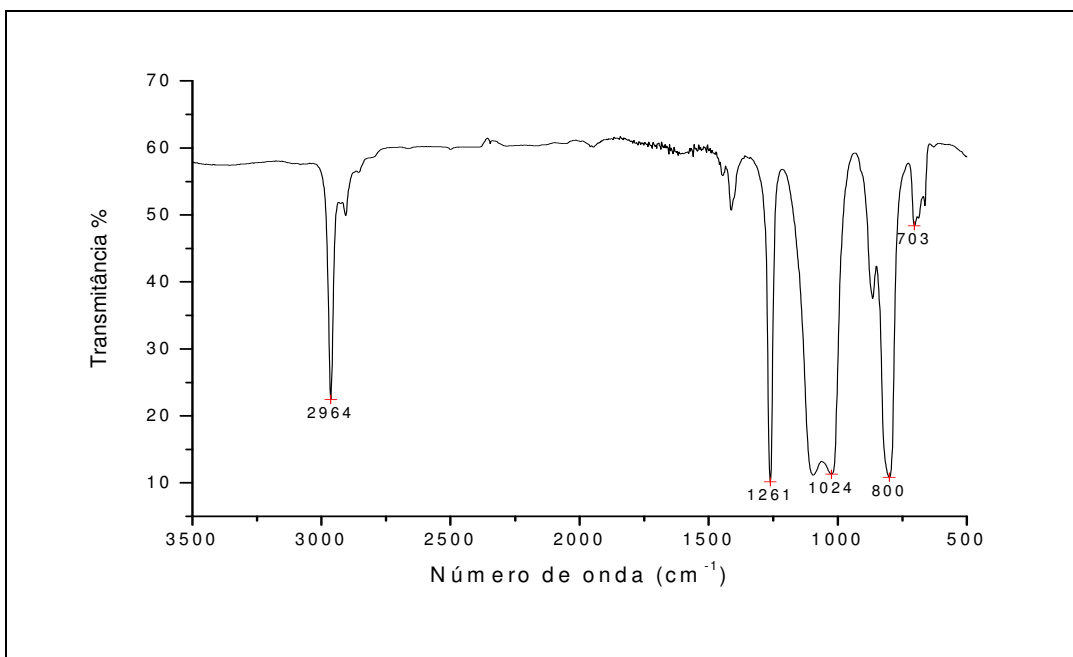


Figura 17: Espectro FTIR da silicona PDHXS na forma fluida em janela de NaCl.

No espectro de RMN ^1H (Figura 18) é possível observar um deslocamento em 0,17 ppm que pode ser atribuído ao prótons dos grupos metilas da cadeia lateral ⁷³. Essa ressonância corresponde à mais intensa apresentada pela maioria das siliconas comerciais, sendo bastante útil para análise, uma vez que ocorre numa região de deslocamento químico onde apenas alguns compostos puramente orgânicos apresentam ressonância ⁷⁵. Não aparece no espectro o sinal referente ao grupos vinila, uma vez que a quantidade destes grupos em relação ao resto do polímero é muito pequena. O sinal que aparece em 4,7 ppm refere-se a água deuterada que foi utilizada como padrão interno.

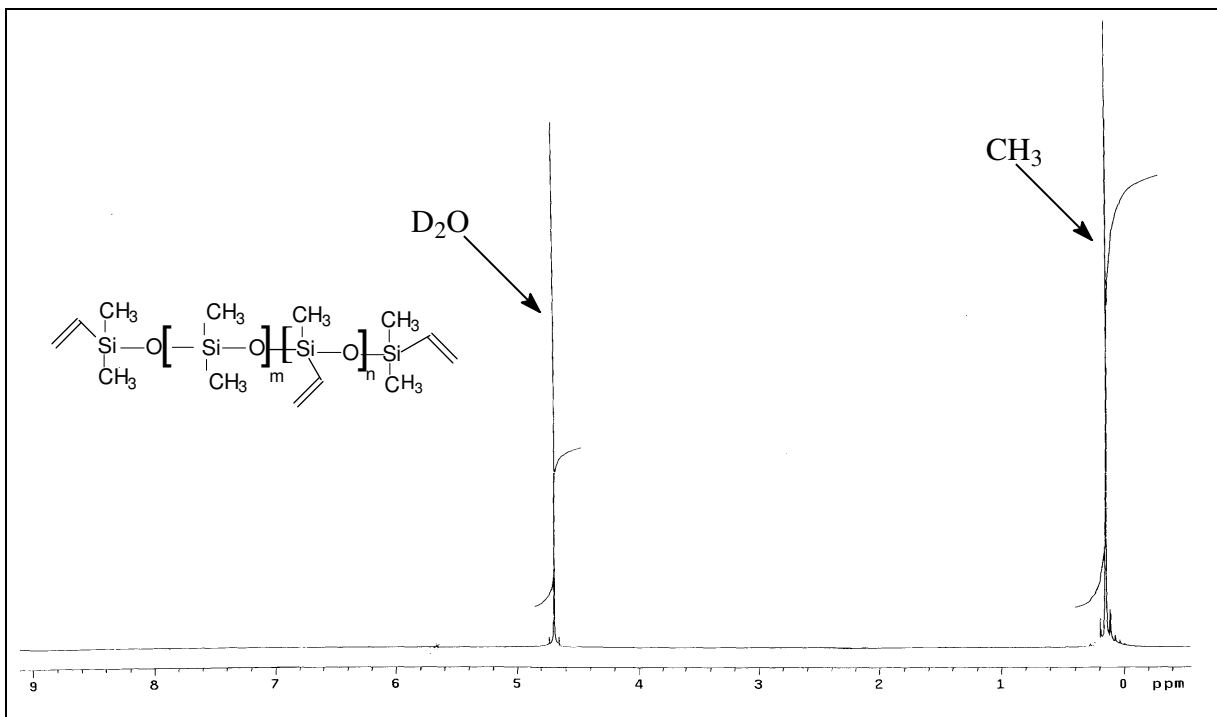


Figura 18: Espectro de RMN ^1H para o PDVS em CCl_4 , utilizando-se água deuterada como padrão.

No espectro de ^{29}Si há apenas um deslocamento em -19,5 ppm atribuído aos segmentos D, ou seja, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{O}-)_2$ que estão ao longo da cadeia ⁷³. O silício ligado ao grupo vinila não aparece no espectro, pois como já dito para as demais análises estruturais deste material, a quantidade destes grupos é relativamente pequena para ser detectada por esta técnica.

No espectro de DEPT do PDVS é observado apenas um pico com fase positiva referente aos grupos CH_3 existente ao longo de toda cadeia lateral, e como esperado, não aparece nenhum pico com fase negativa referente ao CH_2 dos grupos vinílicos, o que é novamente explicado pela baixa quantidade existente destes grupos em relação ao resto do polímero de silicona.

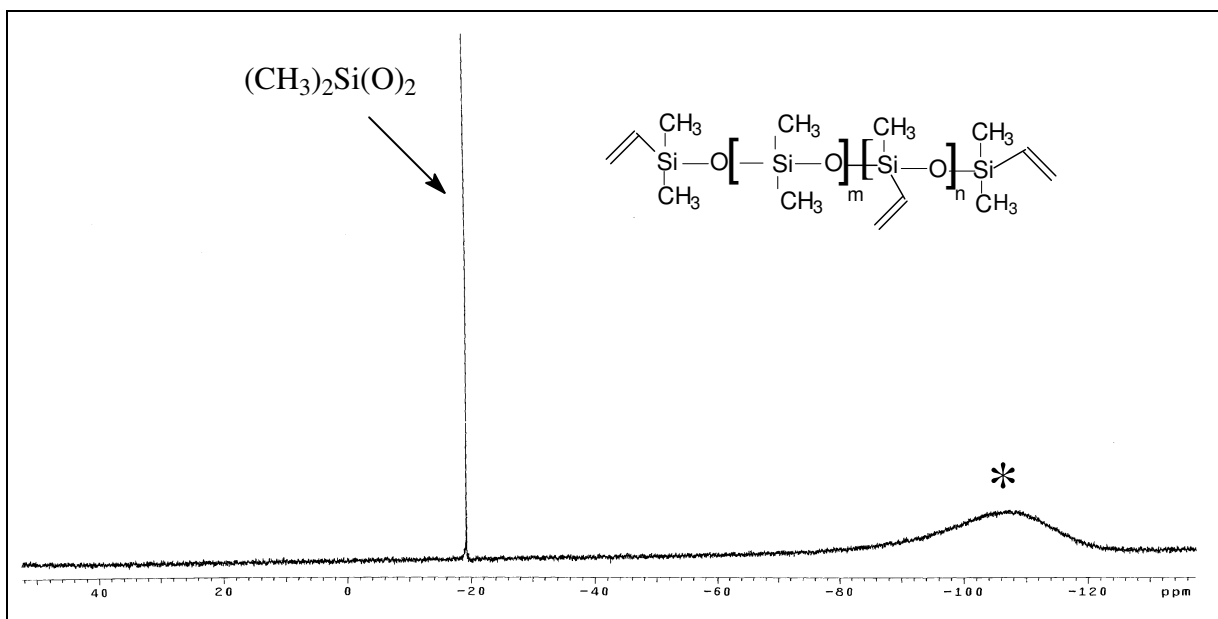


Figura 19: Espectro de RMN ^{29}Si para o PDVS em CCl_4 . (* = Si da SiO_2 do tubo / porta amostra).

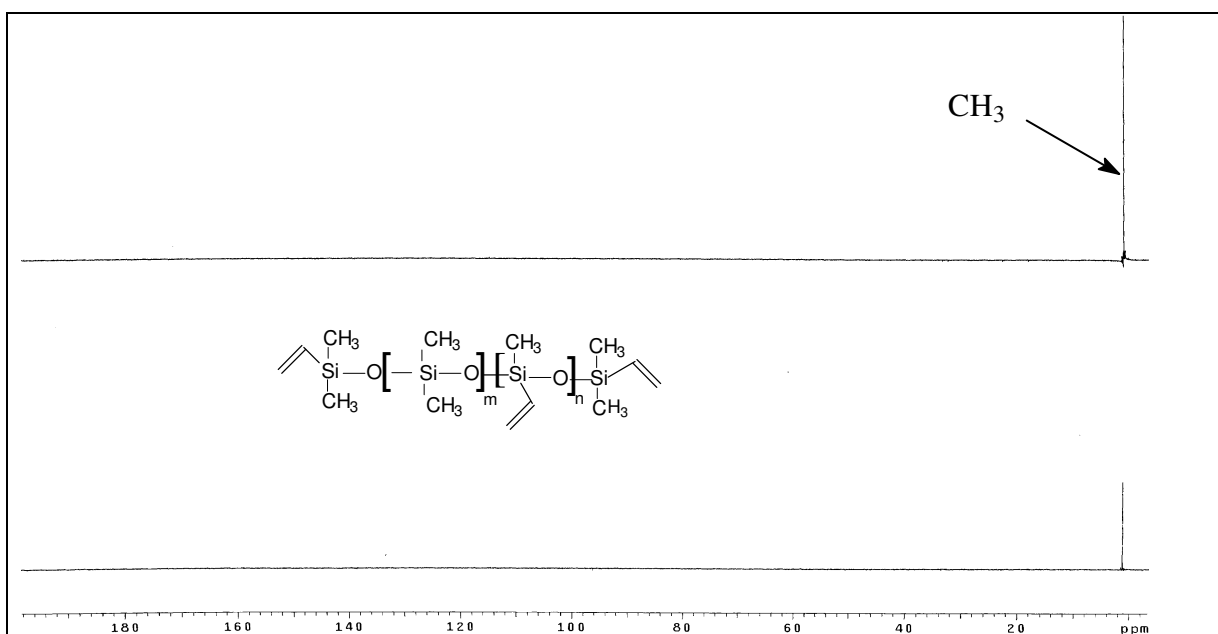


Figura 20: RMN ^{13}C DEPT da silicona PDVS em CCl_4 .

As duas siliconas utilizadas neste trabalho não são luminescentes. Registro das emissões de fluorescência com amostras de PDVS e PDHS foram realizadas, mas não apresentaram nenhum sinal. (Anexo I)

4.3 Caracterizações dos compostos luminescentes

Os compostos luminescentes utilizados como precursores na preparação das siliconas modificadas foram caracterizados por FTIR, RMN e espectroscopia de emissão.

4.3.1- 9-vinil antraceno

No espectro infravermelho do 9-vinil antraceno são observadas as seguintes bandas: 734 cm^{-1} (deformação angular do grupo C-H do anel aromático); 879 cm^{-1} (atribuída a sistemas condensados de anéis aromáticos)⁷⁶; 1622 cm^{-1} (estiramento C=C do anel aromático e da vinila); 2974 (estiramento do grupo CH de grupo CH_2); 3047 cm^{-1} , (estiramento C-H de anéis), confirmando a presença de estrutura aromática.

O espectro de RMN de próton do 9-vinil antraceno mostra deslocamentos químicos entre 7,4 e 8,2 ppm (protons fenílicos), entre 5,4 e 6,2 ppm (prótons dos grupos vinílicos), e em 4,7 (água deuterada, padrão interno) (Figura 22).

O espectro de RMN ^{13}C DEPT diferencia grupos CH_3 e CH_2 de grupos CH através da fase que estes grupos apresentam no espectro. Para o 9-vinil antraceno, observou-se um sinal com fase negativa em aproximadamente 122 ppm, referente aos CH_2 do grupo vinila e sinais com fase positiva, entre 120 e 140 ppm que podem ser relacionados aos grupos CH dos anéis aromáticos da molécula de antraceno. (Figura 23).

Os espectros de absorção e de fluorescência e de excitação obtidos para o 9-vinil antraceno são vibracionalmente bem estruturados, sendo que o espectro de excitação é uma imagem especular do espectro de emissão. A banda vibrônica do espectro de excitação de menor energia não se sobrepõe completamente com a banda vibrônica do espectro de emissão de maior energia, havendo um deslocamento de Stokes. Esse tipo de deslocamento pode ser explicado pela mudança na geometria dos estados eletrônicos excitados da molécula, já que esta distorção poderia levar a uma diminuição de energia do sistema excitado, com

respeito à configuração não distorcida da molécula ou ao estado eletrônico fundamental. Os espectros de absorção e de excitação-emissão da sonda em PDHS encontram-se respectivamente nas Figura 24 e Figura 25.

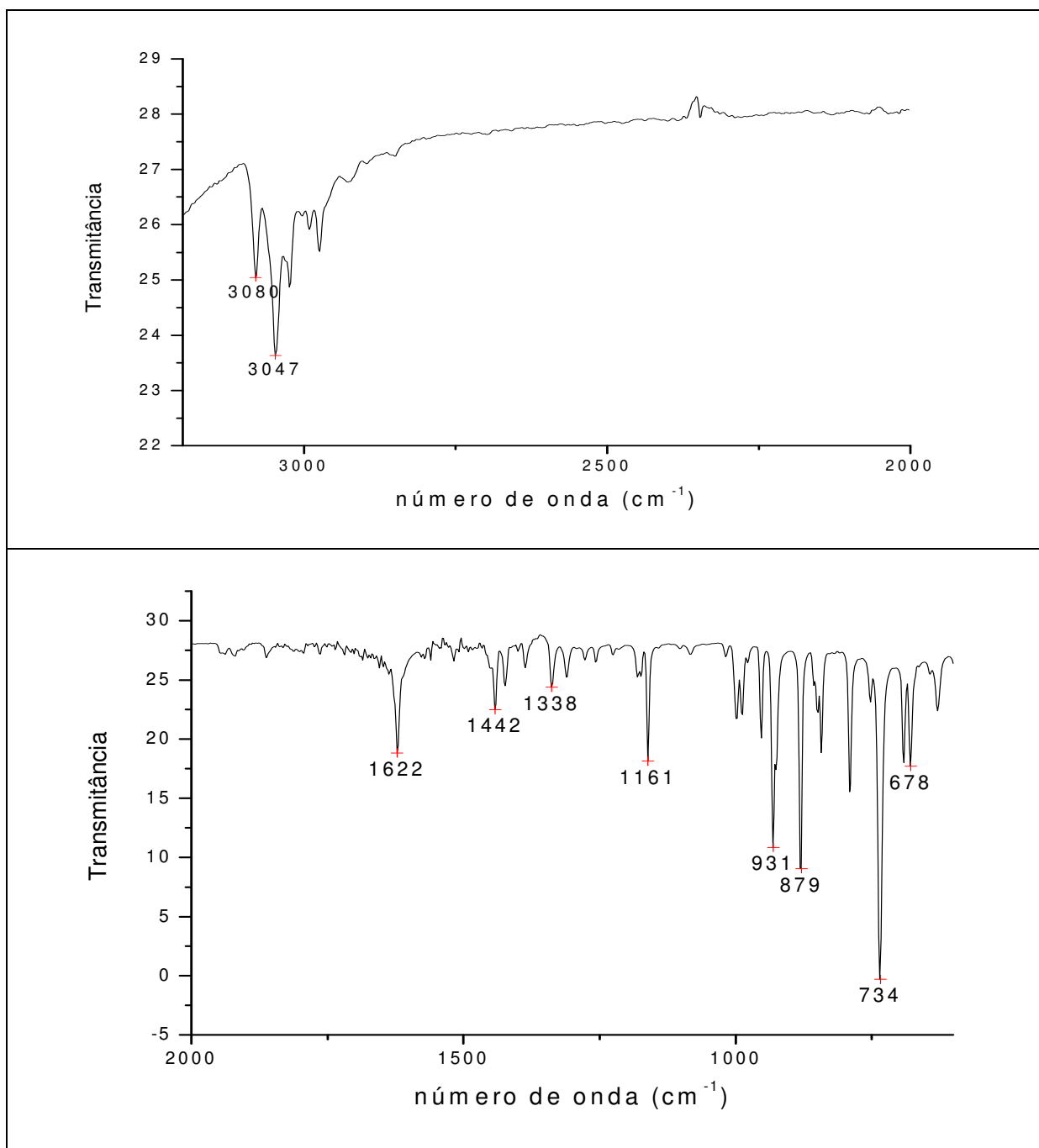


Figura 21: Espectro de FTIR do 9-vinil antraceno em pastilha de KBr.

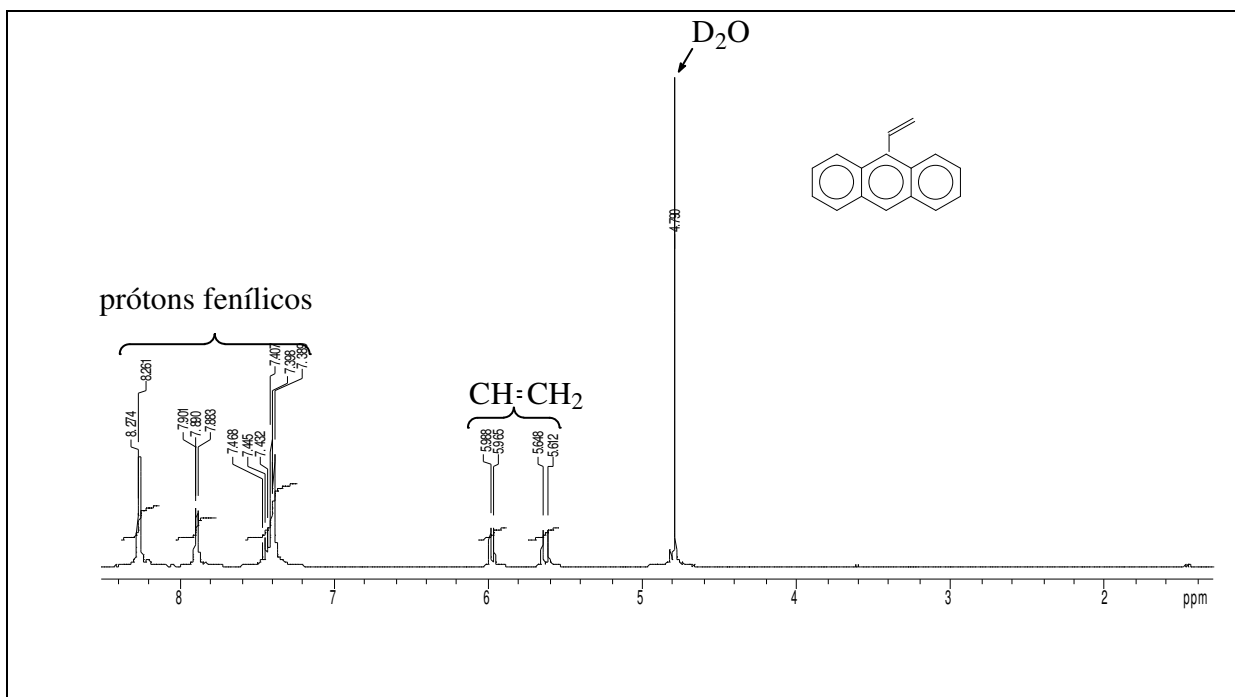


Figura 22: Espectro de RMN ¹H do 9-vinil antraceno em CCl₄, usando D₂O como padrão interno.

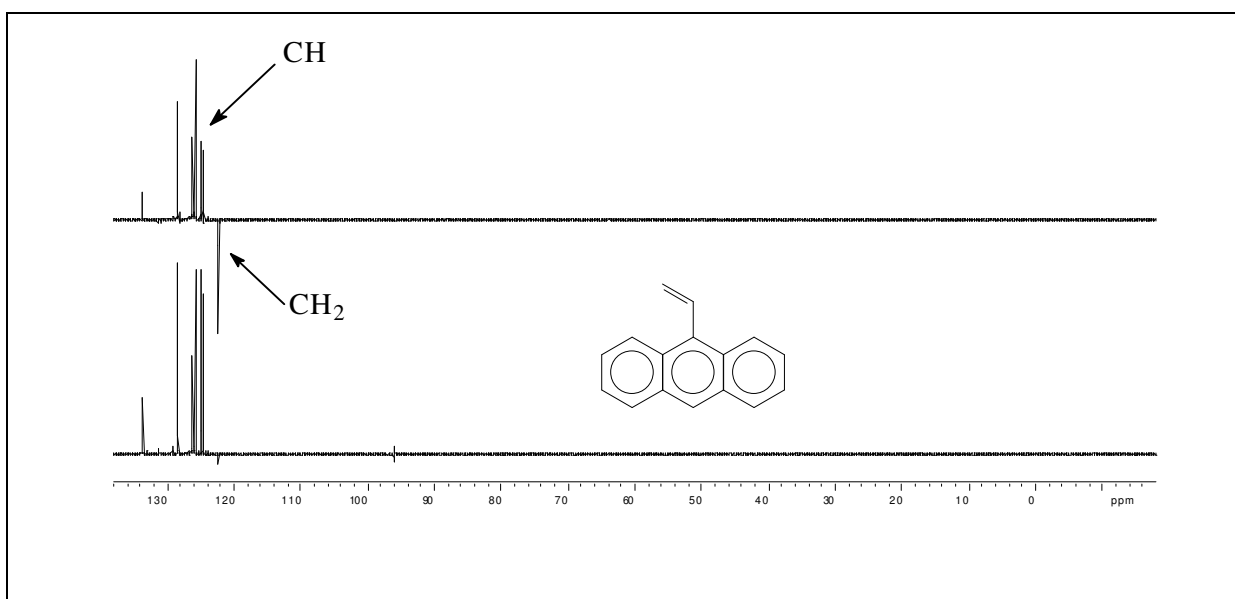


Figura 23: RMN ¹³C DEPT 9- vinil antraceno.

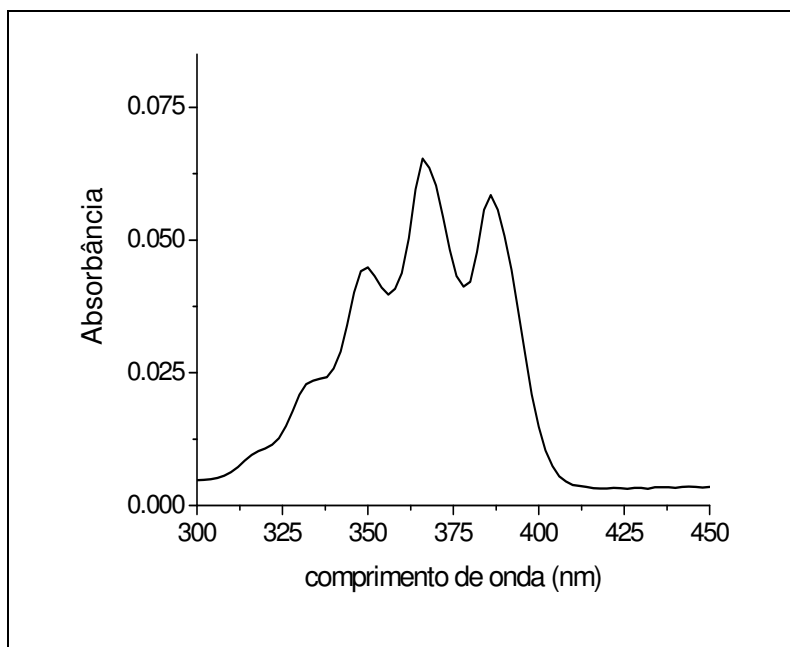


Figura 24: Espectro eletrônico de absorção UV-Vis da solução de 9-vinil antraceno em PDHS, concentração de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

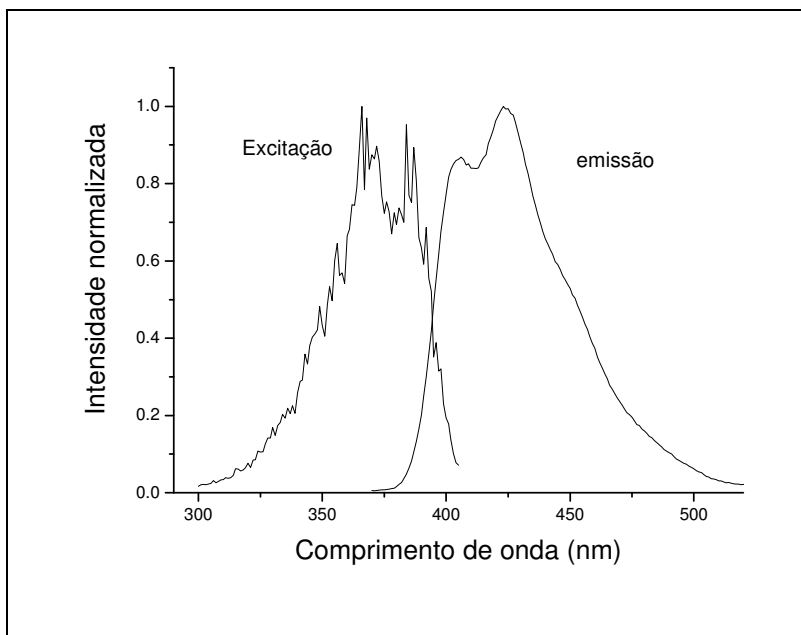


Figura 25: Espectro de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 425 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$) de uma solução de 9-vinil antraceno em PDHS.

