



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

**Estudo Fotofísico em Blendas Parcialmente Miscíveis de
Poli(metacrilato de alquila-co-estireno)/Poliestireno**

Marcelo Luiz de Andrade

Orientadora: Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars

Tese de Doutorado

Campinas

2003

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

An24e Andrade, Marcelo Luiz de
 Estudo fotofísico em blendas parcialmente
 miscíveis de poli(metacrilato de alquila-co-
 estireno)/poliestireno / Marcelo Luiz de Andrade. --
 Campinas, SP: [s.n], 2003.

 Orientadora: Teresa Dib Zambon Atvars.

 Tese (doutorado) – Universidade
 Estadual de Campinas, Instituto de Química.

 1. Blenda polimérica. 2. Fluorescência. 3.
 Transferência de energia. I. Atvars, Teresa Dib
 Zambon. II. Universidade Estadual de Campinas.
 Instituto de Química. III. Título.

“Triste Época! É mais fácil desintegrar um átomo do que um preconceito!”

Albert Einstein

*Dedico essa tese
aos meus pais
à minha madrinha
e à minha avó (in memoriam)
com todo amor e carinho.*

AGRADECIMENTOS

À Profa. Teresa pela oportunidade, confiança, orientação, paciência e dedicação ao longo desse trabalho.

Aos meus amigos Walmir, Tatiana e Sahori pela convivência agradável, companheirismo, amizade e incentivo, tanto nos melhores quanto nos piores momentos da minha estadia em Campinas.

A todos os amigos do laboratório: Walter, Neife, Andréia, Rafael, Leonardo e Camila pela amizade e os momentos agradáveis.

À Di pela amizade e ajuda na organização das minhas bagunças no laboratório.

Ao Maurício pelas sugestões valiosas na realização das sínteses.

À Cássia e ao Gustavo pela realização das medidas de DSC e DMA.

Aos funcionários do Instituto de Química, que de alguma forma ajudaram na realização desse trabalho, e em especial ao Mário (oficina de mecânica fina), Lúcia, Rose e Toninho (biblioteca), Cláudia Martelli (espectroscopia UV-Vis), Bel, Celi, André e Rodrigo (secretaria de pós), Paulão e Néelson (técnicos), Marcos, Cláudio e Fontana (oficina de vidraria), Paula (xerox), Divino (almoxarifado), Márcia (infravermelho), Sônia (RMN), Daniel (microscopia), Moacir (segurança) e Miguel (manutenção).

À Débora do Instituto de Física de São Carlos (USP) pela realização das medidas de GPC.

A todos os meus amigos do IQ, e em especial ao André Vilarinho pela amizade desde os tempos da graduação.

Ao CNPq pela bolsa de estudos.

À FAPESP pelo financiamento do projeto.

CURRICULUM VITAE

Marcelo Luiz de Andrade

Rua Ivaldo Alves do Nascimento, 1.360
Bairro Aparecida, Uberlândia – MG
CEP: 38.400-000
Tel: (34-3232-9535)
e-mail: mldeandrade@hotmail.com

brasileiro
nascido em
23/10/1969

Formação Acadêmica:

Mestrado: Físico-Química

Instituição: Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)

Dissertação: “Investigação da formação de intermediário exciplexo durante a oxidação do tetrafenil etileno por ação do oxigênio singlete.”

Orientador: Prof. Dr. Antônio E. H. Machado

Período: 1993-1995

Graduação: Bacharelado em Química

Instituição: Universidade Federal de Uberlândia (UFU)

Período: 1987-1992

Participações em congressos:

- de Andrade, M. L.; Atvars, T. D. Z. “Phase structure in blends of poly(n-butylmethacrylate-co-styrene) with polystyrene studied by fluorescence lifetime distribution analysis and epifluorescence microscopy”, VII Encontro Latino-americano de Fotoquímica e Fotobiologia, Viña del Mar, Chile, 2002.
- de Andrade, M. L.; Atvars, T. D. Z. “Estudo da morfologia e miscibilidade em blendas de poli(metacrilato de n-butila-co-estireno) com poliestireno”, 6^o Congresso Brasileiro de Polímeros/ IX International Macromolecular Colloquium, Gramado/RS, Brasil, 2001.
- de Andrade, M. L.; Claver, R. M.; Machado, A. E. H. “Oxidação do tetrafenil etileno sob ação do oxigênio singlete: dependência com a temperatura”, 17^a Reunião Anual SBQ/ VII Simpósio Nacional de Química Inorgânica, Caxambu/MG, Brasil, 1994.

- de Andrade, M. L.; Severino, R. M.; Machado, A. E. H. “Oxidação do tetrafenil etileno induzida por oxigênio singleto: formação de intermediário exciplexo”, 16^a Reunião Anual SBQ, Caxambu/MG, Brasil, 1993.
- de Andrade, M. L.; Ruggiero, R.; Ruggiero, S. G.; Machado, A. E. H.; Perez, D. S. “Estudo fotoquímico de moléculas adsorvidas. I. Fotoquímica de N,N-dialquil benzamidas adsorvidas sobre sílica-gel (seca e em suspensão)”, 1^o Congresso Científico da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia/MG, Brasil, 1992.
- de Andrade, Ruggiero, R.; Ferreira, M.; Berci Fo., P. “Estudo Fotoquímico de Moléculas Adsorvidas Sobre Sílica-Gel (Seca e em Suspensão)”, 14^a Reunião Anual SBQ/ V encontro brasileiro de fotoquímica e fotobiologia, Caxambu/MG, Brasil, 1991.

Publicações:

- de Andrade, M. L.; Severino, D.; Machado, A. E. H. “Oxidation of an electron-rich olefin induced by singlet oxygen: mechanism for tetraphenylethylene”. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **91** (1995), 179-185.
- de Andrade, M. L.; Atvars, T. D. Z. “Dynamic and static fluorescence spectroscopy applied to miscibility of poly(n-butylmethacrylate-co-styrene) with polystyrene and morphological analysis by epifluorescence microscopy”. Submetido ao *Journal of Physical Chemistry B*. 2003.
- de Deus, J. F.; de Andrade, M. L.; Atvars, T. D. Z.; Akcelrud, L. “Photo and electroluminescence studies of poly(methylmethacrylate-co-9 anthryl methyl methacrylate)s”. Submetido ao *Chemical Physics Letter*. 2003.

Experiência em Docência:

Programa de estágio docência (PED) – ministrando aulas do curso de QG-102
 Instituição: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) – Campinas/SP
Período: 02/2003-07/2003 e 08/2001-12/2001

Experiência Profissional:

Formulação e controle de qualidade de tintas e vernizes
 Empresa: Goiás Tintas e Colas Ltda. – Goiânia/GO
Período: 01/1995-06/1999

RESUMO

Nesse trabalho foi feito um estudo da morfologia em blendas parcialmente miscíveis de poli(metacrilato de alquila-co-estireno)/poliestireno [XMAS/PS; X = M(metila), E(etila) e nB(n-butila)] e poli(acrilato de 2-etil-hexila-co-estireno)/poliestireno (EHAS/PS) a nível microscópico (escala micrométrica), através das técnicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise dinâmico-mecânica (DMA) e microscopia óptica de epifluorescência (EFM), e a nível nanoscópico (escala nanométrica) através da espectroscopia eletrônica de fluorescência (FES) no estado estacionário e resolvida no tempo. A análise do processo de transferência de energia não radiativa (NRET) foi utilizada para monitorar o nível de interpenetração intercadeias em alta resolução espacial.

Os copolímeros MMAS, EMAS, nBMAS (teor composicional aprox. em % mol: 78% de unidades de metacrilato; 22% de unidades de estireno) e EHAS (teor composicional aprox. em % mol: 93% de unidades de acrilato; 7% de unidades de estireno) marcados com resíduos de unidades 9-vinil-antraceno ($\leq 0,1\%$), como um comonômero fluorescente (fluoróforos), foram sintetizados por polimerização em emulsão via mecanismo radicalar, e foram caracterizados por FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, TGA, GPC, DSC, DMA, UV-vis, FES. As blendas, na forma de filmes, foram preparadas por “casting” a partir de soluções de clorofórmio nas composições de 5, 20, 50, 80 e 95% (m/m) de copolímero.

Foi observada a ocorrência de miscibilidade parcial nas blendas de XMAS/PS de composição rica em PS (5 e 20% de copolímero), mostrando morfologias co-contínuas, e os dados de espectroscopia de fluorescência indicaram que a superfície de interação específica das blendas aumenta com o aumento do tamanho da cadeia alifática do grupo éster no copolímero.

Para blendas de composições de 50 e 80% de copolímero, as micrografias de epifluorescência revelaram morfologias produzidas primariamente por mecanismo de nucleação e crescimento e secundariamente pela decomposição spinodal, e dois ou mais valores de temperaturas de transições vítreas foram observados, concluindo-se que estas blendas são imiscíveis. A dinâmica de segregação interfacial do copolímero na blenda de nBMAS/PS de composição simétrica foi estudada por micro-espectroscopia de fluorescência, e mostrou que o processo de recozimento modifica a espessura da interface, tendo sido possível a medida do coeficiente de difusão das cadeias através delas.

As blendas de MMAS/PS e EMAS/PS de composição mais rica no copolímero XMAS apresentaram a ocorrência de miscibilidade parcial. Por outro lado, as blendas de nBMAS/PS nessa composição mostraram separação de fases secundária, produzida por mecanismo de nucleação e crescimento e os dados de DSC e de decaimento indicaram imiscibilidade.

Os resultados desse estudo indicaram que a espectroscopia de fluorescência no estado estacionário e resolvida no tempo complementam os dados na escala microscópica da microscopia de epifluorescência e os dados de DSC e DMA, permitindo a discussão da miscibilidade em domínios nanoscópicos.

Palavras chaves: blenda polimérica, fluorescência e transferência de energia.

ABSTRACT

In this work, the morphology of partially miscible blends of poly(alkyl methacrylate-co-styrene)/polystyrene [XMAS/PS; X = M (methyl), E (ethyl), and nB (n-butyl)] and poly(2-ethylhexyl acrylate-co-styrene)/polystyrene (EHAS/PS) were studied at the microscopic level (micrometric scale) by differential scanning calorimetry (DSC), dynamic-mechanical analysis (DMA) and epifluorescence microscopy (EFM), and at the nanoscopic level (nanometric scale) by steady state and time-resolved fluorescence electron spectroscopy (FES). Time-resolved energy transfer (NRET) analysis was used to probe the interpenetration level of molecular chains in a very high spatial resolution.

The copolymers MMAS, EMAS, nBMAS (mol % approximate compositional ratio: 78% of methacrylate units; 22% of styrene units) and EHAS (mol % approximate compositional ratio: 93% of acrylate units; 7% of styrene units) covalently labeled with 9-vinylanthracene units ($\leq 0,1\%$), as fluorescent comonomer (fluorophore), were synthesized by emulsion polymerization following the radical mechanism, and they were characterized by FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, TGA, GPC, DSC, DMA, UV-vis, FES. The blend films were prepared by casting from dilute chloroform solutions to obtain compositions of 5, 20, 50, 80, and 95 wt% of copolymer.

It was observed a partial miscibility in PS-rich blends of XMAS/PS (5 and 20 wt % of copolymer), and the specific interaction of the blends increased with length of aliphatic chain of ester group in copolymer.

Epifluorescence micrographs revealed, in blends with 50 and 80 wt% of copolymer, morphologies produced primarily by nucleation and growth and, secondarily, by spinodal decomposition mechanisms. In addition, two or more values of glass transition temperatures were observed, concluding that these blends are immiscible. The dynamics of interfacial segregation of the copolymer in the nBMAS/PS blend of symmetrical composition was studied by fluorescence microspectroscopy and, it showed that the annealing process modifies the thickness of the interfaces, making possible the measure of the coefficient of diffusion of the chains through them.

In MMAS/PS and EMAS/PS blends of copolymer-rich compositions was observed partial miscibility. In the other hand, the blends of nBMAS/PS in this composition showed secondary phase separation produced by nucleation and growth mechanism, and the immiscibility was suggested from DSC and fluorescence decay data.

The results of this study indicated that steady state and time-resolved fluorescence spectroscopy support the microscopic scale data from epifluorescence microscopy, DMA, and DSC, allowing the discussion about miscibility in nano-scale domains.

Keywords: polymeric blend, fluorescence, and energy transfer.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I. Miscibilidade do PS com vários polímeros de metacrilato de alquila [30]. _____	11
Tabela II. Densidades de energia de interação de diversos polímeros de metacrilato _____	13
Tabela III. Técnicas de fluorescência [101]. _____	31
Tabela IV. Classe de simetria de produto de dois elétrons [150]. _____	37
Tabela V. Transições permitidas N→V no antraceno [150]. _____	37
Tabela VI. Designações de estados e polarização das bandas de absorção para o antraceno [156]. _____	39
Tabela VII. Separações de bandas no espectro do antraceno e derivados em solução de n-pentano a -100 °C [158]. _____	41
Tabela VIII. Alguns valores típicos de distâncias de Förster R_0 (em Å) para cromóforos aromáticos [178]. _____	49
Tabela IX. Reatividades relativas (r_1 e r_2) para cada par de monômero em uma dada temperatura []. _____	75
Tabela X. Algumas propriedades físicas dos polímeros MMAS, EMAS, nBMAS e PS. _____	78
Tabela XI. Atribuições das bandas dos espectros no infravermelho dos copolímeros sintetizados [213]. _____	80
Tabela XII. Atribuições de deslocamentos químicos (ppm) dos prótons dos copolímeros sintetizados [213]. _____	81
Tabela XIII. Atribuições de deslocamentos químicos (ppm) dos núcleos de ^{13}C dos copolímeros sintetizados [213]. _____	84
Tabela XIV. Valores das temperaturas de transição vítrea (T_g) para os polímeros utilizados nesse estudo obtidos por DSC e DMA e valores de T_g 's estimados através da Equação de Fox. _____	87
Tabela XV. Dados de decaimento de fluorescência no estado sólido e na temperatura ambiente para a emissão em 340 nm (excímeros fenílicos) e 420 nm (9-antrila) (utilizando $\lambda_{\text{exc}} = 262$ nm) obtidos por tempos de vida discretos e por distribuição de tempos de vida (tempos de vida médios $\langle\tau_i\rangle$) para os copolímeros de MMAS, EMAS, nBMAS, EHAS e para o homopolímero PS. _____	92
Tabela XVI. Valores das temperaturas de transição vítrea determinados por DSC e por DMA para as blendas de nBMAS/PS e seus componentes puros. _____	99
Tabela XVII. Valores de temperatura de transição vítrea, determinados por DSC e por DMA para as blendas de MMAS/PS, EMAS/PS e os componentes puros. _____	108
Tabela XVIII. Dados de decaimento de fluorescência para a emissão em 340 nm (excímeros fenílicos) ($\lambda_{\text{exc}} = 262$ nm) obtidos pelo método de Marquardt (distribuição de tempos de vida) para as blendas de MMAS/PS, EMAS/PS e nBMAS/PS. As percentagens entre parênteses se referem aos pesos relativos. As correspondentes curvas de decaimento se encontram tabeladas no apêndice. _____	126
Tabela XIX. Dados de decaimento de fluorescência para a emissão em 420 nm (9-antrila) ($\lambda_{\text{exc}} = 262$ nm) obtidos pelo método de Marquardt para as blendas de MMAS/PS, EMAS/PS e nBMAS/PS. As percentagens entre parênteses se referem aos pesos relativos. As correspondentes curvas de decaimento se encontram tabeladas no apêndice. _____	131
Tabela XX. Distribuições de tempos de vidas de fluorescência dos grupos 9-antrila ($\lambda_{\text{exc}}=262$ nm, $\lambda_{\text{em}}=420$ nm) nas blendas de MMAS/PS, EMAS/PS e nBMAS/PS. As curvas de decaimento foram coletadas em 1024 canais com no mínimo 1×10^4 contagens no canal de pico na temperatura ambiente e então analisadas através do método de Marquadt. _____	132
Tabela XXI. Valores das temperaturas de transição vítrea, determinados por DSC (no segundo aquecimento), para as blendas de EHAS/PS e seus componentes puros. _____	136

Tabela XXII. Dados de decaimento de fluorescência para a emissão em 340 e 420 nm para as blendas de EHAS/PS. As percentagens entre parênteses se referem aos pesos relativos. As correspondentes curvas de decaimento se encontram tabeladas no apêndice. _____ 141

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** Representação da dependência da energia livre de Gibbs de mistura com a composição para um sistema imiscível (na temperatura T_3), um sistema miscível (na temperatura T_1) e um sistema parcialmente miscível (na temperatura T_2) [5]. _____ 5
- Figura 2.** Representação esquemática de diagramas de equilíbrio de fases para misturas binárias: (a) fronteira de fases de solução crítica superior (UCST); (b) fronteira de fases de solução crítica inferior (LCST); (c) Combinação das fronteiras de fases de soluções críticas superior e inferior [5]. _____ 6
- Figura 3.** (a) Diagrama de fase típico para um par polimérico parcialmente compatível. A curva binodal representa a fronteira entre a região estável e a meta-estável, e a curva spinodal separa a metaestabilidade e a instabilidade. A linha pontilhada representa a temperatura de transição vítrea da mistura como descrito pela equação de Flory-Fox. Em uma temperatura T_2 os pontos α e δ definem a curva binodal enquanto β e γ definem a curva spinodal. Os pontos de intersecção entre essas duas linhas é o ponto crítico [5]. _____ 7
- Figura 4.** Comportamento de fases do tipo LCST para as blendas de (a) PS/PEMA; (b) PS/PnBMA; (c) PS/P(MMA-CHMA) com 40% em massa de CHMA no copolímero; (d) PS/P(MMA-CHMA) com 85% em massa de CHMA no copolímero [30]. 12
- Figura 5.** Diagramas de miscibilidade de blendas de copolímeros $(A_xB_{1-x})/(A_yB_{1-y})$ a 25 °C e a 180 °C: (a) A = S, B = MMA com $\bar{V} = 225 \text{ nm}^3$. $w_{0\uparrow}$, $w_{1\downarrow}$: janelas de miscibilidade das séries de blendas PMMA/y e PS/y; (b) A = BMA, B = MMA com $\bar{V} = 130 \text{ nm}^3$; (c) A = S, B = BMA com $\bar{V} = 230 \text{ nm}^3$; (d) A = ClS, B = BMA com $\bar{V} = 220 \text{ nm}^3$. ;: uma fase, -: duas fases, 4: uma fase a 25 °C mas duas fases a 180 °C. \bar{V} é o volume médio da cadeia de cada copolímero, dado por $\bar{V} = M_w / (\rho N_A)$, onde M_w é a massa molar média ponderada, ρ é a densidade e N_A é a constante de Avogrado [58]. _____ 16
- Figura 6.** Resíduo de unidades monoméricas otimizada utilizando cálculo de mecânica molecular (campo de força MM+) mostrando o efeito de proteção nas díadas S-MMA. _____ 18
- Figura 7.** Representação esquemática do estágio inicial (topo), intermediário e final (abaixo) da separação de fases para os mecanismos de decomposição spinodal (SD, esquerda) e nucleação e crescimento (NG, direita). Note que para a SD no estágio inicial o comprimento de onda de flutuação de concentração $\Lambda(t_1) = \Lambda(t_2)$, mas no estágio final $\Lambda(t_3) < \Lambda(t_4)$, onde os tempos de separação de fases: $t_1 < t_2 \ll t_3 < t_4$ [4]. _____ 21
- Figura 8.** Evolução de morfologias simuladas numericamente de dinâmica de separação de fases para o mecanismo de (a) decomposição spinodal e (b) nucleação e crescimento []. _____ 22
- Figura 9.** Representações esquemáticas da determinação da miscibilidade de um par polimérico A e B baseada na medida da Tg utilizando a calorimetria diferencial de varredura (curvas de DSC da esquerda) e a análise dinâmico-mecânica (curvas de módulo de armazenamento vs. a temperatura da direita). Caso (a) A e B são miscíveis; caso (b) A e B são imiscíveis; caso (c) A miscibilidade está limitada a baixa concentração de A em B e B em A (mistura parcialmente incompatível); (d) Blenda com fina dispersão (mistura parcialmente compatível) [4]. _____ 23
- Figura 10.** Diagrama de Jablonski para uma molécula orgânica mostrando os estados singlete e triplete de energias mais baixas e as diversas transições [178]. _____ 26
- Figura 11.** Espectros de fluorescência de soluções de pireno em ciclohexano. As intensidades estão normalizadas à um valor comum do rendimento quântico de fluorescência molecular Φ_{FM} . Concentrações: (___) 10^{-4} M; (.....) $5,5 \times 10^{-3}$ M [161]. ____ 29
- Figura 12.** A notação no antraceno para cálculos LCAO. _____ 36

Figura 13. Espectro eletrônico de absorção no UV-VIS do antraceno em solução de pentano a $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$; a_n , b_n e c_n correspondem ao sistema vibracional de banda p e x_n , y_n e z_n correspondem ao sistema vibracional de banda β [].	40
Figura 14. (a) Estrutura do fotodímero estável formado na irradiação de soluções concentradas de antraceno; (b) Estrutura do excímero de 9-metil-antraceno; (c) Espectros de fluorescência de soluções de 9,10-dimetil-antraceno em clorofórmio mostrando o sistema de banda de maior energia correspondente à emissão do monômero e a banda mais larga de menor energia correspondente à emissão da espécie excimérica. [161]	42
Figura 15. Ilustração esquemática da reação de foto-reticulação em filmes LB de p(nPMA-AMMA) com duas camadas [163].	44
Figura 16. Representação esquemática da captura de energia intrapolimérica (esquerda) e da aniquilação do estado excitado (direita).	47
Figura 17. (a) Ilustração do efeito de uma componente de decaimento mais rápida em G_D^x sobre F_D^x . (b) Representação da sensibilização de A pelo estado precursor não-emissor D^{**} [165].	54
Figura 18. Representação esquemática dos processos que ocorrem na polimerização em emulsão. Dentro dos círculos estão representadas as reações que ocorrem dentro das partículas látex [].	72
Figura 19. Estrutura monomérica dos copolímeros usados nesse estudo. Os teores composicionais de unidades monoméricas x , y e z são dados na Tabela X.	76
Figura 20. (a) Cromatogramas de GPC para os copolímeros MMAS, EMAS, nBMAS e EHAS; (b) Curva de distribuição de massas molares dos cromatogramas ao lado, utilizando padrões de poliestireno monodispersos.	77
Figura 21. Espectros de FTIR dos copolímeros MMAS, EMAS, nBMAS e EHAS na forma de filmes finos em janela de cloreto de sódio.	80
Figura 22. Espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H em CDCl_3 dos copolímeros (a) MMAS, (b) EMAS, (c) nBMAS e (d) EHAS.	82
Figura 23. Espectros de ressonância magnética nuclear de ^{13}C em CDCl_3 dos copolímeros (a) MMAS, (b) EMAS, (c) nBMAS e (d) EHAS.	83
Figura 24. (a) Curvas termogravimétricas para as amostras dos copolímeros MMAS, EMAS, nBMAS e EHAS; (b) Curva da derivada primeira em relação à temperatura das curvas termogravimétricas do MMAS, EMAS, nBMAS e EHAS.	85
Figura 25. Curvas de DSC (segunda corrida) para: (a) copolímeros MMAS, EMAS, nBMAS e (b) copolímero EHAS e homopolímero PS.	86
Figura 26. Curvas de DMA para as amostras dos copolímeros MMAS, EMAS, nBMAS e para o homopolímero PS.	87
Figura 27. Espectros de emissão do PS, MMAS, EMAS e nBMAS ($\lambda_{\text{exc}}=262\text{ nm}$) e de excitação do nBMAS ($\lambda_{\text{em}}=420\text{ nm}$) no estado sólido e na temperatura ambiente.	88
Figura 28. Curvas de decaimento de emissão para os excímeros usando $\lambda_{\text{exc}} = 262\text{nm}$ e monitorado em 340 nm e na temperatura ambiente: (a) PS, (b) nBMAS e (c) EHAS; Curvas de decaimento de emissão para os grupos 9-antrila usando $\lambda_{\text{exc}} = 262\text{nm}$ e monitorado em 420 nm e na temperatura ambiente: (d) MMAS; (e) EMAS e (f) nBMAS.	90
Figura 29. Distribuições de tempos de vida de fluorescência para os excímeros usando $\lambda_{\text{exc}} = 262\text{nm}$ e monitorado em 340 nm na temperatura ambiente: (a) PS, (b) nBMAS e (c) EHAS; Distribuições de tempos de vida de fluorescência para os grupos 9-antrila usando $\lambda_{\text{exc}} = 262\text{nm}$ e monitorado em 420 nm na temperatura ambiente: (d) MMAS; (e) EMAS e (f) nBMAS.	91
Figura 30. Curvas de DSC (segunda corrida) das blendas de nBMAS/PS com (1) 0%, (2) 5%, (3) 20%, (4) 50%, (5) 80%, (6) 95% e (7) 100% de PS em massa.	96