O espectro de fluorescência do 9-vinil antraceno em PDHS ($1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) foi obtido em quatro comprimentos de onda diferentes de excitação (Figura 26),

sendo um deles (366 nm) correspondente ao máximo de uma banda de absorção. O perfil das bandas de emissão do 9-vinil antraceno em PDHS não é alterado com a mudança do comprimento de onda usado na excitação, ocorrendo apenas um aumento na intensidade excitando-se a amostra no máximo de absorção (366 nm), (Figura 26). Este fato já era esperado porque é sabido que a ocorrência ou não de deslocamento de bandas é dependente da relação existente entre os tempos de relaxação do solvente e dos tempos de decaimento de fluorescência do fluoróforo. Em soluções líquidas, o tempo de relaxação do meio é muito mais curto que o de decaimento da fluorescência do fluoróforo utilizado ⁵⁶.

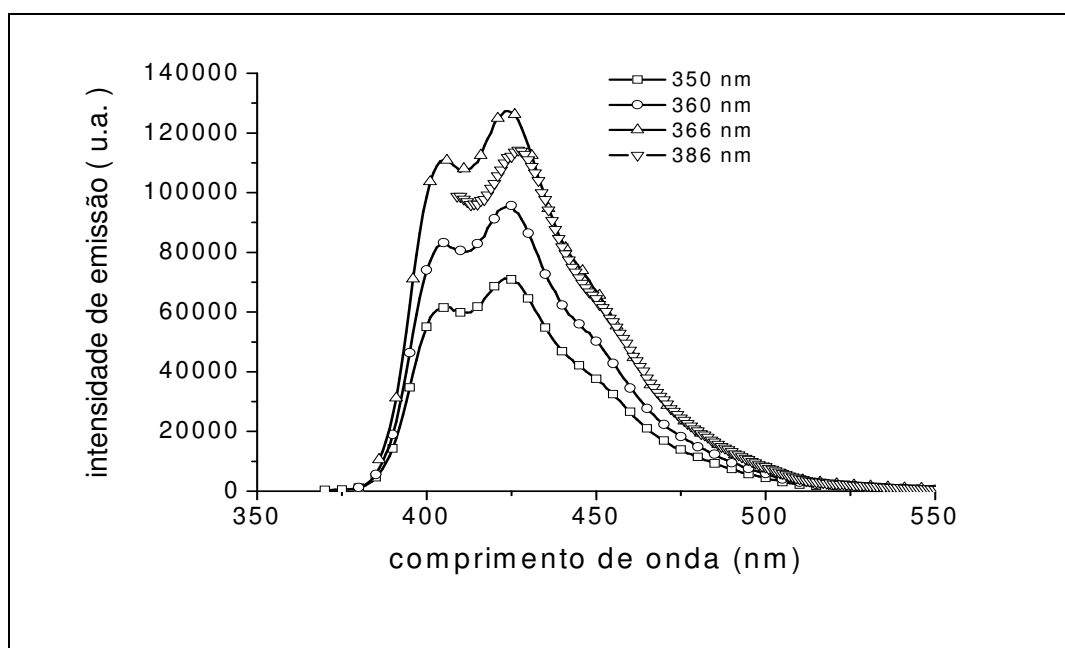


Figura 26: Espectros de fluorescência de uma solução de 9-vinil antraceno, 1×10^{-5} mol L⁻¹ PDHS utilizando diferentes comprimentos de onda na excitação da amostra.

Uma possível alteração no perfil do espectro ocorreria se a concentração do 9-vinil antraceno na solução fosse aumentada. Com o aumento da concentração ocorre a diminuição da intensidade da banda de maior energia do espectro eletrônico de fluorescência, quando comparada com as demais bandas do espectro. Isso se deve à existência de uma sobreposição entre a banda 0-0 do espectro de absorção e a

banda 0-0 do espectro de fluorescência, levando ao processo de auto-absorção e re-emissão.

Para o 9-vinil antraceno, no entanto, mesmo para amostras muito diluídas, é observada que a primeira banda (0,0) já é menos intensa que as demais bandas, como mostrado na Figura 26, cuja concentração da amostra é de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, isso levaria a crer que o espectro de emissão de fluorescência estaria sendo afetado pelos processos de auto absorção e re-emissão. No entanto, como além da concentração da amostra ser baixa, seus espectros de excitação e fluorescência (Figura 25) apresentam um grande deslocamento de Stokes. Portanto não é um problema relacionado a auto-absorção, podendo estar relacionado com o efeito de ressonância do grupo vinílico com os anéis conjugados ^{77,78}.

A fim de se verificar uma possível influência do catalisador utilizado durante as reações nos espectros de emissão fluorescência no estado estacionário, foi obtido o espectro do 9-vinil antraceno em solução de hexano ($5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) e outro espectro da mesma amostra na presença de uma gota do catalisador de platina. Nenhum efeito decorrente da presença do catalisador foi observado (Figura 27). Portanto, o catalisador também não produziu supressão de fluorescência.

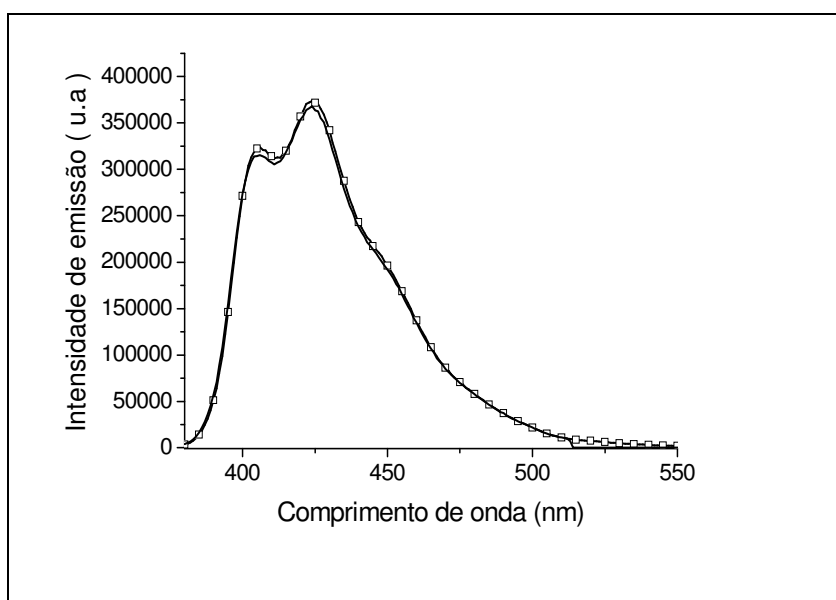


Figura 27: Espectros de fluorescência do 9-vinil antraceno em solução de hexano, com (—) e sem (-o-) a presença de catalisador. $\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$. [$5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$].

4.3.2 Caracterização do 9-vinil carbazol

O monômero 9-vinil carbazol é um material cristalino branco com fusão em 65 °C. Ele é solúvel na maioria dos solventes aromáticos e clorados. No espectro FTIR, (Figura 28) são observadas as bandas em: 750 cm^{-1} (deformação angular do grupo C-H do anel aromático); 1454 e 1482 cm^{-1} (estiramento C-N); 1637 cm^{-1} (estiramento C=C do anel aromático e da vinila), 2974 cm^{-1} (estiramento do grupo CH de grupo CH_2 presente no substituinte); 3041 cm^{-1} , (estiramento C-H de anéis), confirmando a presença de estrutura aromática ⁷⁶.

O espectro de RMN de próton do 9-vinil carbazol (Figura 29) se mostrou muito similar ao apresentado para o 9-vinil antraceno ocorrendo deslocamentos químicos entre 7,4 e 8,2 ppm (protons fenílicos), entre 5,4 e 6,2 ppm (prótons dos grupos CH_2 e -CH), e em 4,7 (correspondente à água deuterada, padrão interno).

O espectro de RMN ^{13}C DEPT apresentou sinal com fase negativa em aproximadamente 102 ppm, referente aos CH_2 do grupo vinila e sinais com fase positiva, entre 110 e 130 ppm que podem ser relacionados aos grupos CH dos anéis aromáticos da molécula de carbazol.

Foram obtidos espectros de emissão em condições fotoestacionárias para o 9-vinil carbazol (1×10^{-5} mol/L) em solução de n-hexano, com e sem a presença do catalisador de platina, e em solução de PDHS na mesma concentração. (Figura 31).

Observando a Figura 31 é possível afirmar que o catalisador utilizado durante a reação não causa mudanças significativas no espectro do 9-vinil carbazol e, portanto, pode ser utilizado para catalisar as reações de hidrossililação entre o 9-vinil carbazol e as siliconas sem causar alterações indesejadas no espectro de emissão do material resultante da reação. O catalisador também não produziu supressão de fluorescência.

Um pequeno deslocamento da banda 0-0 para menores energias é observado na Figura 31 quando se compara o espectro do 9-vinil carbazol em n-hexano e em PDHS, o que pode ser explicado pela maior estabilização do estado eletrônico excitado comparado ao estado eletrônico fundamental em meio mais polar (PDHS).

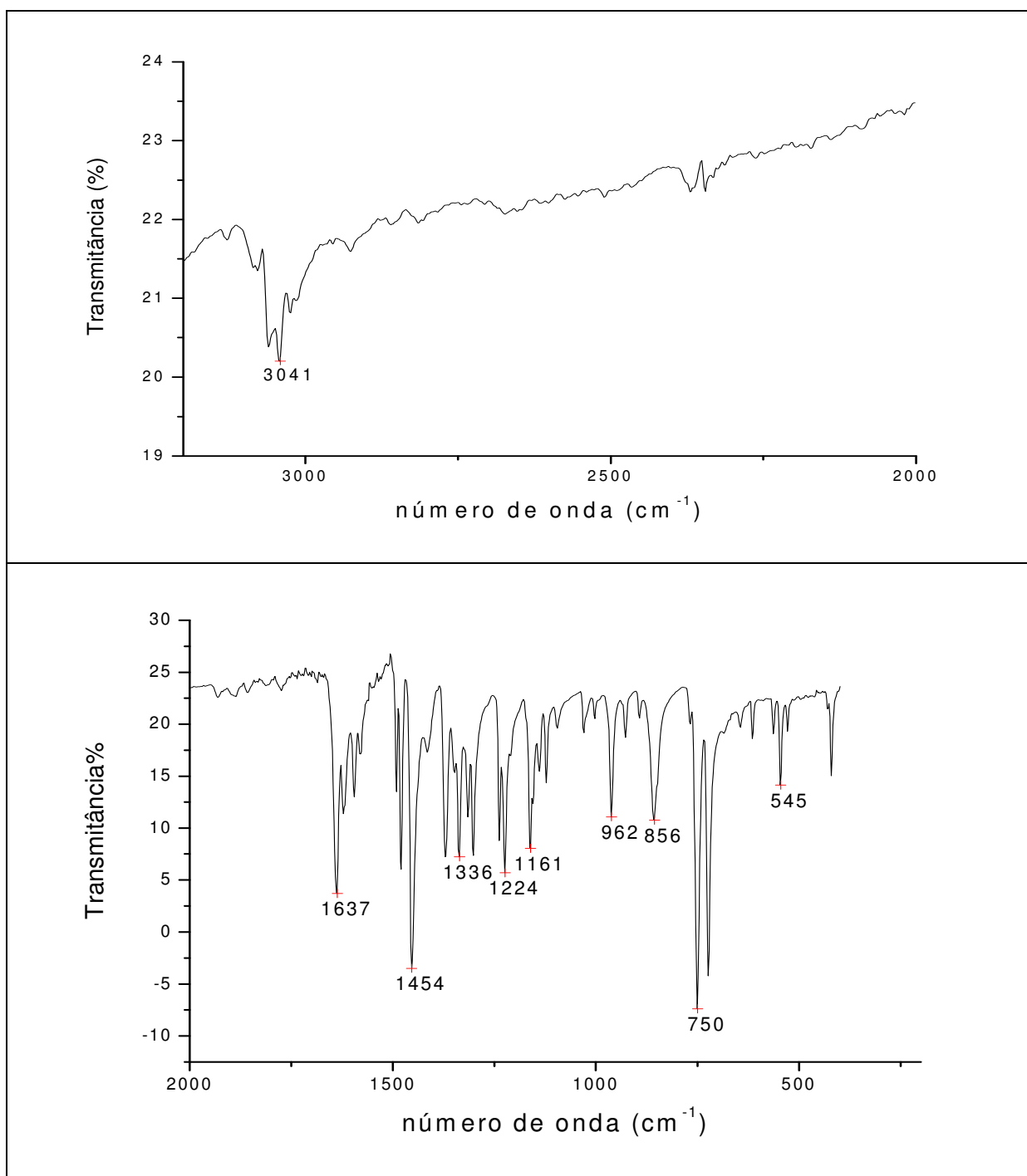


Figura 28: Espectro de FTIR do 9-vinil carbazol em pastilha de KBr.

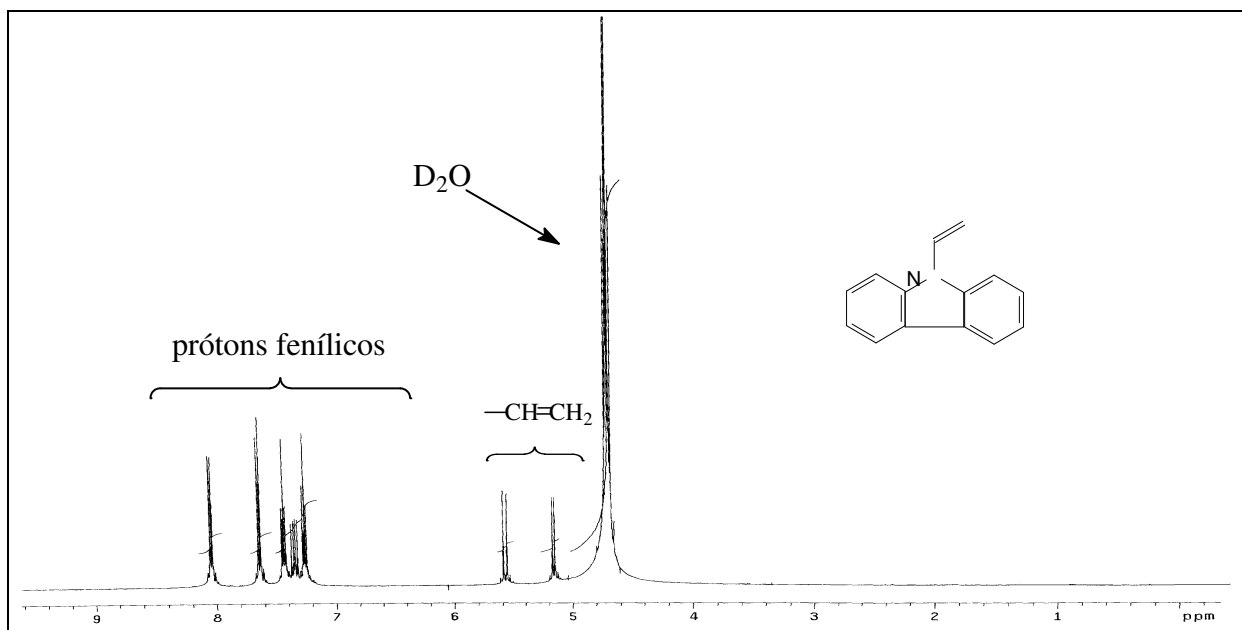


Figura 29: Espectro de RMN ^1H do 9-vinil carbazol em CCl_4 , usando D_2O como padrão interno.

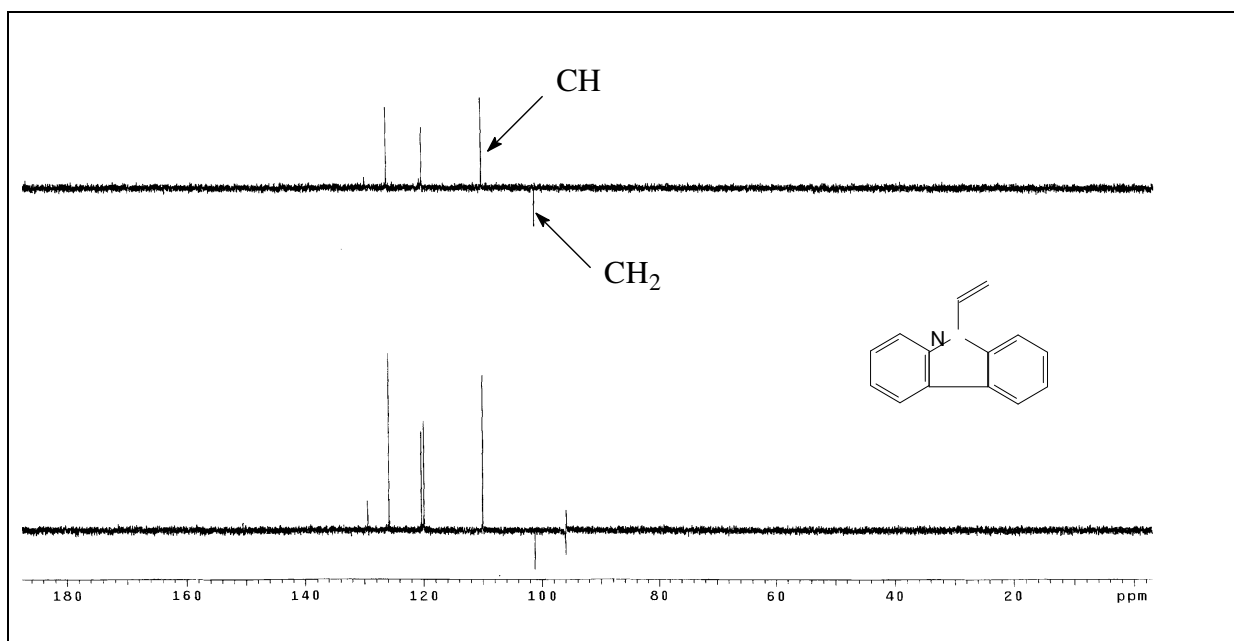


Figura 30: RMN ^{13}C DEPT 9- vinil carbazol.

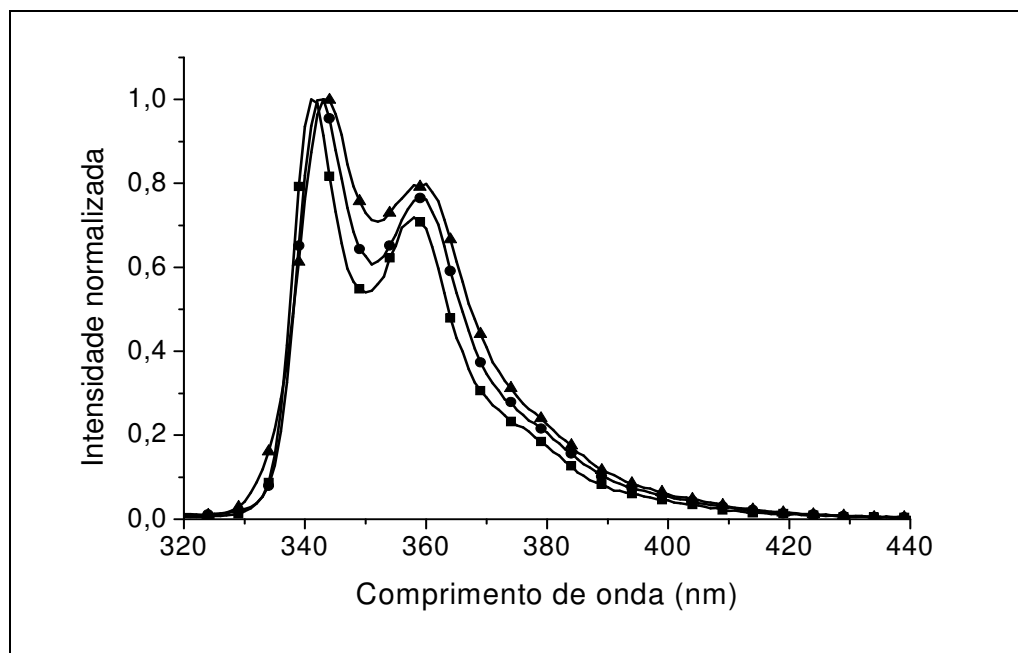


Figura 31: Espectros de fluorescência ($\lambda_{exc} = 290 \text{ nm}$) do 9-vinil carbazol em: solução ($1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) de hexano (■); PDHS (●) e hexano + 1 gota de catalisador platina (▲).

A concentração de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ foi escolhida no preparo das amostras, uma vez que trabalhos anteriores³⁵ mostraram que o deslocamento de Stokes é pequeno para a mostra de carbazol, e desta forma uma solução muito concentrada causaria a supressão de fluorescência total e redução relativa na intensidade relativa da banda (0,0), devido ao efeito de auto-absorção e re-emissão. O espectro apresentado na Figura 31 também indica que a concentração é suficientemente baixa para evitar a formação de excímeros, uma vez que não se observa nenhuma banda pouco intensa, sem estrutura vibrônica e alargada em comprimentos de onda maiores.

4.4 – Reações da silicona com 9-vinil antraceno

As sínteses das siliconas com o 9-vinil antraceno ocorreram através da reação de hidrossililação envolvendo os grupos reativos Si-H. Esta reação foi catalisada por platina e o mecanismo mais aceito é o proposto por Chalk e Harrod⁸, conforme ilustrado no item 1.1, Figura 4, envolvendo a formação de um complexo entre a dupla

ligação do reagente olefínico e a Pt^{2+} , seguido da reação com o hidrossilano. Este mecanismo envolve etapas de adição oxidativa e eliminação redutiva.

Variando-se a quantidade de grupos fluorescentes ligados em PDHS se obtém diferentes materiais. Na Figura 32 é mostrado um esquema geral da ligação do 9-vinil antraceno ao PDHS, e nos próximos subitens serão detalhados os estudos feitos com cada material sintetizado com as diferentes proporções de grupos fluorescentes, tanto na forma líquida, quanto na forma de filme.

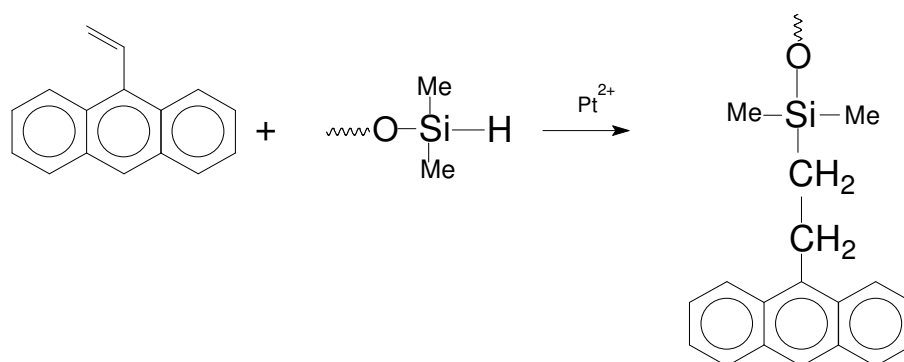


Figura 32: Esquema do processo de incorporação do 9-vinil antraceno ao final da cadeia de silicona.

4.4.1- Reação estequiométrica entre o PDHS e o 9-vinil antraceno (razão molar Si-H:-CH=CH₂ igual a 1:1)

Conforme descrito na parte experimental, o produto da reação estequiométrica entre a silicona PDHS e o 9-vinil antraceno foi obtido utilizando-se uma proporção de grupos reativos igual à razão molar de grupos Si-H (presente no PDHS) e de grupos -CH=CH₂ (presente na molécula fluorescente) de 1:1. Esta razão foi estabelecida levando-se em consideração apenas os grupos reativos Si-H presentes no final da cadeia do polímero de silicona PDHS. A nova silicona fluorescente, designada por *PDHS-ant estequiométrica*, foi caracterizada por FTIR e RMN de ¹³C DEPT, ¹H e ²⁹Si. Após a reação de hidrossililação do 9-vinil antraceno com o PDHS, este passa de 9-vinil antraceno para 9-etil antraceno, uma vez que ocorre a adição de Si-H à dupla ligação para que seja possível a ligação do fluoróforo com o polímero.

Conforme discutido no item 4.1, a absorção no infravermelho correspondente ao estiramento SiH do PDHS ocorre em 2127 cm^{-1} . Como era esperado, após a reação entre a sonda 9-vinil antraceno e o PDHS, razão molar de Si-H e $\text{CH}=\text{CH}_2$ de 1:1, a banda em 2127 cm^{-1} desaparece, indicando que todo Si-H participou da reação de hidrossililação (Figura 33).

As demais bandas pertencentes a molécula do antraceno, não aparecem no espectro do PDHS-ant estequiométrico, uma vez que estão na mesma região do espectro onde se encontram as bandas da silicona.

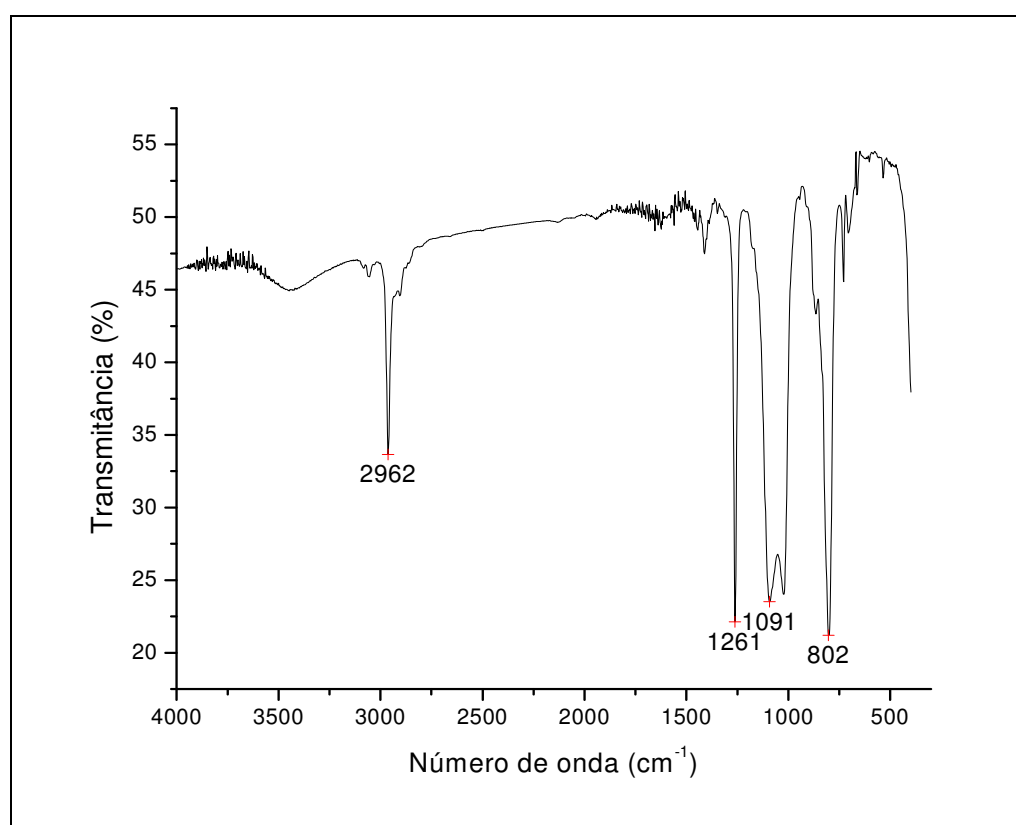


Figura 33: Espectro de FTIR do PDHS- ant estequiométrico em janela de NaCl.