Figura 31. Micrografias de R-FOM combinada com TOM das amostras de blendas nBMAS/PS com (a) 95 % de PS; (b) 5 % de PS; (c) ampliação da área retangular em (b).	97
Figura 32. Curvas de DMA (1 Hz; 3 °C/min) para as amostras de blendas de nBMAS/PS e para os componentes puros. As curvas superiores representam os módulos de armazenamento versus a temperatura e as curvas inferiores representam as tangentes de perda versus a temperatura. As curvas correspondentes aos módulos de perda se encontram no Apêndice.	98
Figura 33. Micrografias de EFM de amostras de blendas nBMAS/PS com 20% de nBMAS: (a) R-FOM da blenda sem recozimento; (b) TOM da blenda com recozimento; (c) TOM mais ampliado da blenda com recozimento; (d) micro-espectroscopia de fluorescência das regiões dentro dos retângulos em (c) correspondente à emissão dos grupos 9-antrila do copolímero nBMAS.	100
Figura 34. Micrografias de EFM de amostras de blendas nBMAS/PS com 50% de nBMAS: (a) R-FOM da blenda sem recozimento; (b) R-FOM da blenda com recozimento; (c) TOM mais ampliado da blenda com recozimento; (d) micro-espectroscopia de fluorescência das regiões dentro dos retângulos em (c) correspondente à emissão dos grupos 9-antrila do copolímero nBMAS.	102
Figura 35. Micrografias de EFM de amostras de blendas nBMAS/PS com 80% de nBMAS: (a) TOM da blenda sem recozimento; (b) R-FOM e (c) TOM da blenda com recozimento; (d) TOM e (e) R-FOM mais ampliado da blenda com recozimento; (f) micro-espectroscopia de fluorescência das regiões dentro dos retângulos em (d) correspondente à emissão dos grupos 9-antrila do copolímero nBMAS.	103
Figura 36. Esquema com os valores de T_g para as blendas de nBMAS/PS com diversos teores de nBMAS. Os desenhos ilustram os mecanismos de separação de fases. S.D. = decomposição spinodal, N.G. = nucleação e crescimento.	104
Figura 37. Curvas de DSC (segunda varredura) das blendas de (a) MMAS/PS e (b) EMAS/PS com (1) 0%, (2) 5%, (3) 20%, (4) 50%, (5) 80%, (6) 95% e (7) 100% de PS em massa.	105
Figura 38. Curvas de DMA (1 Hz; 3 °C/min) para as amostras de blendas de MMAS/PS com (1) 0%, (2) 5%, (3) 20%, (4) 50%, (5) 80%, (6) 95% e (7) 100% de PS em massa. As curvas superiores representam os módulos de armazenamento versus a temperatura e as curvas inferiores representam as tangentes de perda versus a temperatura. As curvas correspondentes aos módulos de perda se encontram no Apêndice.	106
Figura 39. Curvas de DMA (1 Hz; 3 °C/min) para as amostras de blendas de EMAS/PS com (1) 0%, (2) 5%, (3) 20%, (4) 50%, (5) 80%, (6) 95% e (7) 100% de PS em massa. As curvas superiores representam os módulos de armazenamento versus a temperatura e as curvas inferiores representam as tangentes de perda versus a temperatura. As curvas correspondentes aos módulos de perda se encontram no Apêndice.	107
Figura 40. Micrografias de EFM de amostras de blendas MMAS/PS e EMAS/PS com 5% de XMAS: (a) TOM de MMAS/PS com aumento de 50×; (b) TOM de MMAS/PS com aumento de 500×; (c) TOM de EMAS/PS com aumento de 50×; (d) TOM de EMAS/PS com aumento de 500×.	109
Figura 41. Micrografias de EFM de amostras de blendas MMAS/PS e EMAS/PS com 20% de copolímero: (a) TOM de MMAS/PS sem recozimento; (b), (c) TOM e R-FOM respectivamente de MMAS/PS com recozimento; (d) TOM de EMAS/PS sem recozimento; (e), (f) TOM e R-FOM respectivamente de EMAS/PS com recozimento; (g), (h) micro-espectroscopia de fluorescência das regiões dentro dos retângulos em (b) e (e) respectivamente, correspondente à emissão dos grupos 9-antrila dos copolímeros MMAS e EMAS.	111
Figura 42. Micrografias de EFM de amostras de blendas MMAS/PS e EMAS/PS com 50% de copolímero: (a), (b) TOM e R-FOM respectivamente de MMAS/PS com recozimento; (c) TOM da região B em (a) ampliada; (d) TOM de EMAS/PS com	

recozimento; (e)TOM da região B em (d) ampliada; (f)TOM da região C em (d) ampliada; (g), (h) micro-espectroscopia de fluorescência das regiões dentro dos retângulos em (a) e (d) respectivamente, correspondente à emissão dos grupos 9-antrila dos copolímeros MMAS e EMAS.	113
Figura 43. Micrografias de EFM de amostras de blendas MMAS/PS e EMAS/PS com 80% de copolímero: (a), (b)TOM e R-FOM respectivamente de MMAS/PS com recozimento; (c) TOM mais ampliada de MMAS/PS com recozimento; (d)TOM de EMAS/PS sem recozimento; (e)TOM de EMAS/PS com recozimento; (f)TOM mais ampliada de EMAS/PS com recozimento; (g), (h) micro-espectroscopia de fluorescência das regiões dentro dos retângulos em (a) e (f) respectivamente, correspondente à emissão dos grupos 9-antrila dos copolímeros MMAS e EMAS.	116
Figura 44. Micrografias de EFM de amostras recozidas de blendas de MMAS/PS e EMAS/PS com 95% de copolímero: (a) TOM de MMAS/PS; (b) TOM de EMAS/PS com aumento de 25 \times ; (c) TOM de EMAS/PS com aumento de 200 \times correspondente à área retangular na micrografia (b).	118
Figura 45. Esquema com os valores de T_g para as blendas de (a) MMAS/PS e (b) EMAS/PS com diversos teores de XMAS. Os círculos cheios correspondem às T_g 's obtidas por DSC e os círculos vazios às T_g 's obtidas por DMA. S.D. = decomposição spinodal; N.G. = nucleação e crescimento; S.F.S. = separação de fases secundária.	119
Figura 46. Espectros de fluorescência dos filmes das blendas de (a)MMAS/PS, (b)EMAS/PS e (c)nBMAS/PS. λ_{exc} =262 nm.	121
Figura 47. Dependência de I_E/I_M para as blendas de MMAS/PS, EMAS/PS e nBMAS/PS. I_E é tomado em 340 nm e I_M é tomado em 280 nm.	122
Figura 48. Distribuições de tempos de vida de fluorescência obtidos pelo método de Marquardt de excímeros fenílicos (λ_{exc} = 262 nm, λ_{em} = 340 nm) em filmes de blendas de XMAS/PS com 5% e 20% de copolímero.	127
Figura 49. Distribuições de tempos de vida de fluorescência obtidos pelo método de Marquardt de excímeros fenílicos (λ_{exc} = 262 nm, λ_{em} = 340 nm) em filmes de blendas de XMAS/PS com 50, 80 e 95% de copolímero.	129
Figura 50. Curvas de DSC (segunda corrida) das blendas de EHAS/PS com (1) 0%, (2) 5%, (3) 20%, (4) 50%, (5) 80%, (6) 95% e (7) 100% de PS em massa.	135
Figura 51. Micrografias de EFM de amostras de blendas EHAS/PS: (a)TOM da blenda com 5% de EHAS; (b)TOM da blenda com 20% de EHAS com recozimento; (c)TOM da blenda com 50% de EHAS; (d)TOM mais ampliada da região A em (c) sem recozimento; (e)TOM mais ampliada da região A em (c) com recozimento; (f)R-FOM mais ampliada da região B em (c) com recozimento; (g)TOM da blenda com 80% de EHAS sem recozimento; (h)TOM da blenda com 80% de EHAS com recozimento; (i)R-FOM da blenda com 95% de EHAS com recozimento.	137
Figura 52. Esquema com os valores de T_g (por DSC) para as blendas de EHAS/PS com diversos teores de EHAS. S.D. = decomposição spinodal; S.F.S. = separação de fases secundária; N.G. = nucleação e crescimento.	139
Figura 53. Espectros de fluorescência dos filmes das blendas de EHAS/PS. λ_{exc} =262 nm.	140
Figura 54. Distribuições de tempos de vidas de fluorescência dos grupos fenílicos exciméricos (λ_{exc} =262 nm, λ_{em} =340 nm) nas blendas de EHAS/PS com (a) 5%, (b) 20%, (c) 50%, (d) 95% de EHAS e no (e) EHAS puro. As curvas de decaimento foram coletadas em 1.024 canais com no mínimo 1×10^4 contagens no canal de pico na temperatura ambiente e então analisadas através do método de Marquardt.	142
Figura 55. Distribuições de tempos de vidas de fluorescência dos grupos 9-antrila no copolímero (λ_{exc} =262 nm, λ_{em} =420 nm) nas blendas de EHAS/PS com (a) 5%, (b) 20%, (c) 50%, (d) 80%, (e)95% de EHAS e no (f) EHAS puro. As curvas de decaimento foram coletadas em 1.024 canais com no mínimo 1×10^4 contagens no canal de pico na temperatura ambiente e então analisadas através do método de Marquardt.	144

Figura 56. Evolução da segregação do copolímero nBMAS acompanhada pelas micrografias de EFM (TOM) de uma amostra de blenda nBMAS/PS de composição simétrica submetida ao recozimento: (a) blenda antes do recozimento; (b)-(g) ampliações da área retangular da micrografia (a) correspondentes às morfologias após 0 (40 °C), 20 (40 °C), 36 (50 °C), 76 (70 °C), 92 (90 °C) e 115 min (100 °C); (h) TOM da morfologia final; (i) micro-espectroscopia de fluorescência à 40 °C (t=0 à t=28 minutos). A banda correspondente à emissão dos grupos 9-antrila do copolímero nBMAS. _____ 147

Figura 57. Linha sólida: Gráfico da lei de Fick dos dados nos espectros da Figura 56; Linha tracejada: Melhor ajuste linear (coeficiente angular = 0,0322 e correlação linear = 0,9985) dos dados ao longo da ordenada entre 0,1 e 1,0. _____ 149

ÍNDICE

1	Introdução	1
1.1	Blendas poliméricas	2
1.1.1	Termodinâmica da miscibilidade entre pares poliméricos	4
1.1.2	Blendas binárias de copolímeros	9
1.1.3	Blendas de poliestireno com polímeros de metacrilato	10
1.1.4	Blendas de poliestireno com copolímeros contendo unidades monoméricas de acrilatos e metacrilatos.	14
1.1.5	Mecanismos de separação de fase e morfologia da blenda	19
1.1.6	Técnicas para detectar a miscibilidade das blendas baseadas na medida da T_g .	22
1.3	O processo de formação do excímero	28
1.4	Determinação da miscibilidade de blendas poliméricas por técnicas de fluorescência	30
1.5	Microscopia óptica de fluorescência (FOM) aplicada ao estudo de blendas poliméricas	33
1.6	Estrutura Eletrônica do Antraceno	35
1.6.1	Fotodimerização e fluorescência do excímero no 9-metil- e 9,10-dimetil-antraceno	41
1.7	Transferência e migração de energia eletrônica	44
1.7.1	Determinação da transferência de energia eletrônica no estado estacionário	51
1.7.2	Transferência de energia eletrônica resolvida no tempo	52
1.8	Análise de distribuição de tempos de vida	55
2	Objetivos	59
3	Parte Experimental	61
3.1	Materiais	61
3.2	Sínteses dos copolímeros	61
3.3	Preparação das Blendas	62
3.4	Caracterização dos Materiais: Copolímeros e Blendas	62
3.4.1	Espectroscopia na região do Infravermelho	62
3.4.2	Ressonância magnética nuclear	62
3.4.3	Espectroscopia na região do UV-visível (UV-VIS)	62
3.4.4	Cromatografia de permeação em gel (GPC)	63
3.4.5	Análise termogravimétrica (TGA)	63
3.4.6	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	63
3.4.7	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	63
3.4.8	Microscopia de epifluorescência (EFM)	64

3.4.9	Micro-espectroscopia de fluorescência (FMS)	65
3.4.10	Espectroscopia de fluorescência no estado estacionário	65
3.4.11	Espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo e a análise de distribuição de tempos de vida de fluorescência pelo método de Marquardt (MM)	66
4	Resultados e Discussões	71
4.1	Caracterizações dos polímeros	73
4.1.1	Proporção das unidades monoméricas e de massas molares nos copolímeros	73
4.1.2	Caracterização dos copolímeros por espectroscopia na região do Infravermelho	79
4.1.3	Caracterização da microestrutura dos copolímeros por ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C	81
4.1.4	Propriedades térmicas do PS e dos copolímeros	84
4.1.5	Caracterização fotofísica do PS e dos copolímeros	88
4.2	Blendas de poli(metacrilato de alquila-co-estireno) (XMAS) e poliestireno (PS)	94
4.2.1	Análise morfológica, propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas	95
4.2.1.1	Blendas de nBMAS/PS	95
4.2.1.2	Blendas de MMAS/PS e EMAS/PS	105
4.2.2	Análise da morfologia local das blendas de XMAS/PS	120
4.2.2.1	Espectroscopia de fluorescência no estado estacionário	120
4.2.2.2	Espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo	125
4.2.2.2.1	Blendas de XMAS/PS com 5 e 20% de copolímero	126
4.2.2.2.2	Blendas de XMAS/PS com 50, 80 e 95% de copolímero	128
4.2.2.2.3	Distribuições de tempos de vida de fluorescência dos grupos 9-antrila	130
4.3	Blendas de poli(acrilato de 2-etil-hexila-co-estireno) (EHAS) e poliestireno (PS)	135
4.3.1	Análise morfológica e propriedades térmicas das blendas de EHAS/PS	135
4.3.2	Análise da morfologia local nas blendas de EHAS/PS	139
4.4	Dinâmica de segregação interfacial do copolímero no recozimento da blenda de nBMAS/PS de composição simétrica	145
5	Conclusões	151
6	Referências Bibliográficas	153
7	Apêndice	169

1 Introdução

PREFÁCIO

Meus objetivos na organização da introdução dessa dissertação foram: i. tentar tornar a tese a mais didática possível, de tal forma que investigadores de outras áreas possam compreender mais facilmente as interpretações dos resultados e discussões nela contidos; ii. dar suporte à futuros trabalhos do grupo nessa linha, utilizando o método da distribuição de tempos de vida, visto que esse foi o pioneiro nesse contexto; iii. dar uma maior ênfase na teoria da transferência de energia não-radiativa baseada no mecanismo de Förster, a qual serviu de ferramenta principal para a minha investigação. Uma faixa ampla de assuntos teve de ser abrangida para alcançar esse objetivo, o que acabou resultando em uma introdução mais extensa do que o usual.

A **termodinâmica da miscibilidade entre pares poliméricos** é um dos elementos fundamentais mais importantes, visto que ela desempenha um papel principal no estado de dispersão molecular, na morfologia das fases, na adesão entre as fases, e conseqüentemente influencia a maioria das propriedades e aplicações. Além disso, esse tópico contém o formalismo clássico de Flory-Huggins, o qual é a base da maioria dos trabalhos citados envolvendo o comportamento de fases em blendas. Por esse motivo, eu dediquei uma parte considerável da introdução dessa tese a esse propósito.

Na seqüência, foram apresentados alguns estudos mais recentes do comportamento de fases de **blendas de poliestireno com polímeros de metacrilato**, um tópico que na minha opinião é de grande necessidade porque mostra o quanto são incompatíveis essas blendas de homopolímero sem quaisquer modificações químicas e cita trabalhos recentes que mostram as falhas das técnicas convencionais de mais baixa resolução espacial ao predizer a miscibilidade de algumas dessas blendas. Entretanto a miscibilidade pode ser proporcionada quando são produzidas **blendas binárias de copolímeros**, onde foram mostradas através do modelo do campo médio, as diversas contribuições para a miscibilidade da blenda em termos de interações dos segmentos, os quais constituem os argumentos que foram utilizados para explicar a miscibilidade em **blendas de poliestireno com copolímeros contendo unidades monoméricas de acrilatos e metacrilatos**, bem como a tentativa de explicar as anomalias dos diagramas de fases para blendas de copolímeros de estireno-metacrilato de metila e de butila.

O tópico relacionado com os **mecanismos de separação de fases e morfologia da blenda** constitui um embasamento essencial para a compreensão de como e porque são produzidas as morfologias mostradas nas micrografias de epifluorescência das blendas que eu investiguei. Em **técnicas para detectar**

a **miscibilidade das blendas baseada na medida da T_g** , as técnicas calorimétrica e dinâmico-mecânica, as quais eu utilizei, são analisadas quanto aos seus aspectos positivos e negativos e o fenômeno da transição vítrea em misturas poliméricas é discutido por diversos autores como um assunto de grande controvérsia.

Os **processos fotofísicos** mais importantes que ocorrem nas moléculas aromáticas é um embasamento essencial para a compreensão dos demais tópicos da seqüência: o **processo de formação do excímero**, a **estrutura eletrônica do antraceno** e a **transferência e migração de energia** são tópicos que caracterizam o sistema cromofórico (grupos absorvedores de radiação na faixa do ultravioleta) que constituem os copolímeros e o poliestireno (componentes das blendas desse estudo) e, portanto mostra os possíveis processos químicos e físicos em que o conjunto e/ou as unidades de grupos podem se submeter ao absorver radiação na faixa do ultravioleta.

Na **determinação da miscibilidade por técnicas de fluorescência**, eu faço uma breve revisão de alguns trabalhos clássicos e recentes em que foi utilizada a técnica da fluorescência do excímero e da transferência de energia, para estudar a miscibilidade entre polímeros com grupos marcadores (sondas fluorescentes) ligados covalentemente na cadeia dos componentes da mistura.

E finalmente, eu descrevo os princípios teóricos, os problemas e os dilemas que estão envolvidos na **análise de distribuição de tempos de vida**, o método que eu utilizei para tratar os decaimentos de fluorescência, e que foi muito pouco utilizado, até agora, para a investigação da miscibilidade em blendas poliméricas.

1.1 BLENDA POLIMÉRICAS

Logo após a descoberta da natureza macromolecular de algumas espécies de polímeros na década de trinta do século passado, houve um crescente interesse na produção e o estudo de novos materiais poliméricos de grande importância do ponto de vista tecnológico ou desafiante como parte de um exercício intelectual. Bem no princípio da ciência dos polímeros, novos materiais foram projetados e obtidos pela síntese de novos tipos de unidades monoméricas que originariam polímeros com diferentes propriedades daqueles já existentes. No entanto, os tecnólogos logo perceberam que a mistura de dois ou mais polímeros possibilitaria a produção de uma gama de materiais totalmente novos. A blendagem de polímeros tornou-se uma forma eficiente e de baixo custo para a obtenção de produtos com propriedades muito desejáveis. A gama de diferentes materiais que pode ser obtida desse modo é enorme. Por exemplo, pela simples variação da composição dos constituintes da blenda, pode-se não somente produzir uma gama

de materiais com propriedades atrativas, mas também as blendas obtidas podem possuir características que nenhum dos componentes possuem separadamente.

Misturas de borrachas são utilizadas já faz muitos anos na indústria de pneus, poliestireno de impacto modificado em que uma fase mais elástica está incorporada para melhorar a ductilidade e a resistência ao impacto é uma prática muito comum e diversas blendas termoplásticas comercialmente significantes, como poli(óxido de fenileno) (PPO)/poliestireno (PS), acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS)/policarbonato, e poli(cloreto de vinila) (PVC)/poli(metacrilato de metila) (PMMA) são bastante conhecidas [1].

O interesse em misturas de polímeros não é exclusivo à comunidade industrial, mas também se estende à comunidade acadêmica. Isso é devido ao fato de que a compreensão do fenômeno da miscibilidade e a separação de fases das blendas seriam cruciais para o entendimento dos processos dinâmicos e termodinâmicos nos polímeros.

As blendas poliméricas podem ser caracterizadas pelo comportamento de fase como sendo miscíveis ou imiscíveis. Blendas imiscíveis mostram múltiplas fases amorfas. Cada fase de uma blenda completamente imiscível contém uma componente essencialmente pura enquanto as fases de blendas parcialmente imiscíveis podem conter um pouco de cada material na blenda. E finalmente, as blendas podem também ser completamente miscíveis e possuir apenas uma fase amorfa [2].

Muito freqüentemente o termo **compatibilidade** é usado sinonimamente com **miscibilidade**. Entretanto, na tecnologia de materiais, a compatibilidade é uma terminologia mais geral com uma diversidade mais abrangente de significados e implicações, a qual no extremo poderia resultar em dois materiais sendo classificados como incompatíveis porque eles são miscíveis. Em um sentido estritamente tecnológico, a compatibilidade é freqüentemente usada para descrever se um resultado desejado ou benéfico ocorre quando dois materiais são combinados ao mesmo tempo. Se se está preocupado com a identificação de plásticos poliméricos, então a completa miscibilidade é o desejável, enquanto que em modificadores elastoméricos de impacto em plásticos vítreos, a completa miscibilidade não é desejável. Geralmente falando, a maioria dos pares poliméricos não são miscíveis e em decorrência dessa terminologia, são incompatíveis. É muito provável que o uso da palavra incompatível, como parte dessa regra geral, tenha sido um impedimento psicológico inoportuno ao desenvolvimento comercial de blendas poliméricas porque são inevitáveis as implicações que acompanham os pobres resultados quando os materiais incompatíveis são combinados. Para muitos propósitos, a miscibilidade em blendas poliméricas não é um requisito e nem desejável; entretanto, a adesão entre os componentes freqüentemente é. Em um

senso fundamental, entretanto, a adesão, as energias interfaciais, e a miscibilidade estão todas termodinamicamente interrelacionadas em uma forma complexa às forças de interação entre os dois polímeros [3].

1.1.1 Termodinâmica da miscibilidade entre pares poliméricos

A miscibilidade de uma mistura é determinada pela energia livre de Gibbs de mistura $\Delta_M G$, que está relacionado com a componente entrópica $\Delta_M S$ e entálpica $\Delta_M H$ pela simples relação termodinâmica:

$$\Delta_M G = \Delta_M H - T\Delta_M S \quad (1)$$

Se um sistema é miscível, então $\Delta_M G$ deve ser negativo. No entanto, esse critério não é totalmente adequado, como pode ser ilustrado pelo exame do comportamento de $\Delta_M G$ em função da composição da mistura. Em primeiro lugar, a equação (1) deve ser escrita numa forma mais comportada, seguindo o tratamento desenvolvido por Flory e Huggins para misturas de polímero e solvente [4], o qual está baseado no modelo do retículo rígido. Embora essa teoria seja inadequada em muitos aspectos, ela tem-se mostrado extraordinariamente versátil quando usada para descrever equilíbrios de fase em soluções poliméricas. Ela pode também ser aplicada, em sua forma mais simples, às misturas entre polímeros, pela introdução do conceito de um volume de segmento referencial V_R , o qual pode ser aproximada à menor unidade de repetição do polímero. Para propósitos práticos, esse é tomado como sendo aproximadamente 100 cm^3/mol .

Para tais misturas, o termo entrópico na equação (1) é expandido numa entropia combinatória do termo de mistura usando a fração volumétrica ϕ_i como termo de concentração:

$$\Delta_M S = -R \left(\frac{V}{V_R} \right) \left\{ \frac{\phi_1}{m_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{m_2} \ln \phi_2 \right\} \quad (2)$$

Onde m_i é o número de segmentos por molécula de cadeia (i.e., o grau de polimerização) do i th componente relativo ao volume referencial.

A entalpia de mistura pode ser expressa como um parâmetro de interação adimensional por segmento de polímero, χ , baseado na fórmula de van Laar:

$$\Delta_M H = RT \left(\frac{V}{V_R} \right) \chi_{ij} \phi_i \phi_j \quad (3)$$

Isso resulta a equação final para a energia livre de mistura

$$\Delta_M G = \frac{RTV}{V_R} \left\{ \frac{\phi_1}{m_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{m_2} \ln \phi_2 + \chi_{12} \phi_1 \phi_2 \right\} \quad (4)$$

Onde V é o volume molar total dos dois componentes.

A variação da energia livre $\Delta_M G$ pode ser plotada em função de ϕ_1 para diferentes valores de χ_{ij} (ou m_i) e , para um par de polímeros de massas molares iguais, é obtida uma série de curvas, que pode ser representada esquematicamente como mostrado na Figura 1.

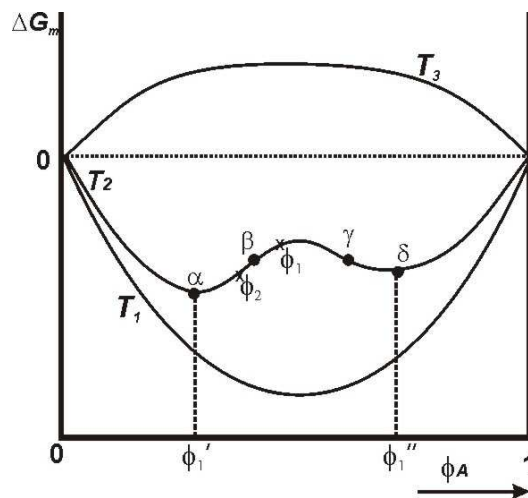


Figura 1. Representação da dependência da energia livre de Gibbs de mistura com a composição para um sistema imiscível (na temperatura T_3), um sistema miscível (na temperatura T_1) e um sistema parcialmente miscível (na temperatura T_2) [5].

No resfriamento de uma solução polimérica de uma única fase, frequentemente é atingida uma temperatura denominada temperatura de solução crítica superior (UCST). A UCST, mostrada na Figura 2a, representa a temperatura máxima (e composição) no qual o sistema começa a se separar em duas fases. Isso vai depender da composição da solução; se a temperatura de separação de fases T_c for medida em diversas concentrações, uma curva de ponto de névoa pode ser construída definindo os limites de miscibilidade no sistema. Esse ponto de névoa, ou curva binodal é na verdade a localidade dos pontos das tangentes comuns às curvas de energia livre-composição medidas em diferentes temperaturas que são extrapoladas para planos de temperatura-composição do diagrama de fases. A curva define, portanto, os limites da metaestabilidade na mistura [4].

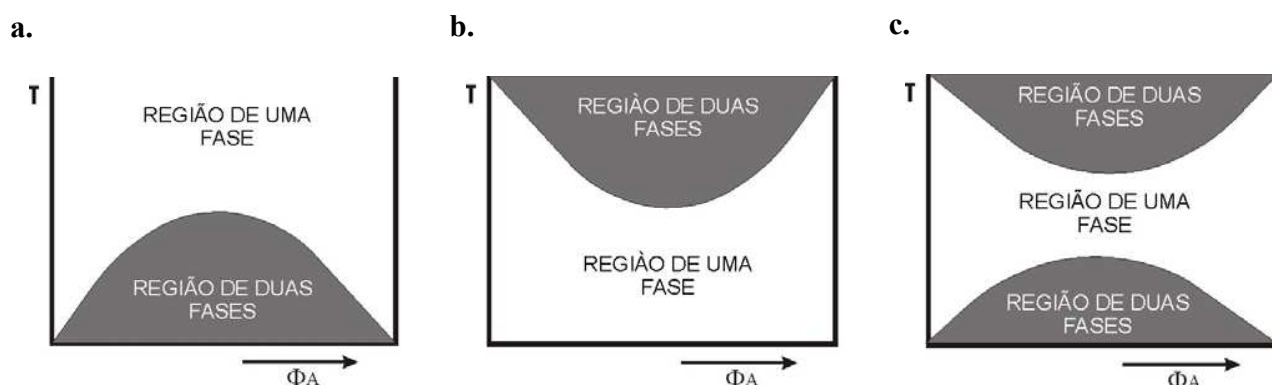


Figura 2. Representação esquemática de diagramas de equilíbrio de fases para misturas binárias: (a) fronteira de fases de solução crítica superior (UCST); (b) fronteira de fases de solução crítica inferior (LCST); (c) Combinação das fronteiras de fases de soluções críticas superior e inferior [5].

Em blendas miscíveis, uma fronteira de fases crítica inferior (LCST) (Figura 2b) é com frequência detectada quando a mistura é aquecida e as fases dos componentes poliméricos se separam. Portanto o comportamento de fases mostrado na Figura 2c é típico de muitas blendas poliméricas [5].

Entretanto, os diagramas da Figura 2 são simplórios demais ou incompletos. Na realidade há duas curvas em vez de apenas uma como mostrado na Figura 3 para um sistema de blenda polimérica apresentando fronteira do tipo LCST. A linha contínua é chamada de “binodal” e separa as regiões estáveis e metaestáveis. A linha tracejada é chamada de “spinodal” e representa a fronteira entre a meta-estabilidade e a instabilidade [5].

Na Figura 1 e Figura 3 um sistema na temperatura T_1 é completamente miscível. O mesmo sistema, entretanto, é imiscível na temperatura T_3 . Na temperatura intermediária T_2 , o sistema é parcialmente miscível. Considere o comportamento de duas misturas na temperatura T_2 , uma de composição ϕ_1 e uma outra com composição ϕ_2 . De acordo com a Eq. (1) a mistura de composição ϕ_1 deveria ser estável visto que naquele ponto, $\Delta_M G$ é negativo. Entretanto, um exame melhor da dependência da energia livre de Gibbs de mistura com a composição mostra que uma mistura naquele ponto seria de fato instável, já que qualquer pequena variação de composição (ou flutuação de concentração) em torno de ϕ_1 irá abaixar a energia livre mais ainda. Um sistema como esse deve se submeter à separação de fase resultando em duas misturas de composições ϕ_1' e ϕ_1'' [5]. A característica termodinâmica responsável por esse efeito é o fato de que a variação da energia livre de mistura com a composição é convexa em ϕ_1 (ou seja, a derivada segunda da energia livre de Gibbs com respeito a composição é positiva), a faixa da curvatura negativa limitada pelos pontos de inflexão β e γ na curva de energia livre que define a spinodal.

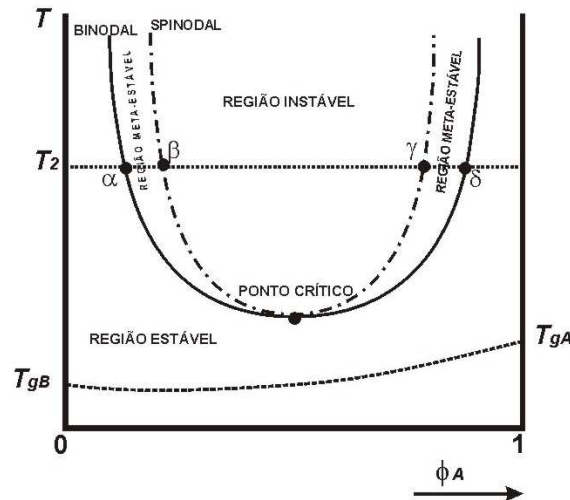


Figura 3. (a) Diagrama de fase típico para um par polimérico parcialmente compatível. A curva binodal representa a fronteira entre a região estável e a meta-estável, e a curva spinodal separa a metaestabilidade e a instabilidade. A linha pontilhada representa a temperatura de transição vítrea da mistura como descrito pela equação de Flory-Fox. Em uma temperatura T_2 os pontos α e δ definem a curva binodal enquanto β e γ definem a curva spinodal. Os pontos de intersecção entre essas duas linhas é o ponto crítico [5].

A mistura de composição ϕ_2 representa uma fase meta-estável. Pequenos desvios na concentração aumentam a energia livre, mas grandes variações de composição podem levar a uma diminuição da energia livre. Isso é porque a variação da energia livre molar da mistura com a composição é côncava em ϕ_2 . A região meta-estável é limitada pela spinodal, definida pelos pontos com tangentes comuns α e δ na curva de composição-energia livre (que são pontos com potenciais químicos iguais). Qualquer composição do lado de fora dos pontos binodais seria estável e compatível. A curva binodal é, portanto o conjunto de pontos onde os potenciais químicos das fases coexistentes são iguais e a curva spinodal é o conjunto de pontos onde a condição $(\partial^2 \Delta_M G / \partial \phi^2 = 0)$ está satisfeita. Então, não somente $\Delta_M G$ tem de ser negativa, mas também a derivada segunda da energia livre em relação à composição tem de ser positiva em toda a faixa de composições para que um sistema polimérico seja verdadeiramente miscível [5]. Isso conduz a uma definição termodinâmica mais rigorosa de um sistema miscível, no qual na temperatura e pressão constante é:

$$\left[\frac{\partial^2 \Delta_M G}{\partial \phi_2^2} \right]_{T,P} > 0 \quad (5)$$

A maioria dos pares poliméricos quando blendados exibem calor de mistura endotérmico, $(\Delta_M H > 0)$, que desfavorece a formação de uma única fase amorfa. Isso é devido ao fato de que as interações

específicas mantêm os dois componentes juntos, e uma vez que elas enfraquecem ou desaparecem (devido, por exemplo, às vibrações moleculares no aquecimento), ocorre uma separação de fases no sistema. Um meio de investigar se dois polímeros podem a vir se misturarem é pela avaliação do calor de mistura medindo a quantidade de energia dada ou removida quando os dois componentes da mistura entram em contato. Isso é bastante difícil de fazer com as espécies poliméricas, pois isso poderia levar anos ou poderia ser totalmente impossível misturar duas espécies de alta massa molar na ausência de um solvente ou um dispositivo para agitá-los mecanicamente [5].

Os valores de $\Delta_M H$ podem ser estimados para componentes apolares utilizando-se a aproximação de Hildebrand para soluções regulares [5], que introduz o conceito do parâmetro de solubilidade δ . Este parâmetro está relacionado com a densidade de energia coesiva que é definida como a energia de vaporização ΔE por unidade de volume V de material e é expresso como:

$$\delta = \left(\frac{\Delta E}{V} \right)^{1/2} \quad (6)$$

em unidades de $(\text{J/m}^3)^{1/2}$ $[(\text{cal/cm}^3)^{1/2}]$.

A teoria do parâmetro de solubilidade sempre prediz uma entalpia de mistura endotérmica, e pode-se assegurar que aqueles sistemas para os quais essa teoria é aplicável são em geral imiscíveis. Há, entretanto, algumas exceções a essa afirmação: Se as massas molares forem pequenas o suficiente para fornecer uma entropia de mistura combinatorial significativa, os dois polímeros podem ser solúveis mesmo que eles tenham entalpias de mistura endotérmica [6]. Um outro exemplo é o caso de algumas blendas cujos constituintes envolvem pelo menos um copolímero, onde é observado, comumente, que a miscibilidade ocorre em uma faixa de composições do copolímero (janela de miscibilidade) devido ao **efeito do copolímero** que sugere que a repulsão mútua entre os constituintes do copolímero (unidades do copolímero) prevalece sobre todas as outras interações e que a repulsão no copolímero leva a miscibilidade no par homopolímero-copolímero [7].

Atribuindo-se um valor de δ_i à cada polímero, a entalpia de mistura é derivado é derivado da igualdade

$$\Delta_M H = V(\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2 \quad (7)$$

Onde ϕ_i é a fração volumétrica do componente, e para uma mistura entre dois polímeros

$$\chi_{12} = \frac{V_R}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (8)$$

Polímeros miscíveis podem ser classificados em três grupos:

1. Polímeros que são quase idênticos quimicamente, ou seja, sistemas em que $\Delta_M H \approx 0$ tal que mesmo se o termo entrópico for muito pequeno ele será ainda assim maior do que o termo entálpico [8, 9]. Este é o caso dos pares poliméricos com estruturas muito semelhantes ou dos pares em que um dos constituintes está isotropicamente substituído;
2. Misturas que mostram alguma interação específica como ligação de hidrogênio [10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18] interações iônica e dipolar [19, 20], interações de elétrons π [21, 22, 23, 24] e complexos de transferência de carga [25, 26];
3. Sistemas em que as interações entre as cadeias de diferentes espécies não são muito favoráveis, mas ainda assim são mais fortes do que as interações entre os componentes iguais.

O último grupo geralmente é o caso de misturas entre um copolímero e um homopolímero.

1.1.2 Blendas binárias de copolímeros

O modelo de campo médio [27], baseado na relação clássica de Flory-Huggins, considera tanto as interações intermoleculares quanto as intramoleculares e apresenta um meio simples de compreender de forma quantitativa o fenômeno da miscibilidade de blendas poliméricas multicomponentes. Usando a aproximação do campo médio o comportamento de fases das blendas pode ser descrito em termos de interações de pares relacionados entre todos os segmentos nas blendas. Essa teoria pode também fornecer uma explicação geral para o efeito da composição química sobre a miscibilidade. A aproximação básica incorporada no tratamento do campo médio é a negligência das flutuações locais nas vizinhanças de segmentos individuais.

O modelo do campo médio proporciona a determinação de um parâmetro de interação global χ_{blenda} em uma estrutura de contribuições de grupos em termos de interações de segmentos, onde os segmentos são convenientemente definidos como as unidades de repetições monoméricas. Nesse modelo supõe-se que uma molécula polimérica consista de um número de segmentos e a blenda polimérica é, portanto considerada simplesmente como uma mistura de segmentos poliméricos individuais. Para o caso geral da mistura de dois copolímeros aleatórios do tipo $(A_{1-x}B_x)_{N_1}/(C_{1-y}D_y)_{N_2}$, onde N_1 e N_2 são os graus de polimerização, o parâmetro χ_{blenda} pode ser expresso como uma combinação linear dos parâmetros de interação dos segmentos χ_{ij} :

$$\chi_{\text{blenda}} = (1-x)(1-y)\chi_{AC} + (1-x)y\chi_{AD} + x(1-y)\chi_{BC} + xy\chi_{BD} - x(1-x)\chi_{AB} - y(1-y)\chi_{CD} \quad (9)$$

onde x e y representa as frações volumétricas dos segmentos B e D nos respectivos copolímeros aleatórios. A definição dos parâmetros individuais χ_{ij} fica óbvia pelos seus subscritos. Os cálculos de χ_{ij} empregam as frações volumétricas baseado, por exemplo, nos volumes de van der Waals de Bondi [28]. Os quatro primeiros termos do lado direito da Eq. (9) definem as interações intermoleculares aditivas entre os monômeros dos componentes não-ligados na mistura dos dois copolímeros, ponderados de acordo com as composições dos copolímeros, enquanto que os outros dois termos remanescentes definem as interações intramoleculares entre os dois monômeros diferentes que constitui cada copolímero, e que em certos casos pode ser responsável pela miscibilidade no sistema.

O critério padrão para a miscibilidade dessas blendas [27] é que χ_{blenda} seja maior do que um valor crítico χ_{blenda}^{crit} , que para componentes monodispersos, pode ser escrito como:

$$\chi_{blenda}^{crit} = 0,5(N_1^{-0,5} + N_2^{-0,5})^2 \quad (10)$$

A fronteira entre os domínios de miscibilidade e imiscibilidade para o sistema copolímero/copolímero é, portanto descrito por uma função expressa em termos de x e y , tal que:

$$f(x, y) = \chi_{blenda} - \chi_{blenda}^{crit} = 0 \quad (11)$$

A aproximação do campo médio é bastante satisfatória quando a mistura consiste somente de moléculas de cadeia longa. A conclusão mais relevante dessa análise é que um calor exotérmico líquido de mistura que proporciona a miscibilidade pode ser obtido mesmo quando os parâmetros de interações individuais entre as unidades individuais não forem negativos, ou seja, favorecendo a miscibilidade, contanto que um ou ambos os constituintes sejam copolímeros. Isso significa uma interação específica favorável entre as duas macromoléculas componentes pode não ser um requisito absoluto para suas miscibilidades. Naturalmente não foi sugerido que essas interações específicas não existam em certos casos, mas a miscibilidade, como definida aqui, pode ocorrer em muitos casos onde esses mecanismos de interações fortes estejam ausentes.

Recentemente [29], esse modelo do campo médio foi testado usando uma base de dados coletada para blendas de diversos sistemas.

1.1.3 Blendas de poliestireno com polímeros de metacrilato

É bem-conhecido que Poliestireno (PS) comercial não forma blendas miscíveis com poli(metacrilato de metila) (PMMA) e também nem com poli(metacrilato de etila) (PEMA), poli(metacrilato de n-propila) (PnPMA), ou poli(metacrilato de n-butila) (PnBMA) com altas massas molares. Recentemente, Kim e colaboradores [30] estudaram o comportamento de fase de blendas de

PS/PMMA, PS/PEMA, PS/PnPMA, PS/PnBMA, PS/PiBMA, PS/PtBMA, PS/PCHMA e de PS com copolímeros de P(MMA-co-CHMA) com diversos teores de metacrilato de ciclo-hexila (CHMA) preparados por casting de soluções de THF e os resultados estão resumidos na Tabela I. Desses resultados foi concluído que a miscibilidade do PS com diversos metacrilatos diminui segundo a ordem: PCHMA > PnPMA > PEMA > PnBMA > PiBMA > PtBMA > PMMA.

Tabela I. Miscibilidade do PS com vários polímeros de metacrilato de alquila [30].

Polímero	PCHMA	PMMA	PEMA	PnPMA	PnBMA	PiBMA	PtBMA
PS (0,8) ^a	Miscível (D) ^b	Imiscível	Miscível (D)	Miscível (D)	Miscível (D)	-	Imiscível
PS (2,0)	Miscível (D)	Imiscível	Miscível (D)	Miscível (D)	-	Miscível (LCST)	Imiscível
PS (3,7)	Miscível (D)	Imiscível	Miscível (LCST)	Miscível (D)	Miscível (LCST)	Imiscível	Imiscível
PS (9,6)	Miscível (D)	Imiscível	Miscível (LCST)	Miscível (LCST)	Imiscível	Imiscível	Imiscível
PS (13,7)	Miscível (LCST)	Imiscível	Imiscível	Miscível (LCST)	Imiscível	Imiscível	Imiscível
PS (4,8)	Miscível (LCST)	Imiscível	Imiscível	Imiscível	Imiscível	Imiscível	Imiscível
PS (grau comercial)	Miscível (LCST)	Imiscível	Imiscível	Imiscível	Imiscível	Imiscível	Imiscível

a. massas molares dos PS dadas em kg/mol; b. (D) significa que a blenda não sofre separação de fases com o aquecimento até a temperatura de degradação térmica. As blendas foram preparadas por casting em solução de THF.

Os diagramas de fases do tipo LCST para as blendas de PS/PEMA, PS/PnBMA, PS/P(MMA-CHMA) com 40 e 85% (m/m) de CHMA como comonômero são mostrados na Figura 4, onde os pontos são valores aproximados da temperatura de separação de fases determinadas durante o recozimento da amostra acima de 20 °C e correspondem às temperaturas nas quais as imagens das blendas numa dada composição, obtidas por microscopia óptica (numa velocidade de aquecimento de 2 °C/min), começou a se modificar. Dos diagramas fica evidente que todas as blendas de homopolímeros PS/PEMA (PS com massa molar de 3,7 K) são miscíveis até a temperatura de aproximadamente 220 °C, ao passo que para as blendas de PS/PnBMA essa temperatura limite cai para cerca de 160 °C utilizando o PS de mesma massa molar.

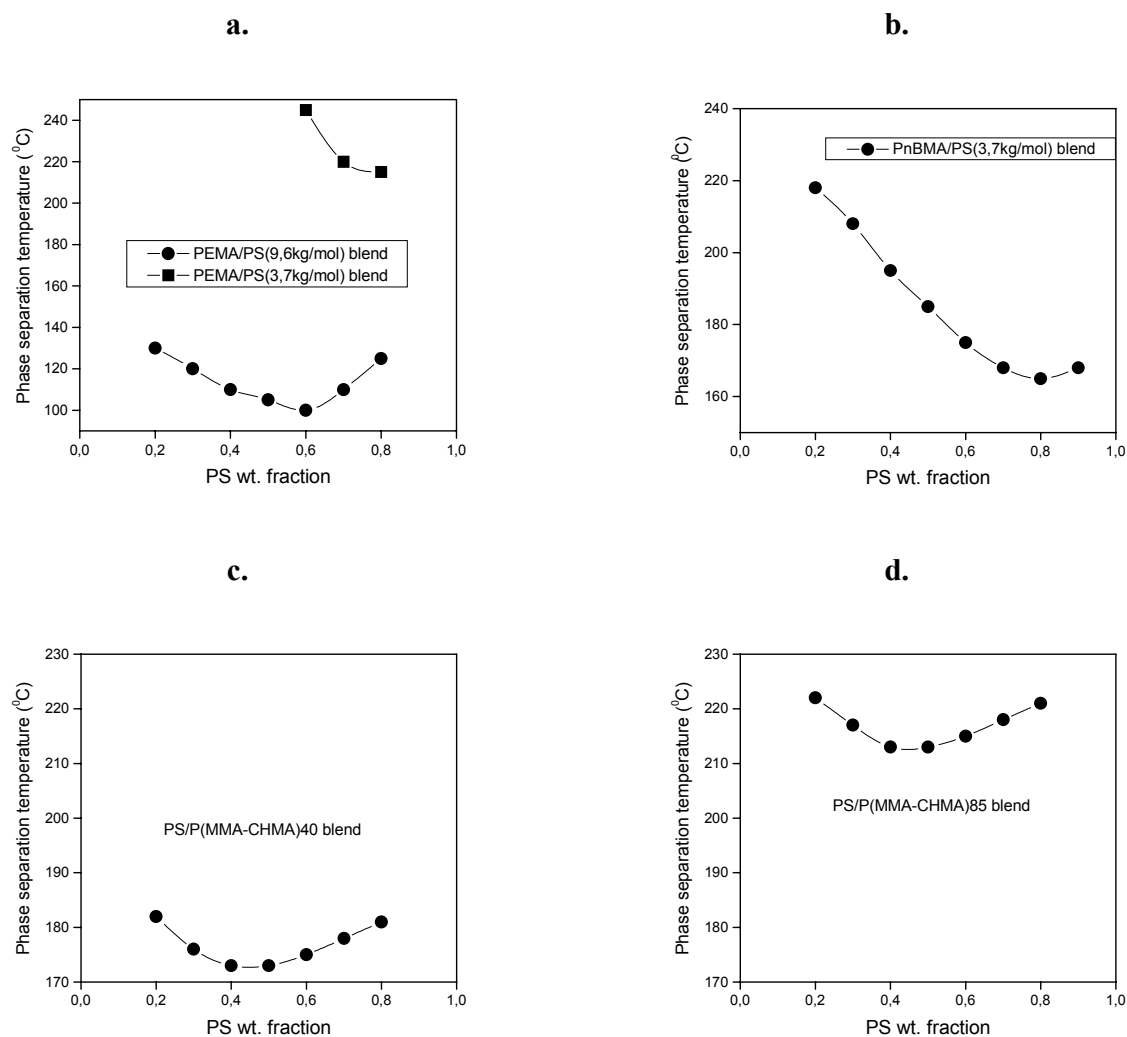


Figura 4. Comportamento de fases do tipo LCST para as blendas de (a) PS/PEMA; (b) PS/PnBMA; (c) PS/P(MMA-CHMA) com 40% em massa de CHMA no copolímero; (d) PS/P(MMA-CHMA) com 85% em massa de CHMA no copolímero [30].

As Figura 4c,d mostram que a copolimerização aleatória de unidades de metacrilato de ciclo-hexila (CHMA) proporciona miscibilidade no sistema PS/PMMA que é completamente imiscível em todas as temperaturas e composições, como pode ser visto nos diagramas, um aumento de 40 para 85%(m/m) de unidades de CHMA no copolímero, causa um aumento na LCST a partir de 175 °C para 215 °C, aproximadamente.

A energia de interação entre o estireno e o metacrilato de metila (MMA) já foi obtida por diversos métodos, tais como medidas de soluções ternárias [31, 32, 33], espalhamento de nêutron de baixo ângulo (SANS) [34], técnica de massa molar crítica [35, 36] e fronteiras de miscibilidade [52, 53]. A energia de interação, ΔP^*_{S-MMA} , a partir do diagrama de fase com a equação de estado de Sanchez e Lacombe [37, 38]

está situada na faixa de 0,13 a 0,23 cal/cm³, que são valores positivos de energia de interação e, portanto não favorecem a miscibilidade. Por outro lado, para misturas exotérmicas, $B < 0$ (teoria de Flory-Huggins) ou $\Delta P^* < 0$ (teoria do retículo-fluído), todas as condições para a miscibilidade são satisfeitas não inportando o quanto grande são as massas molares. As energias de interação de pares binários entre estireno e diversos metacrilatos estão mostradas na Tabela II e se encontram na ordem PnPMA<PEMA<PCHMA<PnBMA<PMMA.

Tabela II. Densidades de energia de interação de diversos polímeros de metacrilato

Par de interação	ΔP^* (cal/cm ³) ^a	B (cal/cm ³) ^b	Referência
S-MMA	0,21	0,18-0,26	52, 53, 33, 39
S-EMA	-0,11	-0,04	56, 40
S-nPMA	-0,21	-0,03	56, 40
S-nBMA	-0,02	0,01-0,27	56
S-CHMA	-0,03	-0,03	56
MMA-CHMA	0,60	0,73	56

a. Os dados foram tirados da referência [30] utilizando-se da teoria do retículo-fluído de Sanchez e Lacombe.

b. A energia de interação foi definida da teoria de Flory-Huggins.

Embora o par polimérico PS/PCHMA seja considerado miscível utilizando técnicas convencionais de análise térmica e de reologia [30, 41,], Woo mostrou utilizando medidas de FT-IR [42] e mais recentemente usando RMN no estado sólido para a mesma blenda [43], que existem composições ricas em PS em que essas blendas são somente parcialmente miscível com domínios discretos na escala de sub-mícron que está além do limite de detecção da microscopia óptica.

A análise térmica (DSC) e a microscopia eletrônica de varredura (SEM) revelaram completa miscibilidade no sistema do poli(α -metil-estireno) (P α MS)[44] e poli(4-metil-estireno) (P4MS)[45] blendados com poli(metacrilato de ciclo-hexila) (PCHMA) numa ampla faixa de massas molares (de vários milhares até pouco acima de 400.000 g mol⁻¹) em todas as composições, apresentando separação de fase numa temperatura de solução crítica inferior (LCST) bastante alta. Os resultados das análises de FT-IR para essas blendas sugeriram que as interações intermoleculares entre os pares são provavelmente não-específicas e somente comparáveis com aquelas entre as moléculas dos homopolímeros. As medidas de relaxações por técnica de RMN no estado sólido para a blenda de P4MS/PCHMA [46] indicaram a existência de domínios heterogêneos com dimensões mais curtas na faixa de nanômetros.

Muitos trabalhos recentemente publicados utilizam um copolímero para melhorar a adesão interfacial entre os homopolímeros de PS e PMMA e, conseqüentemente a busca pela compatibilização

desses. Grande parte desses **agentes interfaciais** é constituída de copolímeros em bloco PMMA-*b*-PS, tal que cada bloco é imiscível entre si ou com o homopolímero de unidade diferente, garantindo assim que o dibloco possa reduzir a tensão interfacial e melhorar a adesão entre os homopolímeros e as propriedades mecânicas das blendas [47]. Entretanto, quando um copolímero dibloco é misturado com os homopolímeros, não se sabe ao certo de quanto do dibloco que está dissolvido nas duas fases de homopolímero, quanto existe na forma de micela e quanto vai para as interfaces. Mais recentemente foi proposto por Mayes e colaboradores [48] que a substituição de um copolímero bloco por um copolímero aleatório Poli(MMA-*ran*-PS) adicionado a uma mistura de PMMA e PS proporciona diversas vantagens em termos de atividade interfacial, devido ao grande aumento no número de acoplamentos por molécula de copolímero juntando os dois homopolímeros imiscíveis. Essa grande eficiência de acoplamento foi atribuída à seqüência de distribuição bastante alternante do copolímero aleatório Poli(MMA-*ran*-S) resultante da diferença entre as razões de reatividades dos monômeros MMA e S na copolimerização radicalar [49]. Winey e colaboradores [50] mostraram, através de técnica de reflexão de neutron, que copolímeros aleatórios Poli(MMA-*ran*-S) composicionalmente equivalentes, quando adicionados aos correspondentes homopolímeros, resulta em uma interface copolímero/PMMA mais larga do que a interface PS/copolímero.

1.1.4 Blendas de poliestireno com copolímeros contendo unidades monoméricas de acrilatos e metacrilatos.

A maioria das publicações envolvendo o poliestireno (PS) como um constituinte em uma blenda, diz respeito ao poliestireno atático, que existe somente como um polímero amorfo.

Poliestireno (PS) e poli(metacrilato de metila) (PMMA) são amplamente usados individualmente ou como um componente de uma blenda juntamente com um outro polímero de alta performance. Entretanto, suas aplicações como blendas é geralmente limitada devido a sua imiscibilidade com outros polímeros. A copolimerização com outros polímeros baseados em um modelo de interação binária [51, 27] é freqüentemente usada para produzir blendas miscíveis com outros polímeros de alta performance. Diversos metacrilatos geralmente se apresentam como um monômero copolimerizado com o PS [52, 53, 54, 55, 56].

Por falta de alguns grupos funcionais especiais em sua estrutura, o poliestireno (PS) é imiscível com a maioria dos polímeros termoplásticos de cadeia longa. Mas duas exceções conhecidas de blendas constituindo de PS são miscíveis. Uma delas é a blenda de PS com poli(óxido de 1,4-dimetil-*p*-fenileno) (PPO), que é uma das blendas poliméricas mais estudadas, e a sua miscibilidade foi demonstrada já há

muito tempo atrás [3, 57]. Sendo uma das resinas comerciais mais úteis, as blendas miscíveis de PS com PPO de diversas composições, conhecida como Noryl™, atraiu anos de atenção e interesse pelos investigadores. Um outro exemplo notável de blenda miscível constituída de PS é o sistema clássico PS/poli(éter metil-vinílico) (PVME). As blendas de PS com PVME despertam interesses e curiosidade desde muito tempo atrás devido a seu interesse tecnológico e ao seu comportamento de fase complexo. Há tempos atrás que se sabe que as blendas de PS/PVME são miscíveis [4], mas outros estudos mais recentes levaram a uma miscibilidade condicional, pois o comportamento dessas blendas é dependente do solvente. O comportamento bifásico foi publicado para blendas preparadas por “casting” a partir de tricloroetileno ou clorofórmio, enquanto que o comportamento monofásico foi exibido por filmes preparados por “casting” a partir de tolueno e xileno [2]. A segregação de cadeias moleculares em várias escalas dependente da composição foi mencionada como um fator responsável pela única T_g , mas com um alargamento significativo.

Entre as diversas estratégias de promover a miscibilidade entre homopolímeros de PS e um outro polímero incompatível é a incorporação de unidades estirênicas copolimerizadas aleatoriamente com o outro tipo de monômero, ou seja, uma blenda de homopolímero/copolímero aleatório com um segmento em comum. Copolímeros aleatórios não são difíceis de preparar e geralmente são sínteses de baixos custos comparados aos correspondentes copolímeros blocos e grafitizados.

Braun *et al.* [58] publicou diagramas de miscibilidade de copolímeros (Figura 5a-d) e determinou os parâmetro de interação χ_{AB} dos comonômeros envolvidos de forma a caracterizar as interações intermoleculares de misturas de copolímeros A_xB_{1-x} e A_yB_{1-y} derivados do mesmo par monomérico (A, B) mas diferindo na composição. Os sistemas (A, B) foram (S, MMA), (BMA, MMA), (S, BMA), (CIS, BMA) (S = estireno), CIS = *p*-cloroestireno, MMA = metacrilato de metila, BMA = metacrilato de *n*-butila). Os diagramas de miscibilidade foram construídos em baixas e altas temperaturas, usando filmes preparados por “casting”.

Os diagramas mostrados na Figura 5 são “diagramas de miscibilidade crítica” os quais descrevem o efeito das variáveis x , y , e T simultaneamente. Os copolímeros puros aparecem na diagonal $x = y$, que é o centro do domínio para a miscibilidade homogênea. Blendas x/y_c sobre os dois pares de curvas estão, em cada uma das duas temperaturas, no estado crítico, ou seja, no extremo do intervalo de miscibilidade. As curvas indicam, portanto, limites de iso- χ , onde $\chi_{xy}(T) = \chi_c$. Os intervalos (x, y_c) são as janelas de miscibilidade w_x . Há dois tipos de janela de miscibilidade, uma para cada temperatura, acima e abaixo da diagonal.