O espectro de RMN de próton (^1H) do PDHS-ant estequiométrico (Figura 34), apresenta um singlete centrado em aproximadamente 0,25 ppm característico de prótons dos grupos metilas da cadeia lateral da silicona ⁷³, que é o mesmo sinal observado na silicona de partida PDHS. Os sinais de prótons dos anéis aromáticos estão presentes na região compreendida entre 7,2 e 8,2 ppm. Por fim,

deslocamentos situados entre 1,2 e 1,8 ppm são atribuídos aos grupos metilênicos ($-\text{CH}_2-$) que foram formados após a reação de hidrossililação.

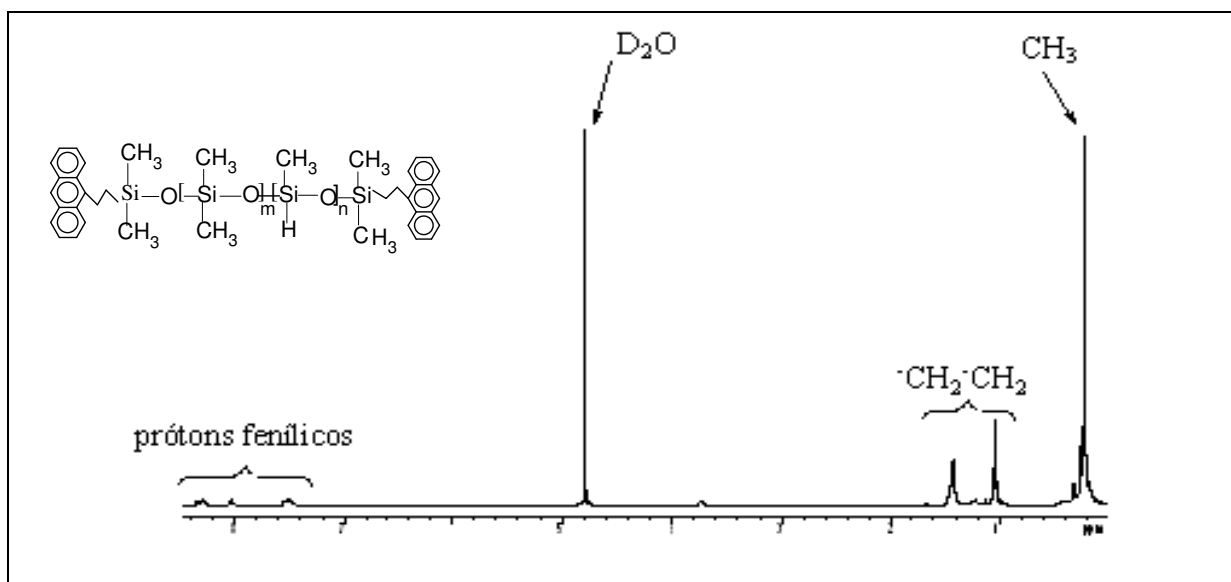


Figura 34: RMN ^1H do PDHS-ant estequiométrico.

No espectro de RMN ^{29}Si do PDHS-ant estequiométrico, há a presença de um pico, não observado anteriormente no espectro do PDHS, em 7,0 ppm, atribuído aos segmentos do tipo M, ou seja, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ provenientes da incorporação da sonda fluorescente 9-etil antraceno nos finais da cadeia do PDHS. Além disso, não é observado o pico na região de -9,34 ppm atribuído ao grupo $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$, que havia no polímero de partida PDHS, o que também indica reação completa desta função ⁷⁹.

Outra confirmação de que os grupos vinilas presentes no composto de partida 9-vinil antraceno, participaram da reação de hidrossililação, sendo transformado em um grupo etila, foi também obtida pela técnica de DEPT para o ^{13}C (Figura 36). Como explicado anteriormente, com esta técnica é possível distinguir grupos CH_3 e CH de grupos CH_2 , uma vez que os primeiros grupos aparecem no espectro com fase positiva e o grupo CH_2 aparece com fase negativa. Além disso, também é possível distinguir grupos vinila de grupos etila, já que CH_2 com ligação dupla ($\text{CH}_2=\text{CH}$) tem um deslocamento químico próximo de 120 ppm e CH_2 sem a dupla ligação tem deslocamentos químicos menores, próximos 30 ppm.

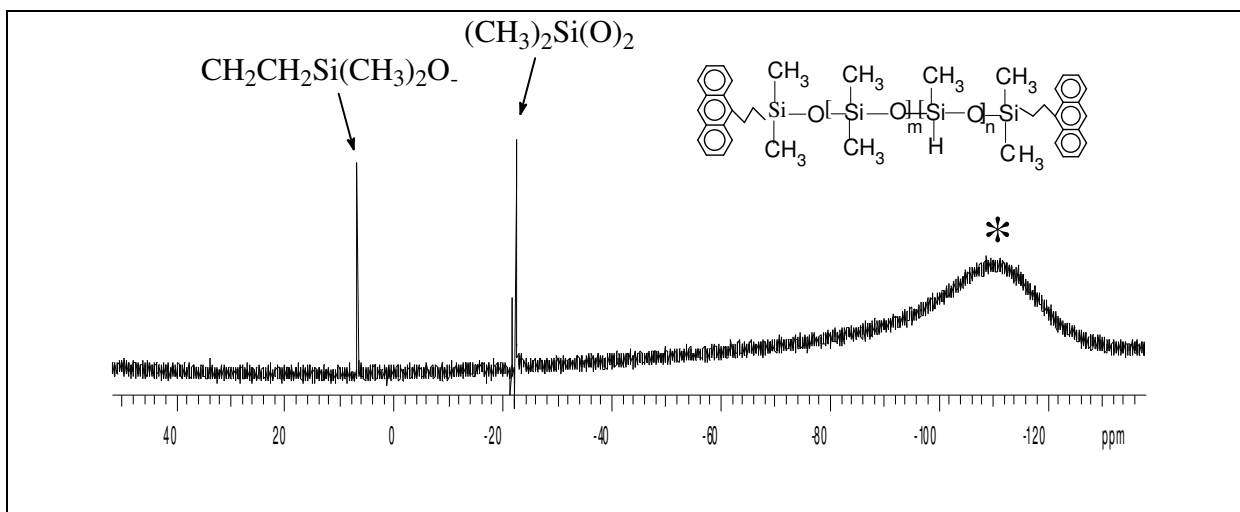


Figura 35 : RMN ^{29}Si da sílica PDHS-ant estequiométrica. (* = Si da SiO_2 do tubo / porta amostra), padrão TMS.

No espectro do PDHS-ant estequiométrico, existem deslocamentos com fase positiva entre 0 e 5 ppm que se referem às metilas ligadas ao silício da cadeia ao longo da polímero, e é possível notar os mesmos deslocamentos apresentadas no espectro de 9- vinil antraceno para os CH dos anéis aromáticos de 120 a 140 ppm, e como era esperado o deslocamento referente ao grupo CH_2 , com fase negativa, deslocou-se para cerca de 30 ppm, confirmando reação da dupla ligação com Si-H.

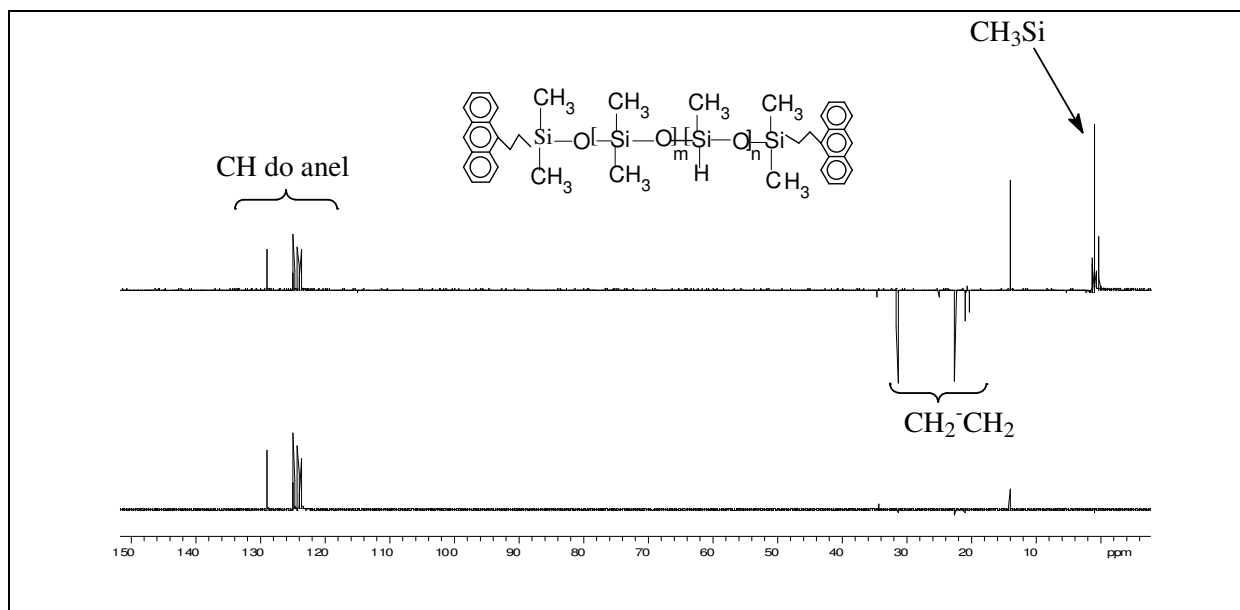


Figura 36: RMN ^{13}C DEPT da sílica PDHS-ant estequiométrica.

4.4.2- Reação não estequiométrica entre o PDHS e o 9-vinil antraceno (razão molar Si-H:-CH=CH₂ igual a 1:1x10⁻⁵)

O produto da reação não estequiométrica entre a sílica PDHS e o 9-vinil antraceno foi obtido utilizando-se uma proporção de grupos reativos numa razão molar de grupos Si-H (presente no PDHS) e de grupos -CH=CH₂ do vinil antraceno de 1:1x10⁻⁵. Este material fluorescente foi denominado de *PDHS-ant não estequiométrico*.

Os espectros de emissão fotoestacionária estão na Figura 37 e correspondem à fluorescência do 9-vinil antraceno dissolvido em PDHS (concentração de 1x10⁻⁵ mol L⁻¹) e do produto da reação, PDHS-ant não estequiométrico.

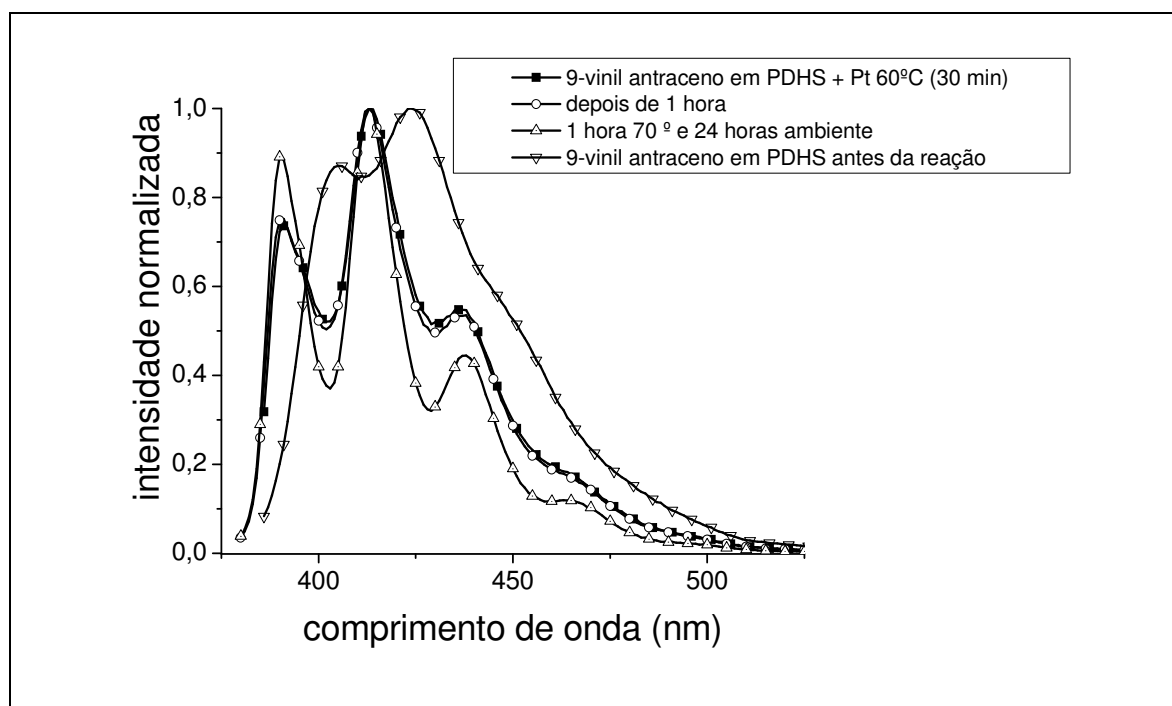


Figura 37: Espectros de fluorescência do 9- vinil antraceno PDHS e do PDHS-ant não estequiométrico com diferentes tempos de reação, $\lambda_{exc} = 366$ nm

Na Figura 38 é apresentado o espectro do 9-metil antraceno em solução de PDHS que foi utilizado como molécula modelo, já que quando ocorre a ligação covalente da sonda ao PDHS, a dupla ligação desaparece e o composto fluorescente que sofreu a hidrossililação fica com estrutura similar ao 9-metil antraceno.

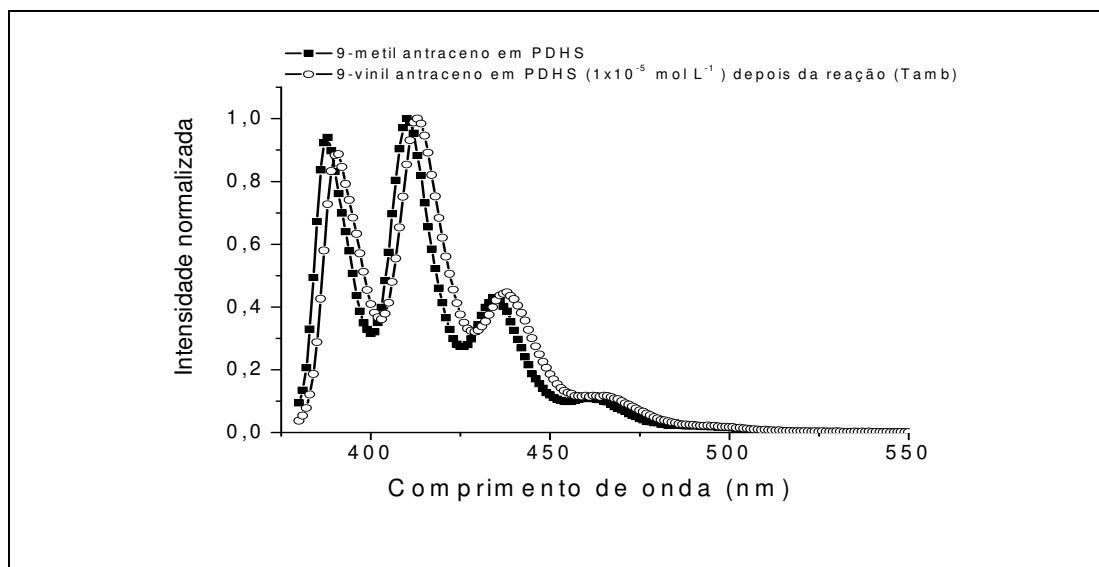


Figura 38: Espectros de fluorescência normalizados do 9-metil antraceno em PDHS e do PDHS-ant não estequiométrico. $\lambda_{exc} = 366$ nm.

Comparando-se os espectros da molécula modelo de 9-metil antraceno com o produto da reação *PDHS-ant não estequiométrico* foi possível observar a presença de três picos diferentes para o produto da reação do 9-vinil antraceno com PDHS: em 390, 413, e 438 nm, similar ao observado no espectro do 9-metil antraceno: em 388, 410 e 434 nm. Em ambos os espectros, também foi possível observar uma banda fraca em aproximadamente 463 nm, confirmando dessa forma a ocorrência da reação de hidrossililação. É possível, na Figura 38, observar que não ocorre sobreposição completa entre espectros do 9-metil antraceno em solução de PDHS e PDHS-ant não estequiométrico. Isso pode ser explicado de duas maneiras: 1- A molécula modelo possui um substituinte metila na posição 9, enquanto que o material fluorescente obtido a partir da reação possui o substituinte etila nesta mesma posição. Este fato sugere que o aumento no número de carbonos da cadeia alquila ligada numa mesma posição causa certo deslocamento de bandas para energias menores, portanto apesar destes substituintes não participarem da conjugação dos anéis aromáticos, eles interferem em alguma extensão na energia dos estados eletrônicos; 2 - a molécula modelo não está ligada covalentemente a cadeia polimérica de PDHS, enquanto que o produto da reação está isso sugere que

quando a molécula fluorescente faz parte da cadeia lateral de um polímero há interação entre eles que altera a posição dos níveis de energia.

A comprovação da formação do 9-etil antraceno, ou seja, de que efetivamente ocorreu a reação de hidrossililação, também foi feita através de medidas de fluorescência resolvida no tempo através de comparações entre os tempos de decaimento do 9-metil antraceno (molécula modelo) em PDHS, para o 9-vinil antraceno e do *PDHS-ant não estequiométrico*. Todos os decaimentos foram obtidos à temperatura ambiente, com $\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 425 \text{ nm}$. As curvas de decaimento são apresentados na Figura 39 e os tempos de decaimento na Tabela 2. As curvas de decaimento de fluorescência apresentam um decaimento monoexponencial (Figura 39), sendo que os ajustes das curvas apresentadas nesta figura forneceram valores de χ^2 inferiores a 1,2 (Tabela 2), evidenciando a qualidade dos mesmos.

Tabela 2: Dados de decaimento de fluorescência em solução de PDHS à temperatura ambiente das seguintes amostras: (a) solução de 9-vinil antraceno $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em PDHS; (b) PDHS-ant não estequiométrica; (c) solução de 9-metil antraceno $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em PDHS. $\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 425 \text{ nm}$.

Amostra	$\tau_F \text{ (ns)}$	χ^2
a	$7,73 \pm 0,01$	1,17
b	$5,82 \pm 0,08$	1,16
c	$3,60 \pm 0,05$	1,14

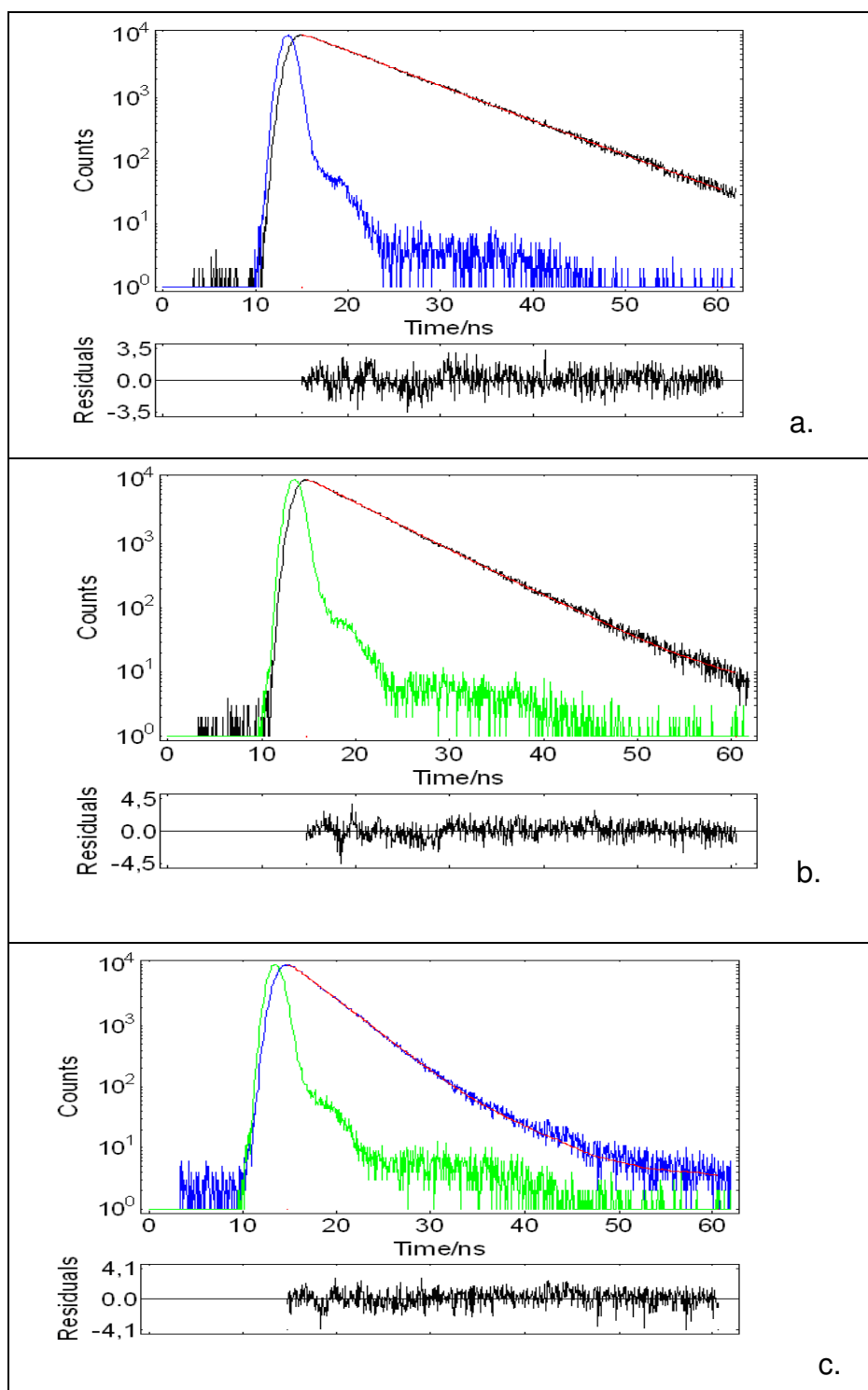


Figura 39: Curvas de decaimento de fluorescência em solução de PDHS à temperatura ambiente (a) solução de 9-vinil antraceno 1×10^{-5} mol L $^{-1}$ em PDHS; (b) PDHS-ant não estequiométrica; (c) solução de 9-metil antraceno 1×10^{-5} mol L $^{-1}$ em PDHS. $\lambda_{exc} = 366$ nm; $\lambda_{em} = 425$ nm.

Após a reação de formação do 9-etil antraceno ligado à cadeia de PDHS observou-se uma diminuição no tempo de vida em relação ao 9-vinil antraceno dissolvido no PDHS, sendo esta mais uma evidência que ocorreu a adição à dupla ligação do cromóforo. O tempo de vida observado foi maior que o de 9-metil antraceno. Trabalhos anteriores ⁵⁶ apresentam um tempo de vida para moléculas de antraceno ligadas a cadeias poliméricas de cerca de 5,5 ns, o que garante um bom resultado obtido neste trabalho. Este aumento no tempo de vida de fluorescência que ocorre após o rompimento da dupla ligação do cromóforo, pode ser explicado pela perda de densidade eletrônica dos orbitais do tipo π com conseqüente diminuição do efeito de ressonância.

4.4.2- Filme de silicona contendo antraceno ligado

A síntese da rede de silicona PDVS contendo grupos vinila com grupos antracênica ligados foi feita por hidrossililação sendo que cada grupo reativo Si-H de uma silicona foi adicionado à vinila da outra silicona formando um ponto de reticulação. O PDHS foi colocado com um pouco em excesso para que grupos Si-H que não fizeram parte da formação da rede fossem utilizados na reação de hidrossililação com a vinila presente na sonda fluorescente. A Figura 40 está representando um esquema da rede formada pela reação entre as siliconas e com grupos antracênica ligados.

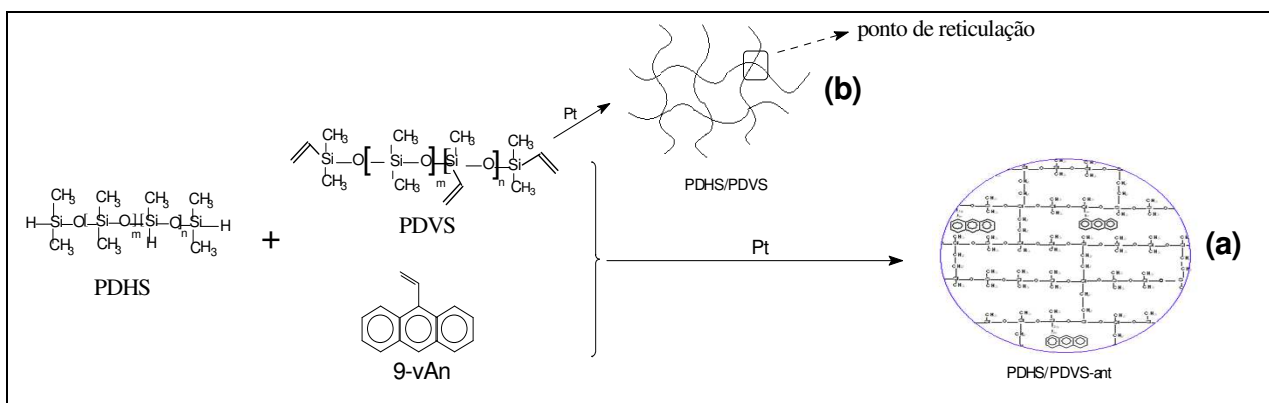


Figura 40: Esquema de hidrossililação da reação envolvendo: a) PDHS, PDVS e 9-VAn.