As modernas teorias de blendas poliméricas [59, 60, 61, 62] atribuem as anomalias, como os efeitos de assimetria mostrados pelos diagramas de miscibilidade nas Figura 5-a,c,d a efeitos especiais do empacotamento molecular nas blendas. Esses efeitos devem estar repercutidos por anomalias na

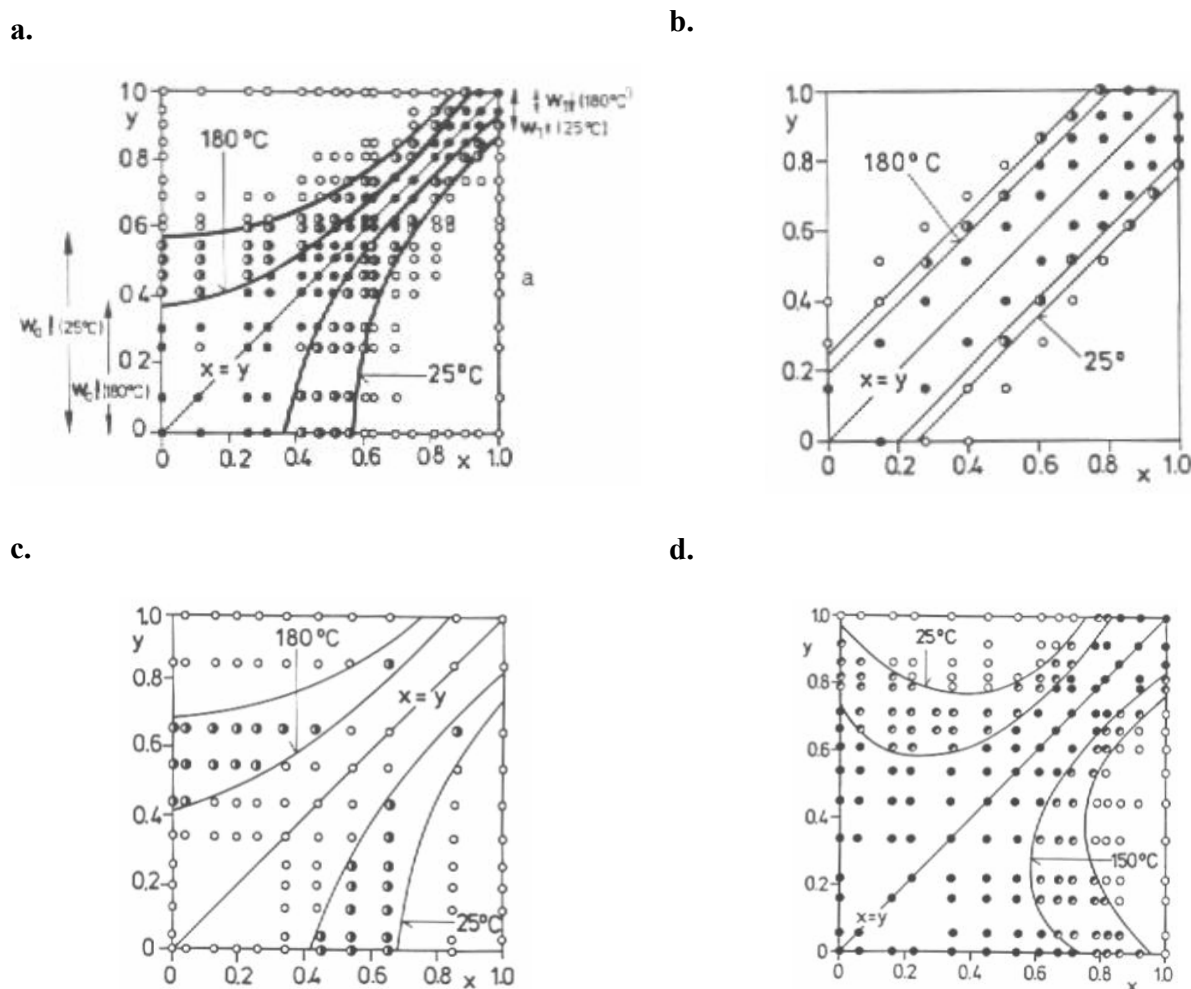


Figura 5. Diagramas de miscibilidade de blendas de copolímeros $(A_xB_{1-x})/(A_yB_{1-y})$ a 25°C e a 180°C : (a) $A = \text{S}$, $B = \text{MMA}$ com $\bar{V} = 225 \text{ nm}^3$. $w_{0\uparrow}$, $w_{1\downarrow}$: janelas de miscibilidade das séries de blendas PMMA/ y e PS/ y ; (b) $A = \text{BMA}$, $B = \text{MMA}$ com $\bar{V} = 130 \text{ nm}^3$; (c) $A = \text{S}$, $B = \text{BMA}$ com $\bar{V} = 230 \text{ nm}^3$; (d) $A = \text{ClS}$, $B = \text{BMA}$ com $\bar{V} = 220 \text{ nm}^3$. \cdot : uma fase, \circ : duas fases, 4: uma fase a 25°C mas duas fases a 180°C . \bar{V} é o volume médio da cadeia de cada copolímero, dado por $\bar{V} = M_w / (\rho N_A)$, onde M_w é a massa molar média ponderada, ρ é a densidade e N_A é a constante de Avogadro [58].

expansividade térmica e na compressibilidade isotérmica. Koningsveld e Kleintjens sugerem em seu modelo [63] que a assimetria se origina da forma como os contatos entre os monômeros são contados na blenda. A suposição básica do modelo clássico é que a frequência desses contatos dependa diretamente das frações volumétricas dos monômeros. Mais precisamente, as “superfícies de interação” dos segmentos

de cadeias devem ser consideradas. Essa superfície específica de um segmento não depende necessariamente de um simples modelo universal de volume de segmento. Alguns polímeros podem possuir uma superfície específica de interações maior do que outros. Esse efeito introduz uma assimetria não somente dentro dos diagramas de miscibilidade crítica, mas também dentro de todos os diagramas de fase. Kohl *et al* [64] mostrou que os efeitos de interações especiais podem ser introduzidos pelas díadas misturadas nos copolímeros: Na teoria clássica as unidades de interação nas blendas poliméricas são segmentos de cadeia de comprimentos arbitrários (dentro dos limites). As unidades somente precisam ser pontualmente comparadas com as cadeias. As unidades de interação podem ser monômeros, díadas, ou mesmo segmentos maiores. Para blendas de copolímeros A_xB_{1-x}/A_yB_{1-y} é importante, entretanto, especificar mais precisamente o comprimento do segmento. Se as unidades de interações são monoméricas, então há somente duas unidades, A e B . A contagem dos contatos intermoleculares $A-A$, $B-B$, e $A-B$ faz com que χ_{xy} da blenda de copolímero x/y uma função da concentração monomérica x e y e do parâmetro de interação χ_{AB} . Mas se as unidades de interação são díadas AA , BB , e AB , os contatos $AA-AA$, $BB-BB$, $AA-BB$, $AA-AB$, $BB-AB$, e $AB-AB$ devem ser contados. Para copolímeros com uma ordem seqüencial de comonômeros idealmente aleatória, as concentrações de díadas são i^2 , $(1-i)^2$, e $2i(1-i)$ ($i = x, y$). χ_{xy} das blendas de copolímeros x/y depende dessas concentrações e dos três parâmetros de interação díada-díada χ_{AC} para as interações $AA-AB$, χ_{BC} para as interações $BB-AB$, e χ_{AB} para as interações $AA-BB$ [64]:

$$\chi_{xy} = (x^2 - y^2)^2 \chi_{AC} + ((1-x)^2 - (1-y)^2)^2 \chi_{BC} + (x^2 - y^2)((1-x)^2 - (1-y)^2)(\chi_{AC} + \chi_{BC} - \chi_{AB}) \quad (12)$$

A assimetria é introduzida dentro da Eq. (12) por:

$$\chi_{AC} = \xi^2 \chi_{AB} \quad \chi_{BC} = (1-\xi)^2 \chi_{AB} \quad (13)$$

Onde ξ é um parâmetro de assimetria ponderando a importância de A e de B na interação das díadas AB: $\xi > 0,5$ significa que A domina e $\xi < 0,5$ significa que B domina nessas interações. Com $\xi = 0,5$, a Eq. (12) se reduz em:

$$\chi_{xy} = (x - y)^2 \chi_{AB} \quad (14)$$

E não há qualquer efeito especial de díadas.

Nos diagramas de miscibilidade crítica das Figura 5a,b as curvas de equilíbrio foram ajustadas aos pontos experimentais usando $\xi = 0$, o qual resulta na seguinte relação:

$$\chi_{xy} = (x^2 - y^2)^2 \chi_{AB} \quad (15)$$

Isso equivale à suposição de que as díadas misturadas S-MMA e S-BMA interagem praticamente como díadas MMA-MMA e BMA-BMA. Em outras palavras, o segmento mais curto de estireno que afeta as interações dos copolímeros não é o monômero S, mas sim, a díada S-S. Conseqüentemente, os copolímeros nos sistemas (S, MMA) e (S, BMA) sempre se comportam como se neles estivesse contido menos estireno do que realmente tem. De acordo com essa interpretação, a assimetria deve desaparecer quanto os copolímeros não possuírem díadas misturadas. Portanto, uma blenda PMMA/PMMA-*b*-PS com um copolímero dibloco simétrico foi estudada [58]. As cadeias dos copolímeros eram curtas demais para formar microfases. Visto que se tratando de um copolímero bloco, não possui quase nenhuma díada misturada S-MMA, tal que era esperado o comportamento de um copolímero aleatório ideal (S_{0,5}MMA_{0,5}). Certamente, a blenda PMMA/PMMA-*b*-PS ($\bar{V} = 47 \text{ nm}^3$) tem um intervalo de temperatura de miscibilidade alto com uma temperatura crítica $T_c = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, enquanto que a blenda correspondente com o verdadeiro copolímero aleatório era miscível em todo intervalo $\Delta T = (25 \text{ }^\circ\text{C}, 180 \text{ }^\circ\text{C})$. O copolímero bloco foi descrito exatamente pela Eq. (14), e não pela Eq. (15) modificada pela díada.

Portanto, há uma razão para acreditar que o efeito da assimetria freqüente nos diagramas de miscibilidade dos copolímeros é causado por efeitos especiais de díadas. A questão que ainda permanece é o porquê que as díadas AB devem comportar-se assimetricamente. Ainda não há resposta para essa pergunta, visto que a base de dados é ainda muito pequena. Na Ref. [64], foi proposto um efeito de proteção estérica das unidades de estireno pelas unidades de MMA. Nas díadas S-MMA, a nuvem de elétrons π dos anéis fenílicos poderia estar protegida pelos grupos COO como esquematizado na Figura 6. Isso pode também acontecer em díadas S-BMA e S-CIS-BMA. Há, entretanto, um dipolo nas unidades CIS que não está protegido.

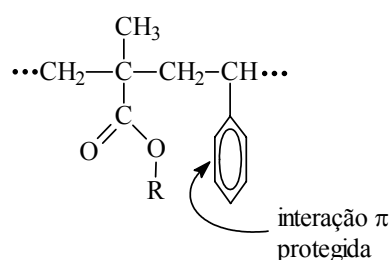


Figura 6. Resíduo de unidades monoméricas otimizada utilizando cálculo de mecânica molecular (campo de força MM+) mostrando o efeito de proteção nas díadas S-MMA.

1.1.5 Mecanismos de separação de fase e morfologia da blenda

Como já mostrado na Figura 3 há três regiões no diagrama de fase. A região de uma única fase na qual há uma verdadeira miscibilidade e estabilidade, a região spinodal na qual o sistema é instável e irá separar em fases espontaneamente e a região meta-estável na qual o sistema irá separar em fases se houver uma flutuação na concentração alta o suficiente para vencer uma barreira energética de segregação. Os mecanismos de separação de fase na região spinodal e na região meta-estável são muito diferentes. Considere os diferentes tipos de flutuações apresentados por um sistema de dois componentes que depende em quais regiões do diagrama de fase o sistema está localizado. Se as espécies A e B possuem ligeira preferência por membros opostos, as moléculas poliméricas moverão de forma quase aleatória embora haja também uma certa tendência em se juntarem em sítios favoráveis. Haverá certas flutuações de concentrações que dependerão da temperatura e da composição, mas será independente do tempo, já que aquelas flutuações se formam e desaparecem continuamente. Um sistema em uma situação como esta estará em uma **região estável**.

Se a preferência por membros de mesma espécie é muito forte cada molécula de A terá uma tendência em mover-se para grupos de sua própria espécie, e ao fazerem isso, elas causam um aumento de concentração de espécies particulares nos grupos e uma depredação nas suas vizinhanças. Próximo a um grupo rico em moléculas A haverá uma zona rica em moléculas B. Outras moléculas sairão do grupo e ao perceberem a alta concentração de B moverão para formarem um novo grupo rico em moléculas A. Há, então, uma rápida formação de grupos bastante regularmente arranjados no espaço, cada qual cercados por sua zona de depredação. Já que as moléculas A se movem em direção a grupos ricos no componente A, esse processo de difusão ocorre vencendo uma barreira energética, ou seja, contra um gradiente de concentração. Essa é uma característica muito importante da **decomposição spinodal (SD)** e resulta em um coeficiente de difusão negativo. Em blendas compatíveis como o sistema dPS(poliestireno deuterado)/PVME, a energia de ativação encontrada para o processo de difusão “morro acima” é de 80 kJ/mol [65], enquanto que para o sistema parcialmente compatível como o dPS/poli(acrilato de ciclohexila-*stat*-metacrilato de n-butila) (CHA-*stat*-BMA), a energia de ativação estimada foi de 190 kJ/mol [66].

Nos estágios iniciais da decomposição spinodal, as diferenças de concentração entre os grupos e as zonas de depleção aumentam continuamente, mas os tamanhos dos grupos permanecem constante. Os estágios iniciais da decomposição spinodal em blendas de poliestireno deuterado com poliestireno foram recentemente estudados por Toyoda *et al.* [67] e por Muller *et al.* [68] utilizando técnica de espalhamento de nêutron em baixo ângulo (SANS). O comportamento de segregação de fases por decomposição spinodal

da blenda de poliestireno deuterado com poli(estireno-co-4-bromo-estireno) foi estudado por técnica de SANS e foi observado a formação de bicamadas [69].

Nos estágios finais, os diferentes grupos coalescem (fundem) formando domínios os quais, em princípio, aumentariam de tamanho ilimitadamente. Um tamanho de grupo particular é termodinamicamente favorecido e predomina rapidamente. A razão física para isso é o resultado de uma competição entre a difusão e a energia interfacial. Se os grupos forem muito pequenos haveria um sistema com flutuações muito nítidas em concentração. Entre um grupo e sua vizinhança haveria uma região interfacial que liberaria energia ao sistema. Quanto menores forem os grupos mais energia estará presa na interface e, portanto domínios menores que um certo tamanho crítico serão excluídos, já que fatalmente a energia estaria alta demais. De acordo com esse argumento, grupos grandes seriam termodinamicamente favorecidos visto que quanto menor o número de grupos, menor a quantidade de energia interfacial. Portanto, para que o sistema se separe em fases, deve haver difusão de moléculas dentro do sistema. Se os grupos são grandes demais, a separação de fases implicaria no movimento de moléculas sob distâncias muito grandes, o qual seria também desfavorável termodinamicamente. Portanto haverá um tamanho de grupo ótimo para que a penalidade energética para a formação das interfaces não seja tão alta e as distâncias de difusão não sejam tão grandes. Geoghegan *et all* [70] investigou recentemente o efeito da superfície e da interface na separação de fase de filmes finos de poliestireno deuterado e poli(α -metil-estireno) na região instável do diagrama de fases usando análise de reação nuclear com He-3e constatou que o tamanho dos grupos formados via mecanismo de decomposição spinodal diminuem com a espessura do filme.

Embora possa haver três etapas para o mecanismo de decomposição spinodal [71, 72] (Figura 7), alguns sistemas binários recentemente estudados envolvendo espécies diferentes mostram que o processo de separação de fases se dá em dois estágios [73]. O primeiro estágio caracterizado por uma distância de domínio médio estacionário durante a separação de fases, e um segundo estágio caracterizado pela existência de uma lei escalar responsável pelo crescimento da estrutura.

A característica morfológica da decomposição spinodal é a conectividade das fases. Nos primeiros estágios da separação é observada uma morfologia de duas fases interconectadas (Figura 8). No último estágio da separação os domínios podem se romper em pequenas esferas ou coalescer formando macroesferas [74].

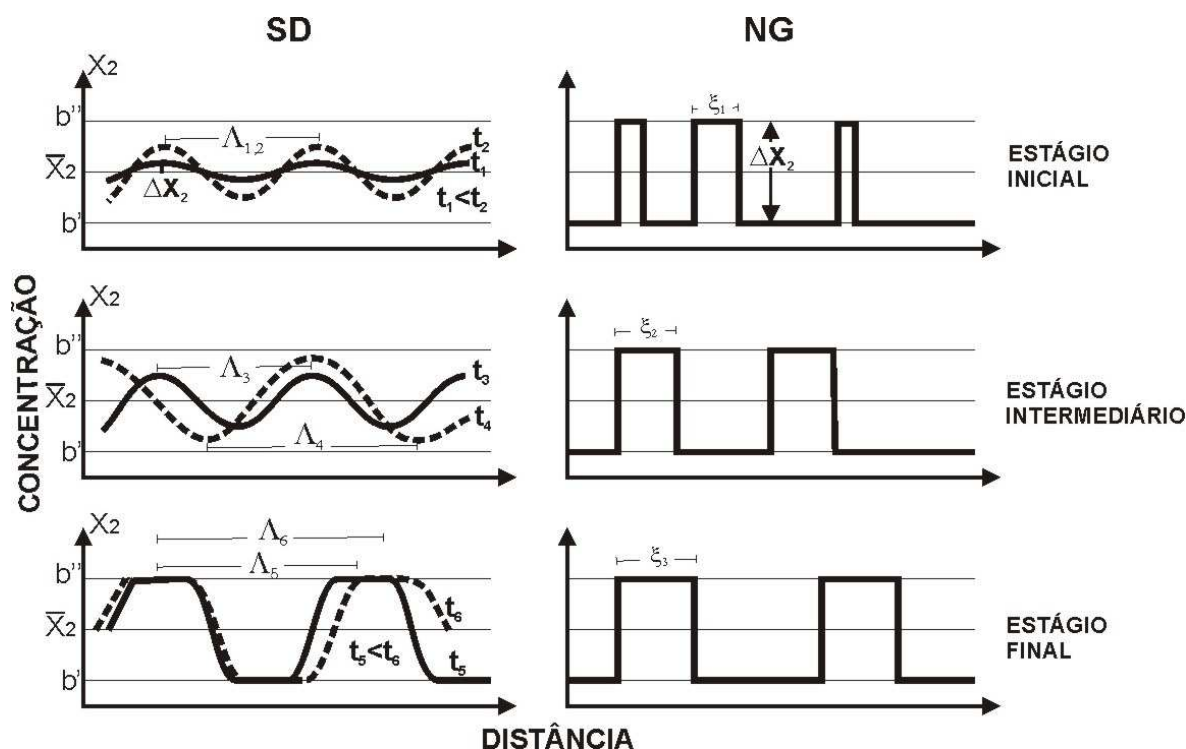


Figura 7. Representação esquemática do estágio inicial (topo), intermediário e final (abaixo) da separação de fases para os mecanismos de decomposição spinodal (SD, esquerda) e nucleação e crescimento (NG, direita). Note que para a SD no estágio inicial o comprimento de onda de flutuação de concentração $\Lambda(t_1) = \Lambda(t_2)$, mas no estágio final $\Lambda(t_3) < \Lambda(t_4)$, onde os tempos de separação de fases: $t_1 < t_2 \ll t_3 < t_4$ [4].

A estrutura co-contínua tridimensional originada pelo mecanismo de decomposição spinodal permite combinar o melhor desempenho de cada componente da blenda, sem que as propriedades particulares sejam afetadas pela presença do outro polímero. Isto ocorre, por exemplo, com blendas de alto módulo e alta resistência à tração que também podem apresentar altos valores de alongamento na ruptura [4].

Se a preferência por membros iguais não é tão forte como no caso anterior, não haverá força motriz suficiente para as partículas se moverem contra um gradiente de concentração. Entretanto, se há alguns núcleos presentes de tamanhos suficientemente grandes, estes irão atrair e prender as moléculas das vizinhanças. Este processo de separação de fase é chamado de **nucleação e crescimento (NG)** e é exatamente o mesmo em cristalização. Próximo de cada grupo haverá uma depleção na concentração das espécies que estão formando os núcleos. Portanto a difusão ocorre por difusão normal com a diminuição de um gradiente de concentração e não contra como na decomposição spinodal.

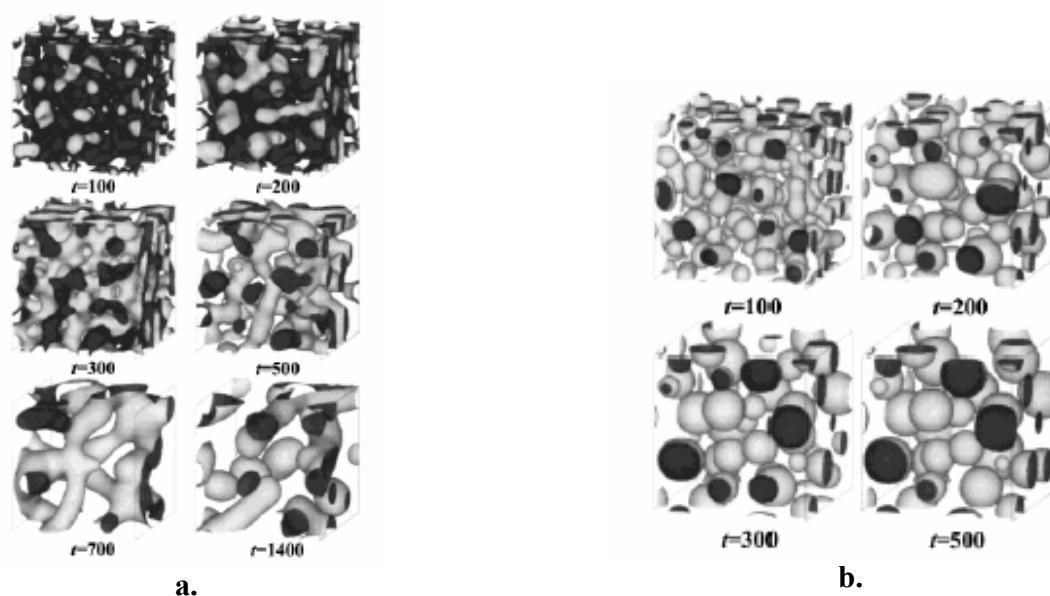


Figura 8. Evolução de morfologias simuladas numericamente de dinâmica de separação de fases para o mecanismo de (a) decomposição spinodal e (b) nucleação e crescimento [75].

O processo de nucleação e crescimento é representado esquematicamente na Figura 7. Pode-se verificar que a composição dos domínios (b' e b'') é constante e independente do tempo. Uma vez formados, os núcleos só crescem em extensão. Durante todo o processo, a morfologia obtida por separação de fases via mecanismo de nucleação e crescimento é do tipo matriz/domínios dispersos.

1.1.6 Técnicas para detectar a miscibilidade das blendas baseadas na medida da T_g .

A miscibilidade em um sistema pode ser determinada pela medida de uma propriedade e analisando o seu comportamento de uma fase ou de duas fases. Uma das propriedades mais distintivas e mais amplamente empregadas é a **temperatura de transição vítrea** (T_g) [76]. A definição da temperatura de transição vítrea é uma matéria de grande controvérsia na comunidade científica e, apesar de grandes esforços teóricos, não há ainda uma concordância clara no significado físico e implicações deste fenômeno [77].

A T_g é algumas vezes definida como uma transição de pseudo-segunda ordem que ocorre no super-resfriamento de um polímero (ou até mesmo em outros líquidos não poliméricos) abaixo de seu ponto de fusão cristalino, se este existir [4]. Um material que abaixo de sua T_g é vítreo e duro, torna-se elastomérico quando aquecido acima deste ponto. Abaixo da T_g qualquer movimento em grande escala é fortemente impedido e somente movimentos locais são disponíveis ao sistema. Acima da transição há um movimento

conjunto de grandes segmentos da cadeia polimérica. Mesmo se as dinâmicas das cadeias macromoleculares na T_g , e certamente nas temperaturas abaixo dela, são ainda muito desconhecidas, a existência desta transição é felizmente o fenômeno mais comumente explorado na ciência dos polímeros.

De fato, um dos critérios mais amplamente usados para estabelecer a miscibilidade em uma blenda é a determinação da temperatura ou temperaturas de transição vítrea da mistura comparada às T_g 's dos componentes puros. Uma blenda miscível irá mostrar uma única T_g entre as T_g 's dos constituintes puros e ela deve ser tão nítida quanto aos dos constituintes. Uma blenda imiscível irá mostrar duas T_g 's nas mesmas temperaturas tão nítidas quanto aquelas dos componentes da mistura. A miscibilidade parcial é indicada pelo (i) aparecimento de uma única T_g entre aqueles polímeros, mas com alargamento considerável ou (ii) a presença de duas transições mas mais largas e/ou mais próximas do que aquelas dos componentes da mistura. Todos estes casos estão esquematicamente representados na Figura 9.

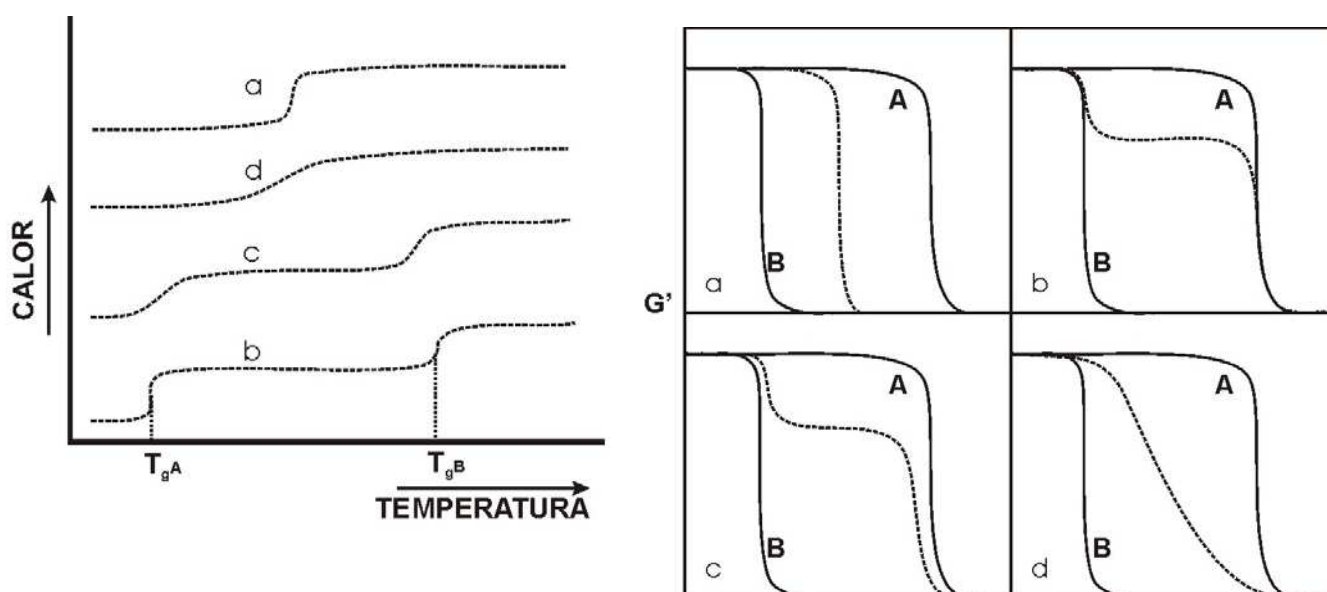


Figura 9. Representações esquemáticas da determinação da miscibilidade de um par polimérico A e B baseada na medida da T_g utilizando a calorimetria diferencial de varredura (curvas de DSC da esquerda) e a análise dinâmico-mecânica (curvas de módulo de armazenamento vs. a temperatura da direita). Caso (a) A e B são miscíveis; caso (b) A e B são imiscíveis; caso (c) A miscibilidade está limitada a baixa concentração de A em B e B em A (mistura parcialmente incompatível); (d) Blenda com fina dispersão (mistura parcialmente compatível) [4].

A questão que sempre surge é que nível de mistura microscópica é necessário para considerar uma única transição vítrea. Em polímeros a transição vítrea está relacionada com o movimento cooperativo de segmentos. Boyer [78] sugeriu que a T_g envolve 50 a 100 átomos de carbono da cadeia principal, ou seja, um domínio com diâmetro $d_d = 2$ a 3 nm. Em concordância com isso, Warfield e Hartman [79] calcularam

que na transição vítrea de termoplásticos amorfos há 15 a 30 segmentos estatísticos (não meros) envolvidos. Valores de diâmetros de domínios muito maiores do que 15 nm e de 10 a menos do que 5 nm foram atribuídos respectivamente por Kaplan [80] e por Bair e Warren [81]. O uso da T_g na determinação da miscibilidade é baseado na premissa de que uma única T_g indica que o tamanho do domínio está abaixo de d_d , onde $2 \leq d_d \leq 15$ nm. A confirmação disto pode ser encontrada em diversas publicações envolvendo a T_g de sistemas multifásicos, como por exemplo, Frisch *et al.* observou duas T_g 's em sistemas de interpenetração de redes poliméricas, IPN's, em blendas com domínios de 10 a 50 nm de diâmetro. Deve ser notado que, já que a T_g de um copolímero depende da sua distribuição seqüencial [82], espera-se que a morfologia em sistemas de IPN influencie em seu comportamento da T_g .

É importante reconhecer que uma única T_g não é uma medida da miscibilidade mas somente do estado de dispersão. Isso foi mostrado claramente em um trabalho de Shultz e Young [83]. Os autores dissolveram poliestireno (PS) e poli(metacrilato de metila) (PMMA), em naftaleno, sublimaram o solvente e mediram a T_g da blenda usando calorimetria diferencial de varredura (DSC). Os gráficos da T_g vs. teor de PMMA para a primeira e a terceira corrida foram diferentes – na primeira uma única T_g foi observada variando linearmente com a % em massa de PMMA, enquanto que na terceira, com os testes realizados nas amostras recozidas, duas T_g 's, típicas do PS e do PMMA, foram observadas. Aparentemente nas amostras congeladas a seco as moléculas de PS e PMMA existiam em domínios menores do que 15 nm. Com o recozimento os domínios coalesceram, levando a duas temperaturas de transição vítrea distintas características do PS e do PMMA.

Como a transição vítrea é análoga a uma transição termodinâmica de segunda ordem, ela é caracterizada por uma variação do calor específico em função da temperatura naquele ponto, a qual é explorada pelas técnicas calorimétricas, onde o instrumento mais comum é a calorimetria diferencial de varredura (DSC). A principal vantagem do DSC é a facilidade e a velocidade com que as medidas são realizadas. A preparação da amostra é simples e a quantidade de material necessária para fazer uma medida é muito pequena, da ordem de alguns miligramas. Embora pela simples análise da curva de DSC seja fácil de extrair uma conclusão imediata sobre a miscibilidade do sistema, uma interpretação mais profunda dos resultados geralmente é mais difícil. Um dos fatores de complicação que deve ser considerado é a pronunciada influência da história térmica do espécime nos dados calorimétricos. Embora a maioria dos polímeros seja apropriada para estudos calorimétricos, há algumas exceções óbvias. As T_g 's dos componentes devem estar claramente separadas por uma certa faixa de temperatura para que se possam distinguir os comportamentos de uma T_g e duas T_g 's. Um outro requisito é que as temperaturas de decomposição dos polímeros constituintes devem estar acima de sua T_g mais alta [6].