Durante a reação a viscosidade da mistura aumentou em função do tempo até que o processo de cura se completasse. A reação de hidrossililação do composto fluorescente ocorreu simultaneamente à formação da rede. Foi dado o nome de PDHS/PDVS-ant à rede de sílica contendo baixa porcentagem de grupos fluorescentes. A caracterização do PDHS/PDVS-ant por FTIR (Figura 41) mostra a ausência da banda de absorção em 2150 cm^{-1} , que é associada ao $\nu\text{Si-H}$ (estiramento), indicando que todo Si-H foi consumido na reação. Devido à baixa concentração de grupos antracênica na rede polimérica, este grupo não pode ser detectado por infravermelho.

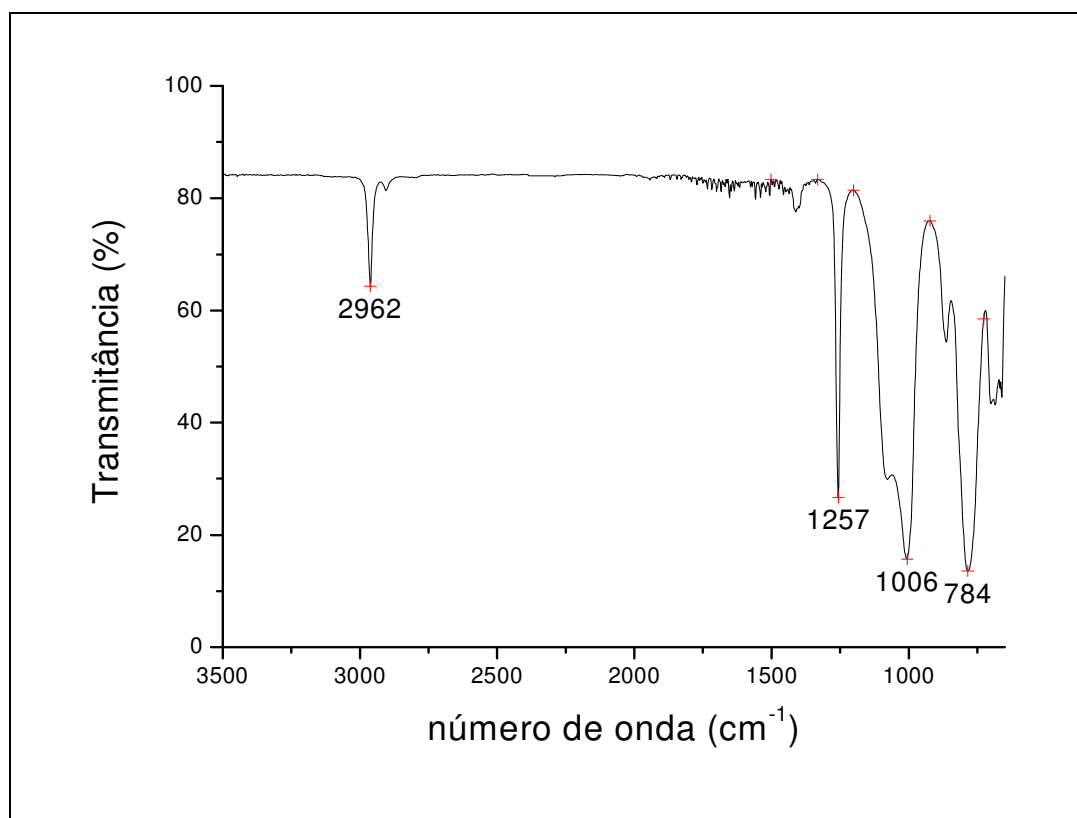


Figura 41: Espectro de FTIR do filme PDHS/PDVS-ant.

Por se tratar de um material reticulado, mediu-se o grau de reticulação dos filmes por intumescimento com um bom solvente. Quando imerso em um bom solvente, o elastômero tende a intumescer, incorporando o solvente nos vazios da rede polimérica, até atingir o equilíbrio de intumescimento, que pode ser determinado pelo balanço entre a pressão osmótica da rede polimérica e o estiramento das

cadeias, que são forçadas a assumir uma conformação mais alongada. Assim, quanto maior a densidade de reticulação do polímero, menores serão os segmentos de cadeias entre nós da rede, e, conseqüentemente, menor o intumescimento⁸⁰. O ensaio de intumescimento foi realizado em tolueno, e com os dados obtidos efetuado o cálculo do coeficiente de intumescimento (Q_i), através da relação expressa na equação (2)⁸¹:

$$Q_i = \frac{m_i - m_s}{m_s} \quad (2)$$

onde: m_i corresponde à massa da amostra intumescida e m_s à massa da amostra seca.

As curvas de Q_i em função do tempo são apresentadas na Figura 42. A partir das curvas, foi observado que o intumescimento das amostras aconteceu até que fosse atingido um equilíbrio de intumescimento, e a partir desse ponto o coeficiente passa a não mais variar com o tempo. O valor médio de $Q_{i \text{ (eq)}}$ e o respectivo desvio padrão encontrado para o filme PDHS/PDVS-ant foi de $3,71 \pm 0,08$ e para o filme de PDHS/PDVS com 9-metil antraceno disperso o valor foi de $3,77 \pm 0,02$. A sonda fluorescente ligada à rede, devido à sua baixa quantidade em relação à massa total da rede, (cerca 0,01%), não interfere no valor do coeficiente de intumescimento, quando comparada com um filme similar contendo o corante apenas disperso.

Apesar de nos ensaios de intumescimento a dissolução do polímero no solvente ser mínima, uma vez que estes ensaios são efetuados em matrizes reticuladas, pode-se dizer que a interação polímero-solvente, e, conseqüentemente o intumescimento, serão mais efetivos quanto mais próximos forem os parâmetros de solubilidade do polímero e do solvente⁷⁵. O tolueno foi o solvente escolhido para a realização deste teste, uma vez que seu parâmetro de solubilidade ($\delta=8,9 \text{ (cal cm}^{-3})^{1/2}$) é próximo ao da sílica ($\delta=7,5 \text{ (cal cm}^{-3})^{1/2}$)⁸².

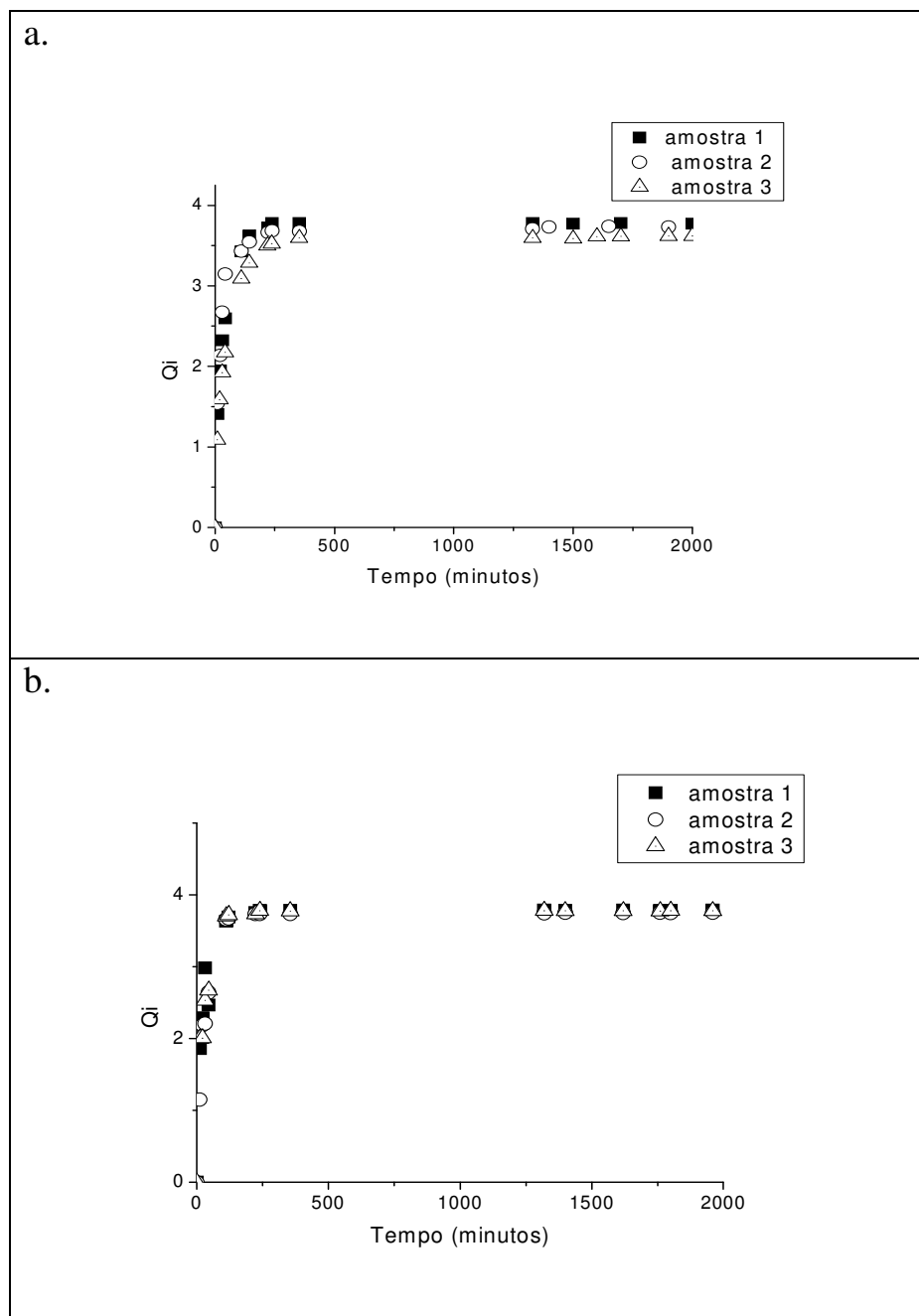


Figura 42: Curva de coeficiente de intumescimento em função da temperatura para 3 amostras (a) do filme PDHS/PDVS-ant e (b) do filme PDHS/PDVS com 9-metil antraceno disperso.

Utilizando-se os dados obtidos com o intumescimento das amostras, foi efetuado o cálculo da massa molar média entre os nós da rede (M_c), utilizando-se a equação de Flory-Rehner, como pode ser visto na Equação (4) ⁸³.

$$\overline{M}_c = \frac{\left[-d_p V_{sol} \left(\Phi_p^{1/3} - \Phi_p / 2 \right) \right]}{\left[\ln(1 - \Phi_p) + \Phi_p + \chi \Phi_p^2 \right]} \quad (4)$$

onde d_p corresponde à densidade do polímero, V_{sol} ao volume molar do solvente, Φ_p à fração volumétrica do polímero na massa intumescida, e χ ao parâmetro de interação polímero-solvente de Flory-Huggins, sendo Φ_p calculada pela Equação (4) ⁸⁴.

$$\frac{1}{\Phi_p} = 1 + Q_{i(eq)} \frac{d_p}{d_{sol}} \quad (5)$$

onde $Q_{i(eq)}$ é o coeficiente de intumescimento no equilíbrio, d_{sol} é a densidade do solvente a 25°C, que no caso do tolueno é de 0,865 g cm⁻³. O parâmetro de interação Flory-Huggins, χ , foi calculado pela equação (6) ⁸⁵:

$$\chi = \frac{(\delta_{sol} - \delta_p)^2}{RT} V_{sol} \quad (6)$$

onde δ_{sol} e δ_p são os parâmetros de solubilidade do solvente e do polímero, respectivamente, R é a constante universal dos gases, e T a temperatura absoluta.

Então, com o valor de M_c para cada uma das amostras, calculou-se a densidade de reticulação (n^{FR}), a partir da relação expressa na Equação (7) ⁸⁴:

$$n^{FR} = \frac{d_p}{M_c} \quad (7)$$

Os valores de $Q_{i(eq)}$, M_c e n^{FR} calculados para o equilíbrio de intumescimento das duas amostras PDHS/PDVS-ant e PDHS/PDVS com 9-metil antraceno disperso encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3: Valores de coeficiente de intumescimento no equilíbrio ($Q_{i(eq)}$), densidade de reticulação (n^{RF}), e massa molar média entre nós da rede (M_c), obtidos a partir do intumescimento dos filmes PDHS/PDVS-ant e PDHS/PDVS com 9-metil antraceno disperso (0,01%), em tolueno.

Amostra	$Q_{i(eq)}$	$n^{RF} (10^{-4} \text{ mol cm}^{-3})$	$M_c (\text{g mol}^{-1})$
PDHS/PDVS-ant	$3,71 \pm 0,08$	3,3	2950
PDHS/PDVS-9-metil antraceno	$3,77 \pm 0,02$	3,2	2945

Como esperado, as redes PDHS/PDVS-ant e PDHS/PDVS-9-metil antraceno sorvido apresentaram coeficientes de intumescimento similares, e, como consequência, valores próximos de densidade de reticulação e de massa molar média entre os nós. Este resultado pode ser explicado pela baixa quantidade de antraceno ligada à primeira rede.

O espectro de fluorescência do 9-Van foi inicialmente feito em solução de PDHS (concentração de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), conforme descrito anteriormente no trabalho. O espectro obtido foi comparado com uma solução similar do 9-metil antraceno (molécula modelo). Ambos os espectros, foram comparados com o espectro de emissão da antracenila presente no filme PDHS/PDVS (Figura 43). Um deslocamento espectral para o azul foi observado quando a molécula fluorescente sofre a reação de adição, perdendo a dupla ligação. Este deslocamento deixa o espectro do ligante antracenila similar ao espectro da molécula modelo. A emissão observada pelo filme PDHS/PDVS-ant entre 400-480 nm aparece como uma coloração azul uniformemente distribuída, como pode ser visualizada na microscopia por epifluorescência (Figura 44). Comparando-se os espectros do 9-metil antraceno com o produto da reação (Figura 43) foi possível observar a presença de três picos diferentes para o produto da reação do 9-vinil antraceno com PDHS: em 390, 413, e 438 nm, similar ao observado no espectro do 9-metil antraceno: em 388, 410 e 434 nm. Em ambos os espectros, também foi possível observar uma banda fraca em aproximadamente 463 nm, confirmando dessa forma a ocorrência da reação de hidrossililação.

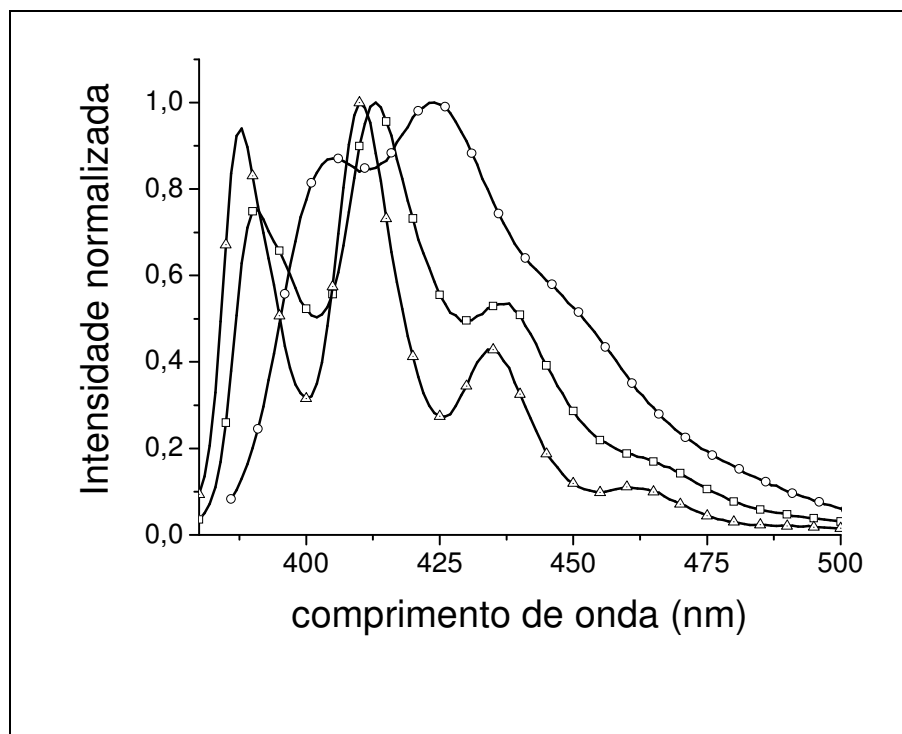


Figura 43: Espectros de fluorescência do (-○-) 9-VAn dissolvido em PDHS (1×10^{-5} mol L⁻¹), (-Δ-) 9-metil lantraceno dissolvido em PDHS (1×10^{-5} mol L⁻¹) e (-□-) PDHS/PDHXS-ant. $\lambda_{exc} = 366$ nm.



Figura 44: Micrografia de epifluorescência do filme de sílica PDH/PDHXS-ant.

Foram também feitas as medidas de decaimento de fluorescência dos filmes (Figura 45) sendo que os resultados das curvas encontram-se na Tabela 4.

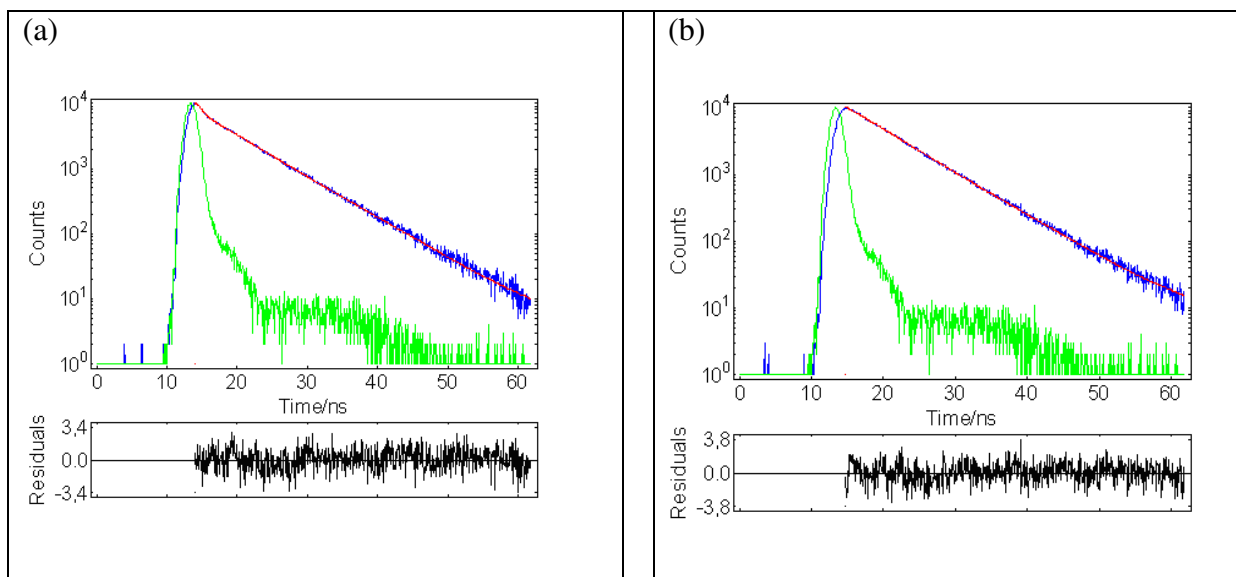


Figura 45: Curvas de decaimento de emissão do filme PDHS/PDVS-ant usando $\lambda_{\text{exc}} = 366\text{nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 413\text{ nm}$ e na temperatura ambiente (a) front face (b) back face.

Tabela 4: Dados de decaimento de emissão do filme PDHS/PDVS-ant usando $\lambda_{\text{exc}} = 366\text{ nm}$ e monitorado em 413 nm e na temperatura ambiente (a) filme *front face* (b) filme *back face*

Amostra	τ_F (ns)	χ^2
a	$6,65 \pm 0,01$	1,19
b	$6,52 \pm 0,09$	1,20

Os dados de decaimento são mais uma evidência de que ocorreu a reação de hidrossililação, uma vez que, o tempo de decaimento do antraceno com substituinte vinílico é cerca de $7,73\text{ ns}$ e como mostrado nos dados do material PDHS-ant não estequiométrico houve uma diminuição do tempo de decaimento com a ligação do etil-antraceno ao Si-H da cadeia de *PDHS*, pelas mesmas razões indicadas anteriormente para o material em solução.

A curva de TGA para a amostra de PDHS/PDVS-ant está apresentada na Figura 46, podendo ser observadas duas etapas de perda de massa, em faixas de temperaturas relativamente largas, sendo a primeira entre $443\text{ }^{\circ}\text{C} - 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, que deve estar relacionada principalmente a reações de degradação que ocorrem como consequência de rearranjos inter e intracadeias⁸⁶, gerando espécies cíclicas voláteis

termodinamicamente estáveis, do tipo D₃ ((Me₂SiO₃)₃) e D₄ ((Me₂SiO)₄) que são volatilizadas do material, resultando em um rápido desaparecimento das longas moléculas do polímero,^{3,5} promovendo uma maior densificação da rede polimérica. Além disso, nesta faixa de temperatura, parte dos grupos CH₃ pode ser eliminada como CH₄. E uma segunda, a partir de 600 °C que pode ser atribuída à reestruturação básica do esqueleto da rede, acompanhada do processo de mineralização do material⁸⁷. Esse processo gera como resíduos oxicarbeto de silício, SiC_xO_{4-x}.

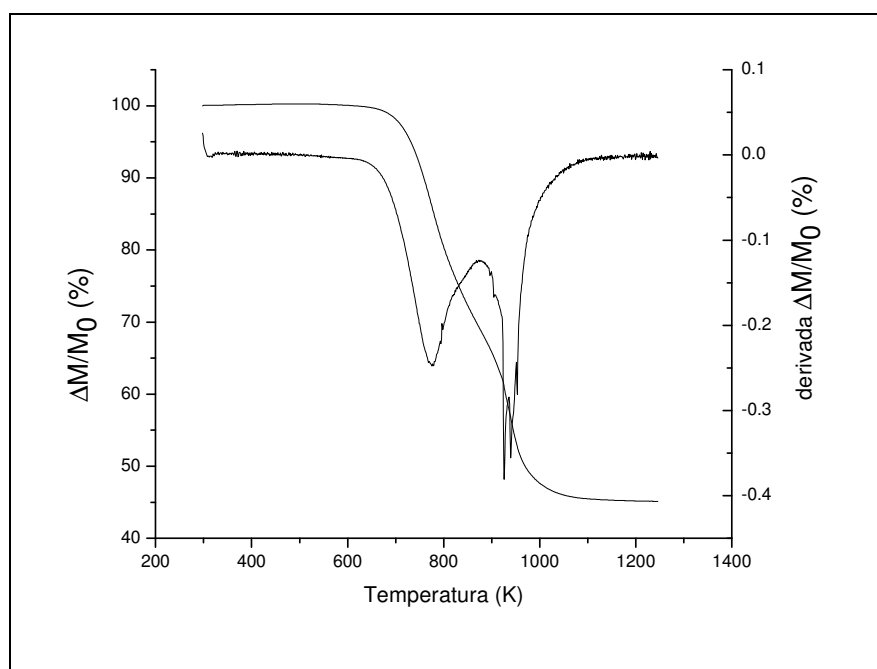


Figura 46: Curva de TGA do filme PDHS/PDVS-ant.

A análise por DSC do filme PDHS/PDVS-ant permitiu a observação de uma inflexão muito fraca próxima a -120 °C característica de uma transição vítrea, a qual é observada em materiais amorfos ou na fase amorfa de materiais parcialmente cristalinos. Qualitativamente esta transição pode ser compreendida como o início de um movimento em nível molecular à longa distância. Enquanto abaixo da temperatura de transição vítrea, T_g, os movimentos se restringem a grupos de um a quatro átomos da cadeia principal, acima desta temperatura, o número de meros com energia térmica suficiente para se movimentar varia entre 10 e 100. No

poli(dimetilsiloxano), por exemplo, esse número é igual a 40, ao passo que para o poli(estireno), este número se encontra entre 40 e 100 ⁸⁸.

Na temperatura de aproximadamente -35 °C observou-se um pico endotêmico, referente à fusão do material, e como esperado há apenas um pico, sugerindo que os pontos de junção da rede inibem a fusão e recristalização dos cristalitos originais, o que é observado para o caso de siliconas não reticuladas. O valor de entalpia de fusão determinado está na faixa de 30 a 40 J/g e podem ser atribuído a esse tipo de processo ⁸⁸. Outra evidência para essa atribuição foi a reversibilidade do processo evidenciada pelas curvas de resfriamento dessas amostras, as quais apresentam um pico exotêmico, associado à cristalização do material em cerca de -80 °C.

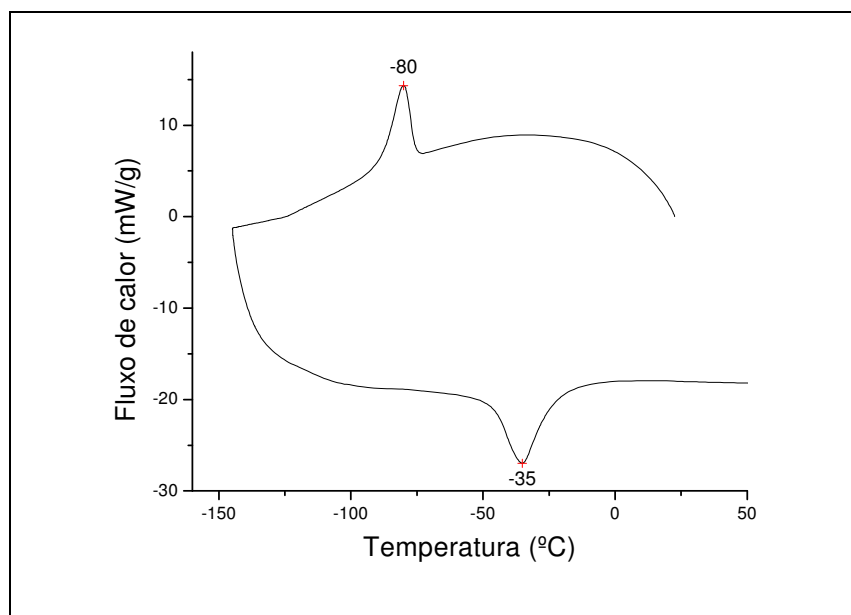


Figura 47: Curva de DSC do filme PDHS/PDVS-ant.