Os métodos mecânicos são também muito comumente usados para a determinação da temperatura de transição em polímeros. As amostras são submetidas a deformações cíclicas de pequena amplitude e a resposta à deformação geralmente vem atrás, acompanhando a tensão aplicada diferindo por um certo ângulo de fase. Devido a este atraso de fase resultante do tempo necessário para os rearranjos moleculares, o método é, portanto extremamente dependente dos movimentos moleculares que ocorrem no sistema sob investigação. Como na transição vítrea há um rearranjo em grande escala das cadeias poliméricas, esta transição é felizmente o maior fenômeno de relaxação mecânica nos polímeros e é caracterizada por uma mudança bem nítida e bem pronunciada no módulo, o qual é detectado pelo instrumento relevante. O aparecimento de uma ou duas transições e sua largura é interpretado do mesmo jeito como nos resultados de DSC (lado direito da Figura 9). Diversos instrumentos foram desenvolvidos e o mais usado de todos é a análise dinâmica-mecânica (DMA). As principais vantagens dos métodos mecânicos sobre os calorimétricos são suas maiores sensibilidades e o fato de que eles fornecem mais informação sobre a morfologia do sistema. As suas principais desvantagens são as grandes quantidades de material necessárias e a preparação da amostra [6].

Há uma grande quantidade de publicações indicando uma boa concordância entre resultados de DSC/DTA e dinâmico-mecânico [84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92]. Por outro lado há algumas indicações de conflito [93].

1.2 Processos Fotofísicos

Os compostos aromáticos possuem elétrons, chamados elétrons π , os quais ocupam orbitais moleculares deslocalizados. É a transição desses elétrons de um orbital para outro que produz os fenômenos de absorção e de fluorescência. Embora os elétrons π contribuam para a ligação química, eles não são prioritariamente usados para manter a estrutura molecular unida.

Os orbitais moleculares de energia mais baixa 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 10. As setas pequenas dentro dos retângulos embaixo à esquerda representam estes elétrons. Na absorção de radiação ultravioleta, um dos elétrons π em um orbital preenchido é elevado para um orbital vazio de maior energia, como mostrado na Figura 10 por uma seta sólida apontando para cima. Quando o sentido do spin é conservado, a molécula termina em um estado singlete excitado, e quando o sentido é revertido, em um estado triplete excitado. Para cada estado singlete eletronicamente excitado há um estado triplete correspondente de energia mais baixa. Quando a excitação é conduzida por radiação ultravioleta, a probabilidade de uma transição singlete-singlete é muitas ordens de magnitude maior do

que uma transição singlete-triplete. Quando a excitação é feita por meio de uma partícula ionizante, a probabilidade de popular um estado triplete relativo a um estado singlete é uma função da energia da partícula. 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 10 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.

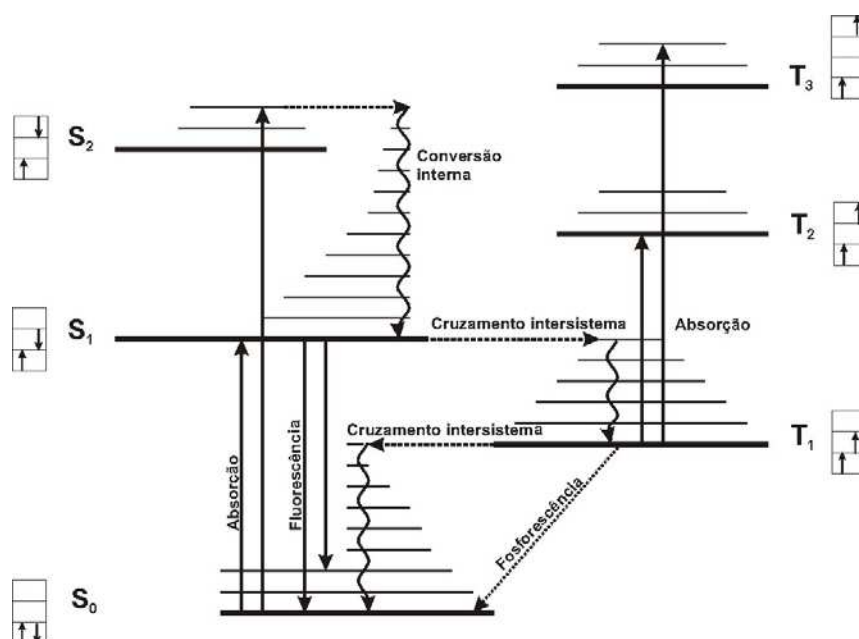


Figura 10. Diagrama de Jablonski para uma molécula orgânica mostrando os estados singlete e triplete de energias mais baixas e as diversas transições [178].

Na temperatura ambiente a maior parte das moléculas se encontram em seus estados vibracionais de menor energia, de modo que no processo de absorção um fóton é elevado a partir de um estado vibracional zero do estado fundamental para um estado vibracional e eletrônico mais alto, 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 10 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 rica, é também resfriada através de interações com o meio. A conversão interna está representada na Figura 10 por uma seta pontilhada na horizontal, visto que este é um processo adiabático, ou seja, que não envolve variação de energia.

Quando uma molécula termina em um estado vibracional zero de seu primeiro estado excitado, ela pode permanecer neste estado por tempos relativamente longos, ou seja, nano-segundos (ns), visto que a diferença de energia entre esse estado e o estado 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 remanescente por radiação, chamada fluorescência, por transferência de energia para uma outra molécula, ou convertendo-se adiabaticamente à canalização 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 ou produzir radiação, chamada de fosforescência, ou transferir sua energia para uma outra molécula, ou, sob condições apropriadas atravessar de volta para a canalização singlete através do cruzamento intersistemas, como mostrado na Figura 10.

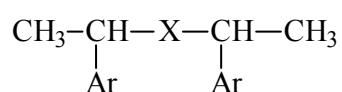
Resumindo, a conversão interna ocorre entre estados de mesma multiplicidade e o cruzamento intersistemas ocorre entre estados de diferentes multiplicidades. A primeira etapa de cada processo é adiabática, seguida por relaxação vibracional.

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. Em geral, a fluorescência é definida como uma transição radiativa entre estados de mesma multiplicidade de spins eletrônicos, ou seja, transições singlete-singlete ou triplete-triplete. A fosforescência é definida como uma transição entre estados de diferentes multiplicidades, ou seja, triplete-singlete. No presente estudo, a fluorescência sempre envolve uma transição a partir do primeiro estado singlete excitado para o estado fundamental (Regra de Kasha). O tempo de vida de fluorescência para as moléculas orgânicas é normalmente menor que 10^{-7} 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.

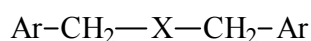
1.3 O PROCESSO DE FORMAÇÃO DO EXCÍMERO

Um **excímero** é um complexo molecular excitado formado entre dois sistemas aromáticos idênticos, sendo um dos quais em um estado eletronicamente excitado singlete. Este complexo dimérico excitado pode ser formado intermolecularmente em soluções concentradas de algumas moléculas hidrocarbônicas aromáticas, por uma interação intramolecular em sistemas bicromofóricos e também entre grupos aromáticos adjacentes de uma cadeia polimérica. A independência da concentração na eficiência de formação do excímero é uma característica de um processo intramolecular.

Moléculas bicromofóricas possuindo uma fórmula geral:



ou



(X = CH₂ ou O; Ar = grupo fenila, naftila, antrila, pirenila, carbazolila, etc.) onde os dois cromóforos estão separados por uma cadeia flexível de três átomos, levando à formação do excímero intramolecular. Este último requisito foi demonstrado por Hirayama [94] quem mostrou que a formação do excímero intramolecular em difenil- e trifenil-alcanos pode ocorrer somente quando dois grupos fenílicos estão separados por três átomos de carbono.

O espectro de fluorescência destas moléculas bicromofóricas formadoras de excímeros consistem de duas bandas de emissão. A banda estruturada de maior energia correspondente à fluorescência do estado localmente excitado, enquanto que a desestruturada de menor energia é atribuída à fluorescência do excímero intramolecular (Figura 14c).

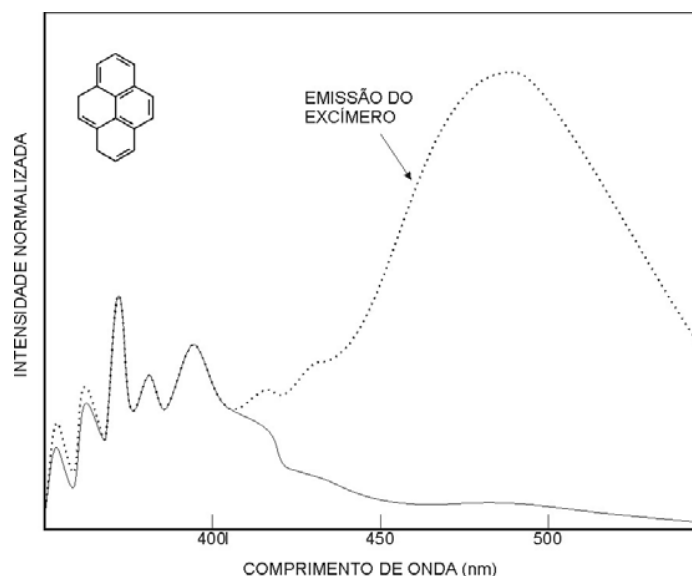


Figura 11. Espectros de fluorescência de soluções de pireno em ciclohexano. As intensidades estão normalizadas à um valor comum do rendimento quântico de fluorescência molecular Φ_{FM} . Concentrações: (—) 10^{-4} M; (.....) $5,5 \times 10^{-3}$ M [161].

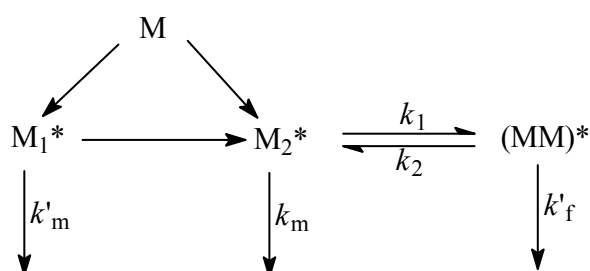
A formação do excímero intramolecular nos sistemas bicromofóricos requer o movimento rotacional em torno da ligação encadeada de forma a permitir que os dois cromóforos alcancem, dentro do tempo de vida do estado excitado, uma conformação apropriada para a formação do complexo no qual os dois anéis aromáticos estejam em uma geometria do tipo sanduíche paralelo. Esta conformação dá uma máxima estabilização eletrônica do dímero excitado.

O mecanismo de formação de excímeros intramoleculares em polímeros é mais complexo do que em solução fluída. Dois esquemas podem ser previstos. No primeiro foi proposto que os dois monômeros (M_1 e M_2) são espectralmente idênticos, mas cineticamente distintos [95]. Eles diferem na extensão com que eles podem ser submetidos à migração de energia (constante de velocidade k_{ET}) para formar excímeros. Somente um monômero (tipo M_2) forma o excímero; o outro tem primeiro de transferir sua energia para um monômero do tipo M_2 (veja Esquema 1a).

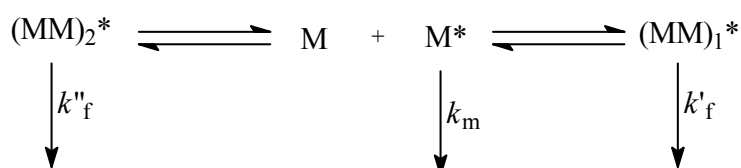
No segundo esquema (Esquema 1b), o qual se aplica a poli(N-vinil-carbazola) (PNVC), uma unidade está acoplada à cada um dos dois excímeros cineticamente distinguíveis [96]. O excímero que emite no comprimento de onda normal de 420 nm possui um tempo de vida de 28 ns (sob 77 K), mas aquele que emite em 380 nm possui um tempo de vida de 4 ns [97]. O PNVC formado por polimerização catiônica possui mais das espécies que emitem em 420 nm e o PNVC formado por polimerização radicalar possui mais das espécies que emitem em 380 nm. Estas observações são explicadas pela predominância de

seqüências sindiotáticas no polímero formado via radicalar, o qual permite a formação de excímeros fracamente ligados emitindo em 380 nm, enquanto que as seqüências isotáticas nos polímeros formados via catiônica permitem a formação de excímeros do tipo sanduíche mais estáveis que emitem em 420 nm. A confirmação destas atribuições para as duas bandas dos excímeros se originou a partir de estudos em compostos modelos [98, 99].

a.



b.



Esquema 1. Tipos de mecanismos propostos para a formação de excímeros intramoleculares em polímeros contendo monômeros M cromofóricos ligados na cadeia. k_m e k_f são as constantes de velocidade de emissão do monômero e do excímero respectivamente.

1.4 DETERMINAÇÃO DA MISCIBILIDADE DE BLENDA POLIMÉRICAS POR TÉCNICAS DE FLUORESCÊNCIA

Na secção 1.1.6 a miscibilidade e a sua influência nas T_g 's foi tratada a partir de um ponto de vista macroscópico. Com o progresso da compreensão da dinâmica macromolecular e o rápido desenvolvimento de instrumentações, as fontes das transições macroscópicas já podem ser traçadas diretamente aos modos individuais de vibrações de átomos específicos e suas ligações químicas. Os métodos espectroscópicos que são de importância crescente para os estudos de interações nas blendas poliméricas incluem: ressonância

magnética nuclear (NMR), espectroscopia no infravermelho (IR) e a espectroscopia eletrônica de fluorescência (FES).

A aplicação dos métodos de fluorescência para caracterizar as blendas poliméricas já foi discutida em diversos artigos de revisão [100, 101, 102]. O termo técnicas de fluorescência é aplicado à quatro métodos no estado estacionário e três métodos de transiente listados na Tabela III. Destes, a fluorescência do excímero (EF) é a mais comumente usada em estudos de morfologia de blendas, seguido pelo método da transferência de energia não-radiativa (NRET), o qual utiliza a “teoria de Förster” [177] aplicada ao estudo de blendas poliméricas primeiramente por Morawetz [103, 104, 105].

Tabela III. Técnicas de fluorescência [101].

A. Técnicas				
No.	Medidas no estado estacionário	No.	Técnicas de transiente	Escala de tempo
1	Espectro de fluorescência	5	Decaimento de fluorescência	ns
2	Espectro de fosforescência	6	Decaimento de fosforescência	ns a s
3	Polarização	7	Decaimento de polarização	ns a s
4	Espectro de excitação			
B. Processos bimoleculares				
Reação		Observação		Escala espacial (nm)
A	transferência de energia $A^* + B \rightarrow B^* + A$	emissão a partir de B		1 a 8
B	formação de excímero e exciplexo $A^* + A \rightarrow (AA)^*$ $A^* + D \rightarrow (AD)^*$	nova emissão a partir de $(AA)^*$ ou $(AD)^*$		0,5
C	supressão, auto-supressão $A^* + Q \leftarrow A + Q$ $A^* + A \leftarrow 2A$	diminuição da intensidade de emissão; tempo de decaimento menor		0,5 a 1,5

A fluorescência do excímero foi primeiramente utilizada para o estudo da miscibilidade entre polímeros por Frank *et al.* [106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119], possui algumas vantagens: i. sensibilidade suficiente para o estudo da miscibilidade de componentes de blendas em concentrações tão baixas quanto 0,5 % (m/m) ou até menos do que isso; ii. sensibilidade de formação de excímero ao microambiente imediato de grupos formadores de excímeros levando a habilidade de monitoração da interpenetração molecular a uma escala muito menor do que outras técnicas convencionais.

Tanto transferência de energia não-radiativa quanto formação do excímero dependem da proximidade de uma molécula excitada a uma molécula receptora ou a uma molécula no estado fundamental. Se for produzida uma mistura de dois polímeros e for então resfriada rapidamente, os estágios da separação de fases podem ser observados por métodos de fluorescência. A extensão de transferência de energia e de formação de excímero, monitorados pela fluorescência do estado excitado presente, irá variar com o tempo em que as interpenetrações das cadeias na mistura se quebrem em pequenos volumes em crescimento das duas fases. A variação da razão de intensidades de fluorescência entre o excímero e a unidade da cadeia (monômero) é usada para estudar a separação de fases, como por exemplo, a decomposição spinodal no sistema poliestireno/poli(éter metil-vinílico) [115]. A fluorescência detectada varia com a composição da fase até pouco tempo antes que a morfologia discernível possa ser observada pela microscopia óptica. Observou-se que a velocidade de crescimento da flutuação de concentração dominante durante o estágio inicial da decomposição spinodal diminui com o aumento da massa molar de poliestireno.

Como exemplos, a dependência da miscibilidade com a massa molar de blendas de poli(metacrilato de metila) (PMMA) marcada com carbazola e poliestireno (PS) marcado com antraceno foi investigada por Dong *et al.* [120] utilizando a técnica da transferência de energia não-radiativa e foi encontrado que a miscibilidade é relativamente insensível à massa molar do componente PMMA na faixa de $4,70 \times 10^5$ a $2,36 \times 10^6$ g/mol. Entretanto a miscibilidade é sensível à massa molar do componente PS na faixa de $8,22 \times 10^4$ a $4,68 \times 10^5$ g/mol.

Zhao e Prud'homme [121] utilizaram a técnica da transferência de energia não-radiativa para estudar a influência da tacticidade do poli(cloreto de vinila) (PVC) marcado com naftaleno na miscibilidade com PMMA marcado com antraceno e os resultados confirmaram que as blendas de PVC-atático/PMMA são mais miscíveis do que as blendas de PVC-isotático/PMMA.

A compatibilidade de PMMA marcado com carbazola e copolímero de estireno-acrilonitrila (SAN) marcado com antraceno foi medida [122] a partir da razão entre as intensidades de fluorescência do carbazola-PMMA e do antraceno-SAN (I_C/I_A). Somente os resíduos de carbazola foram excitados em 296 nm e a transferência de energia para o antraceno ocorreu enquanto que a fração de copolímero na mistura foi aumentada. O nítido decréscimo na razão I_C/I_A ocorreu com 30-40% de copolímero, indicando o limite de compatibilidade. A miscibilidade de outros sistemas estudados pelos métodos de fluorescência do excímero e transferência de energia não-radiativa incluem blendas de poli(2-vinil-naftaleno) com

poliestireno, PMMA [111] e com polibutadieno [123] e poliestireno marcado com antraceno com poli(α -metil-estireno) [124].

A técnica da transferência de energia não-radiativa também é aplicada ao estudo da compatibilização de blendas entre polímeros de polaridades muito diferentes e, portanto possuindo pobre adesão interfacial. A redução da tensão interfacial entre os constituintes se dá pela adição de um agente compatibilizante, que geralmente são copolímeros em blocos, grafitizados ou aleatórios. Zhao *et al.* [125] publicou a compatibilização de blendas de polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) (marcado com antraceno) com PMMA e LLDPE (marcado com antraceno) com copolímero de metacrilato de metila (MMA)-4-vinil-piridina (marcado com naftaleno) utilizando o copolímero de poli(etileno-co-ácido metacrílico) como agente compatibilizante. Os resultados da transferência de energia não-radiativa mostraram a existência de interdifusão interfacial de cadeias de LLDPE marcada e de cadeias de poli(MMA-co-4VP) marcadas.

Uma das características mais distintas da técnica da transferência de energia não-radiativa é a sua capacidade para extrair dados sobre informações estruturais entre cadeias de macromoléculas. Sua simples relação matemática entre a velocidade de transferência de energia e a ampla faixa de distâncias entre os cromóforos doadores e receptores, comparáveis a dimensões de macromoléculas, oferecem um indicativo de proximidade entre segmentos das cadeias. Por isso, muitos estudos de blendas usando NRET têm como objetivo principal, a determinação quantitativa da espessura da interface entre os componentes da mistura [126, 127, 128, 129, 130, 131].

1.5 MICROSCOPIA ÓPTICA DE FLUORESCÊNCIA (FOM) APLICADA AO ESTUDO DE BLENDS POLIMÉRICAS

O sistema óptico de qualquer microscópio pode ser dividido em dois grupos principais: a óptica de iluminação e a óptica de observação. Os dois sistemas são projetados tal que, na ausência de uma amostra, o campo da imagem visualizada pela óptica de observação aparece iluminado uniformemente (ou escuro uniformemente). Quando uma amostra é introduzida no microscópio, o contraste de imagem aparece porque as diferentes regiões da amostra afetam a iluminação a diferentes extensões. A imagem pode se resultar de muitos efeitos, incluindo difração, refração, reflexão, espalhamento, interferência, polarização, fluorescência e absorção, e os microscópios ópticos são projetados para tirar vantagem da maioria desses fenômenos. Na microscopia de fluorescência, a luz de iluminação está na faixa de 230-400 nm, na qual as principais fontes intencionais de contraste de imagem são a absorção no UV e a emissão de fluorescência, embora outros mecanismos, particularmente a difração, podem causar problemas. A emissão de

fluorescência é normalmente observada no visível, e a óptica de observação complexa e cara do microscópio pode, portanto, ser construída de vidro de óptica convencional. O microscópio de fluorescência se tornou uma ferramenta rotineira de grande potência na ciência biológica e médica, mas seu uso no estudo de polímeros sintéticos é ainda raro [132].

Os polímeros sintéticos, na sua grande maioria, não possuem absorções no UV próximo e nem contêm centros fortemente fluorescentes, tal que os polímeros puros não exibem qualquer contraste quando visualizado por um microscópio de fluorescência. No intuito de adquirir contraste é necessário possuir tais centros distribuídos no polímero de forma que eles possam revelar as características de interesse quando visualizado no microscópio. Os centros observáveis podem estar presente devido às seguintes razões: i. eles podem ser impurezas adventícias presentes no polímero ou induzidas pela degradação ou outras reações do polímero durante o processamento ou serviço [133]; ii. eles podem ser adicionados deliberadamente na forma de aditivos solúveis inertes cuja solubilidade no polímero é influenciada pelas variações de densidades e cristalinidade tal que eles podem ser usados para revelar as flutuações de densidade ou características morfológicas no polímero [134] ou monitorar a migração do aditivo no polímero [135]; iii. eles podem ser adicionados deliberadamente como reagentes capazes de reagir quimicamente com as características de interesse, tais como sítios produzidos por degradação, e desta forma para revelar sítios que caso contrário seriam invisíveis [132]; iv. eles podem ser ligados covalentemente na cadeia das macromoléculas, e eventualmente a sua emissão pode ser usada para distinguir uma fase (polímero fluorescente) da outra (polímero não fluorescente), como por exemplo, no uso da microscopia de fluorescência para investigar a difusão de rejeição de polipropileno atático de baixa massa molar com grupos dansilas (dimetilamino-naftil-sulfonila) covalentemente ligados durante o processo de crescimento dos esferulitos do polipropileno semicristalino de mais alta massa molar [136].

Ainda dentro do objetivo de distinguir fases constituídas de diferentes polímeros, o estudo da morfologia de blendas poliméricas utilizando a microscopia de fluorescência proporciona algumas vantagens sobre outras microscopias. A microscopia óptica convencional tem algumas limitações relacionadas com o índice de refração das fases e, além disso, ela pode não distinguir entre defeitos físicos e mudanças na composição da amostra [137]. Quando se tenta utilizar a microscopia eletrônica ao estudo de blendas em que pelo menos um dos componentes é o poli(metacrilato de alquila) (alquila = metila, etila, propila ou butila), obtêm-se como resultado, uma morfologia totalmente alterada pela técnica. É bem conhecido que os polimetacrilatos e os copolímeros contendo unidades de metacrilato são altamente sensíveis ao feixe eletrônico de alta e média voltagem de aceleração sendo degradados instantaneamente [138], e essa é a razão que me impossibilitou o uso da microscopia eletrônica no trabalho dessa tese.

Atvars e colaboradores têm dado importantes contribuições, nos últimos dez anos, na utilização da microscopia de fluorescência ao estudo morfológico de blendas consideradas imiscíveis, obtendo-se o contraste de fases pela adição de moléculas corantes de fluoresceína e de antraceno, as quais possuem afinidades preferencialmente distintas nas cavidades dos componentes poli(álcool-vinílico) (PVA) e poli(acetato de vinila) (PVAc), respectivamente [139, 140, 141], ou mesmo utilizando-se da fluorescência intrínseca do homopolímero de poli(2-vinil-naftaleno) blendado com polibutadieno [142].

Como já foi mencionado, são raros os polímeros sintéticos de hidrocarbonetos contendo grupos fluorescentes covalentemente ligados. Blendas de betume asfáltico com olefinas, as quais são de grande importância por apresentarem grande potencial como impermeabilizantes, foram muito investigadas recentemente utilizando-se da microscopia de fluorescência, visto que o material de natureza altamente complexa que constitui o betume contém considerável teor de unidades aromáticas [143, 144, 145, 146].

Por outro lado, se não há grupos emissores no visível naturalmente ligado na cadeia da macromolécula, o uso de derivados de hidrocarbonetos aromáticos condensados de sulfonil azida forneceu um método considerado muito conveniente e eficiente para ligar grupos fluorescentes e possibilitar a visualização da morfologia de blendas de elastômeros com poliolefinas [147] e de poliestireno e poli(cloreto de vinila) (PVC) com poliolefinas [148], através da microscopia de fluorescência.

Embora o microscópio básico seja perfeitamente satisfatório para a maioria dos trabalhos com blendas poliméricas, sistemas mais bem elaborados têm sido utilizados. Se uma fonte de luz é acoplada a um monocromador de varredura e um tubo fotomultiplicador é acoplado a um sistema de observação, o microscópio de fluorescência torna-se um micro-espectrofluorímetro e pode ser usado para medir o espectro de fluorescência em pequenas áreas de uma amostra, tão pequena quanto 1 μm de diâmetro e realizar medidas quantitativas de intensidades de fluorescência [132]. Essa abordagem foi recentemente utilizada por Piérola e colaboradores para estudar a morfologia de blendas de PVAc/PCHMA, onde o PCHMA foi marcado com grupos 4-metacrilóila-amina-4'-nitroestilbeno, com grupos metacrilato de 1-pirenil-metila, ou com grupos 3-(metacrilóila-amina)propil-*N*-carbazola, os quais foram copolimerizados com o metacrilato de ciclo-hexila (CHMA) [149].

1.6 ESTRUTURA ELETRÔNICA DO ANTRACENO

A molécula do antraceno, mostrada na Figura 12, tem três eixos de rotação de ordem 2: os eixos x, y e z, bem como um plano de simetria xy tal que a simetria total é D_{2h} . Um jeito de caracterizar as propriedades de simetria dos orbitais moleculares permitidos é nomeá-los em termos do que acontece na reflexão nesses três planos fundamentais. Usando a notação de Coulson [150] cada orbital pode ser ou

simétrico (S) ou antisimétrico (A). Visto que estamos lidando com orbitais π , cada um desses orbitais moleculares será antisimétrico no plano da molécula, e, portanto será designado por A_z . Já que essa notação é comum para todos esses orbitais, é freqüente omiti-la da simbologia descritiva para o orbital, que então seria uma combinação das notações remanescentes S_x ou A_x , S_y ou A_y . Os orbitais moleculares obtidos pela combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) [151] do antraceno são dados por:

$$\psi = \sum_1^{14} C_r \psi_r \quad (16)$$

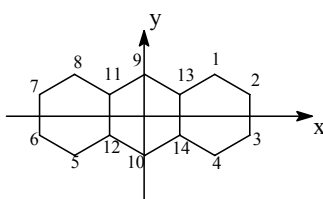


Figura 12. A notação no antraceno para cálculos LCAO.

As propriedades de simetria acima discutidas devem ser reflexos dos valores dos coeficientes de expansão C_r da Eq. (16). Coulson indica a simetria $S_x S_y$ por P, $A_x S_y$ por Q, $S_x A_y$ por R, e $A_x A_y$ por S. Os resultados da teoria de grupo mostram que para a simetria D_{2h} há somente oito tipos distintos de espécies de simetria: A_{1g} , A_{1u} , B_{1g} , B_{1u} , B_{2g} , B_{2u} , B_{3g} e B_{3u} . Argumentos elementares podem ser usados para mostrar que os tipos P, Q, R e S correspondem aos símbolos da teoria de grupo B_{1u} , B_{2g} , B_{3g} e A_{1u} , respectivamente. Os quatro símbolos restantes da teoria de grupo correspondem às atribuições de simetria semelhantes a P, Q, R e S, mas que possuem a simetria comum S_z em vez de A_z . Esses são os orbitais σ .

Um exame detalhado da eq. (16) mostra que há quatro orbitais moleculares de cada um dos tipos P e R e três de cada Q e S. As energias relativas desses 14 orbitais moleculares foram calculadas por muitos investigadores usando métodos semi-empíricos [152, 153] e *ab initio* [154, 155]. O estado fundamental é

$$P_1^2, Q_1^2, R_1^2, P_2^2, Q_2^2, S_1^2, R_2^2$$

onde os sufixos são atribuídos tal que P_1 é mais baixo que P_2 , etc. O exame da Tabela IV mostra que dois elétrons ocupando um orbital molecular têm simetria combinada A_{1g} e essa, portanto, é a simetria do estado fundamental. A Tabela IV mostra a representação de simetria correspondente a dois elétrons quaisquer em quaisquer pares de orbitais dos tipos P, Q, R e S.

Tabela IV. Classe de simetria de produto de dois elétrons [150].

	P	Q	R	S
P	A _{1g}	B _{3u}	B _{2u}	B _{1g}
Q	B _{3u}	A _{1g}	B _{1g}	B _{2u}
R	B _{2u}	B _{1g}	A _{1g}	B _{3u}
S	B _{1g}	B _{2u}	B _{3u}	A _{1g}

Cada um dos tipos de nível pode ser ou singlete ou triplete enquanto que o estado fundamental, com todos os orbitais duplamente ocupados, deve ser o singlete ¹A_{1g}. A Tabela IV também indica que para a regra de seleção g→u ser válida, as únicas transições permitidas são para as configurações B_{2u} e B_{3u}. As três transições permitidas de energia mais baixa obtidas dos cálculos de Coulson das energias relativas de 14 orbitais moleculares são mostradas na Tabela V. A transição N→V₃ é proibida porque a configuração no estado excitado é B_{1g}.

Tabela V. Transições permitidas N→V no antraceno [150].

Transição	Descrição	Configuração excitada	Polarização
N→V ₁	R ₂ ² →R ₂ P ₃	B _{2u}	y
N→V ₂	Q ₂ ² →Q ₂ P ₃	B _{3u}	x
N→V ₄	R ₁ ² →R ₁ P ₃	B _{2u}	y

Um método que é frequentemente usado para a notação dos estados moleculares é o de Platt, que usa o modelo perimétrico do elétron livre [156, 157]. O método assume que os elétrons π do sistema conjugado planar da molécula do antraceno estão livres para mover ao longo das ligações através do sistema. A classificação dos orbitais π é como os dos orbitais de um elétron livre dando voltas em torno de um perímetro sob um potencial constante. Os orbitais do elétron livre perimétrico e suas energias são calculados pela distorção do perímetro para uma circunferência e assumindo que esse sistema corresponda a um plano rotor tal que as energias sejam:

$$E = q^2 h^2 / 2ml^2 \quad (17)$$

onde q = um inteiro 0, 1, 2, ..., h = constante de Planck, m = massa do elétron, l = comprimento do perímetro (em angstrom), e E = energia em centímetros recíprocos. Da Eq. (17) vê-se que os níveis energéticos são quadraticamente espaçados e são duplamente degenerados (exceto para o mais baixo com $q=0$), uma vez que os elétrons podem viajar nos sentidos horário ou anti-horário em torno do perímetro. O número de momento total $Q = \Sigma q$ pode assumir os valores 0, 1, 2, ..., e esses estados são designados por A, B, C, Quando Q assume valores de $2n$, $2n+1$, $2n+2$, ... para o sistema com n anéis, esses estados são identificados por K, L, M, ... independente do valor de n . O nível mais alto preenchido tem $q = n$, e os

quatro elétrons neste nível são chamados de elétrons f , aqueles no nível imediatamente abaixo, e assim por diante. O primeiro nível vazio tem $q = n+1$ e é chamado de nível g , e o imediatamente acima é o nível h , e assim por diante.

Assume-se que os elétrons se movem sob a influência de um potencial que, em uma primeira aproximação é constante, resultando em estados excitados duplamente degenerados. Visto que o potencial é provido pelos átomos do anel benzênico, segue-se que o potencial não é constante, e sim periódico. Esse fato, juntamente com a inclusão dos efeitos das ligações transversais entre os átomos 11, 12 e 13, 14 da Figura 12 remove a degenerescência. Portanto cada estado é dividido em dois componentes que são designados pelos subscritos a e b .

As transições mais importantes são aquelas de uma camada preenchida para uma camada vazia. O espectro produzido pela excitação de dois elétrons será fraco e vai requerer energias de excitação mais altas. Para uma transição de um nível f para um nível g , os novos estados são:

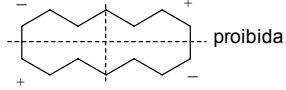
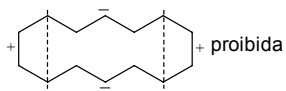
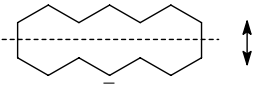
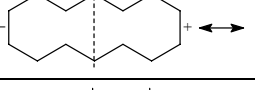
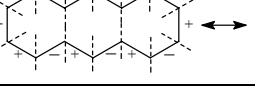
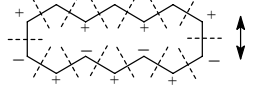
$$Q = (n + 1) \pm n = 1 \text{ ou } 2n + 1$$

que são os estados B e L , respectivamente. Removendo a degenerescência, esses estados tornam-se B_a , B_b , L_a e L_b , e visto que os elétrons podem ser paralelos ou antiparalelos, cada estado pode então ser singlete ou triplete, resultando em um total de oito possíveis estados para a configuração f^3g . Os subscritos a e b estão relacionados com a polarização das bandas de absorção. Se o perímetro for um círculo, os estados A , B , C , ... corresponderiam a Σ , Δ , Π , ... de uma configuração do tipo plano rotatório. Uma transição $A \rightarrow B$ corresponde a $\Sigma \rightarrow \Pi$, e assim por diante. As possíveis polarizações de tais transições são as mesmas daquelas que correspondem à transição monoelétrica, $\sigma \rightarrow \pi$. Isso conduz a um conveniente diagrama para a determinação da polarização da absorção a partir do estado fundamental como mostrado na Tabela VI [156].

As duas transições altamente permitidas ${}^1A \rightarrow {}^1B$ estão sempre polarizadas ao longo de eixos mutuamente perpendiculares na molécula. As bandas ${}^1A \rightarrow {}^1C$ são proibidas por simetria. O diagrama de polarização para a banda ${}^1A \rightarrow {}^1C_b$ é cortado por linhas nodais paralelas transversas ao comprimento. O momento da banda ${}^1A \rightarrow {}^1C_a$ é perpendicular ao eixo de simetria. As bandas ${}^1A \rightarrow {}^1L$ têm as seguintes propriedades especiais. Em seus diagramas de polarização, o número de nós sobre o perímetro é $2Q=2(2n+1)$, que é justamente o número de carbonos sobre o perímetro, tal que a separação nodal é justamente a meia-distância entre uma ligação C-C. No diagrama para ${}^1A \rightarrow {}^1L_a$, cada ligação periférica é cortada por um nó e deve por as cargas efetivas sobre os átomos. Para a transição ${}^1A \rightarrow {}^1L_b$, os átomos estão sobre os nós e as cargas efetivas sobre as ligações. Como pode ser visto na Tabela VI, nessas

transições os dipolos elementares estão quase cancelados dentro de cada anel, tal que a intensidade total será muito pequena. Outras transições de alto ΔQ são fracas pela mesma razão. Os estados mais baixos do antraceno devem então ter as correspondências nos dois sistemas (de Coulson e do elétron livre) mostrado na Tabela VI [156].

Tabela VI. Designações de estados e polarização das bandas de absorção para o antraceno [156].

Configuração	Estados do elétron livre	Notação de Coulson	de	Espécies de simetria	Polarização da transição
$..d^3e^4f^4g$	D_a	$Q_1 \rightarrow S_2$		B_{2u}	Trans
	D_b	$R_1 \rightarrow S_2$		B_{1u}	Long
	J_b	$Q_1 \rightarrow P_3$		B_{1u}	Long
	J_a	$R_1 \rightarrow P_3$ ou V_4		B_{2u}	Trans
$..e^3f^4g$	K_b	$P_2 \rightarrow P_3$ ou V_5		A_{1g}	Proib
	K_a	$S_1 \rightarrow P_3$ ou V_3		B_{3g}	Proib
	C_a	$P_2 \rightarrow S_2$		B_{3g}	
	C_b	$S_1 \rightarrow S_2$		A_{1g}	
$....f^3g$	B_a	$Q_2 \rightarrow S_2$		B_{2u}	Trans 
	B_b	$R_2 \rightarrow S_2$		B_{1u}	Long 
	L_b	$Q_2 \rightarrow P_3$ ou V_2		B_{1u}	Long 
	L_a	$R_2 \rightarrow P_3$ ou V_1		B_{2u}	Trans 
$....f^4$	1A	N		A_{1g}	---

O espectro do antraceno (Figura 13) consiste de duas partes principais, o sistema de bandas p que estende de 25.000 cm^{-1} a 35.000 cm^{-1} e o sistema mais intenso de bandas β em frequências mais altas.

O sistema de bandas p do antraceno é constituído por uma progressão proeminente de seis bandas (a_n , $n=0 \rightarrow 5$), juntamente com duas progressões mais fracas (b_n , $n=0 \rightarrow 3$; c_n , $n=0 \rightarrow 2$). Os membros sucessivos dessas progressões estão separados por $1.440 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$. A separação $b_n - a_n$ é aproximadamente

390 cm^{-1} e a separação c_n-a_n 790 cm^{-1} . Esses espaçamentos são na maioria simplesmente descritos por uma combinação de um intervalo de 1.440 cm^{-1} (ν_2) com um intervalo de 390 cm^{-1} (ν_1) e a_0 é uma transição 0-0 [158].

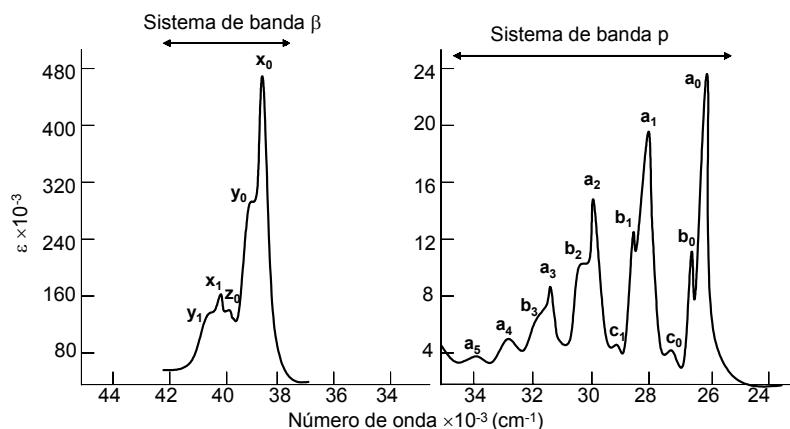


Figura 13. Espectro eletrônico de absorção no UV-VIS do antraceno em solução de pentano a $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$; a_n , b_n e c_n correspondem ao sistema vibracional de banda p e x_n , y_n e z_n correspondem ao sistema vibracional de banda β [158].

A frequência de vibração dominante que aparece no sistema de banda p (1L_a) dos poliacenos é muito maior que a banda em 260 nm do benzeno. Se essa fosse a frequência de respiração simétrica, como no benzeno, no qual todas as ligações C-C expandem e contraem em fase, então nós esperaríamos que a frequência diminuísse com o aumento do tamanho da molécula. De fato a frequência da progressão muda muito pouco quando a série é aumentada: antraceno 1.401 cm^{-1} , tetraceno 1.410 cm^{-1} , pentaceno 1.436 cm^{-1} , hexaceno 1.450 cm^{-1} . Não há razão para supor que os formatos das moléculas mudam quando ela é excitada, tal que deve ser outro modo totalmente simétrico que origina essa progressão. O modo normal que aparece como uma progressão na banda 1L_a do antraceno e outros poliacenos será aquele que estica e encurta as ligações em fase. Essas vibrações envolvem um estiramento de ligações C-C em torno dos anéis. Cálculos dos modos normais de vibração de hidrocarbonetos aromáticos são complicados pela forte interação entre o estiramento C-C e as deformações angulares C-H [158].

O sistema das bandas p dos metil-antracenos são parecidos, embora a substituição na posição 2 diminui as intensidades das bandas (Tabela VII). As intensidades relativas das progressões a , b , c não são apreciavelmente alteradas e não há deslocamentos regulares nos espaçamentos b_n-a_n ou c_n-a_n comparados com aqueles observados para a substituição metílica no 1,2-benzantraceno [159]. Estudos envolvendo antracenos substituídos [160] mostraram que um substituinte na posição 9 produz um considerável

deslocamento batocrômico da banda a_0 em relação a substituição em outras posições e foi inferido que o sistema de bandas p está polarizado ao longo do eixo mais curto no plano da molécula (polarização de transição transversal).

Tabela VII. Separações de bandas no espectro do antraceno e derivados em solução de n-pentano a $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ [158].

Composto	Separações de bandas (cm^{-1})					
	a_0	$a_0 - a_0^*$	$v_1 (b_n - a_n)$	$v_2 (a_{n+1} - a_n)$	$v_3 (x_1 - x_0)$	$(z_0 - x_0)$
Antraceno	26.570 (a_0^*)		390	1.440	1.370	1.070
1-metil-antraceno	26.340	230	390	1.430	1.310	780
2-metil-antraceno	26.440	130	360	1.460	1.390	800
9-metil-antraceno	25.830	740	370	1.420	1.350	-
1,3-dimetil-antraceno	26.230	340	360	1.450	1.360	740
9,10-dimetil-antraceno	25.040	1.530	370	1.430	1.320	-

A absorção do antraceno acima de 35.000 cm^{-1} é muito mais intensa (Figura 13) e a banda mais notória (x_0) é a transição 0-0 do sistema de bandas β . Na temperatura ambiente a estrutura vibracional não é resolvida, mas a $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ são observados três picos (x_0, y_0, z_0) e dois ombros (x_1, y_1). O espaçamento $x_1 - x_0$ (v_3) é 1.370 cm^{-1} e está presumivelmente associado com o mesmo tipo de excitação vibracional que o v_2 no sistema da banda p. O espaçamento $y_0 - x_0$ é em torno de 300 cm^{-1} , entretanto muito indefinida para medidas com exatidão. A substituição de grupos metílicos tem pouco efeito nas bandas x e y mas modifica a banda z_0 consideravelmente (Tabela VII). No 9-metil e 9,10-dimetil-antraceno a banda z_0 não é observada, enquanto que no 1-metil e 1,3-dimetil-antraceno é intensificada. A separação $z_0 - x_0$ varia numa faixa de 740 cm^{-1} no 1,3-dimetil-antraceno para 1.070 cm^{-1} no antraceno; possivelmente a banda z_0 não é parte do mesmo sistema de banda eletrônica que as bandas x e y, e nos antracenos 9-substituídos ela pode estar sobreposta à banda x_1 . No espectro do antraceno em vapor, um ombro próximo de 40.800 cm^{-1} pode corresponder à banda z_0 em solução. Todo o sistema de banda- β está fortemente deslocado para frequências mais baixas com a mudança da fase de vapor para solução [158].

1.6.1 Fotodimerização e fluorescência do excímero no 9-metil- e 9,10-dimetil-antraceno

A fotodimerização em solução de antraceno e de poliacenos maiores difere das de outros hidrocarbonetos policíclicos não-substituídos. No antraceno a interação entre um monômero excitado, M^* , e um monômero não-excitado, M , é suficientemente forte tal que eles combinam para formar um dímero estável, diantraceno, D (Figura 14a),

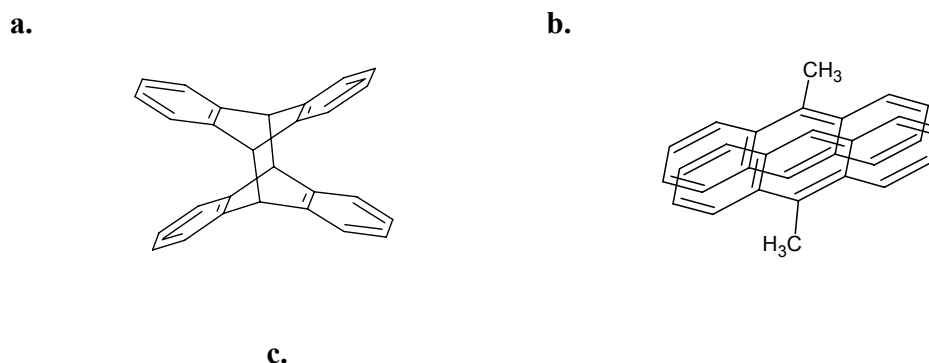


Figura 14. (a) Estrutura do fotodímero estável formado na irradiação de soluções concentradas de antraceno; (b) Estrutura do excímero de 9-metil-antraceno; (c) Espectros de fluorescência de soluções de 9,10-dimetil-antraceno em clorofórmio mostrando o sistema de banda de maior energia correspondente à emissão do monômero e a banda mais larga de menor energia correspondente à emissão da espécie excimérica. [161]

O primeiro estado eletrônico π unicamente excitado S_1 do antraceno é 1L_a . O estado 1L_a tem uma força de dipolo relativamente alta, o qual está polarizada através do eixo molecular curto, resultando em uma alta densidade eletrônica nas posições *meso*, 9 e 10. Na fotodimerização, as ligações covalentes são formadas entre as posições 9 e 9' e nas posições 10 e 10' nos dois monômeros e os anéis moleculares centrais perdem suas aromaticidades.

Em outros hidrocarbonetos policíclicos a interação entre M^* e M é insuficiente para formar um dímero estável, mas é adequado para formar um dímero excitado (excímero) D^* [161]:



D^* se dissocia em $M + M$ quando perde sua energia de excitação pela fluorescência ou supressão interna. No benzeno, naftaleno, pireno, 1,2-benzantraceno e na maioria dos outros hidrocarbonetos cíclicos que mostram fluorescência do excímero, $S_1 = {}^1L_b$. O dipolo 1L_b no naftaleno está polarizado ao longo do eixo molecular longo, e tem força do oscilador relativamente fraca.

A diferença na polarização e força do oscilador dos estados 1L_a e 1L_b é responsável pela diferença no comportamento de fotodimerização dos mecanismos descritos pelas equações (18) e (19). Duas formas de potencial de interação molecular contribuem significativamente para a dimerização:

- i. A magnitude do potencial de transferência de carga numa dada distância r de separação intermolecular é praticamente independente da natureza do composto; e

- ii. O potencial de interação dipolo-dipolo 1L_a , que está polarizado, e cuja magnitude efetiva a um dado valor de r depende da força do oscilador e da separação energética Δ entre 1L_a e S_1 , o estado excitado M^* .
- iii. O potencial de interação dipolo-dipolo 1L_b é usualmente negligenciável devido à baixa força do oscilador do 1L_b [161].

Quando $S_1 = {}^1L_a$, $\Delta = 0$, e o potencial de interação dipolo-dipolo tem um valor máximo. Na formação de diantraceno esse potencial orienta M^* e M com seus planos moleculares paralelos e as posições *meso* opostas uma com a outra. Nesse arranjo a magnitude da transferência de carga e as interações dipolo-dipolo são agora suficientes para converter os elétrons de valência dos átomos de carbono 9 e 10 das configurações de antraceno (híbrido sp^2 trigonal + π) para as configurações de diantraceno (híbrido sp^3 tetraédrico) [161].

Quando $S_1 = {}^1L_b$, $\Delta = {}^1L_a - {}^1L_b > 0$, e o efeito do potencial dipolo-dipolo 1L_a está reduzido. No pireno, é ainda suficiente para orientar M^* e M com seus planos moleculares e eixos paralelos no excímero, tal que a polarização da fluorescência de D^* é a mesma que a do estado 1L_a . Entretanto, os potenciais de transferência de carga e de dipolo-dipolo reduzidos que são requeridos para vencer o potencial de repulsão intermolecular para prover a energia de ligação do excímero, são insuficientes para converter elétrons π em elétrons σ para formar ligações covalentes estáveis entre M^* e M [161].

A situação é modificada pela substituição de grupos alquílicos e outros grupos em posições apropriadas na molécula. A introdução desses grupos limita a distância mais próxima de aproximação de M^* e M na configuração dimérica limitando, portanto, as magnitudes das interações de transferência de carga e dipolo-dipolo, introduzindo uma forma de impedimento estérico para a formação de fotodímeros ou excímeros. No antraceno, a *meso*-substituição tem uma influência marcante na fotodimerização. O 9-metil-antraceno (9-MA) forma fotodímeros estáveis, mas com um rendimento quântico mais baixo do que o antraceno, e também forma excímeros fluorescentes (Figura 14b), ao contrário do composto parente. 9,10-dimetil-antraceno (9,10-DMA) não forma fotodímeros estáveis, mas forma excímeros fluorescentes. O 9,10-difenil-antraceno (9,10-DPA) não forma dímeros estáveis e nem excímeros por causa da não coplanaridade dos grupos fenílicos e do sistema de anéis do antraceno e o conseqüente impedimento estérico muito grande para a dimerização. A ausência da dimerização explica a supressão em concentrações negligenciáveis da fluorescência do 9,10-DPA [162].

Recentemente, Mitsubishi e colaboradores [163] monitorou a formação de fotodímeros estáveis através da foto-reticulação entre monocamadas de filmes LB (Langmuir-Blodgett) de copolímeros de metacrilato de 9-antril-metila com metacrilamida de neopentila [p(nPMA-AMMA)] (veja Figura 15).

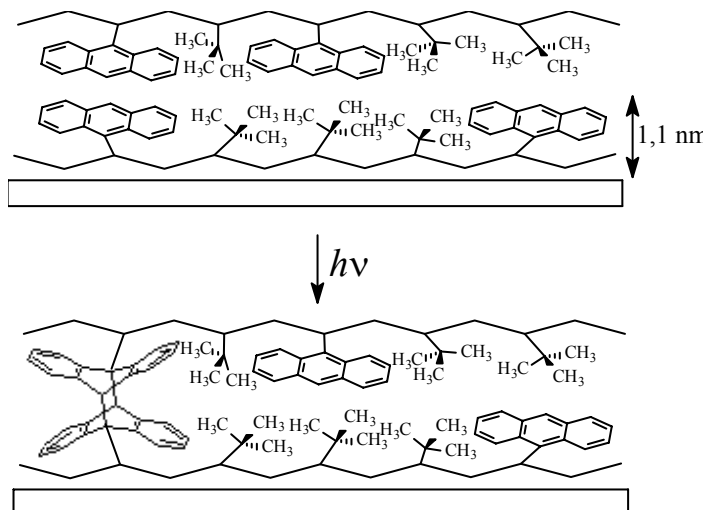
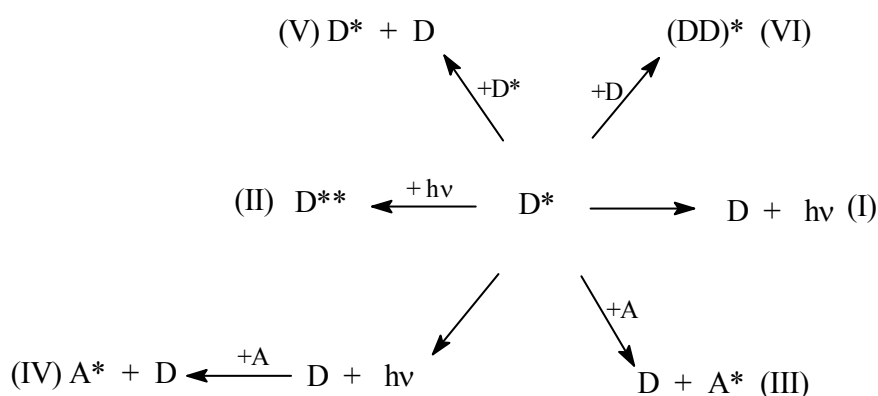


Figura 15. Ilustração esquemática da reação de foto-reticulação em filmes LB de p(nPMA-AMMA) com duas camadas [163].

1.7 TRANSFERÊNCIA E MIGRAÇÃO DE ENERGIA ELETRÔNICA

Foi reconhecido por muitos anos que se um membro de um grupo de cromóforos idênticos absorve um fóton, geralmente o estado excitado resultante não pode ser considerado como localizado. No caso mais simples de um retículo rígido a excitação é distribuída no volume total como uma combinação linear do tipo ondulatório de excitações locais e é referida como sendo um “exciton de retículo” [164]. Apesar da descrição detalhada tornar-se mais complexa quando se considera que a excitação local perturba o retículo ou se estende além de um único ponto do mesmo, a ilustração física é simples: visto que uma excitação localizada sob qualquer sítio está degenerada com localização em qualquer outro sítio, é possível que a energia migre entre os sítios do retículo. Se há um acoplamento significativo com as vibrações do retículo, não se espera que as funções de onda se retenham em qualquer fase específica e o movimento da excitação pode ser considerado ao acaso. Apesar dos trabalhos pioneiros nesta área estarem enfocados nos cristais (especialmente de moléculas aromáticas) moleculares (ou seja, com interações de van der Waals), foi reconhecido que esses processos eram relevantes em sistemas fotossintéticos [165]. Nesse último caso há aproximadamente 400 cromóforos de “captura de fótons” (photon-harvesting) para cada centro de reação. Embora o mecanismo detalhado que ocorre no centro da reação fotossintética não tenha ainda sido completamente elucidado, o papel dos pigmentos receptores de fótons é claro: a luz absorvida em qualquer

parte nesse conjunto será transferida para o centro da reação onde ocorrerá a conversão a um potencial químico útil. Existem outros processos fotofísicos primários que devem competir com o processo descrito acima no estado sólido e que, conseqüentemente, irão desativar o estado excitado de uma molécula aromática D, como é mostrado no esquema 2 e que podem, por sua vez, serem também os mesmos quando se trata de cromóforos ligados em uma cadeia polimérica.



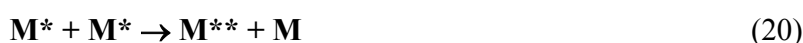
Esquema 2. Processos fotofísicos comuns, no estado sólido, de uma molécula aromática D a partir do seu primeiro estado excitado singlete: (I) emissão de fluorescência; (II) absorção do estado excitado; (III) transferência de energia não radiativa para uma outra molécula receptora A – de etapa única; (IV) transferência de energia radiativa ou trivial – em duas etapas; (V) aniquilação do estado excitado; (VI) formação do excímero.

A fotofísica de polímeros foi discutida em um número relativamente pequeno de publicações durante o período em que os cristais moleculares eram massivamente estudados. Foi reconhecido nestas primeiras publicações que a migração de energia ao longo de uma cadeia polimérica poderia ocorrer e este mecanismo foi invocado para explicar a facilidade da supressão do estado eletronicamente excitado nesses polímeros. A espectroscopia de fluorescência em polímeros contendo cromóforos aromáticos era dominada pela emissão do excímero, o que é esperado considerando-se a alta concentração local de cromóforos e suas separações por uma cadeia de três carbonos (um exemplo da regra de Hirayama [94]). Entretanto a cinética detalhada da formação de excímeros em polímeros não podia ser ajustada ao esquema de Birks [181], que era originalmente derivada do encontro entre espécies no estado fundamental e no estado excitado. Dada a complexidade do movimento intrapolimérico, é muito surpreendente que um esquema cinético não-clássico seja necessário para ajustar as observações. Um fator de contribuição a esse comportamento é a possibilidade de que alguns estados do excímero possam ser populados pela migração de energia ao longo da cadeia polimérica até que um par de cromóforos se encontrem numa orientação e

separação mutua apropriada para formar um excímero [o então chamado **sítio formador de excímero** (EFS)]. Um trabalho muito bom nesse processo foi conduzido inicialmente por Frank e colaboradores [166].

Fox e colaboradores [167] e Guillet e colaboradores [168] foram os primeiros a ligar covalentemente **espécies receptoras** a um polímero e estudar a eficiência de sensibilização de captura via **excitação dos componentes principais** (doadores) do polímero. Esse fenômeno define o que se quer dizer com **polímeros capturadores de fótons** (esse efeito foi referido como **efeito antena** por Guillet *et al.*) [169]. Uma representação desse processo está mostrada na Figura 16. Nota-se que a **transferência de energia** a sítios formadores de excímeros é também um exemplo de captura de fótons por um polímero, mas a densidade de capturas é difícil de prever devido à relação complexa entre essa quantidade e a estrutura, o solvente, a temperatura, a massa molar e a taticidade do polímero. No contexto da transferência de energia a espécies quimicamente distintas, a formação do excímero é prejudicial porque ela fornece sítios de captura intermediários. Os excímeros podem não ser centros de capturas irreversíveis se eles puderem se dissociar termicamente. É possível em alguns casos que o excímero possa também sensibilizar a captura quimicamente distinta via transferência de energia do tipo Förster de única etapa (NRET) [165].