Com este mesmo filme foi feito o estudo de relaxação térmica utilizando-se a espectroscopia de fluorescência ⁶³⁻⁶⁶. O material analisado foi mantido sob vácuo dinâmico e a temperatura do sistema foi variada de 20 a 410 K, com um intervalo de 10 K, para o registro de espectros de emissão na faixa de comprimentos de 385-480 nm. A amostra não foi removida ou as condições modificadas durante toda a aquisição dos espectros, de modo que as intensidades de fluorescência podem ser confiantemente comparadas. A Figura 48 mostra estes espectros de uma das

corridas feitas para o filme PDHS/PDVS-ant. Esses dados foram obtidos em triplicata para garantir a reprodutibilidade do experimento.

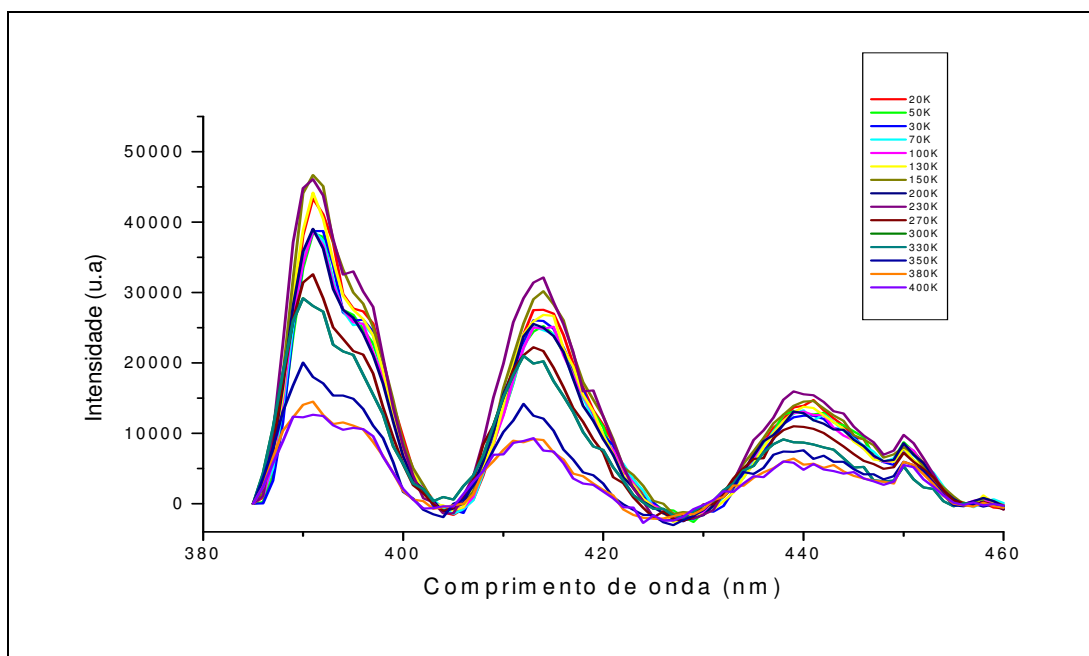


Figura 48: Espectros de fluorescência do filme PDHS/PDVS-ant , na faixa de temperatura de 20 a 410 K. λ_{exc} = 366 nm.

A intensidade total tomada como a área sob o espectro de cada curva da Figura 48, $I_F(T)$ foi graficada em função da temperatura (Figura 49). É esperado que a intensidade da fluorescência diminua exponencialmente com o aumento de temperatura, em função da aceleração dos processos não radiativos de desativação em detrimento do processo radiativo. Se o decréscimo da intensidade for relativo apenas a processos unimoleculares e não radiativos, a curva deve cair monotônica e exponencialmente. Por outro lado, se há outros processos envolvidos, como o favorecimento da desativação não radiativa por processos inerentes à matriz, como movimentos de grupos e segmentos de cadeia cujos efeitos são transferidos ao estado eletrônico excitado da molécula fluorescente, através de acoplamentos elétron-fônon, a curva obtida deve fornecer mais de um coeficiente angular^{27,30,89}. Estes são responsáveis pelo que se identifica como efeito natural da proximidade das moléculas fluorescentes nas partes vazias da rede polimérica^{21,22,25,64,65,90-94}.

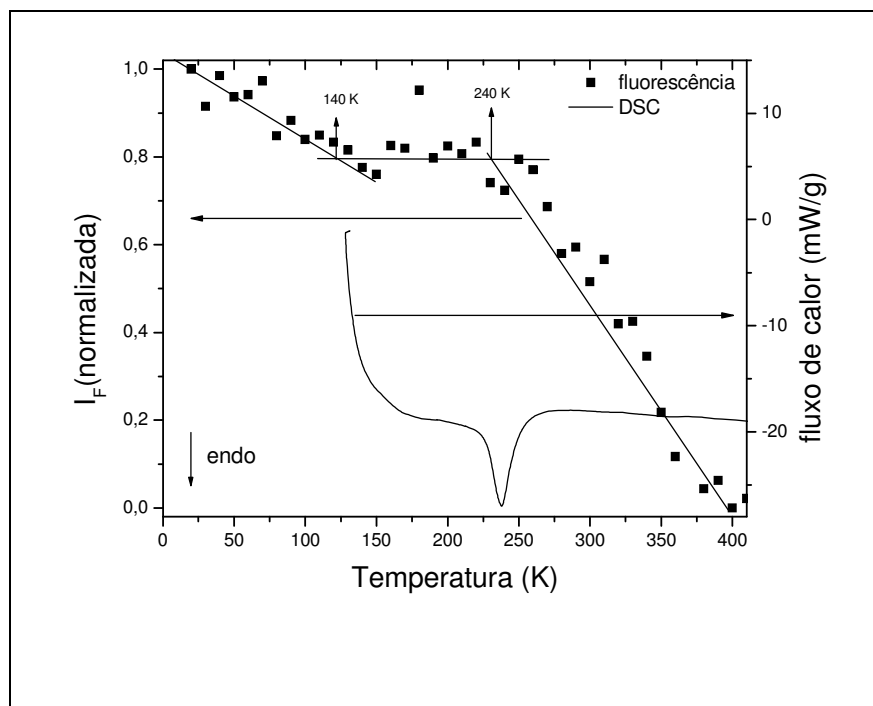


Figura 49: Curva de intensidade integrada e normalizada do espectro de fluorescência do filme PDHS/PDVS-ant em conjunto com a curva de DSC. $\lambda_{exc}=290$ nm.

Através do gráfico de variação da intensidade de fluorescência em relação à temperatura mostrados na Figura 49 é possível observar que a diminuição da fluorescência é não-exponencial e há algumas mudanças na inclinação que podem ser relacionadas às relaxações do polímero ou temperaturas de transições da matriz polimérica²⁵. Destes gráficos é possível observar uma diminuição inicial de intensidade partindo-se da menor temperatura até 140 K (-133 °C), a partir deste ponto há um aparente platô com intensidade quase constante de 150 K até 240 K (-33 °C) e então a intensidade de fluorescência continua diminuindo. Como os espectros de fluorescência foram registrados a intervalos de temperatura de 10K, os dados aqui mostrados não podem ser mais precisos que ± 10 K.

Comparando-se as temperaturas com as obtidas com a técnica de calorimetria de varredura diferencial (DSC) (Figura 47) é possível concluir que a menor temperatura corresponde ao início da transição vítrea e a mais alta temperatura ao início do processo de fusão. Também é possível notar que a transição vítrea é mais facilmente visualizada por espectroscopia de fluorescência que pela técnica de DSC.

O mesmo procedimento para determinação das temperaturas de relaxação através da técnica de fluorescência em função da temperatura foi realizado com filme de sílica PDHS/PDVS contendo 0,01% de 9-metil antraceno disperso. O gráfico de variação da intensidade de fluorescência em relação à temperatura para esta amostra encontra-se na Figura 50. Esses dados também foram obtidos em triplicata apresentando sempre o mesmo perfil.

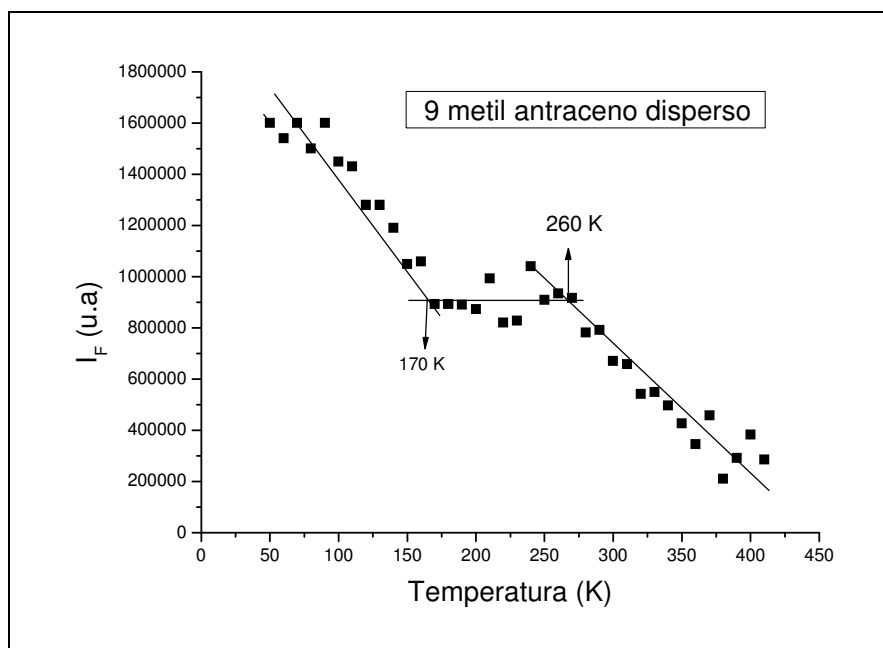


Figura 50: Intensidade integrada do espectro de fluorescência do filme PDHS/PDVS com 0,01% em massa de 9-metil antraceno sorvido. $\lambda_{exc} = 290$ nm

É possível verificar uma alteração do coeficiente angular da reta da Figura 50 partindo da menor temperatura até 170 K (-103 °C), a partir deste ponto há um aparente platô com intensidade quase constante até 260 K (-13 °C) e então a intensidade de fluorescência continua diminuindo. Assim como ocorreu com o filme PDHS/PDVS-ant, os espectros de fluorescência foram registrados a intervalos de temperatura de 10 K, os dados aqui mostrados não podem ser mais precisos que ± 10 K.

Comparando-se os dados de relaxação obtidos usando dados da espectroscopia de fluorescência em função da temperatura para o filme PDXS/PDVS-ant, o filme com metil-antraceno disperso apresentou quase o mesmo

perfil o que mostra a reprodutibilidade do experimento, a única diferença, é que para a sonda fluorescente ligada quimicamente, a resposta do início da temperatura de relaxação é recebida anteriormente, por estar muito mais próxima à matriz.

Em concordância com estes dados de relaxação, foi também medida a relaxação utilizando-se análise dinâmico-mecânica (DMA). A curva do módulo de armazenamento, E' , e o módulo de perda, E'' , do PDHS/PDVS-ant é mostrada na Figura 51. Como esperado, o filme mostra uma transição fraca e larga, com máximo em -121°C associada à temperatura de transição vítrea do material (T_g). Na temperatura próxima do ponto de fusão, cerca de -40°C é observada uma forte diminuição nos sinais dos módulos, devido à fusão de cristalitos de cadeias de silicóna.

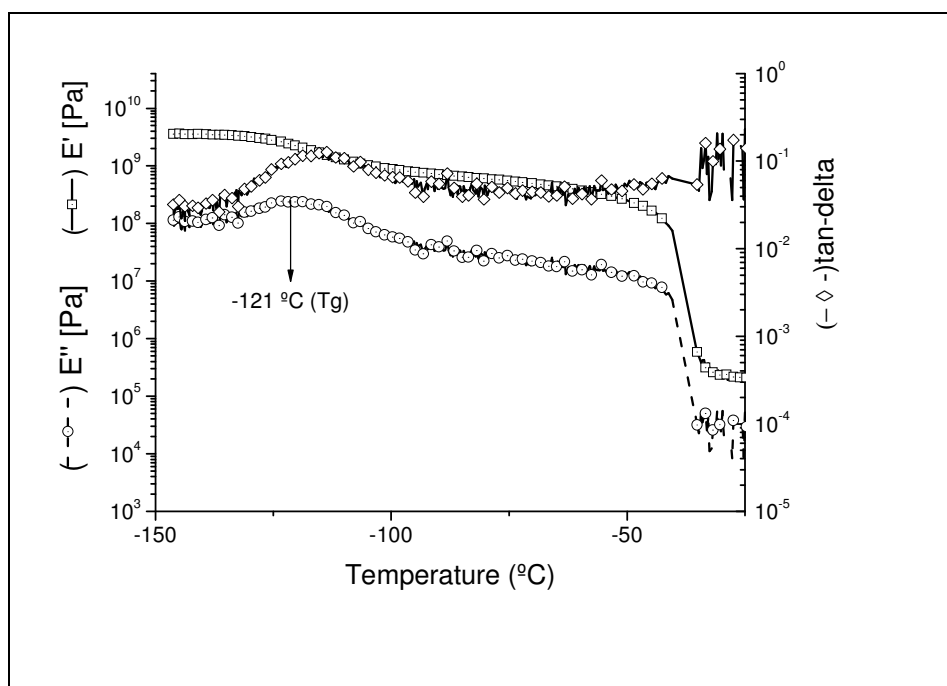


Figura 51: Análise Dinâmico-Mecânica do PDHS/PDVS-ant.

Na literatura também são encontrados dados de relaxações estudadas por outras técnicas, como é o caso de relaxações dielétricas. As chamadas relaxações dielétricas anômalas de poli(dimetilsiloxanos) (PDMS) foram estudadas por Adachi e colaboradores⁹⁵. Neste estudo, medidas dielétricas foram complementadas por

estudos morfológicos usando DSC e microscopia de polarização ótica. Para o estudo foram preparadas amostras amorfas de PDMS pelo rápido resfriamento das amostras na razão de 50K/minuto de 298 a 115 K. O módulo de perda (ϵ'') foi medida a várias temperaturas usando grau de aquecimento de 0,3 K/minuto à frequências de 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz e 100 kHz. Na curva de absorção dielétrica de ϵ'' versus temperatura para amostra altamente amorfa de PDMS foi observado um pico estreito em 155 K que foi atribuído à movimentação de segmentos não tensionados da fase amorfa do polímero. Um pico largo posicionado entre 165 e 180 K foi atribuído à movimentação de segmentos amorfos situados entre as regiões cristalinas.

4.5 – Reações da silicona com 9-vinil carbazol

O mecanismo de reação entre o 9-vinil carbazol e a silicona PDHS é o mesmo já descrito anteriormente, por reação de hidrossililação.

4.5.2- Reação estequiométrica entre o PDHS e o 9-vinil carbazol (razão molar Si-H:-CH=CH₂ igual a 1:1)

O produto da reação estequiométrica entre a silicona PDHS e o 9-vinil carbazol foi obtido utilizando-se uma proporção de grupos reativos igual à razão molar de grupos Si-H (presente no PDHS) e de grupos -CH=CH₂ (presente na molécula luminescente) de 1:1, assim como ocorreu com a reação estequiométrica com o 9-vinil antraceno. A nova silicona luminescente, nomeada de *PDHS-carb estequiométrica*, foi caracterizada por FTIR e RMN de ¹³C DEPT, ¹H e ²⁹Si.

As absorções no FTIR da silicona foram discutidas anteriormente e além das bandas já verificadas, observou-se no espectro do PDHS-carb (Figura 52) em aproximadamente 3050 cm⁻¹ absorções fracas associadas ao estiramento C-H do anel aromático do carbazol. Como esperado após a *reação estequiométrica* (SiH : CH₂=CH₂, 1:1) entre a sonda 9-vinil carbazol e o PDHS a banda em 2127 cm⁻¹ desaparece, indicando que todo Si-H participou da reação de hidrossililação.

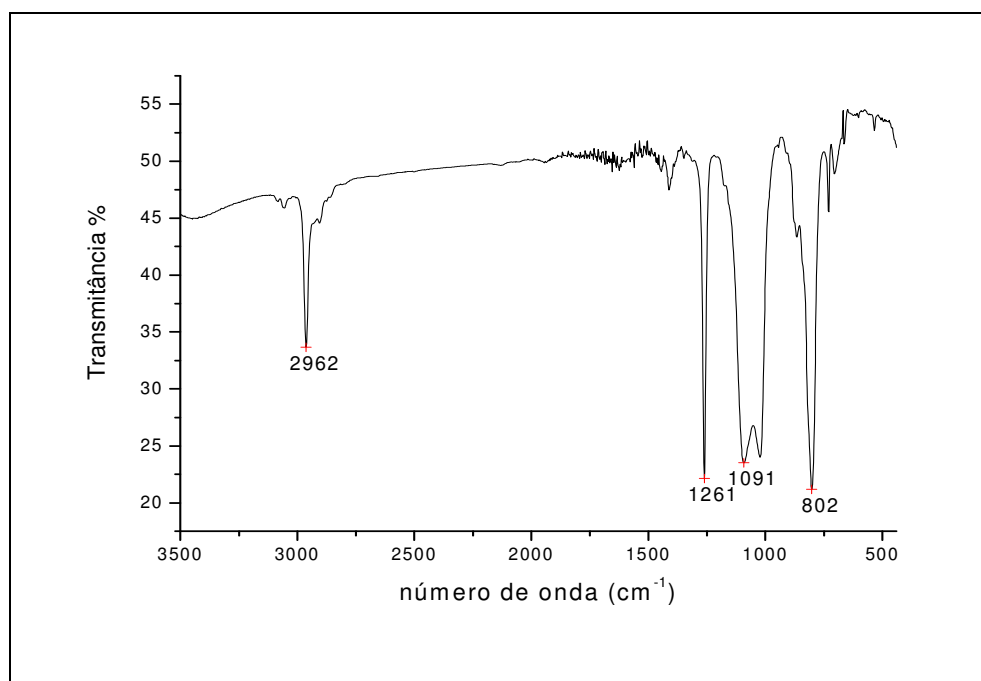


Figura 52: Espectros de FTIR das amostras PDHS- carb *estequiométrico* feita em janela de NaCl.

O espectro de RMN de ^1H do PDHS-carb estequiométrico (Figura 53), apresenta um singleto centrado em aproximadamente 0,25 ppm característico de prótons dos grupos metilas da cadeia lateral da silicona ⁷³, que é o mesmo sinal observado na silicona de partida PDHS. Os sinais de prótons dos anéis aromáticos estão presentes na região compreendida entre 6,8 e 7,5 ppm. Por fim, deslocamentos situados entre 2,1 e 2,7 ppm são atribuídos aos grupos metilênicos ($-\text{CH}_2-$) que foram formados após a reação de hidrossililação.

No espectro de RMN de ^{29}Si (Figura 54) do PDHS-carb estequiométrico, há a presença de um pico, em 7,0 ppm, atribuído aos segmentos do tipo M, ou seja, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ provenientes da incorporação da sonda fluorescente 9-etil carbazol ao polímero, além do pico em -22,0 ppm referente ao segmento D, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{O})_2$ presente ao longo de todo esqueleto do polímero.

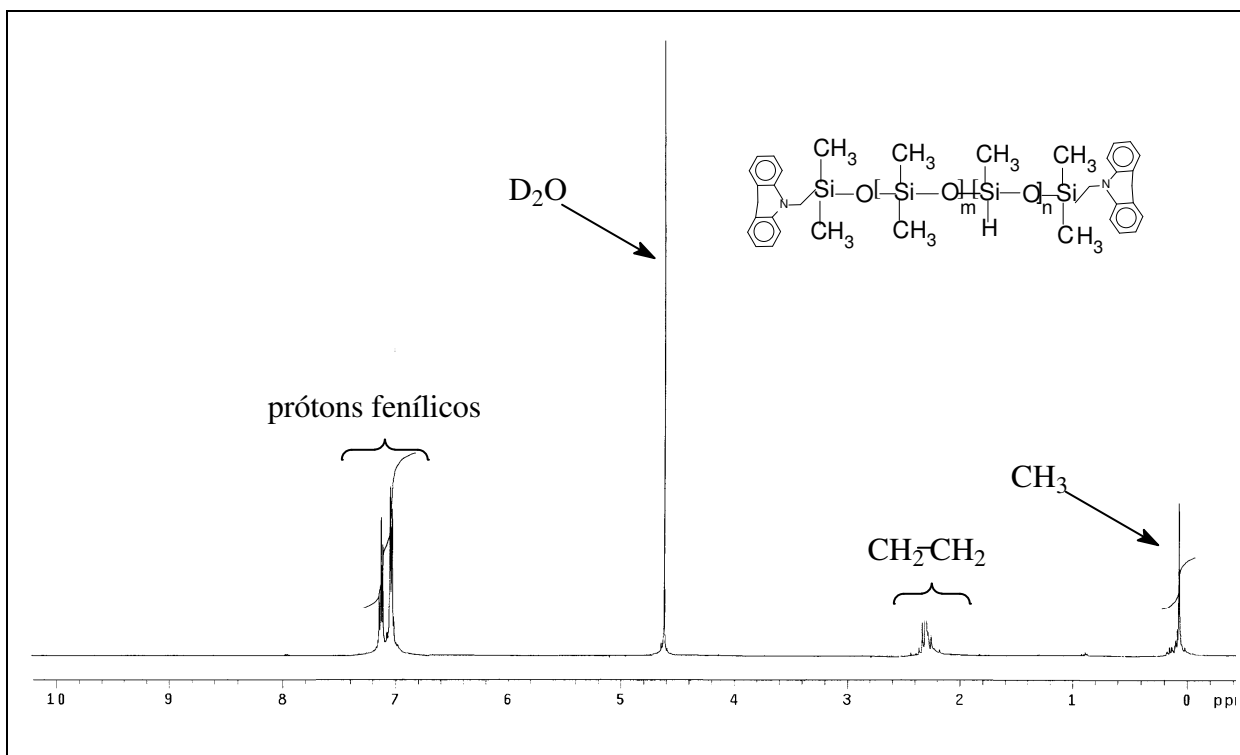


Figura 53: RMN de próton (^1H) do PDHS-carb estequiométrico.

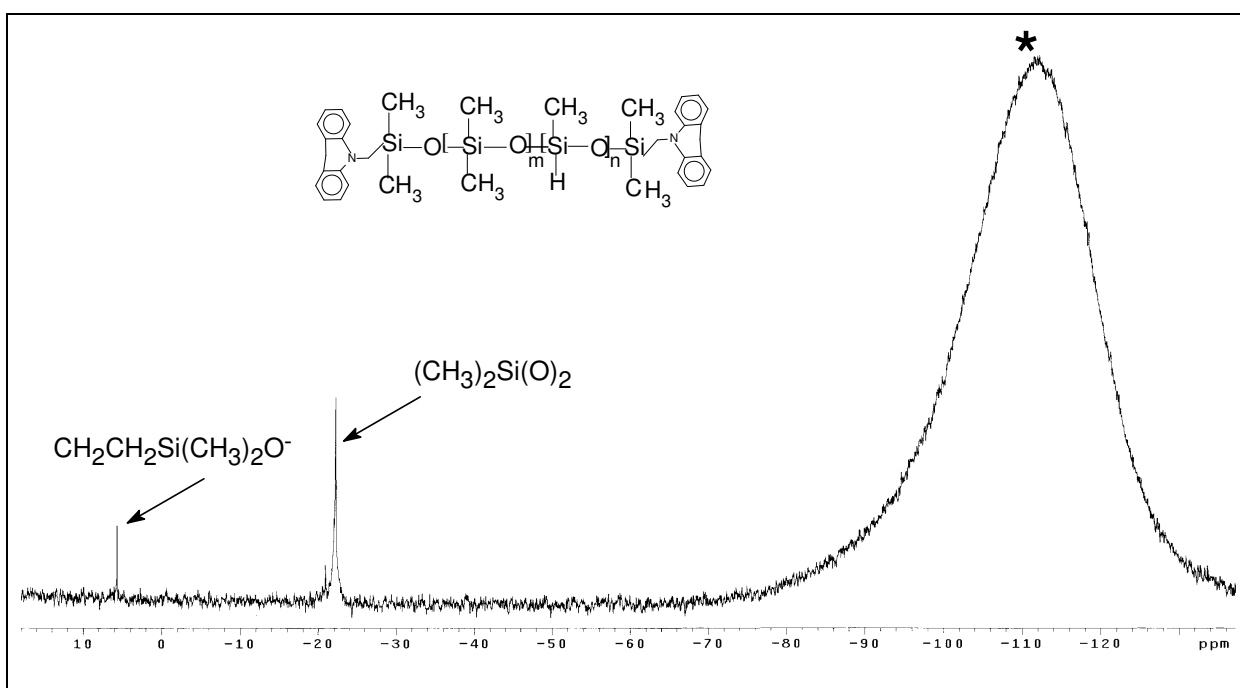


Figura 54: RMN ^{29}Si da sílica PDHS-carb estequiométrico. (* = Si da SiO_2 do tubo / porta amostra), padrão TMS.

No espectro de RMN do PDHS-carb estequiométrico há deslocamentos com fase positiva entre 0 e 5 ppm que se referem às metilas ligadas ao silício da cadeia ao longo da polímero, e é possível notar os mesmos deslocamentos apresentadas no espectro de 9- vinil antraceno para os CH dos anéis aromáticos de 120 a 140 ppm, e como era esperado o deslocamento referente ao grupo CH₂, com fase negativa, deslocou-se para cerca de 30 ppm, confirmando reação da dupla ligação com Si-H, já que ao perder a dupla ligação o grupo CH₂ desloca-se para deslocamentos menores.