No parágrafo anterior foi mencionado que a evidência para a migração de energia ao longo da cadeia foi obtida a partir de observações de aumento da supressão do estado excitado ou da aniquilação do estado excitado. O processo de aniquilação pode ser muito importante sob fluxos de excitação mais altos, e está representado pelo mecanismo [165]:



A aniquilação pode ocorrer para qualquer multiplicidade de spins do estado eletrônico excitado. Em casos favoráveis M^{**} pode emitir em uma região caracteristicamente diferente do que M^* , ou se submeter a alguma reação química. A aniquilação do estado excitado é bem conhecida nos cristais moleculares [181], soluções concentradas [170], e em sistemas com transferência de energia eletrônica intra-novelar [171, 172, 173, 174, 175, 176] (Figura 16).

Os mecanismos envolvidos em uma transferência de energia eletrônica são frequentemente divididos em processos radiativos e não-radiativos. Um processo radiativo ou “trivial”, como é usualmente chamado, é um processo que ocorre em duas etapas: uma molécula emite um fóton e a outra espécie molecular absorve a radiação, ou seja,



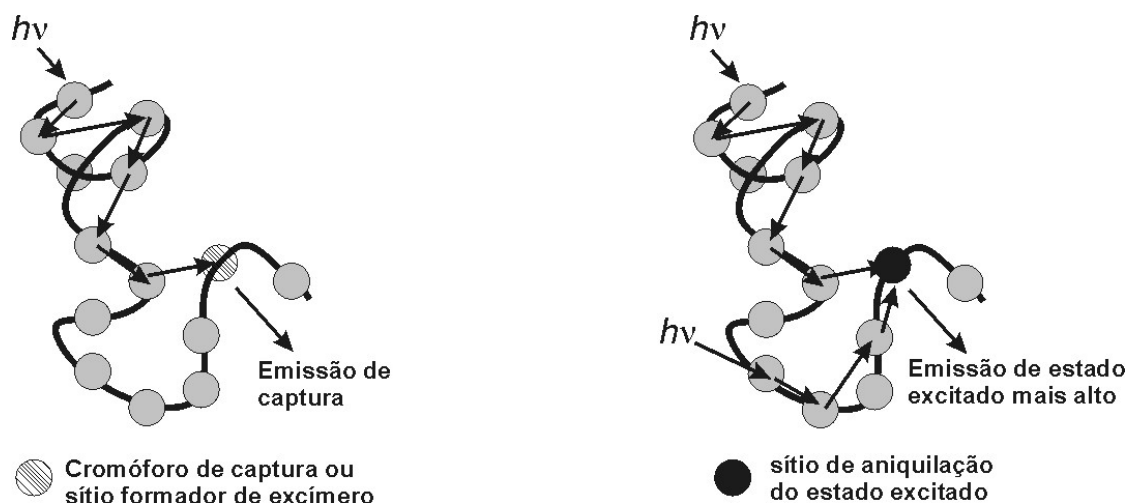


Figura 16. Representação esquemática da captura de energia intrapolimérica (esquerda) e da aniquilação do estado excitado (direita).

Como não há interação direta entre as moléculas doadora (D) e receptora (A), o tempo de decaimento do doador não é afetado pelo processo ou pela concentração de moléculas receptoras. Para este caso, a eficiência de transferência é governada pela extensão de sobreposição entre o espectro de fluorescência do doador e o espectro de absorção do receptor, e pelos valores do coeficiente de extinção molar do espectro de absorção (receptor). Portanto, enquanto a concentração do receptor é aumentada, o rendimento de fluorescência do doador é diminuído, mas o tempo de decaimento de fluorescência do doador permanece inalterado. Compreensivelmente, a viscosidade não é importante. Visto que a probabilidade para a transferência de energia cai com a distância (R) como R^{-2} , a distância para a transferência pode ser muito grande, freqüentemente sendo limitada somente pelo tamanho físico do recipiente [178].

Em contraste com a transferência radiativa, a transferência não-radiativa é um processo que ocorre em uma única etapa envolvendo a emissão simultânea do doador (D) e a excitação do receptor (A):



Somente fótons virtuais são considerados. O tempo de decaimento e o rendimento quântico do doador são freqüentemente afetados pela presença dos receptores, visto que deve haver uma interação entre o doador e o receptor [178].

O processo de transferência não-radiativo é uma transferência de ressonância indutiva e é baseado em conceitos clássicos. Visto que a emissão de luz por um átomo ou molécula pode ser atribuída a movimentos de cargas elétricas, assume-se que um doador excitado tenha um campo em torno de si. Se um segundo oscilador é colocado neste campo elétrico variante, este será induzido a oscilar, ou seja, a energia será transferida. A máxima transferência ocorre na ressonância, quando a freqüência da oscilação no

doador é igual a do receptor. No modelo mecânico-quântico, isso ainda permanece verdadeiro, para uma eficiente transferência de energia as frequências dos osciladores de transferência e de recebimento devem estar igualadas.

A interação eletrostática total entre os estados excitados do doador e as moléculas receptoras é usualmente separada em termos de Coulomb e de troca. No termo de Coulomb o potencial eletrostático pode ser substituído por uma expansão de multipolo, no qual o termo principal é o termo de interação dipolo-dipolo. A interação dipolo-dipolo é uma função da distância R tal como R^{-3} , e a probabilidade de transferência é o quadrado dessa quantidade, ou R^{-6} [Eq. (23)]. Esse termo de interação é dominante se as transições no doador e no receptor são permitidas. Por outro lado, se a transição no receptor é proibida por multiplicidade de spin, o termo dipolo-dipolo é muito pequeno e outros termos de interação tais como o termo dipolo-quadrupolo e/ou o mecanismo de troca podem ser as maiores contribuições para a transferência [178].

A teoria detalhada da transferência de energia eletrônica foi desenvolvida por Förster [177] em termos de um mecanismo de interação dipolo-dipolo ressonante. Neste mecanismo, as transições se acoplam entre si e se acoplam com o campo da radiação. Förster mostrou que a constante de velocidade k_{DA} para a transferência de energia dipolo-dipolo entre um doador D e um receptor A é dada por:

$$k_{DA} = \frac{9.000k^2 \ln 10}{128\pi^5 n^4 N_A \tau_{DA} r^6} \int \frac{F_D(\tilde{\nu})\epsilon_A(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}^4} d\tilde{\nu} \quad (23)$$

onde $\tilde{\nu}$ é o número de onda; $\epsilon_A(\tilde{\nu})$ é o coeficiente de extinção molar do receptor, que é tipicamente dado em unidades de $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $F_D(\tilde{\nu})$ é a intensidade de fluorescência corrigida do doador na faixa de número de onda de $\tilde{\nu}$ a $\tilde{\nu} + \Delta\tilde{\nu}$, com a intensidade total (área sob a curva) normalizada à unidade; k^2 é um fator que descreve a orientação relativa no espaço dos dipolos em transição do doador e do receptor e é usualmente igual a $2/3$ para um sistema isotrópico, o qual é apropriado para a média aleatória dinâmica do doador e do receptor; N_A é a constante de Avogadro; τ_{DA} é o tempo de vida do doador na presença do receptor; n é o índice de refração do meio e r é a distância de separação entre o doador e o receptor [166].

Como uma medida do grau de interação entre as moléculas doadora e receptora, uma distância de referência R_0 (chamada de distância característica de Förster) foi definida como uma distância média entre as moléculas doadoras e receptoras onde a probabilidade para a transferência de energia não-radiativa entre as moléculas é 50%. Em outras palavras, R_0 é a distância onde a constante de velocidade para a transferência de energia k_{DA} é igual a constante de velocidade para a fluorescência pelo doador na ausência

de receptores, isto é $k_{DA} = \tau_D^{-1}$. Muitos valores de R_0 para compostos aromáticos foram tabulados por Berlman [178] e alguns valores típicos são apresentados na Tabela VIII.

Tabela VIII. Alguns valores típicos de distâncias de Förster R_0 (em Å) para cromóforos aromáticos [178].

	poliestireno	2-metil-naftaleno	fenantreno	naftaleno	antraceno	9-metil-antraceno
poliestireno	3	11	13	10	16	15
Naftaleno	10	11	13	7	23	22
2-metil-naftaleno		12	14	7	25	24
fenantreno			9	13	22	23
antraceno					22	23
9-metil-antraceno					12	22

A Eq. (23) pode agora ser reescrita como:

$$k_{DA} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 \quad (24)$$

e quando $R = R_0$, então $k_{DA} = \tau_D^{-1}$.

Em termos de constantes de velocidade, $\tau_{DA}^{-1} = k_e$, $\tau_D^{-1} = k_e + k_n$, e $Q_D = k_e / (k_e + k_n)$, onde τ_{DA} é o tempo de vida de fluorescência do doador na presença do receptor, k_e é a constante de velocidade para a fluorescência do doador, k_n é a constante de velocidade para todos os outros processos não radiativos que competem, e Q_D é o rendimento quântico de fluorescência do doador na ausência do receptor. Segue-se que $\tau_D = Q_D \tau_{DA}$ [178].

A partir das Eqs. (23) e (24),

$$R_0^6 = \frac{9.000k^2 Q_D \ln 10}{128\pi^5 n^4 N_A} \int \frac{F_D(\tilde{\nu}) \epsilon_A(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}^4} d\tilde{\nu} \quad (25)$$

onde todos os termos já foram definidos anteriormente.

Um valor grande de R_0 é portanto dependente dos seguintes fatores:

- i. uma boa sobreposição entre o espectro de fluorescência do doador e o espectro de absorção do receptor;
- ii. um valor grande para ϵ_A ;
- iii. um valor grande de rendimento quântico de fluorescência do doador, Q_D .

Visto que k_{DA} depende da sexta potência de R_0 , uma variação no R_0 por poucos angstroms provoca uma grande variação em k_{DA} .

O transporte de excitação via migração em soluções de corantes em baixas concentrações foi ilustrado tanto teoricamente quanto experimentalmente por Fayer *et al.* [179, 180]. Devido à formação de excímeros e outros processos de auto-supressão, foram encontrados poucos casos de migração de excitação em soluções concentradas e em líquidos puros. Em benzeno líquido e tolueno, os excímeros se formam dentro de uma escala temporal de ~ 7 ps, um processo limitado pela rotação molecular, o qual retarda extensivamente o movimento da excitação [181]. Como resultado, a transferência de energia controlada por difusão foi observada em líquidos aromáticos. Até certo ponto, isso tem sido usado como um argumento contra qualquer aplicação do conceito de migração de excitação a sistemas poliméricos. O poliestireno é um exemplo desse debate [182].

Experimentos em polímeros sólidos abaixo de suas temperaturas de transição vítrea são mais adequados aos estudos dos processos de transferência de energia por congelarem consideravelmente os movimentos moleculares. Entretanto, em polímeros aromáticos sólidos, surge muita complexidade estrutural devido à agregação dos cromóforos altamente condensados; isso pode explicar os dados conflitantes de diferentes grupos de pesquisa. Klopffer [183] revisou os trabalhos da década de 1970 e ressaltou que a formação do excímero é um processo de competição efetiva em transferência de energia para receptores desejáveis. A partir de experimentos de supressão no estado estacionário e usando um modelo de atraso de excitação homogênea simplificada, ele foi capaz de estimar a concentração de **sítios formadores de excímeros (EFS)** em diferentes polímeros. Para filmes de poliestireno preparados na temperatura ambiente, a concentração de EFS está em torno de 100 mM, ou seja, um EFS entre 100 cromóforos monoméricos. O'Connor *et al.* [184] realizou experimentos de supressão semelhantes copolimerizando pequenas quantidades de moléculas receptoras com poliestireno. Em seu trabalho prévio ele estimou a concentração de EFS no poliestireno sólido como sendo $\sim 10^{-2}$ M e por último como sendo $\sim 0,4$ M. A emissão de fluorescência dependente da temperatura foi observada e relacionada ao movimento molecular envolvido na formação do excímero, enquanto que a migração de excitação foi supostamente independente da temperatura, em contradição com o trabalho prévio de Frank [185]. A natureza não-homogênea do poliestireno sólido por ser vidro amorfo não tinha sido levada em consideração até este estágio. Entretanto, resultados de estudos de difusão espectral [186], espectroscopia de fluorescência de sítio seletivo [187], depolarização de fluorescência dependente do comprimento de onda de excitação [188, 189] e espectroscopia resolvida no tempo de picosegundos [190, 191, 192], mostraram que o transporte de excitação é dispersivo em sólidos poliméricos aromáticos. Até agora, pouco se sabe da desordem energética e sua implicação na fotofísica do poliestireno sólido.

Recentemente, um excelente estudo [193] de supressão de fluorescência em copolímeros alternantes e/ou aleatórios de metacrilatos, contendo grupos benzílicos e estirênicos como cromóforos aromáticos, mostrou que não houve um aumento evidente na eficiência de supressão para copolímeros alternantes comparado àquela para os correspondentes copolímeros aleatórios. Isto foi em parte atribuído à eficiência de migração intrinsecamente baixa de cromóforos fenílicos.

1.7.1 Determinação da transferência de energia eletrônica no estado estacionário

Independentemente do mecanismo detalhado da transferência de energia, a definição mais básica da eficiência quântica (χ) de um processo como na Eq. (22) é [194]:

$$\chi = \frac{\text{No de estados receptores excitados sensibilizados}}{\text{No de estados doadores diretamente excitados}} \quad (26)$$

Uma outra forma de considerar o fenômeno da sensibilização é através do fator de intensificação da densidade óptica (OD). A OD aparente do receptor no comprimento de onda de excitação λ é [195]:

$$\text{OD}(\lambda)_{\text{sens}} = \text{OD}(\lambda)_{\text{doador}} \chi + \text{OD}(\lambda)_{\text{receptor}} \quad (27)$$

Onde $\text{OD}(\lambda)_{\text{receptor}}$ e $\text{OD}(\lambda)_{\text{doador}}$ são as OD das moléculas doadora e receptora individualmente. Portanto o fator de intensificação é:

$$E_{\text{sens}} = (\text{OD}(\lambda)_{\text{doador}} \chi / \text{OD}(\lambda)_{\text{receptor}}) + 1 \quad (28)$$

E_{sens} representa uma espécie de valor de compensação visto que é possível que χ diminua com a concentração do doador, mas o fator de intensificação pode continuar aumentando. Este fator de intensificação é importante do ponto de vista de deposição de muitos fótons sobre um receptor. Naturalmente E_{sens} diverge para comprimentos de onda em que $\text{OD}(\lambda)_{\text{receptor}} = 0$ tal que para algumas considerações pode-se preferir usar $\text{OD}(\lambda)_{\text{sens}}$ [Eq. (27)]. Em quaisquer casos o objetivo é o mesmo: para uma ótima captura de fótons o produto $\text{OD}(\lambda)_{\text{doador}} \chi$ é que deve ser maximizado [165].

Há diversos métodos que podem ser usados para estimar χ . O primeiro foi originalmente proposto por Holden e Guillet [194]:

$$(I_A / I_D)(\phi_D / \phi_A) = \chi_{\text{SS}} / (1 - \chi_{\text{SS}}) \quad (29)$$

Na Eq. (29) I representa a intensidade de fluorescência (ou seja, a integral do espectro de fluorescência corrigido) e ϕ é o rendimento de fluorescência. O subscrito SS lembra que a espectroscopia no estado estacionário é usada para obter o valor de χ . A Eq. (29) não é válida para qualquer excitação direta do receptor, mas I_A pode ser corrigido para esse efeito. Na prática tenta-se encontrar um comprimento de onda

de excitação para o qual a excitação direta seja minimizada. A Eq. (29) assume que o rendimento quântico de fluorescência do receptor é o mesmo para excitação direta e sensibilizada e que o rendimento de fluorescência do doador é diminuído somente pela transferência de energia. Essa última suposição também sugere a relação:

$$\chi_{SS} = 1 - (I_D / I_D^0) \quad (30)$$

No qual I_D^0 é a intensidade de fluorescência para o doador na ausência do receptor e I_D é a mesma quantidade na presença do receptor. Uma vez que se é conhecido que o rendimento quântico de fluorescência pode ser uma função da massa molar ou da carga de cromóforo, é melhor que se possa comparar um dado polímero doador com e sem receptores [165].

Todos os métodos que determinam χ_{SS} assumem que o rendimento quântico de fluorescência e coeficiente de extinção molar do doador é inalterado ao se ligar covalentemente a um receptor. Apesar destas suposições serem razoáveis, há diversas considerações [165]:

1. Para copolímeros o ponto da ligação do receptor pode ocorrer preferencialmente em regiões que são ricas ou pobres em doador. Daí o rendimento quântico do doador de cromóforos próximos ao receptor pode não ser representativo do conjunto total.
2. O receptor pode alterar a densidade de sítios formadores de excímeros devido aos efeitos estéricos que por sua vez pode alterar o rendimento de fluorescência do monômero.
3. A copolimerização de uma espécie receptora pode alterar a massa molar do polímero marcado. Alternativamente a eficiência de ligação de um receptor a um polímero pode ser dependente da massa molar (essa situação é semelhante a 1, acima).

Infelizmente, não há um método geral para checar se estas complicações existem para um dado sistema. Em princípio pode-se verificar se os resultados das medidas no estado estacionário estão consistentes com os dados dependentes do tempo.

1.7.2 Transferência de energia eletrônica resolvida no tempo

Em todos os casos a transferência de energia a partir de um doador para um receptor deve encurtar o tempo de vida do estado excitado do doador. Pode-se escrever a emissão do doador dependendo do tempo como:

$$F(t)_D = e^{-t/\tau_D} G_D(t) \quad (31)$$

No qual τ_D é o tempo de vida unimolecular usual de D^* e $G_D(t)$ é a modificação do decaimento que é induzida pelo ambiente polimérico e/ou pela transferência de energia ao receptor. Mesmo na ausência de um receptor $G_D(t)$ pode diferir da unidade devido ao ambiente heterogêneo que existe nos polímeros. Denota-se $G_D^0(t)$ como a função de decaimento sem quaisquer receptores presentes e $G_D^x(t)$ o decaimento com fração molar x de receptores ligados covalentemente. A intensidade no estado estacionário é proporcional à integral de $F(t)_D$:

$$\Phi_D^x \propto \int e^{-t/\tau_D} G_D^x(t) dt \quad (32)$$

Um ponto importante sobre da Eq. (32) é que a forma funcional de $G_D^x(t)$ não é importante. Portanto pode-se usar qualquer função conveniente para ajustar os dados experimentais (como por exemplo, um decaimento de múltipla-exponencial) sem atribuir qualquer significado físico em particular aos parâmetros da função de ajuste. Entretanto há muita informação a mais na função $G_D^x(t)$ além da Eq. (32), os quais não serão discutidos aqui. O objetivo desta discussão é que a partir da Eq. (32) pode-se computar

$$\chi_t = 1 - (\Phi_D^x / \Phi_D^0) \quad (33)$$

a qual pode ser comparada com χ_{ss} obtida pelas Eqs. (29) e (30) dos espectros no estado estacionário. Desacordo seria dar a entender que as suposições são inerentes as nas Eqs. (29) e (30) (como por exemplo, o rendimento de fluorescência do cromóforo independente da ligação do receptor) ou as Eqs. (31) e (32) não são corretas [165].

Embora as Eqs. (31) e (32) sejam diretas, em alguns casos tem-se encontrado $\chi_t < \chi_{ss}$ [195, 196]. Este resultado pode se originar a partir de limitações experimentais. Uma componente de decaimento rápida de $G_D^x(t)$ pode não ser detectada e conseqüentemente a $G_D^x(t)$ extrapolada obtida a partir do ajuste dos dados sempre subestimar I_D^x (Figura 17a). Essa situação é análoga à “supressão estática” a qual freqüentemente é encontrada em fotofísica. A única forma de testar isso é melhorando a resolução de tempo experimental. Há uma outra situação que pode fazer com que $\chi_t < \chi_{ss}$. As Eqs. (32) e (33) assumem que o estado emissor do doador seja o único precursor para A^* . Entretanto é possível que o estado inicialmente excitado sensibilize A antes de relaxar ao estado emissor. Isso está representado esquematicamente na Figura 17b.

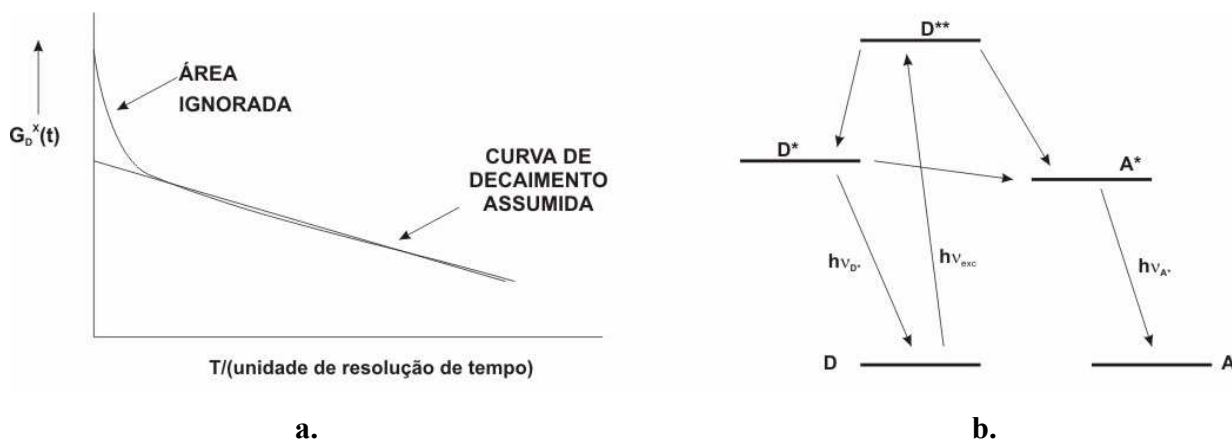


Figura 17. (a) Ilustração do efeito de uma componente de decaimento mais rápida em G_D^x sobre F_D^x . (b) Representação da sensibilização de A pelo estado precursor não-emissor D^{**} [165].

Se D^* for o único precursor de A^* , então Fredrickson e Frank [197] ressaltaram que a dependência de A^* com o tempo é uma convolução com $F(t)_D$:

$$F(t)_A = e^{-t/\tau_A} \int d\tau e^{-(1/\tau_D - 1/\tau_A)\tau} [-dG_D(\tau)/d\tau] \quad (34)$$

Na Eq. (34) é assumido que o decaimento de A^* pode ser representado por uma mono-exponencial. Frequentemente esse é o caso. A validade dessa equação pode ser muito útil no estabelecimento de detalhes da fotofísica de polímeros. Entretanto os dados de decaimento devem ser de altíssima qualidade e corrigidos para os artefatos experimentais de rotina (por exemplo, os efeitos do comprimento de onda sobre a resposta ao tempo de detectores os quais podem distorcer a resposta ao tempo de emissão de D^* com relação ao de A^*). Complicações excedentes surgem quando se considera a depopulação das capturas, como é o caso freqüente com excímeros [198, 199].

Toda a teoria detalhada da transferência de energia eletrônica (EET) está enfocada na dependência da população de D^* com o tempo. Na literatura de polímeros há uma grande variedade de aproximações a esse problema. Muitos trabalhos pioneiros usaram uma função multi-exponencial.

$$F(t)_D = \sum_{i=1}^N a_i e^{-t/\tau_i} \quad (35)$$

no qual $N = 3$ [200]. Embora essa função seja freqüentemente adequada para ajustar os dados experimentais, os valores individuais de a_i e τ_i podem não ter significado físico direto. Muito freqüentemente, esquemas cinéticos detalhados são gerados para racionalizar os parâmetros a_i e τ_i , embora não tenha sido possível estabelecer, no geral, um esquema único.

O problema da migração de energia simultânea e a captura foram estudados teoricamente para diversos sistemas físicos, incluindo polímeros [201]. Um tipo dessas teorias tem um resultado semelhante à Eq. (35) mas N corresponde ao tamanho do conjunto de cromóforos (ou seja, o grau de polimerização no caso de polímeros). Embora alguns resultados tenham sido publicados no qual é usada uma **distribuição de tempos de vida** para analisar os dados [202, 203, 204, 205], essa metodologia ainda não é aplicada rotineiramente na literatura de polímeros. É da minha opinião que essa aproximação seja a de maior utilidade se puderem ser obtidos ajustes estáveis e é compreensível que os componentes individuais de uma distribuição não tenham necessariamente um significado físico direto. Esse será um dos pontos importantes da presente tese.

1.8 ANÁLISE DE DISTRIBUIÇÃO DE TEMPOS DE VIDA

Assumindo que um sistema fluorescente é excitado por um pulso e isso resulta em uma curva de decaimento $I(t)$, define-se uma função de distribuição de velocidade de decaimento $i(k)$ por uma transformada integral,

$$I(t) = \int_a^b i(k) e^{-kt} dk \quad (36)$$

a qual é a bem conhecida **transformada de Laplace**, onde $a \geq 0$ e $b \leq \infty$, e e^{-kt} é o “kernal” deduzido a partir da cinética de primeira-ordem. Essa definição é, de fato, uma generalização da aproximação clássica baseada em uma soma de velocidades discretas de decaimento. Sob essa definição generalizada, as componentes das velocidades discretas de decaimento podem ser representadas por uma soma de funções delta [203]:

$$i(k) = \sum_i A_i \delta(k - k_i) \quad (37)$$

Substituindo-se (37) em (36), é obtida a expressão clássica:

$$I(t) = \sum_i A_i \int_a^b \delta(k - k_i) e^{-kt} dk = \sum_i A_i \exp(-k_i t) \quad (38)$$

Pela mudança de variável, a distribuição correspondente nos domínios $\tau = 1/k$, $x = \ln k$, e $y = \ln \tau$ pode igualmente definida, e são dadas nas Eqs. (39), (40) e (41):

$$I(t) = \int_{\tau_a}^{\tau_b} i_{\tau}(\tau) e^{-t/\tau} d\tau \quad (39)$$

onde $\tau_a \geq 0$ e $\tau_b \leq \infty$,

$$I(t) = \int_{x_a}^{x_b} i_x(x) e^{-\exp(x)t} dx \quad (40)$$

onde $x_a \geq -\infty$ e $x_b \leq +\infty$, e

$$I(t) = \int_{y_a}^{y_b} i_y(y) e^{-\exp(y)t} dy \quad (41)$$

onde $y_a \geq -\infty$ e $y_b \leq +\infty$. Por conveniência, geralmente descreve-se a recuperação de todas essas distribuições como sendo a “análise de distribuição de tempo de vida”, a menos que seja necessário especificar o tipo particular de distribuição.

A partir das Eqs. (36), (39), (40) e (41), a relação entre $i(k)$ e $i_\tau(\tau)$, $i_x(x)$, e $i_y(y)$ podem ser facilmente derivadas. São elas

$$i(k) = -\frac{i_\tau(1/k)}{k^2} \quad (42)$$

$$i(k) = \frac{i_x(\ln k)}{k} \quad (43)$$

$$i(k) = \frac{i_y(-\ln k)}{k} \quad (44)$$

É evidente que as Eqs. (36), (39), (40) e (41) possuem a seguinte forma geral

$$I(t) = \int_{s_a}^{s_b} f(s) k(s, t) ds \quad (45)$$

a qual é conhecida como **equação integral de Fredholm de primeira espécie** [206]. Recuperar a função de distribuição $f(s)$ a partir da curva de decaimento $I(t)$ consiste, portanto, em resolver a equação integral de Fredholm de primeira espécie. Quando $I(t)$ é determinado experimentalmente, o problema da procura de $f(s)$ é referido como um **problema inverso** [207]. A teoria da equação integral de Fredholm de primeira espécie, e os relativos problemas inversos foram estudados com profundidade, e as propriedades matemáticas desses problemas já são bem conhecidas [207].

A característica mais saliente da equação integral de Fredholm de primeira espécie é a instabilidade de sua solução. Em outras palavras, o problema é **mal-condicionado**. Isso significa que uma pequena perturbação em $I(t)$ pode causar uma grande alteração em $f(s)$. Podem ser encontradas excelentes discussões na literatura [208]. Embora a natureza mal-condicionada desse problema seja, em princípio, bem conhecida para um tipo particular de dado, não são ainda claras questões tais como “o quanto mal-condicionado é o problema particular” e “qual é a quantidade máxima de informação confiável disponível numa dada série de dados”. Na prática da análise de distribuição de tempo de vida, podem ser facilmente encontrados exemplos favoráveis em que uma distribuição concernente pode ser precisamente recuperada. Estes exemplos dão a impressão de que a técnica inversa usada seja capaz de recuperar outras distribuições do mesmo nível de complexidade e que o mal-condicionamento do problema não é muito sério sob dadas condições de precisão de dados. Entretanto em alguns exemplos desfavoráveis, uma simples distribuição pode estar completamente distorcida pela mesma técnica sob o mesmo nível de precisão dos dados. Nessa consideração, um problema facialmente ignorado é que, quando se tratando de uma distribuição desconhecida, usualmente se é incapaz de distinguir um caso favorável de um caso desfavorável. Como conclusão, somente exemplos bem sucedidos nunca podem ser suficientes para justificar um resultado obtido para um caso novo e desconhecido; é necessária outra evidência.