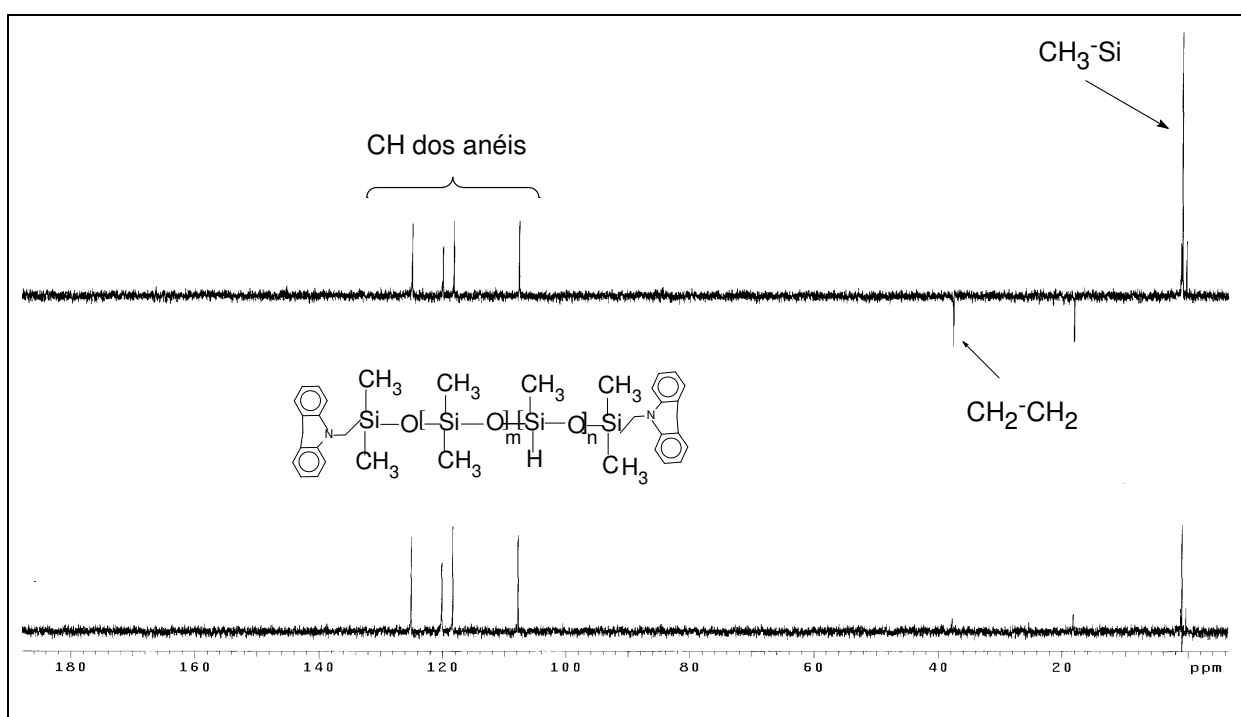


Figura 55: RMN ¹³C DEPT da silicona PDHS-carb estequiométrica.

4.5.2- Reação não-estequiométrica entre o PDHS e o 9-vinil carbazol

O produto da reação não estequiométrica entre a silicona PDHS e o 9-vinil carbazol foi obtido para uma razão molar de grupos Si-H (presente no PDHS) e de grupos -CH=CH₂ (presente na molécula fluorescente) de 1:1x10⁻⁵. Este material foi denominado de *PDHS-carb não estequiométrico*.

O espectro de fluorescência após uma hora de reação é mostrado na Figura 56, podendo-se notar uma redução na intensidade relativa da banda (0,0), ou seja, no primeiro pico em 350 nm provavelmente devido ao efeito de filtro interno. Esse espectro foi comparado com o da molécula 9H-carbazol-9-etanol (molécula modelo), Figura 57, a fim de se avaliar os deslocamentos espectrais que ocorreram após a reação.

Comparando-se os espectros do 9-vinil carbazol em solução de PDHS com o espectro do material formado após a reação, chamado de PDHS-carb não estequiométrico (Figura 58), fica evidente que após a reação de hidrossililação, há um deslocamento espectral das bandas para comprimentos de ondas maiores. Esse deslocamento deixa o espectro com as mesmas bandas característica da molécula modelo 9H-carbazol-9-etanol, ou seja, duas bandas: uma em 350 nm e outra em 365 nm.

Este deslocamento para energias menores indica que o rompimento da dupla ligação faz com que a energia do sistema carbazol diminua, sugerindo que a energia é aumentada com o aumento da ressonância do sistema da qual o grupo vinila participava com alguma contribuição.

Através das curvas de decaimento de fluorescência na escala de nano-segundos também é possível comprovar a ocorrência da ligação do carbazol à cadeia de sílica. Foram feitas as medidas de decaimento do 9-vinil carbazol em solução de PDHS (concentração de 1×10^{-5} mol L⁻¹), do produto da reação não estequiométrica, PDHS-carb e do 9-etil carbazol em filme de sílica (Figura 59 e Tabela 5).

Como o comportamento do tempo de decaimento de fluorescência do filme de sílica contendo 0,01% de carbazol ligado quimicamente apresentou comportamento similar ao apresentado para o PDHS-carb, serão discutidos em conjunto os resultados destes dois materiais para facilitar a compreensão do sistema carbazol. No entanto os outros estudos relativos ao filme serão apresentados com maior detalhamento no tópico a seguir.

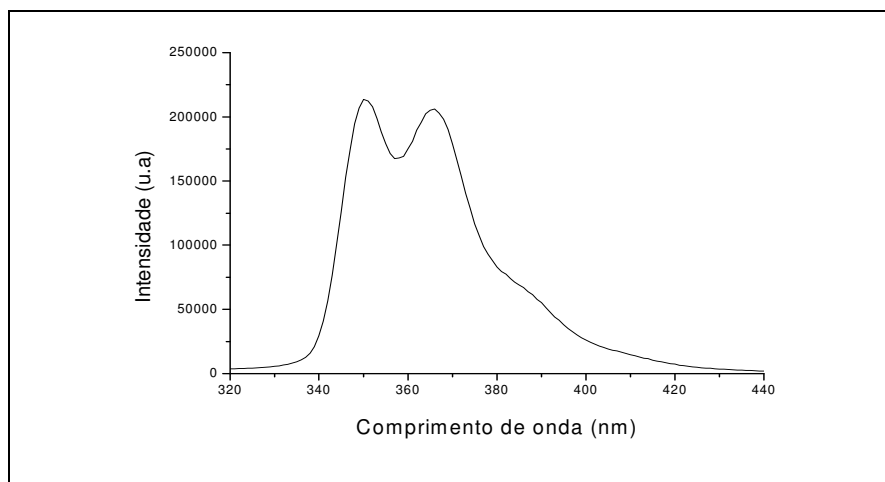


Figura 56: Espectros de fluorescência ($\lambda_{\text{exc}} = 290 \text{ nm}$) do PDHS-carb.

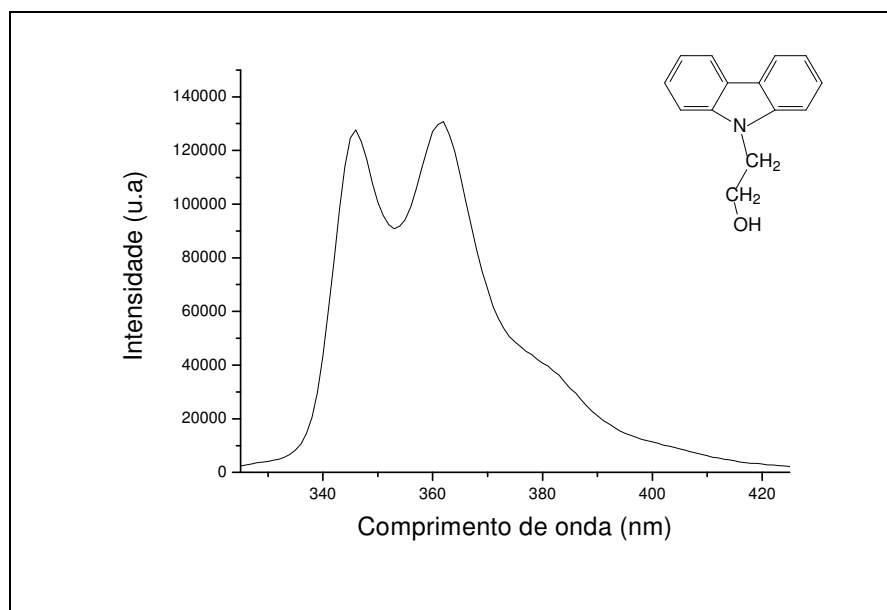


Figura 57: Espectro de fluorescência ($\lambda_{\text{exc}} = 290 \text{ nm}$) do 9H-carbazol-9-etanol em PDHS ($1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$).

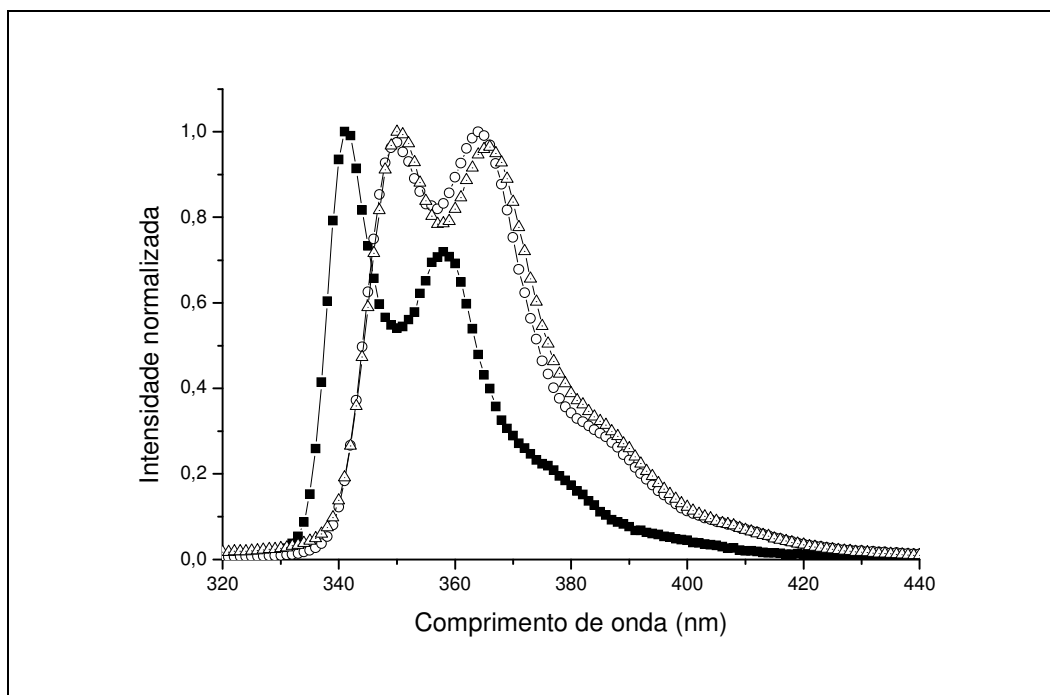


Figura 58: Espectros normalizados de fluorescência ($\lambda_{\text{exc}} = 290 \text{ nm}$) do: (-■-) 9-vinil carbazol em solução de PDHS ($1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$); (-o-) 9H-carbazol-9-etanol em PDHS ($1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) (-Δ-) PDHS-carb não estequiométrico.

Tabela 5: Decaimento de fluorescência usando $\lambda_{\text{exc}} = 290 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 350 \text{ nm}$: (a) 9-vinil carbazol em PDHS ($1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), (b) PDHS-carb *não estequiométrica* (c) PDHS/PDVS-carb. Medidas à temperatura ambiente.

Amostra	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	χ^2
a	6,2 (100%)	-----	1,11
b	10,1 (97%)	3,4 (3 %)	1,12
c	11,2 (99%)	2,4 (1%)	1,15

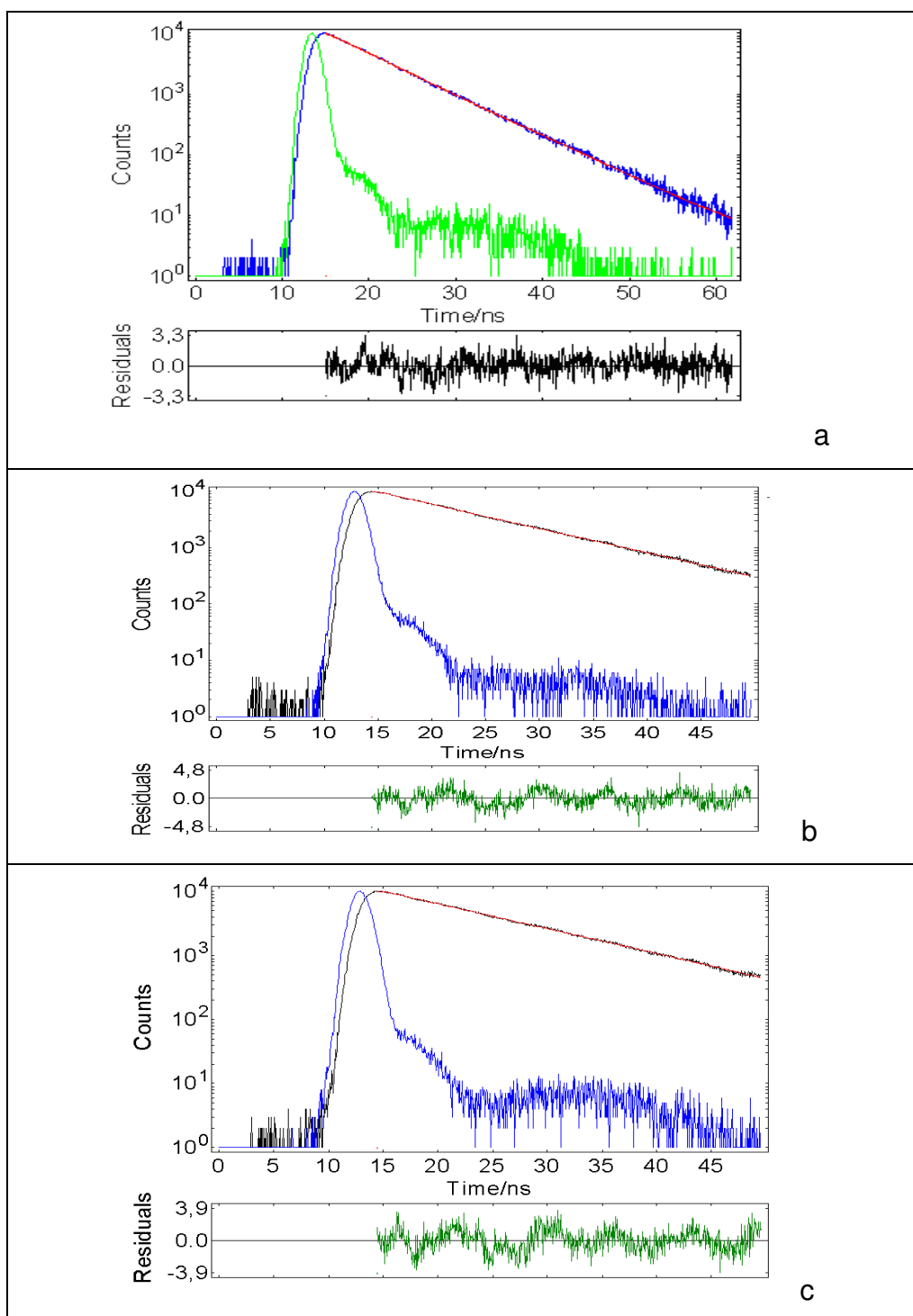


Figura 59: Curvas de decaimento de fluorescência usando $\lambda_{\text{exc}} = 290$ nm e monitorado em 350 nm e na temperatura ambiente (a) 9-vinil carbazol em PDHS, 1×10^{-5} mol L $^{-1}$ (b) PDHS-carb não estequiométrico (c) PDHS/PDVS-carb.

A partir destes dados e dos perfis das curvas de decaimento a temperatura ambiente, observou-se que quando o carbazol está ligado à cadeia polimérica o

decaimento torna-se bi-exponencial, com um componente mais longo em torno de 10 ns (~ 97%) e um mais curto, de 2,4 a 3,4 ns, com amplitude bastante menor (~ 2%). O valor para o componente mais longo coincide com os obtidos para outros sistemas que possuem a unidade carbazol como emissor isolado, enquanto que o componente mais curto é resultado da supressão dinâmica sofrida por unidades carbazol em presença de outras unidades carbazol^{96, 97}.

A mudança de monoexponencial para biexponencial, antes e após a ligação dos grupos carbazóis à cadeia de silicóna respectivamente, é atribuída ao fato de antes da ligação os grupos emissores terem uma maior mobilidade o que não permite que eles fiquem totalmente isolados. Por outro lado também não é acentuada a aproximação entre unidades carbazol, que tem a característica de apresentarem um tempo de decaimento em torno de 3 ns³⁵, já que ao se movimentarem não atingem a configuração espacial desejada para que ocorra uma supressão dinâmica relevante. E, portanto, é obtida para o carbazol não ligado uma curva monoexponencial com o tempo de decaimento em torno de 6,2 ns que melhor representa o tempo de decaimento da espécie em solução.

A fim de verificar a melhor conformação espacial da molécula de silicóna com grupos carbazóis ligados à cadeia lateral, foi feita uma simulação no programa Hyper Chem v 6.3 (Figura 60). De acordo com a simulação, utilizando-se a molécula de silicóna com 2 unidades carbazol nos dois finais da cadeia, não é possível uma aproximação entre duas unidades da sonda. Deste modo, se existir a aproximação entre as elas deve ser intermolecular. Entretanto, como não se observa a emissão de excímeros, mesmo que a aproximação intermolecular seja possível, ela não se dá com orientação necessária para ter os anéis sobrepostos.

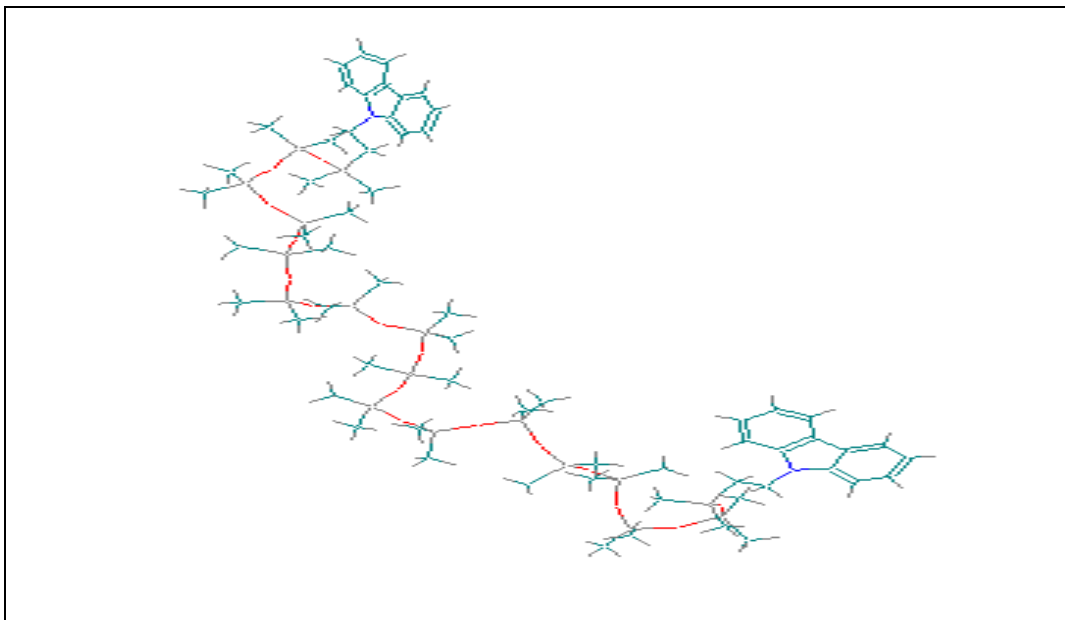


Figura 60: Estrutura molecular simulada no vácuo à 298,15°C da silicona PDHS com grupos carbazóis ligados nos finais de cadeia . Foram utilizados 17 meros $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$.

4.5.3- Filme de silicone contendo carbazol ligado à rede

A rede silicona contendo 9-vinil carbazol ligado covalentemente foi preparada de forma similar aquela contendo 9-vinil antraceno. Foi também obtida uma amostra do material contendo 9H-carbazol 9-etanol sorvido. O grau de reticulação para os filmes contendo carbazol também foi obtido da mesma maneira que para os filmes de silicona contendo antraceno ligado ou apenas sorvido.

As curvas de Q_i em função do tempo são apresentadas na Figura 61. Assim como observado anteriormente, para as redes contendo carbazol o intumescimento das amostras acontece até que seja atingido um equilíbrio, e a partir desse ponto o coeficiente passa a não mais variar com o tempo. Os testes foram feitos em triplicata para cada um dos dois tipos de filmes de silicona, e em cada um dos gráficos são mostradas as três curvas obtidas. Os valores de $Q_{i(\text{eq})}$, M_c e n^{FR} para os filmes PDHS/PDVS-carb e PDHS/PDVS contendo 9H-carbazol 9-etanol (0,01% em massa) foram calculados como mostrado no capítulo anterior e os valores encontrados estão na Tabela 6. Do mesmo modo que ocorreu para as siliconas contendo antraceno ligado ou sorvido na rede, os valores de $Q_{i(\text{eq})}$, n^{FR} , e M_c foram concordantes entre si,

sendo possível entender que o carbazol também não interferiu de forma significativa nas reações de reticulação das cadeias poliméricas.

Tabela 6: Valores de coeficiente de intumescimento no equilíbrio ($Q_{i(eq)}$), densidade de reticulação (n^{RF}), e massa molar média entre nós da rede (M_c), obtidos a partir do intumescimento dos filmes PDHS/PDVS-carb e e PDHS/PDVS com 9H-carbazol 9-etanol (0,01%), em tolueno.

Amostra	$Q_{i(eq)}$	$n^{RF} (10^{-4} \text{ mol cm}^{-3})$	$M_c (\text{g mol}^{-1})$
PDHS/PDVS-carb	$3,72 \pm 0,02$	3,3	2947
PDHS/PDVS-9H-carbazol 9-etanol	$3,17 \pm 0,04$	3,2	3040

Com o filme contendo o carbazol sorvido foi feito o TGA (Figura 62) que demonstrou comportamento similar ao filme PDHS/PDVS-ant, podendo-se concluir que tanto o material ligado covalentemente à rede quanto apenas disperso não altera as temperaturas de decomposição do filme.

A análise do material, PDHS/PDVS-9H-carbazol 9-etanol disperso, feita por DSC mostra que a rede de silicona tem sempre as mesmas temperaturas de relaxação esteja a sonda ligada covalentemente ao polímero reticulado ou apenas dispersa (Figura 63), ou seja, em cerca de -35°C observa-se um pico endotérmico, referente à fusão, e em -82°C há um pico exotérmico associado à cristalização do material, que ocorreu na curva de resfriamento, além de haver inflexão próxima a -120°C característica de uma transição vítrea, assim como já observado no item 4.4.2.

Para as análises dos processos de relaxação por espectroscopia de fluorescência, as mesmas condições de análise descritas para o filme PDHS/PDVS-ant foram mantidas exceto as faixas de emissão e o comprimento de onda de excitação, ou seja, o material a ser analisado foi mantido sob vácuo dinâmico e a temperatura do sistema foi variada de 20 a 410 K, com um intervalo de 10 K. A

amostra não foi removida ou as condições modificadas durante toda a aquisição dos espectros, de modo que as intensidades de fluorescência podem ser confiantemente comparadas. A Figura 64 mostra os espectros adquiridos para o filme de silicona com 9H-carbazol-9-etanol disperso concentração de corante de 0,01%.

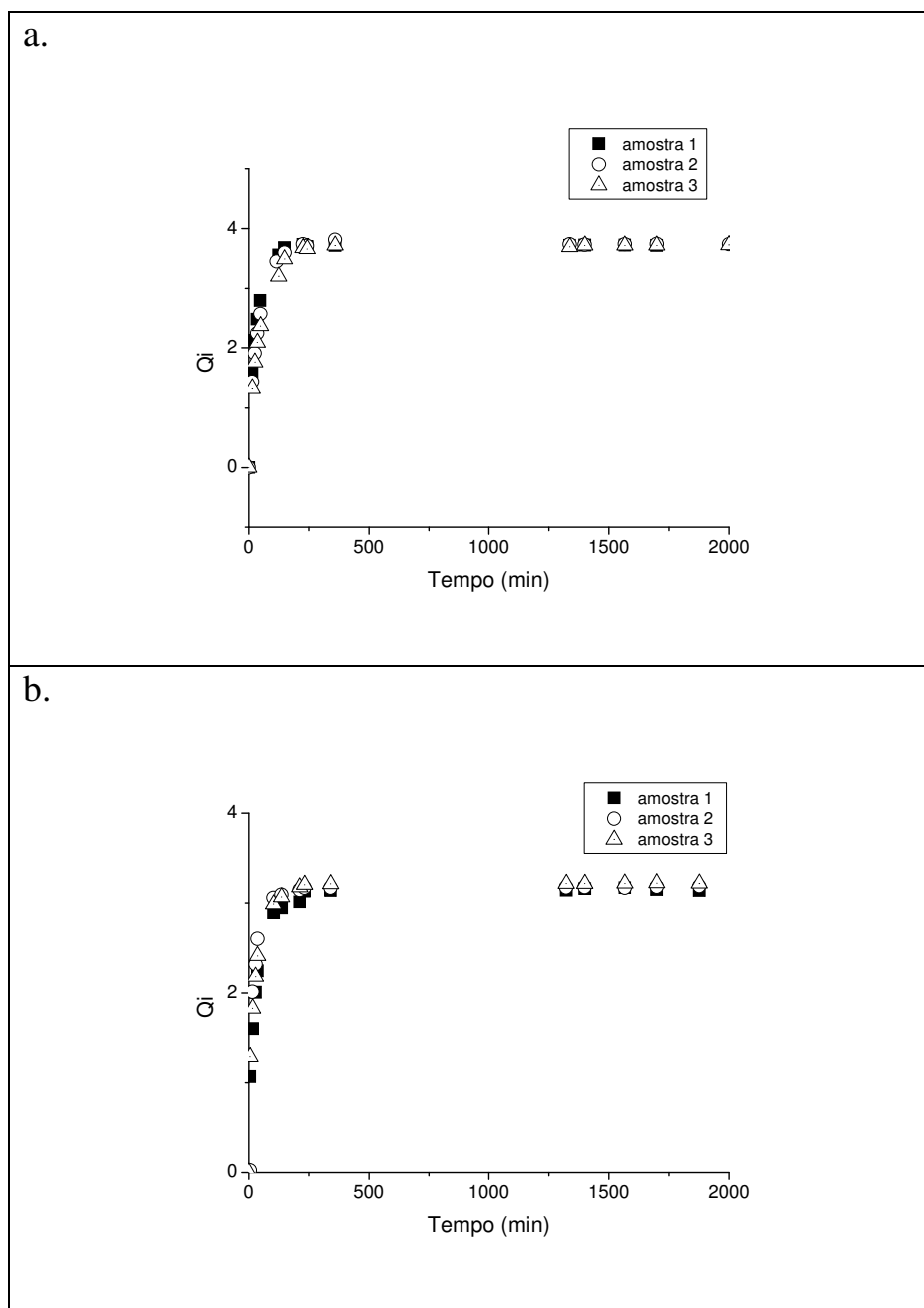


Figura 61: Curva de coeficiente de intumescimento em função da temperatura para 3 amostras (a) do filme PDHS/PDVS-carb e (b) do filme PDHS/PDVS com 9-H carbazol 9 etanol disperso.

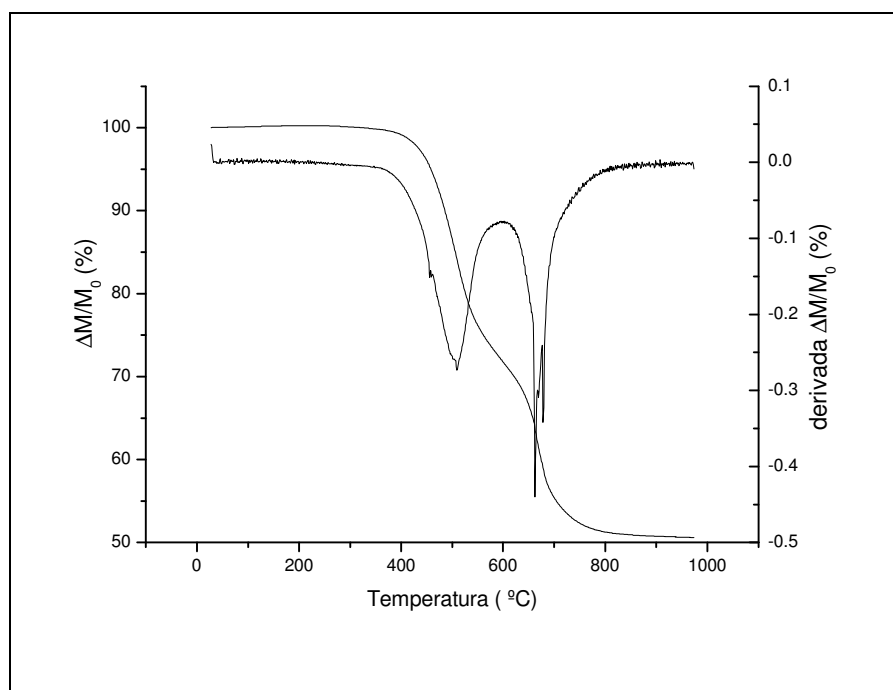


Figura 62: TGA para a amostra de 9H-carbazol 9-etanol disperso na rede.

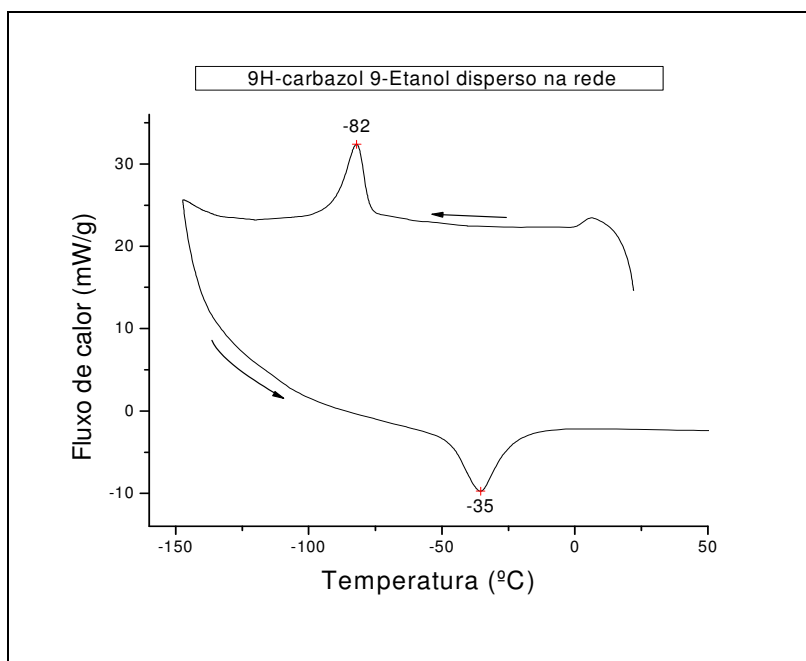


Figura 63: Curva de DSC para a amostra de 9H-carbazol 9-etanol disperso na rede.

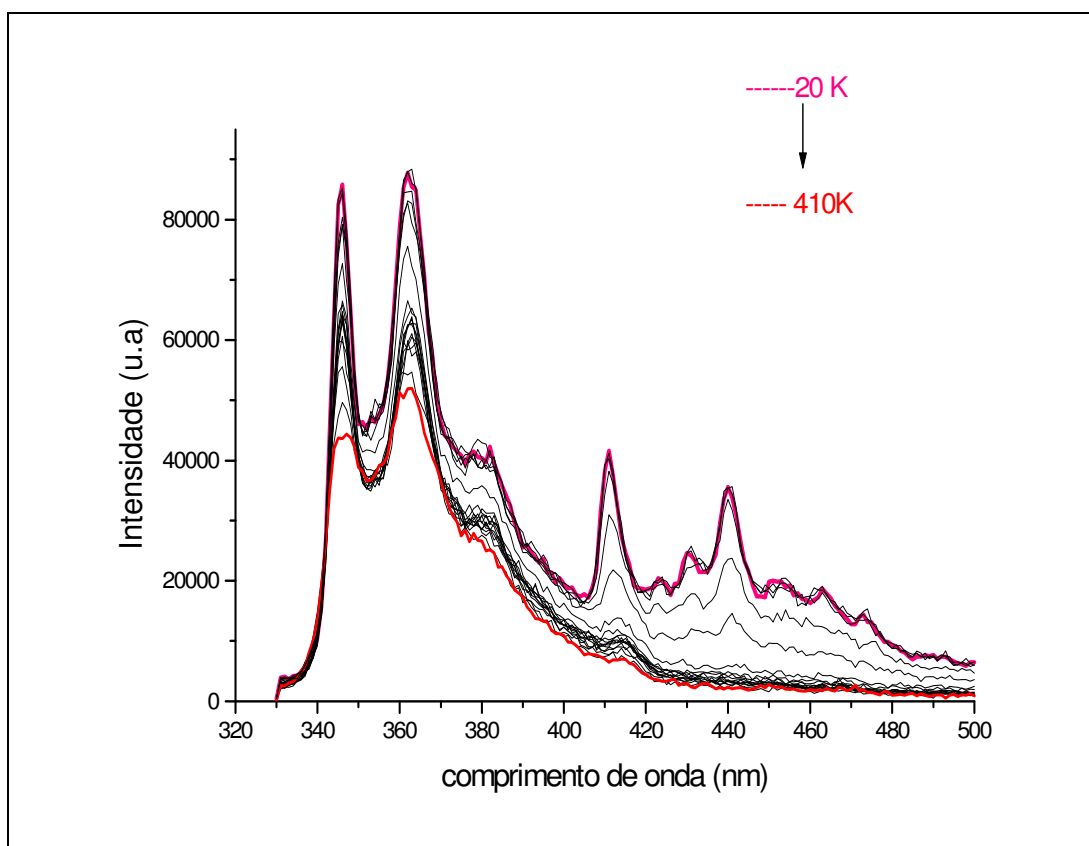


Figura 64: Espectros de luminescência do filme de silicôna com 9H-carbazol-9-etanol sorvido (0,01% em massa), na faixa de temperatura de 20 a 410 K. $\lambda_{exc} = 290$ nm.

Nos espectros de emissão do 9H-carbazol 9-etanol sorvido no filme PDHS/PDVS (Figura 64) foi possível observar que de forma geral, a intensidade dos espectros diminui conforme a temperatura do sistema aumenta. O perfil do espectro varia, uma vez que a baixas temperaturas, o carbazol apresentou diferentes fenômenos. De 20 K até 150 K, nota-se que a banda centrada a 440 nm possui uma estrutura vibrônica e que a perda de intensidade ocorre lentamente. Em 150 K, a banda perde resolução, e se torna desestruturada e de intensidade baixa. Esta banda pode estar relacionada com dois fenômenos: à emissão da fosforescência, que ocorre a baixas temperaturas e a existência de excímeros na conformação sanduíche, chamados de excímeros de baixa energia ³⁵. No caso do sistema estudado neste trabalho, o excímero sanduíche deixaria de existir a uma temperatura de aproximadamente 150 K, ou seja, a temperatura que as cadeias da silicôna começam a se movimentar. Assim, é possível concluir que as bandas situadas entre

400 e 500 nm podem estar relacionadas à fosforescência do material e aos excímeros de baixa energia.

Para comprovar a existência de processos envolvendo o estado triplete da molécula de carbazol, foram feitas as medidas de fosforescência do filme de PDHS/PDVS- carb e do filme PDHS/PDVS com 9H-carbazol 9-etanol disperso na rede na temperatura ambiente e a 77 K. Para ambas as amostras na temperatura ambiente não se observaram a emissão de fosforescência, portanto a emissão que se observa a esta temperatura, é devida unicamente à fluorescência das espécies existentes no polímero. A 77 K, no entanto, observa-se a emissão com alguma estrutura vibrônica, centrada a 440 nm e de intensidade média, comprovando a existência da fosforescência a baixas temperaturas. A Figura 65 mostra a estrutura vibrônica do espectro de fosforescência comparado à do espectro de fluorescência, obtidos a 77 K para a amostra de PDHS/PDVS- carb, e a Figura 66 mostra os espectros da amostra PDHS/PDVS com 9H-carbazol 9-etanol disperso.

Uma curva monoexponencial de tempo de decaimento da fosforescência foi obtida e forneceu um valor de 3,15 s para o tempo de vida da fosforescência no material, a 77 K, o que está de acordo com resultados anteriormente encontrados em estudos realizados por nosso grupo de pesquisa ³⁵. A Figura 67 apresenta as curvas de decaimento.

A banda relativa à emissão da fluorescência se comporta de maneira semelhante à banda da fosforescência, ou seja, diminui com o aumento de temperatura, no entanto, não se extingue como é esperado para a fosforescência, e tem a sua menor intensidade em 410 K. Com base no espectro apresentados na Figura 64 é possível determinar a intensidade total como a área sob o espectro de cada curva, $I_F(T)$, a qual foi graficada em função da temperatura. (Figura 68). E como observado para o estudo de relaxação usando fluorescência em função da temperatura para o filme PDHS/PDVS-ant, o filme com carbazol sorvido apresentou quase o mesmo perfil, mostrando novamente a reprodutibilidade do experimento, e como era esperado, para a sonda fluorescente ligada quimicamente, a resposta do início da temperatura de relaxação é recebida anteriormente, por estar muito mais próxima à matriz.

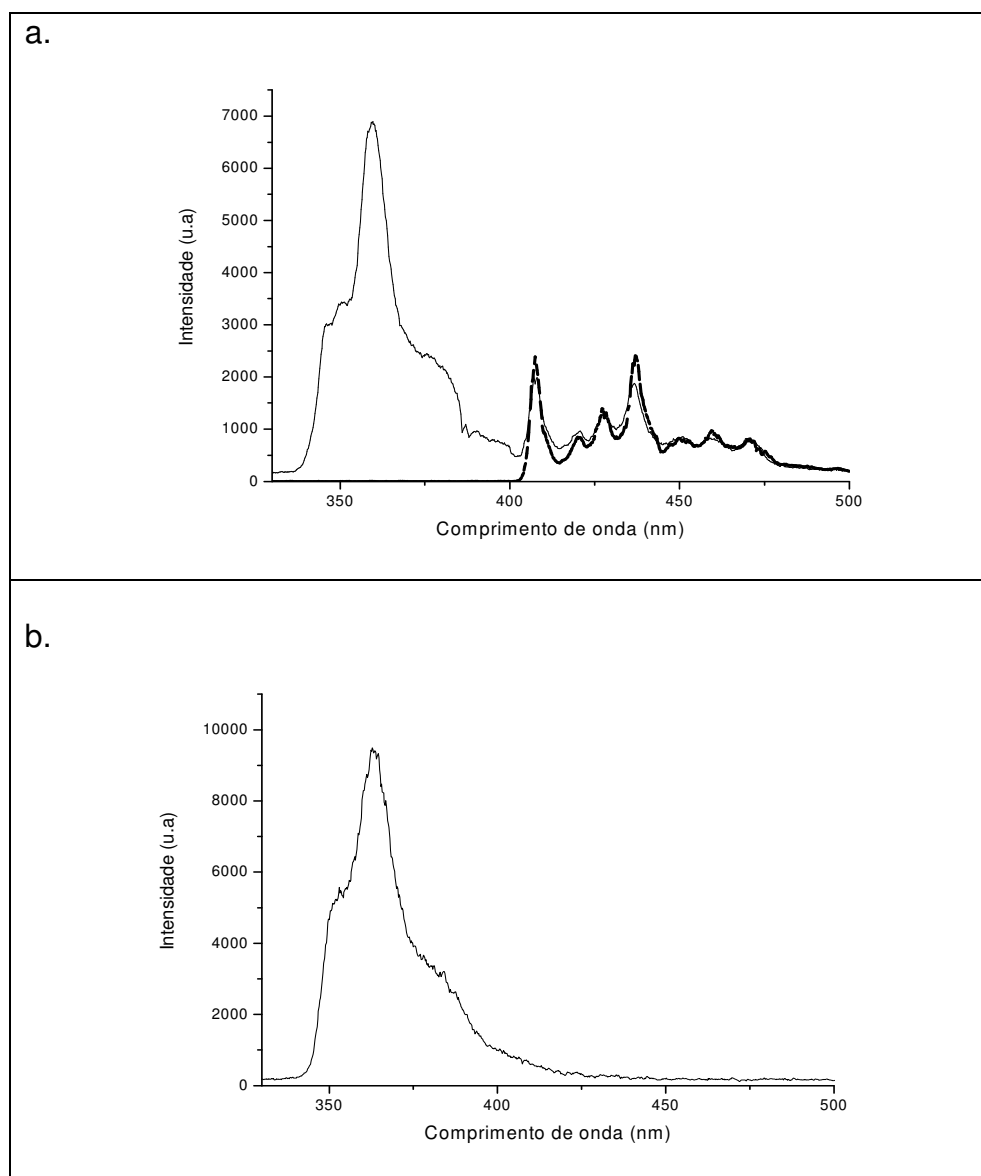


Figura 65: Espectro de emissão do filme de PDHS/PDVS com 9H-carbazol-9-etanol sorvido (0,01% em massa) à: **a)** 77 K e **b)** temperatura ambiente. (—) emissão total (---) fosforescência. ($\lambda_{exc} = 295$ nm).

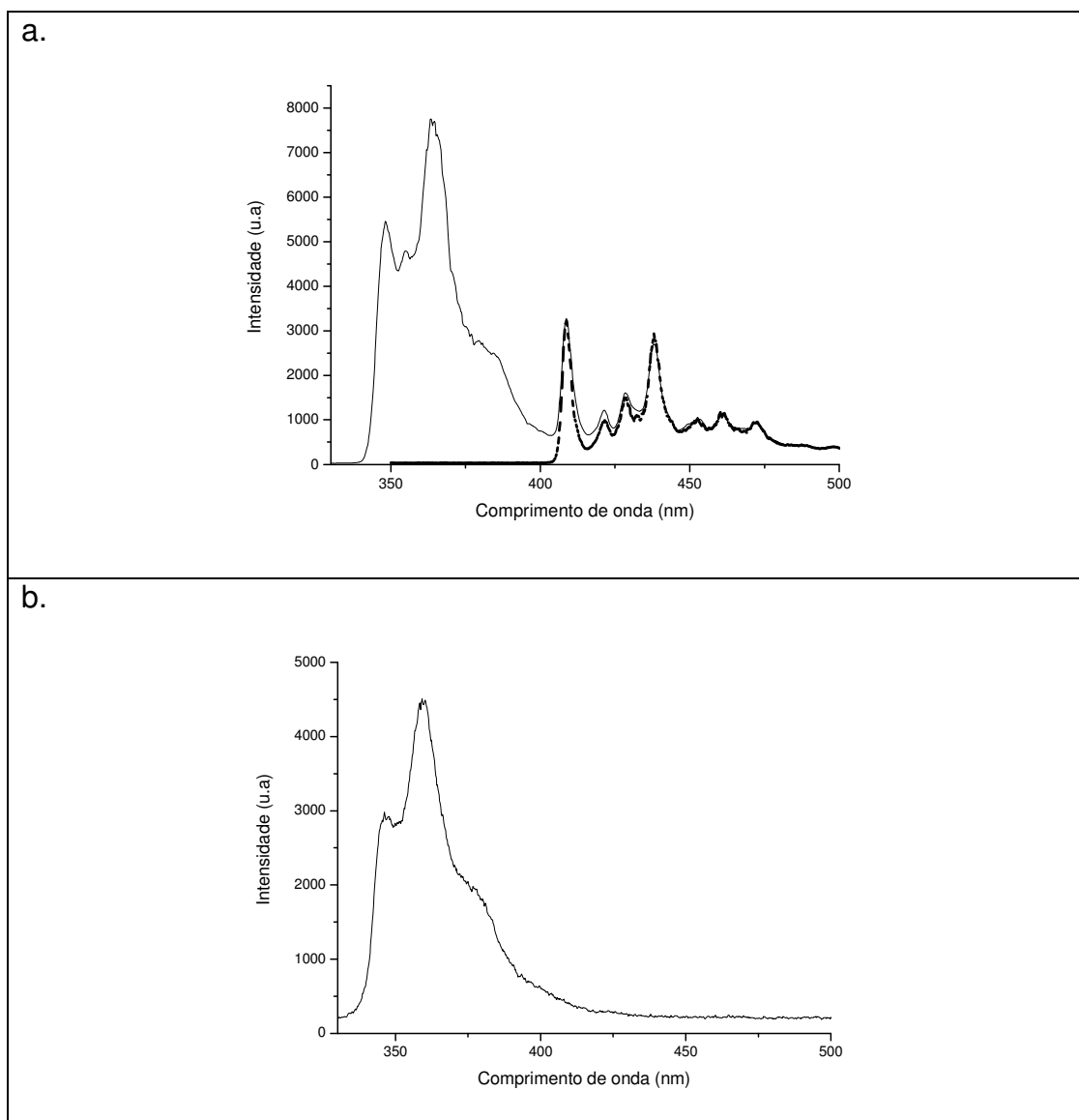


Figura 66: Espectro de emissão obtidos em condições fotoestacionárias do filme de PDHS/PDVS carb à: **a)** 77 K e **b)** temperatura ambiente. (—) emissão total (---) fosforescência. ($\lambda_{exc} = 295$ nm).

O mesmo procedimento para determinação das temperaturas de relaxação através da técnica de fluorescência em função da temperatura foi realizado com filme de sílica PDHS/PDVS-carb. O gráfico de variação da intensidade de fluorescência em relação à temperatura para esta amostra encontra-se na Figura 69. Esses dados também foram obtidos em triplicata apresentando sempre o mesmo perfil.

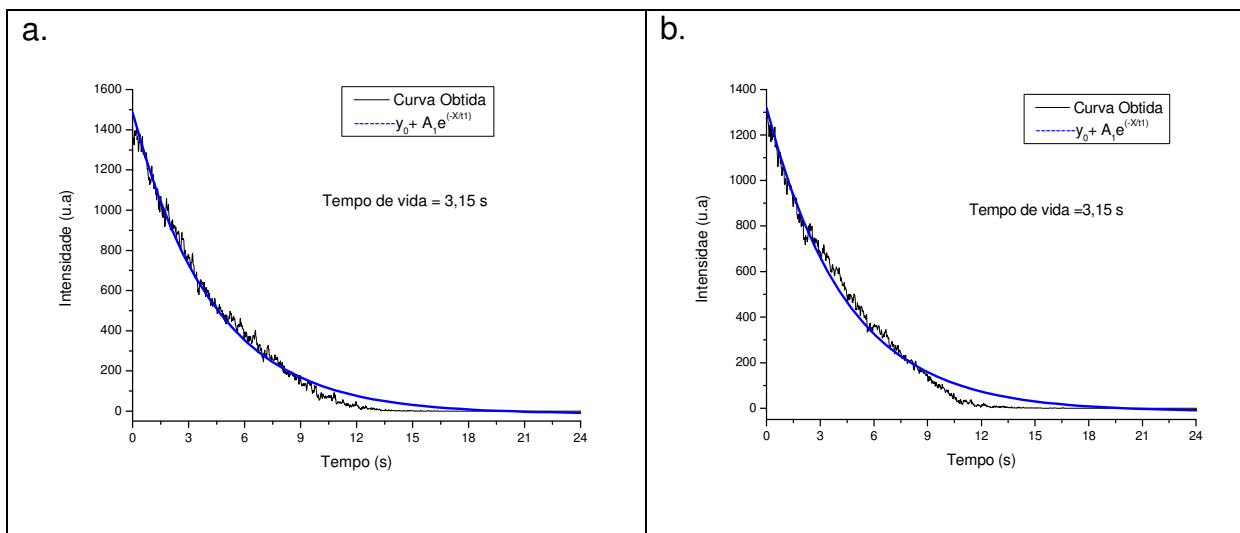


Figura 67: Curva de decaimento de fosforescência obtida para o filme: (a) PDHS/PDVS-com 9H-etanol 9-carbazol sorvido (0,01% em massa) (b) PDHS/PDVS-carb. $\lambda_{exc} = 290$ nm e $\lambda_{em} = 440$ nm.

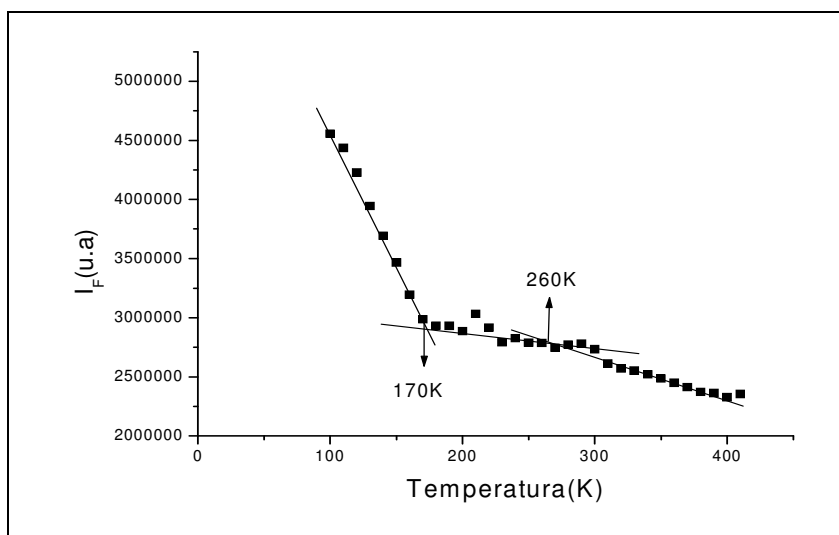


Figura 68: Intensidade integrada do espectro de fluorescência do filme de sílica com 9H-carbazol-9-etanol sorvido (0,01% em massa), na faixa de temperatura de 20 a 410 K. $\lambda_{exc} = 290$ nm.

É possível verificar uma alteração do coeficiente angular da reta da Figura 69 partindo da menor temperatura até 130 K (-143 °C), referente ao início da transição vítrea, a partir deste ponto há um declínio até 230 K (-43 °C), correspondente ao início do processo de fusão, e então ocorre uma nova alteração no coeficiente angular da reta. Comparando-se os dados de relaxação obtidos usando fluorescência em função da temperatura para o filme de sílica com 9H-carbazol-9-

etanol sorvido, o filme contendo a sonda ligada forneceu uma resposta do início da temperatura de relaxação a uma temperatura menor que a sonda não ligada.

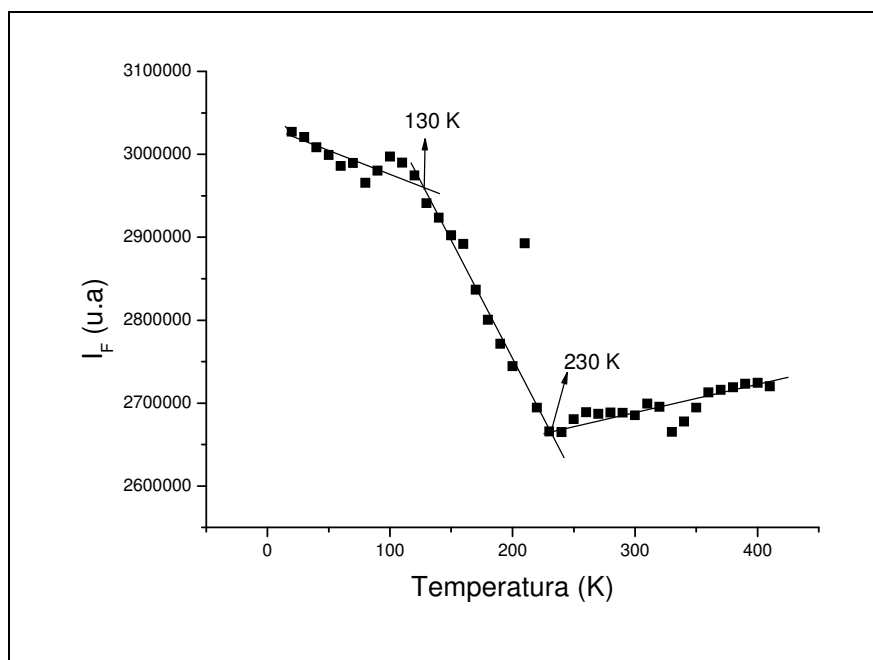


Figura 69: Intensidade integrada do espectro de fluorescência do filme PDHS/PDVS-carb, na faixa de temperatura de 20 a 410 K. $\lambda_{exc}=290$ nm.

5- CONCLUSÕES

Neste estudo foi possível mostrar que sondas luminescentes contendo grupos vinílicos podem ser facilmente incorporadas a polímeros de silicón contendo função Si-H por reação de hidrossililação, sendo vantajoso o método por poder ser conduzido em condições brandas. Técnicas de luminescência se mostraram muito úteis para comprovar o sucesso da reação, mesmo que a quantidade relativa do fluoróforo seja muito baixa. Tanto as bandas de emissão, quanto o tempo de decaimento da sonda se comportaram de diferentes maneiras quando são comparadas moléculas livres e moléculas ligadas à cadeia polimérica.

Usando espectroscopia de fluorescência também foi possível mostrar que no mínimo duas transições térmicas podem ser detectadas: uma em 140 K, correspondendo à temperatura de transição vítrea, e outra próxima de 250 K correspondendo ao ponto de fusão. Embora a temperatura de fusão possa ser facilmente detectada por DSC, a transição vítrea foi mais facilmente detectada pelo gráfico de intensidade de fluorescência em função da temperatura, e compatível com o resultado obtido pela técnica de DMA.

Além disso, é também possível concluir que sondas ligadas quimicamente à cadeia do polímero fornecem resultados das temperaturas de relaxação à temperaturas inferiores quando comparadas com as respostas fornecidas pelas sondas apenas dispersas no polímero, isso devido à maior proximidade do material luminescente com a cadeia polimérica.

6- REFERÊNCIAS

- 1] Kipping, F. S., Lloyd, L. L., Organic Derivatives of Silicon. Triphenylsilicol and Alkylloxysilicon Chlorides, Chem. Soc., 79, 449, 1901.
- 2] Hardman, B., Torkelson, A., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G and Menges, G. (Eds), John Wiley & Sons, Inc, New York, vol 15 , 1989.
- 3] Mark, J. E., Silicon Based Polymer Science, A Comprehensive Resource, F. W. Fordon (Eds), Adv. Chem. Ser., Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1990.
- 4] De Angelo , C. A., Resinas de Silicona: Obtenção, Caracterização e Avaliação de Algumas Propriedades, Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas - Instituto de Química, p. 5, 2004.
- 5] Dvornic, P. R., Lenz, R. W., High Temperature Siloxane Elastomers, Hüthig & Wepf Verlag Basel (Eds), New York, cap 2, 25, 1990.
- 6] Weyenberg, D. R., Lanes, T. H., Silicon Based Polymer Science, A Comprehensive Resource, cap 42, J. M. Ziegler, F. W. Fordon (Eds), Adv. Chem. Ser., 224, Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1990.
- 7] Dvornic, P. R., Lenz, R. W., Exactly Alternating Silarylene Siloxane Polymers Relationships between Polymer Structure and Glass-Transition Temperature, Macromolecules, 25, 3769, 1992.
- 8] Chalk, A. J., Harrod, J. F., Homogeneous Catalysis, 2 Mechanism of Hydrosilation of Olefins Catalyzed by Group 8 Metal Complexes, J. Am. Chem. Soc., 87, 16, 1965.
- 9] Noll, W., Chemistry and Tecnology of Silicones, Academic Press, New York, Cap. 10, 1992.
- 10] Clarson, S. J., Semyen, J. A., Siloxane Polymers, Englewood Cliffs, N. Jersey, 1993.
- 11] Barishnikov, N. N., Fluorescent Polymer, Horwood, O. A. Gunder (Eds), London, UK, 1994.
- 12] Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Marks, R. N., Mackay, R. H., Burns, P. L., Holmes, A. B., Light Emitting-Diodes Based on Conjugated Polymers, Nature, 347, 539, 1990.
- 13] Bernius, M. T., Inbasekaran, M., O'Brien, J., Wu, W., Progress with Light-Emitting Polymers, Adv Mater, 12, 23, 2000.

-
- 14] Jenekhe, S. A., Osaheni, J. A., Excimers and Exciplexes of Conjugated Polymers, Science 265, 765, 1994.
- 15] Touloukhanova, I., Bjerke-Kroll, B., West, R., Synthesis and Photophysical Properties of Novel Fluorescent Silicones, J. of Org. Chem, 686, 101, 2003.
- 16] Dias, F. B., Lima, J. C., Macanita, A. L., Clarson, S. J., Horta, A., Pierola, I. F., Anomalous Fluorescence of Linear Poly(methylphenylsiloxane) in Dilute Solution at Temperature Below -50 degrees C, Macromolecules, 33, 4772, 2000.
- 17] Bisberg, J., Cumming, W. J., Guadiana R. A., Hutchinson, K. D., Ingwall, R. T., SKolb E., Meht P. G., Minns, R. A., Excimer Emission and Wavelength Control from Light Emitting-Diodes Based on Side-Chain Polymers, Macromolecules, 28, 386, 1995.
- 18] Bouzid, M., Takahashi, M., Tokuda, Y., Yoko, T., High Dispersion and Fluorescence of Anthracene Doped in Polyphenylsiloxane Films, J Sol-Gel Techn, 39, 185, 2006.
- 19] Xu, J., Luo, C., Atvars, T. D. Z., Weiss, R. G., Covalently-attached 1-Pyrenylmethyl Groups as a Probe of Temperature-dependent Relaxation Processes in Polyethylene Films, Res. on Chem. Intermediat., 30, 509, 2004.
- 20] Deus, J. F., Andrade, M. L., Atvars, T. D. Z., Akcelrud, L., Photo and Electroluminescence Studies of Poly(methyl Methacrylate-co-9-anthryl Methylmethacrylate). Chem. Phys., 297, 117, 2004.
- 21] Deus, J. F., Corradini, W. A., Atvars, T. D. Z., Akcelrud, L., Relaxation of Poly(methyl methacrylate) Probed by Covalently Attached Anthryl Groups, Macromolecules, 37, 6938, 2004.
- 22] Brown, G., Guardala, N. A., Atvars, T. D. Z., Weiss, R. G., Temperature Dependent Fluorescence from Pyrenyl-modified Polyethylene films. A Comparison of Attachment Methods and Morphology Changes by Irradiation with eV-range Photons and Bombardment with MeV-range Positive Ion, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 42, 2957, 2004.
- 23] Martins, T. D., Yamaki, S. B., Prado, E. A., Atvars, T. D. Z., Broadening of the Fluorescence Spectra of Hydrocarbons in Ethylene-vinyl Acetate Copolymers and the Dynamics of the Glass Transition, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 156, 91, 2003.
- 24] Luo, C., Atvars, T. D. Z., Meakin, P., Hill, J., Weiss, R. G., Determination of Initial and Long-Term Microstructure Changes in Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Induced by Drawing Neat and Pyrenyl Modified Films, J. Am. Chem. Soc., 125, 1879, 2003.

-
- 25] Schurr, O., Yamaki, S. B., Wang, C., Atvars, T. D. Z., Weiss, R. G., Investigation of Temperature-Dependent Relaxation Process in Polyethylene Films by Covalently Attached Anthryl Probe, *Macromolecules* 36, 3485, 2003.
- 26] Vigil, M. R., Bravo, J., Baselga, J., Yamaki, S. B., Atvars, T. D. Z., Micromorphology and Relaxation Process of Low Density Polyethylene Probed by Fluorescence Spectroscopy., *Curr. Org. Chem.*, 7, 197, 2003.
- 27] Lakowicz, J. R., Principles of Fluorescence Spectroscopy, 2nd ed. Kluwer Academic & Plenum Publications, New York, 1999.
- 28] Bharathibai J. B., Rajam, K. S., Comparasion of the Oxygen Sensor Performance of Some Pyrene Derivatives in Silicone Polymer Matrix. *Sens. Actuators, B: Chem*, 99, 459, 2004.
- 29] Turro, N. J., Molecular Photochemistry, W. A Benjamim INC., London, 1995.
- 30] Birks, J. B., Photophysics of Aromatic Molecules, Wiley Interscience, London, 1970.
- 31] Berlman, I. B., Energy Transfer Parameters of Aromatic Compounds, Academic Press, New York, cap. 8, 1973.
- 32] Ray, K., Misra, T. N., Spectroscopy Study of Nonamphilic 9-Phenilcarbazole, Assembled in Lagmuir-Blodgett Films, *Lagmuir*, 13, 6731, 1997.
- 33] Johnson, E. G., Emission Properties of Vinylcarbazole Polymer, *J. Chem. Phys.*, 78, 1512, 1974.
- 34] Gallego, J., Mendicuti, F., Mattice, W. L., Energy Migration in Poly(n-vinyl Carbazole) and Its Copolymers with Methyl Methacrylate: Fluorescence Polarization, Quneching and Molecular Dynamics, *J. Polym. Sci.: Part B Polym. Phys.*, 41, 1615, 2003.
- 35] Martins, T. D., Propriedades Fotofísicas de Polímeros Modificados com Grupos Emissores: Polietilenos Reticulados e Poli(Metacrilato de Metila), Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Intituto de Química , 2006.
- 36] Hu, B., Yang, Z., Karasz, F. E., Eletroluminescence of Pure Poly(n-Vinyl Carbazole and Its Blends with a Multiblock Copolymer, *J. Appl. Phys.*, 76, 2419, 1994.
- 37] Ng, D., Guillet, J. E., Interpretation os Excimer Kinetcs of Poly(N-Vinylcarbazole) and 1,3 Dicarbazolypropane in Dilute Solutions, *Macromolecules*, 14, 405, 1981.

-
- 38] Soutar, I., Swanson, L., Davidson, K., Yin, J., Photophysics of Carbazole-Containing Systems. 2. Fluorescence Behaviour of Poly(n-Vinyl Carbazole) and n-Vinyl Carbazole/ Methyl Acrylate Copolymer Films., High Perform. Polym., 9, 353, 1997.
- 39] Sakai, H., Itaya, A., Masuhara, H., Sasaki, K., Kawata, S., Fluorescent Dynamics of Poly(n-Vinylcarbazole) in Fluid Solution. Multivariate Analysis of Time-Resolved Fluorescence Spectra, Chem. Phys. Lett., 208, 283, 1993.
- 40] Roberts, A. J., Cureton, C. G., Philips, D., Time-Resolved Emission Studies of Poly(n-Vinyl Carbazole) Using Pulsed Laser Excitation, Chem. Phys. Lett., 72, 554, 1980.
- 41] Skilton, P. F., Sakurovs, R., Ghiggino, K. P., Energy Migration and Eximer Formation in Vinyl-Carbazole Fumaronitrile Copolymer, Polym. Photochem., 2, 409, 1982.
- 42] Roberts, A. J., Phillips, D., Abdul-Rasoul, F. A. M., Ladwith, A., Temperature Dependence of Excimer Formation and Dissociation in Poly(NVinylcarbazole), J. Chem. Soc. Faraday Trans I, 77, 2725, 1981.
- 43] Yamamoto, M., Hatano, Y., Nishijima, Y., Intramolecular Exciplex Formation in Cz-(CH₂)N-OC(O)-C₆H₄-Para-COOCH₃, Chem. Lett., 4, 351, 1976.
- 44] Ghiggino, K. P., Wright, R. D., Phillips, D., Excimer Kinetics in Poly(n-Vinyl Carbazole), Eur. Polym. J., 14, 567, 1978.
- 45] Bree, A., Zwarich, R., Vibrational Assignment of Carbazole from Infrared, Raman, and Fluorescence Spectra, J. Chem. Phys., 49, 3344, 1968.
- 46] Wada, Y., Ito S., Yamamoto, M., Phosphorescence Spectroscopy for Poly[2- (3,6-Dibromo-9-Carbazolyl) Ethyl Methacrylate] and Its Copolymers with Methyl-Methacrylate, J. Phys. Chem., 97, 11164, 1993.
- 47] Williamson, H., Maccallum, J. R., Studies of the Phosphorescence Lifetime of Carbazole in Polymer Matrices, Eur. Pol. J., 29, 201, 1993.
- 48] Yashchuk, V. M., Bogdal, D., Pielichowski, J., Kononenko, Y. T., Kushnir, K. M., Kudrya, V. Y., Hanusek, A., Space Configuration and Luminescence Properties of Polyphosphazenes with Carbazole-Containing Side Groups, J. Mol. Liq., 105, 185, 2003.
- 49] Kasha, M., Rawls, H. R., Correlation of Orbital Classification of Molecular Electronic Transitions with Transition Mechanism - Aromatic Amines, Photochem. Photobiol., 7, 561, 1968.

-
- 50] Lim, E. C., Chakrabarti, S. K., Intramolecular Charge-transfer Transitions and Spin-orbit Coupling in Heteroaromatic Molecules, Chem. Phys. Lett., 1, 28, 1967.
- 51] Lim, E. C., Chakrabarti, S. K., Role Of L- α Transitions in Spin-Orbit Coupling of Aromatic Amines - Phosphorescence of Aniline and Its N-Alkyl Derivatives, J. Chem. Phys., 47, 4726, 1967.
- 52] Adams, J. F., Mantulin, W. W., Huber, J. R., Effect of Molecular Geometry on Spin-Orbit Coupling of Aromatic-Amines in Solution - Diphenylamine, Iminobibenzyl, Acridan, and Carbazole, J. Am. Chem. Soc., 95, 5477, 1973.
- 53] Bonesi, S. M., Erra-Balselis, R., Electronic Spectroscopy of Carbazole AnDNAnDC- Substituted Carbazoles in Homogeneous Media and in Solid Matrix, J. Lumin., 93, 51, 2001.
- 54] Nijigorodov, N., Ramachandran, V., Winkoun, D. P., The Dependence of the Absorption and Fluorescence Parameters, the Intersystem Crossing and Internal Conversion Rate Constants on the Number of Rings in Polyacene Molecules, Spectrochim. Acta, A 53, 1813, 1997.
- 55] Berlman, I. B. J., An Empirical Correlation Between Nuclear Conformation and Certain Fluorescence and Absorption Characteristics of Aromatic Compounds, J. Phys. Chem., 74, 3085, 1970.
- 56] Martins, T. D., Tese Mestrado : Fotofísica de Hidrocarbonetos Aromáticos Condensados em Matrizes Poliméricas Vinílicas - Mecanismo de Alargamento Espectral, Universidade Estadual de Campinas - Instituto de Química, 2001.
- 57] Craig, D. P., Hobbins, P. C., Assignment of the Intense Acene Absorption System, J. Chem. Phys., 33, 1616, 1954.
- 58] Kuebler, S. C., Schaefer, D. J., Boeffel, C., Pawelzik, U., Spiess, H. W., 2d Exchange NMR Investigation of the R-Relaxation in Poly(Ethyl Methacrylate) as Compared To Poly(Methylmethacrylate), Macromolecules, 30, 65997, 1997.
- 59] Guillet, J., Polymer Photophysics and Photochemistry, Cambridge University Press, Cambridge, 1985.
- 60] Ye, J. Y., Ishikawa, M., Yogi, O., Okada, T., Maruyama, Y., Bimodal site Distribution of Polymer Film Revealed by Flexible Single-Molecules Probe, Chem. Phys. Lett., 288, 885, 1998.
- 61] Royal, J. S., Torkelson, J. M., Molecular- Scale Asymmetry and Memory Behavior in Poly(vinyl acetate) Monitored with Mobility-Sensitive Fluorescent Molecules, Macromolecules, 25, 1705, 1992.

-
- 62] Yamaki, S. B., Tese de Doutorado, Espectroscopia de Fluorescência de Sondas e Marcadores Aplicada ao Estudo de Processos de Relaxações em Polietileno, Poli(Acetato de Vinila) e Copolímeros de Etileno-co-Acetato de Vinila, Universidade Estadual de Campinas - Instituto de Química, 2002.
- 63] Christoff, M., Atvars, T. D. Z., Phosphorescent Probes in Studies of Secondary Relaxation of Amorphous Polystyrene and Poly(n-Alkyl Methacrylates). *Macromolecules*, 32, 6093, 1999.
- 64] Yamaki, S. B., Prado, E. A., Atvars, T. D. Z., Selective Attachment of Pyrenyl Groups to Ethylene-Co-Vinyl Acetate Copolymers: Dynamic and Static Fluorescence Studies, *Eur. Pol. J.*, 38, 1811, 2002.
- 65] Cossiello, R. F. C., Kowalski, E., Rodrigues, P. C., Akcelrud, L., Bloise, A. C., Deazevedo, E. R., Bonagamba, T. J., Atvars, T. D. Z., Photoluminescence and Relaxation Processes in MEH-PPV, *Macromolecules*, 38, 925, 2005.
- 66] He, Z.nG., Hammond, G. S., Weiss, R. G., New Methods For the Determination of Dopant Site Distributions and Dopant Rates of Diffusion in Low-Density Polyethylene Films with Covalently Attached Anthryl Groups - Fluorescence Quenching by N, N Dimethylaniline in Unstretched, Stretched, and Swelled Films, *Macromolecules*, 25, 1568, 1992.
- 67] Sakurovs, R., Ghiggino, K. P., Temperature Dependence of Tryptophan and Tyrosine Luminescence in Poly (Vinyl Alcohol) Films), *Aust. J. Chem.*, 34, 1367, 1981.
- 68] ASTM D471-98, Stantard Test Method for Rubber Property – Effect of Liquids, *Annual Book of ASTM Standards*, 1998.
- 69] O'Connor, D. V., Time-Correlated Single Photon Counting, Academic Press, London, 1984.
- 70] Atvars, T. D. Z.; Talhavini, M., Modifications in a Spectrofluorometer for Usage Dedicated to Polymer Relaxation Analysis, *Quim. Nova*, 18, 298, 1995.
- 71] Bellamy, L. J., *The Infrared of Complex Molecules*, John Willey & Sons, New York, 1957.
- 72] Smith, A. L., *The Analytical Chemistry of Silicones*, vol.112, John Willey & Sons, New York, 1991.
- 73] Smith, A. L., *Analysis of Silicones*, John Wiley & Sons, Vol. 41, Cap.11, New York 1974.

-
- 74] Patai, S., Rappoport, Z., The Chemistry of Organic Silicon Compounds, part 1, John Wiley & Sons, Inc, New York, 1989.
- 75] Silva, V. P, Tese de Mestrado, Compósitos Elastoméricos de Fibras Curtas de Sílica/Silicona, Universidade Estadual de Campinas - Instituto de Química, 2005.
- 76] Pretsch, E., Clere, T., Seibl, J., Simon, W., Tablas para la elucidación de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos, Alhambra Longman Madrid, 1993.
- 77] Akiyama, S., Nakagawa, M., Nishimoto, K., Eletronic Spectra of phenanthrene derivetives. Effects of substitution, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 1054, 1971.
- 78] McClure, D. S., First Singlet-Singlet Electronic Transition in the Phenanthrene Molecule and the Band Structure of the Phenanthrene Crystal, J. Chem. Phys., 25, 481, 1956.
- 79] Belot, V., Corriu, R. J. P., Leclerq, D., Mutin, P. H., Viox, A., Thermal Redistribution Reactions in Cross-Linked Polysiloxanes, J. Polym Sci., Part A: Polym Chem., 30, 603, 1992.
- 80] Berriot, J., Lequeux, F., Montes, H., Pernot, H., Reinforcement of Model Filled Elastomers: Experimental and Theoretical Approach of Swelling Properties, Polymer, 43, 6131, 2002.
- 81] Favre, E., Swelling of Crosslinked Polydimethylsiloxane Networks by Pure Solvents: Influence of Temperature, Eur. Polym. J., 43, 1183, 1996.
- 82] Yerrick, K. B., Beck, H. N., Solvent Resistance of Silicone Elastomers: Solvent-Polymer Interactions, Rubber Chem. and Technol., 37, 261, 1964
- 83] Hauser, R. L., Walker, C. A., Kilbourne, F. L., Swelling of Silicone Elastomer, Ind. Eng. Chem. Res., 48, 1202, 1956.
- 84] Sobhy, M. S., Mahdy, M. M. M., El Fayoumi, M. A. K., Abdel-Bary, E. M., Effect of Waste Rubber Power in SBR Formulations on the Swelling of Different Organic Solvents, Polym. Test., 16, 349, 1997.
- 85] Barton, A. F. M., CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters, CRC Press, Inc, Florida, 1985.
- 86] Thomas, T. H., and Kendrick, T. C., Thermal Analysis of Polydimethylsiloxanes, I. Thermal Degradation in Controlled Atmospheres, J. Polym. Sci., Part A2, 7, 537, 1969.

-
- 87] Michalczyk, M. J., Farneth., W. E, Vega, A. J., High Temperature Stabilization of Crosslinked Siloxanes Glasses, *Chem. Mater.*, 5, 1687, 1993.
- 88] Sperling, L. H., *Introduction to Physical Polymer Science*, John Willey & Sons, Nova York, p. 145, 1986.
- 89] Guillet J., *Polymer Photophysics and Photochemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, 1985.
- 90] Bree, A., Zwarich, R., Vibrational Assignment of Carbazole from Infrared, Raman, and Fluorescence Spectra, *J. Chem. Phys.*, 49, 3344, 1968.
- 91] Liu, Y. S., Ware, W. R., Photophysics of Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons Adsorbed on Sílica-Gel Surfaces. 1. Fluorescence Life-Time Distribution Analysis: An Ill-Conditioned Problem, *J. Phys. Chem.*, 97, 5980, 1993.
- 92] Bloise, A. C., De Azevedo, E. R., Cossielo, R. F., Bianchi, R. F., Balogh, D. T., Faria, R. M., Atvars, T. D. Z., Bonagamba, T. J., Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Study of Relaxation Process in MEH-PPV, *Phys. Rev. B.*, 71, 174, 2005.
- 93] Cossielo, R. F., Akcelrud, L., Atvars, T. D. Z., Solvent and Molecular Weight Effects on Fluorescence Emission of MEH-PPV, *J. Braz. Chem. Soc.*, 16, 74, 2005.
- 94] Machado, A. M., Da Motta Neto, J. D., Cossielo, R. F., Atvars, T. D. Z., Ding, L., Karasz, F. E., Akcelrud, L., Photophysical Study of a Conjugated-Non-Conjugated PPV-Type Eletroluminescence Copolymer, *Polymer* 46, 2452, 2005.
- 95] Clarson, S. J., Semyen, J. A., *Siloxane Polymers*, Englewood Cliffs, N. Jersey, referência 108, 1993.
- 96] Itaya, A., Okamoto, K., Kusabayashi, S., Emission Spectra of the Vinyl Polymers with Pendant Carbazolyl Groups, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49, 2082, 1976.
- 97] Buchberger, E. M., Mollay, B., Wexelbaumer, W. D., Kauffmann, H. F., Klopffer, W., Excited State Relaxation in Bichromophoric Rotors: Time-Resolved Fluorescence of 1,3-Di(N-carbazolyl) Propane: A Three-State Analysis, *J. Chem. Phys.* 89, 635, 1988.

7- APÊNDICE

Apêndice I – Espectros de fluorescência das siliconas PDHS e PDVS

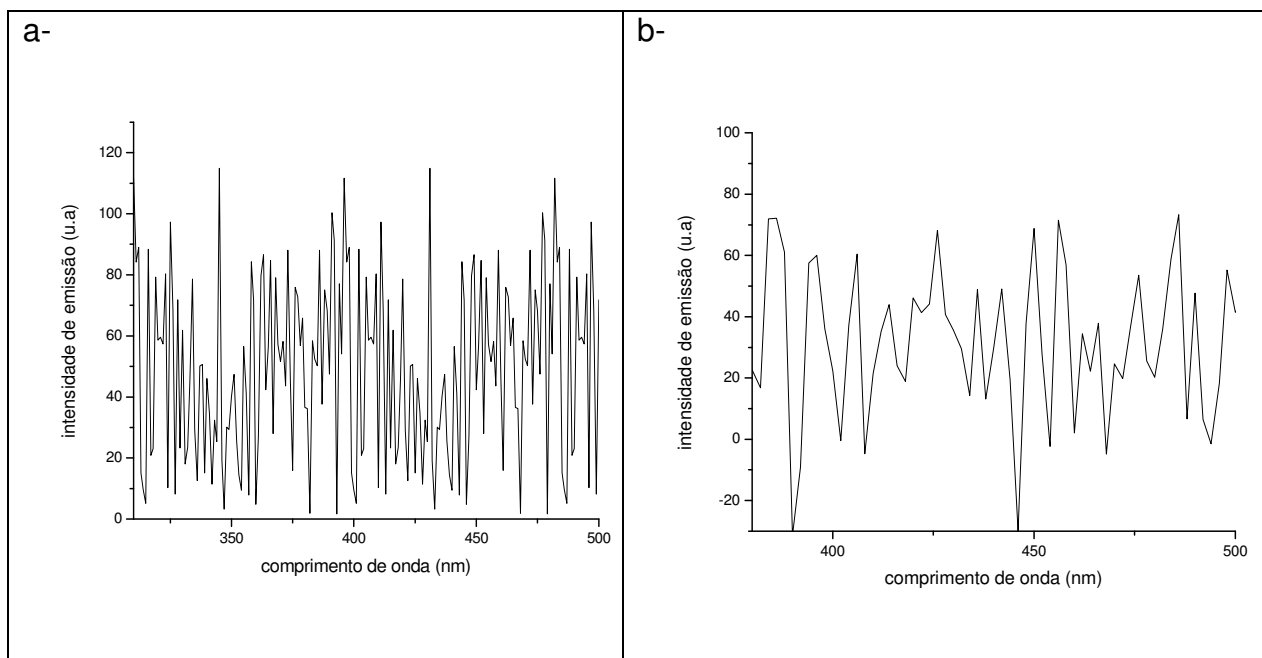


Figura 70: Espectros de fluorescência do PDHS a) $\lambda_{ex} = 290$ nm e b) $\lambda_{ex} = 366$ nm

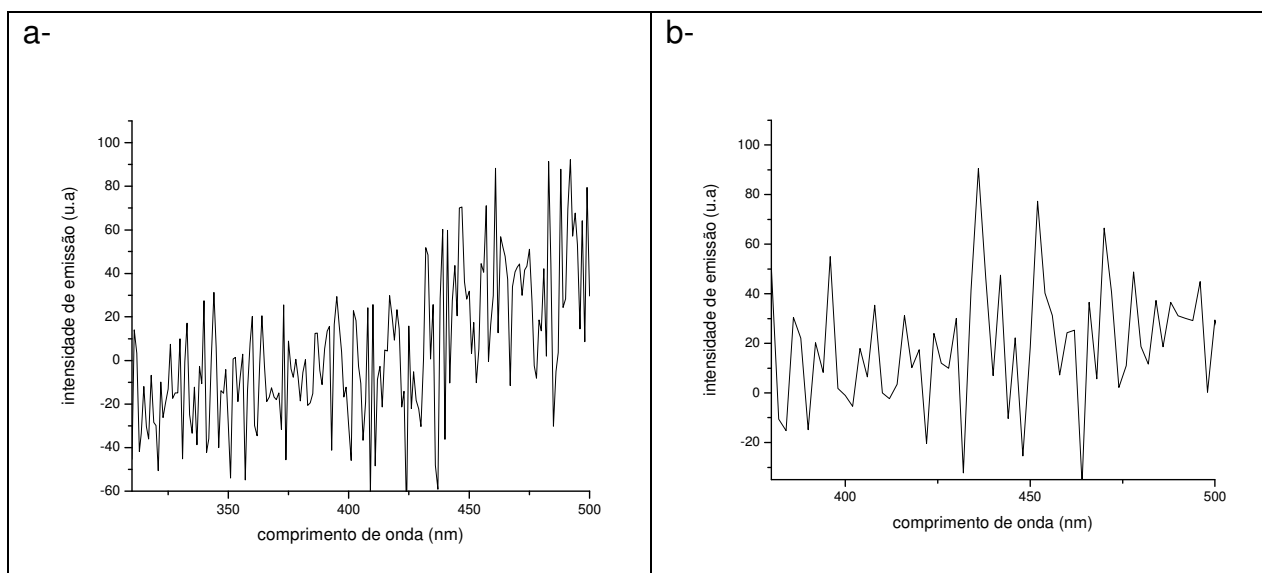


Figura 71: Espectros de fluorescência do PDVS a) $\lambda_{ex} = 290$ nm e b) $\lambda_{ex} = 366$ nm