POSFÁCIO

Entre todos os pontos relacionados com a miscibilidade em blendas binárias que foram tratados nessa introdução, foi mostrado que embora os sistemas de blendas preparadas por casting de PS com PMMA de altas e baixas massas molares sejam completamente imiscíveis, a miscibilidade parcial pode ser proporcionada através da copolimerização de unidades de metacrilato de metila (MMA) com unidades de metacrilato de ciclo-hexila (CHMA) ou de estireno (S) devido aos efeitos de repulsão (efeito do copolímero) ou atração (interação π), respectivamente, como resultado dos tipos de interações intercadeias quimicamente incorporadas. Além do mais, foi também mostrado que a morfologia resultante de uma blenda binária será produzida ou pelo mecanismo de decomposição spinodal ou pelo mecanismo de nucleação e crescimento, dependendo em que região do diagrama de fases o sistema se encontre (além da região estável), e como resultado, será revelada uma morfologia de fases interconectadas (co-contínua), onde pode estar ocorrendo a miscibilidade mesmo que seja transitória, ou uma morfologia do tipo matriz/domínios dispersos, onde é muito comum a completa imiscibilidade.

Com relação às técnicas usadas para investigar a miscibilidade das blendas poliméricas, essa introdução mostrou que embora as técnicas baseadas na medida da T_g sejam, de longe, as mais amplamente empregadas, elas fornecem resultados fidedignos somente na escala macroscópica. A miscibilidade de blendas na escala nanoscópica, e conseqüentemente as interações intercadeias podem ser monitoradas através da transferência de energia não-radiativa (NRET) no estado estacionário e resolvida no tempo, necessitando-se para isso, de ligar grupos fluorescentes doadores e supressores na cadeia das macromoléculas dos componentes e conhecer os processos de transferência de energia envolvidos, os quais podem ser estudados no estado sólido.

2 Objetivos

Esse trabalho teve por objetivo inicial induzir a miscibilidade em blendas poliméricas constituídas de polimetacrilatos alifáticos e poliestireno com altas massas molares, através da copolimerização aleatória de resíduos de estireno com o monômero principal de metacrilato de alquila, uma vez que as blendas de polimetacrilatos alifáticos com poliestireno de altas massas molares são consideradas imiscíveis, e que se forem miscíveis ou parcialmente miscíveis, podem resultar em materiais termoplásticos de engenharia com propriedades altamente desejáveis. Além disso, é também de nosso interesse acadêmico a busca por uma descrição ao nível microscópico do comportamento de fases dessas blendas, bem como da natureza das interações específicas envolvidas.

O objetivo principal do trabalho foi estudar a miscibilidade e, conseqüentemente, a morfologia das blendas parcialmente miscíveis de poli(metacrilato de n-alquila-co-estireno) com poliestireno a nível microscópico (escala micrométrica) e a nível nanoscópico (escala nanométrica).

A morfologia microscópica foi determinada por microscopia de epifluorescência (EFM) e avaliada por técnicas convencionais de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e de análise dinâmico-mecânica (DMA), as quais são técnicas baseadas na determinação das temperaturas de transição vítrea (T_g 's) dos materiais. A morfologia nanoscópica (ou morfologia local) e, por sua vez o nível de interação intercadeias, foi avaliada por espectroscopia eletrônica de fluorescência no estado estacionário e resolvida no tempo, utilizando-se do método da transferência de energia não-radiativa (NRET) intermolecular, embasado no mecanismo de Förster, entre os excímeros no homopolímero de PS e os resíduos de 9-vinil-antraceno covalentemente ligados nos copolímeros de metacrilato e estireno. Dadas as complexidades das curvas de decaimento de fluorescência, optou-se por usar curvas de distribuição, que não são usuais nessa área, numa tentativa de melhor explicar os resultados.

O trabalho teve também como objetivo o estudo da influência do tratamento térmico (recozimento acima da T_g dos constituintes) na morfologia das blendas, e assim obter informações cinéticas sobre a interdifusão polimérica próximo das interfaces macroscópicas.

3 Parte Experimental

3.1 MATERIAIS

Os monômeros, metacrilato de metila (MMA, Aldrich Chemical Co.), metacrilato de etila (EMA, Acros), metacrilato de n-butila (nBMA, Aldrich Chemical Co.), acrilato de 2-etil-hexila (EHA, Acros) e estireno (STY, Aldrich Chemical Co.) foram lavados com solução aquosa de hidróxido de sódio 5% e depois com água destilada. Os monômeros foram colocados para secar com cloreto de cálcio anidro e em seguida foram destilados a vácuo e armazenados na geladeira. O monômero fluorescente 9-vinil-antraceno (9VA, 97%, Aldrich Chemical Co.), persulfato de potássio (KPS, 99%, Aldrich Chemical Co.), dodecil-sulfato de sódio (SDS, 98%, Merck) foram usados sem purificação adicional. Metanol (Merck) e clorofórmio (Merck) foram de grau analítico. Poliestireno atáctico (PS), foi adquirido da EDN (Brasil).

3.2 SÍNTESES DOS COPOLÍMEROS

O processo de copolimerização em emulsão semicontínuo foi conduzido em um reator de 250 mL equipado com um agitador mecânico com hélice de PTFE, um termômetro e um condensador de refluxo. O reator foi inicialmente carregado com água deionizada (60,0 mL), o surfactante SDS (0,11 g), o iniciador KPS (0,06 g) e o tampão NaHCO_3 (0,06g). Duas soluções em funis de adição, uma constituindo de uma mistura dos monômeros: metacrilato (ou o acrilato) de alquila (33,0 mL), STY (5,5 mL) e 9VA (0,012 g); e uma solução aquosa contendo água deionizada (20 mL), SDS (0,60 g) e KPS (0,06 g) foram continuamente alimentadas sob agitação de 300 rpm por um intervalo de tempo total de 5 horas sob atmosfera de argônio a 80 °C. Para as quatro sínteses de copolímeros marcados covalentemente com grupos 9-antrila [Poli(metacrilato de metila-co-estireno) (MMAS); Poli(metacrilato de etila-co-estireno) (EMAS); Poli(metacrilato de n-butila-co-estireno) (nBMAS); Poli(acrilato de 2-etil-hexila-co-estireno) (EHAS)] foram obtidas altas conversões de monômeros (>90%) determinadas gravimetricamente.

Os copolímeros foram isolados por precipitação com metanol. Os copolímeros precipitados foram lavados com metanol para a remoção de monômeros não reagidos e do surfactante e depois com água deionizada para a remoção das impurezas solúveis em água. Os copolímeros lavados foram colocados para secar sob vácuo a 60 °C até que as massas atinjam um valor constante. Os produtos finais resultaram em materiais poliméricos de aparência cristalina sem coloração variando de mais quebradiço (MMAS) para altamente flexível (nBMAS) e na forma de líquido viscoso (EHAS).

3.3 PREPARAÇÃO DAS BLENIDAS

Os filmes das blendas de MMAS/PS, EMAS/PS, nBMAS/PS e EHAS/PS foram preparados a partir da evaporação de soluções 10% (m/m) de clorofórmio (“casting”) sob placas de Petri previamente silanizadas, sendo definidas composições 0, 5, 20, 50, 80, 95 e 100% (m/m) de PS de modo a produzir filmes com espessura aproximada de 0,3 mm. O solvente foi colocado para evaporar lentamente por 2 dias na temperatura ambiente e os filmes obtidos foram então deixados em uma estufa sob vácuo a 50 °C por 24 horas. Para os estudos envolvendo a influência do recozimento, as blendas foram deixadas em estufa sob vácuo por 24 horas a 100 °C.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS: COPOLÍMEROS E BLENIDAS

3.4.1 Espectroscopia na região do Infravermelho

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos em um espectrômetro Bomem MB-séries modelo B-100, utilizando-se uma faixa espectral de 4.000 a 400 cm^{-1} , resolução de 2 cm^{-1} e uma média de dezesseis varreduras por espectro. As amostras de filmes finos dos copolímeros de MMAS, EMAS e nBMAS foram preparados por “casting” a partir de soluções diluídas de clorofórmio sobre a janela de NaCl, enquanto que o copolímero de EHAS foi espalhado na janela de NaCl, por estar no estado de líquido viscoso.

3.4.2 Ressonância magnética nuclear

Os espectros de RMN foram obtidos em um espectrômetro Gemini-300BB operando a 75 MHz para RMN ^{13}C e 300 MHz para RMN ^1H . Foram utilizados tubos de vidro de 5 mm de diâmetro interno, clorofórmio deuterado como solvente e tetrametil-silano como padrão interno.

3.4.3 Espectroscopia na região do UV-visível (UV-VIS)

Os teores molares das unidades monoméricas nos copolímeros foram determinados usando um espectrofotômetro no UV-VIS Hewlett-Packard modelo 8452A. Os coeficientes de absorção molar foram $\epsilon_{207}=69 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (acetato de etila), $\epsilon_{262}=260 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (tolueno) e $\epsilon_{386}=9.700 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (9-metil-antraceno).

3.4.4 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

As massas molares e as polidispersibilidades dos copolímeros e do PS foram obtidas utilizando-se a cromatografia de permeação em gel em um cromatógrafo Waters 486, com três colunas tipo Ultrastyrogel linear (American Polymer Standards Co.) de 10^5 , 10^4 e 10^3 Å de diâmetro de poros, utilizando THF como solvente a 40 °C e um detector de índice de refração diferencial. Padrões de poliestireno monodispersos foram utilizados para a curva de calibração. As amostras foram dissolvidas em THF e filtradas com filtros Milipore de 0,45 µm.

3.4.5 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas dos copolímeros e do PS foram obtidas com um equipamento TA Instruments-Módulo 2050. As medidas foram realizadas na faixa de 25 a 500 °C, utilizando taxa de aquecimento igual a 10 °C/min sob fluxo de nitrogênio, com amostras de aproximadamente 10 mg.

3.4.6 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Para as análises de DSC, aproximadamente 10 mg de amostra foram transferidos para portas amostras de alumínio. As transições vítreas dos copolímeros, do PS e das blendas foram então determinadas em um calorímetro diferencial de varredura da TA instruments, modelo MDSC 2910 calibrado com índio como padrão ($T_m = 156,60$ °C). Dois ciclos de aquecimento foram feitos à uma razão de aquecimento de 10 °C/min em fluxo de nitrogênio. As amostras foram resfriadas a -150 °C utilizando nitrogênio líquido, em seguida deu-se início ao primeiro ciclo de aquecimento até atingir 150 °C. Para fechar o primeiro ciclo um resfriamento a uma taxa de 20 °C/min foi feito até atingir -150 °C. A partir dessa temperatura, uma segunda varredura foi realizada até 150 °C. Os valores da temperatura de transição vítrea (T_g) foram definidos como o ponto médio da variação do fluxo de calor envolvido na transição vítrea.

3.4.7 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

As amostras foram, também, estudadas através da técnica da análise dinâmico-mecânica. As amostras foram recozidas à 90 °C em estufa à vácuo por 12 horas antes da análise. (Thermal Analyst 2100 – DMA983 da TA Instruments). O DMA foi usado no modo de extensão com frequência de oscilação de 1 Hz e taxas de aquecimento de 3 °C/min, no intervalo de temperatura de -150 °C até 150 °C.

3.4.8 Microscopia de epifluorescência (EFM)

Microscopia de epifluorescência para as blendas de nBMAS/PS e EHAS/PS foi realizada usando um microscópio padrão Carl Zeiss modelo Jenalumar. Foi empregada uma lâmpada de mercúrio de alta pressão (HBO-202 W) para excitação no ultravioleta ou visível e uma lâmpada de tungstênio-halogênio (luz branca) de 6 V 25 W para servir de contraste ou mudança na cor de fundo da amostra. Os comprimentos de onda de excitação na faixa de 330-380 nm foram selecionados por filtros de vidro primário (U 204 e B 226), filtro de barreira G 244 e cassete de ondas, compostos por vários espelhos dicróicos. O espelho dicróico está posicionado em um ângulo de 45° em relação ao feixe de luz incidente e tem a função de separar a luz fluorescente daquela proveniente da radiação incidente. Neste caso, o espelho dicróico transmite somente comprimentos de onda acima de 410 nm.

Para as blendas de MMAS/PS e EMAS/PS foi utilizado um microscópio invertido Leica DM IRB empregando-se uma lâmpada de mercúrio de alta pressão (HBO-100 W) para excitação no ultravioleta ou visível e uma lâmpada de halogênio de 12 V 100 W para servir de contraste ou mudança na cor de fundo da amostra. Os comprimentos de onda de excitação na faixa de 340-380 nm foram selecionados utilizando cubo filtrante A, filtro de barreira LP 425 e o espelho dicróico que transmite somente comprimentos de onda acima de 400 nm.

Na microscopia de epifluorescência, a radiação UV de excitação selecionada pelos filtros primários e pelo espelho dicróico passa pela objetiva e incide sobre a amostra. A seguir, tanto a luz emitida pela amostra quanto o feixe de excitação refletido retornam a objetiva, que desempenha, também a função de condensador. O filtro de barreira absorve o feixe de excitação residual, transmitindo somente o feixe de emissão que incide tanto na ocular, como na máquina fotográfica. Portanto, na epi-iluminação, a lâmpada de mercúrio de alta pressão é utilizada na posição incidente e a lâmpada de tungstênio-halogênio é utilizada na posição transmitida. No microscópio utilizado, a luz de excitação pode ser selecionada no modo incidência (sobre a superfície do material) ou modo de transmissão, sendo que, nos experimentos realizados neste trabalho as fotomicrografias foram obtidas usando as duas configurações do microscópio: microscopia óptica com fluorescência refletida (R-FOM) e reflexão combinada com microscopia óptica de transmissão convencional (TOM). A R-FOM das blendas é representada por micrografias com regiões em azul claro (fluorescência dos copolímeros marcados com grupos antrilas) e regiões escuras (PS). No primeiro tipo de fotomicrografia pode-se analisar a superfície da amostra, enquanto no segundo tipo de fotomicrografia pode-se observar a morfologia da amostra sobre um fundo claro, cuja cor varia dependendo do filtro de vidro por onde passa a luz branca (transmitida). Se apenas esta lâmpada for usada o microscópio torna-se um microscópio óptico convencional.

Quando se utilizou o microscópio Zeiss, foram fotografados áreas dos filmes com aumentos de 39,69× correspondendo à objetiva de 6,3; 78,75× correspondendo à objetiva de 12,5; 157,5× correspondendo à objetiva de 25 e por último 315× correspondendo à objetiva de 50. As escalas destas fotomicrografias foram estabelecidas fotografando-se uma escala de 1 mm dividida em 100 partes, cada 0,1 mm medindo 100 μm .

Quando se utilizou o microscópio Leica DM IRB as micrografias de epifluorescência para as blendas de MMAS/PS e EMAS/PS foram obtidas empregando-se objetivas de 2,5, 5, 10, 20, 50 e 63 para aumentos de 25, 50, 100, 200, 500 e 630×, respectivamente e as imagens foram capturadas através de câmera digital Samsung SDC-311 interfaciada, e processadas utilizando-se software Linksys for Windows versão 2.38.

3.4.9 Micro-espectroscopia de fluorescência (FMS)

As medidas de micro-espectroscopia de fluorescência foram realizadas em um microscópio invertido Leica DM IRB acoplado por um cabo óptico a um espectrofluorímetro ISS-PC1. Foi empregada uma arc-lâmpada de mercúrio de alta pressão (HBO-100 W) para excitação no ultravioleta ou visível e uma lâmpada de halogênio de 12 V 100 W para servir de contraste ou mudança na cor de fundo da amostra. Os comprimentos de onda de excitação na faixa de 340-380 nm foram selecionados utilizando cubo filtrante A, filtro de barreira LP 425 e o espelho dicróico que transmite somente comprimentos de onda acima de 400 nm. Foram selecionadas as objetivas de 50 e 63 para se obter aumentos de 500 e 630×, respectivamente e as emissões de fluorescência foram coletadas na faixa de 400-600 nm.

Foram também realizadas medidas de micro-espectroscopia de fluorescência com variação da temperatura para a blenda de nBMAS/PS 50/50. As amostras foram colocadas entre lamínulas montadas em uma plataforma de aquecimento (Linkam THMS 600) equipado com controlador de temperatura (Linkam TMS 94), e então submetidas a uma rampa de aquecimento de 30 $^{\circ}\text{C}$ a 110 $^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de aquecimento de 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A cada aumento de 10 $^{\circ}\text{C}$ a temperatura foi mantida constante por 30 minutos, os espectros de fluorescência foram registrados na faixa de 400-600 nm e as micrografias de R-FOM combinada com TOM foram capturadas através de câmera digital Samsung SDC-311 interfaciada, e processadas utilizando-se software Linksys for Windows versão 2.38.

3.4.10 Espectroscopia de fluorescência no estado estacionário

Espectroscopia de fluorescência no estado estacionário de todas as amostras, no estado sólido e na temperatura ambiente, foi realizada usando um espectrofluorímetro ISS-PC1. As medidas foram realizadas

com irradiação de excitação em 262 nm proveniente de uma lâmpada de xenônio e as emissões de fluorescência foram coletadas na faixa de 270-500 nm.

3.4.11 Espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo e a análise de distribuição de tempos de vida de fluorescência pelo método de Marquardt (MM)

As medidas de tempo de decaimento de fluorescência (τ_F) foram realizadas em um espectrofluorímetro do tipo *single-photon counting* (Edinburg Analytical Instruments modelo FL900, lâmpada de H₂), com a detecção do sinal através dos filmes (*back-face*). A excitação das amostras foram conduzidas por uma lâmpada pulsada nF 900 com velocidade de frequência de repetição de 40 kHz. A lâmpada foi preenchida com gás hidrogênio (>99%) a 38 bar. As amostras nas cubetas de quartzo foram evacuadas por 15 minutos e depois lacradas. O comprimento de onda de excitação foi de 262 nm e os de emissão foram 340 nm (emissão dos excímeros de grupos fenílicos) e , 420 nm (emissão dos grupos antrilas devido a transferência de energia não-radiativa).

Para uma análise de tempo de vida baseada na técnica de *single-photon counting*, a função modelo de resposta $G(t)$ é a função teórica de decaimento do impulso $I(t')$ convoluída com a função de resposta do instrumento $E(t')$, isto é,

$$G(t) = \int_0^t I(t') E(t-t') dt' \quad (46)$$

A análise de distribuição de tempo de vida foi feita através do programa LEVEL 2 (Edinburgh Instruments), o qual utiliza o algoritmo baseado no **método de Marquardt** (MM) como descrito por Liu e Ware [209], para a minimização do parâmetro χ^2 , até que se obtenha um valor menor que 1,2 (condição necessária para se ter a qualidade do ajuste) e que não haja desvios sistemáticos do valor *zero* nas curvas resultantes. Em todos os casos foram coletados pelo menos 10^4 contagens no canal do pico.

Nesse contexto, a substituição de (45) em (46) resulta em [209]:

$$G(t) = \int_{s_a}^{s_b} f(s) \left[\int_0^t k(s, t') E(t-t') dt' \right] ds \quad (47)$$

Após a convolução, a equação integral pode ainda ser escrita na forma

$$G(t) = \int_{s_a}^{s_b} f(s) z(s, t) ds \quad (48)$$

onde

$$z(s, t) = \int_0^t k(s, t') E(t - t') dt' \quad (49)$$

Pode-se fazer, então, uma quadratura da Eq. (48) para se obter um sistema de equações lineares:

$$\mathbf{g} = \mathbf{Zf} \quad (50)$$

Onde $\mathbf{f} = (f_1, f_2, \dots, f_p)^T$ é o vetor modelo de parâmetro (distribuição), $\mathbf{g} = (g_1, g_2, \dots, g_n)^T$ é o vetor modelo de decaimento de resposta, \mathbf{Z} é a matriz $n \times p$ com elementos Z_{ji} .

Nós agora damos a \mathbf{f} uma estimativa inicial \mathbf{f}^0 e assumimos um vetor de correção $\boldsymbol{\delta} = (\delta_1, \delta_2, \dots, \delta_p)^T$ sendo adicionado à estimativa inicial \mathbf{f}^0 tal que

$$\mathbf{f} = \mathbf{f}^0 + \boldsymbol{\delta} \quad (51)$$

pode melhor satisfazer a Eq. (50). Substituindo (51) em (50) resulta

$$\mathbf{g} = \mathbf{g}^0 + \mathbf{Z}\boldsymbol{\delta} \quad (52)$$

Onde $\mathbf{g}^0 = \mathbf{Zf}^0$. O decaimento observado será representado pelo vetor $\mathbf{d} = (d_1, d_2, \dots, d_n)^T$ e a diferença entre a resposta modelo \mathbf{g} e a observada \mathbf{d} será representado pelo vetor residual \mathbf{r} , tal que é obtido

$$\mathbf{r} = \mathbf{d} - \mathbf{g} \quad (53)$$

Combinando (52) e (53) resulta

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}^0 - \mathbf{Z}\boldsymbol{\delta} \quad (54)$$

onde $\mathbf{r}^0 = \mathbf{d} - \mathbf{g}^0$.

Na aproximação mais simples dos mínimos-quadrados ou de Gauss-Newton, procura-se minimizar a soma dos erros ao quadrado $x = \mathbf{r}^T \mathbf{r}$ (χ^2) com respeito ao vetor de correção $\boldsymbol{\delta}$. Da Eq. (54), tem-se:

$$x = (\mathbf{r}^0 - \mathbf{Z}\boldsymbol{\delta})^T (\mathbf{r}^0 - \mathbf{Z}\boldsymbol{\delta}) \quad (55)$$

A técnica de suavização de Phillips serve para minimizar a soma dos quadrados da derivada segunda de $f(s)$. No presente problema, a derivada segunda é aproximada pela segunda diferença dos elementos de \mathbf{f} . Quando a restrição de suavização de Phillips é imposta, procura-se minimizar $x(\alpha)$,

$$x(\alpha) = \mathbf{r}^T \mathbf{r} + \alpha (\mathbf{s}^T \mathbf{s}) \quad (56)$$

onde \mathbf{s} é o vetor da segunda diferença e α é o parâmetro que controla o peso relativo da restrição de suavização. A minimização de $\chi(\alpha)$ requer que $d\chi/d\sigma = 0$ e resulta

$$(\mathbf{Z}^T \mathbf{Z} + \alpha \mathbf{C}) \boldsymbol{\delta} = \mathbf{Z}^T \mathbf{r}^0 + \alpha \mathbf{C} \mathbf{f}^0 \quad (57)$$

onde a matriz \mathbf{C} $n \times n$ é definida por

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} 1 & -2 & 1 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ -2 & 5 & -4 & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 1 & -4 & 6 & -4 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & -4 & 6 & -4 & 1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 0 & 1 & -4 & 6 & -4 & 1 \\ 0 & \dots & 0 & 0 & 1 & -4 & 5 & -2 \\ 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 1 & -2 & 1 \end{bmatrix} \quad (58)$$

Quando é dado o valor de α , resolvendo a Eq. (57) produzirá o vetor de correção $\boldsymbol{\delta}$ em direção a uma solução suavizada.

A derivação acima é para dados de decaimentos não-ponderados. Se um fator de ponderação w_j para cada canal é levado em consideração, a Eq. (57) torna-se

$$(\mathbf{Z}^T \mathbf{W} \mathbf{Z} + \alpha \mathbf{C}) \boldsymbol{\delta} = \mathbf{Z}^T \mathbf{W} \mathbf{r}^0 + \alpha \mathbf{C} \mathbf{f}^0 \quad (59)$$

onde $\mathbf{W} = \text{diag}(w_1, w_2, \dots, w_n)$.

Na procura da solução, o algoritmo de Marquardt resulta nos elementos da diagonal de $\mathbf{Z}^T \mathbf{W} \mathbf{Z} + \alpha \mathbf{C}$ inalterados, mas multiplica os elementos da diagonal por um fator de $1 + \beta$. O programa usa o seguinte procedimento para conduzir à minimização:

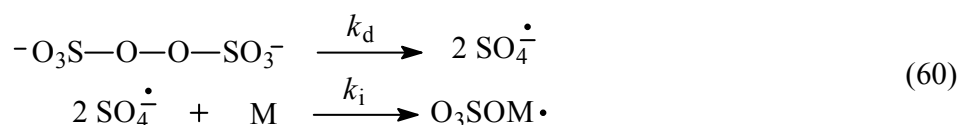
1. Faz um chute inicial para \mathbf{f}^0 . Calcula um x^0 inicial para esses valores para resultar a Eq. normal (59).
2. Fixa $\beta = 0,01$ inicialmente.
3. Resolve para $\boldsymbol{\delta}$ pela Eq. normal modificada.
4. Corrige os valores iniciais pelo $\boldsymbol{\delta}$ e então determina um novo x .
5. Se $x < x^0$, então aceita o \mathbf{f} corrigido, substitui o \mathbf{f}^0 inicial por aquele corrigido e volta à etapa 3.
6. Se $x > x^0$, então as soluções corrigidas são inaceitáveis. Aumenta β para 10β e retorna para 3.

O decaimento de intensidade obtido depois de atingida a autoconsistência desses ciclos envolvidos no algoritmo de Marquardt, consiste de três curvas associadas. Essas curvas correspondem aos dados medidos $G(t)$, à função de resposta do instrumento $E(t')$, e ao decaimento calculado $I(t')$. Estas funções

estão em termos de tempos discretos (t') em decorrência dos fótons contados serem coletados nos canais, cada um com um tempo conhecido (t') e largura (Δt). A função de **resposta do instrumento**, algumas vezes chamada de função da lâmpada, é a resposta do instrumento a uma amostra de tempo de vida zero medida usando-se uma solução de espalhamento diluída constituída de sílica coloidal denominada *Ludox*[®] (DuPont) e sem filtro de emissão. Esse decaimento representa a curva de tempo mais curto que pode ser medido pelo instrumento, sendo bastante estreito, em torno de 70 ps, medido como a largura total na meia altura da intensidade máxima. O uso da escala de intensidade logarítmica exagera as regiões de baixa intensidade da curva. A curva medida é o decaimento da própria amostra [$G(t)$]. Na escala de log o decaimento é visto como linhas retas, sugerindo um único tempo de decaimento. A última curva é o dado calculado [$I(t')$], o qual é normalmente chamado de função de ajuste. Essa curva (linha sólida) representa a convolução da função da lâmpada com a função de resposta ao impulso, a qual é também chamada de **lei de decaimento**.

4 Resultados e Discussões

As sínteses dos copolímeros MMAS, EMAS, nBMAS e EHAS foram todas conduzidas por polimerização em emulsão por ter diversas vantagens como: i. maior facilidade de controle de temperatura pela água; ii. alta velocidade de polimerização devido ao iniciador ser redox; iii. resulta em altos graus de polimerização; iv. o monômero residual pode ser removido facilmente por evaporação. Os processos que ocorrem nesse tipo de polimerização está esquematizada na Figura 18, os quais seguem o mecanismo de polimerizações via radicais livres de monômeros ligeiramente solúveis em água que são emulsificados em água por surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS). Foi utilizado o persulfato de potássio (KPS) como iniciador solúvel em água, que através da sua decomposição térmica, caracterizada por uma constante de velocidade de decomposição k_d , obtém-se o radical sulfato, o qual se adiciona a algumas moléculas de monômeros dissolvidas [210]:



Os radicais oligoméricos hidrofílicos entram nas micelas, onde ocorre a propagação da polimerização com constante de velocidade k_p :



Ocorre, então a formação ou nucleação de partículas látex e o sistema é caracterizado pela presença de micelas de surfactante acima da concentração micelar crítica, gotas de monômero, e um aumento em número de partícula de látex e tamanho de partícula. Esta fase normalmente corresponde a uma faixa de conversão de 0-10% [211].

Na segunda etapa da polimerização em emulsão, quando a nucleação das partículas está completa, o sistema é caracterizado pela ausência de micelas de surfactante, um número constante de partículas de látex cheias de monômeros, uma concentração de monômero constante dentro das partículas do látex e um aumento em tamanho das partículas. Esta etapa normalmente corresponde a uma faixa de conversão de 10-40% [211].

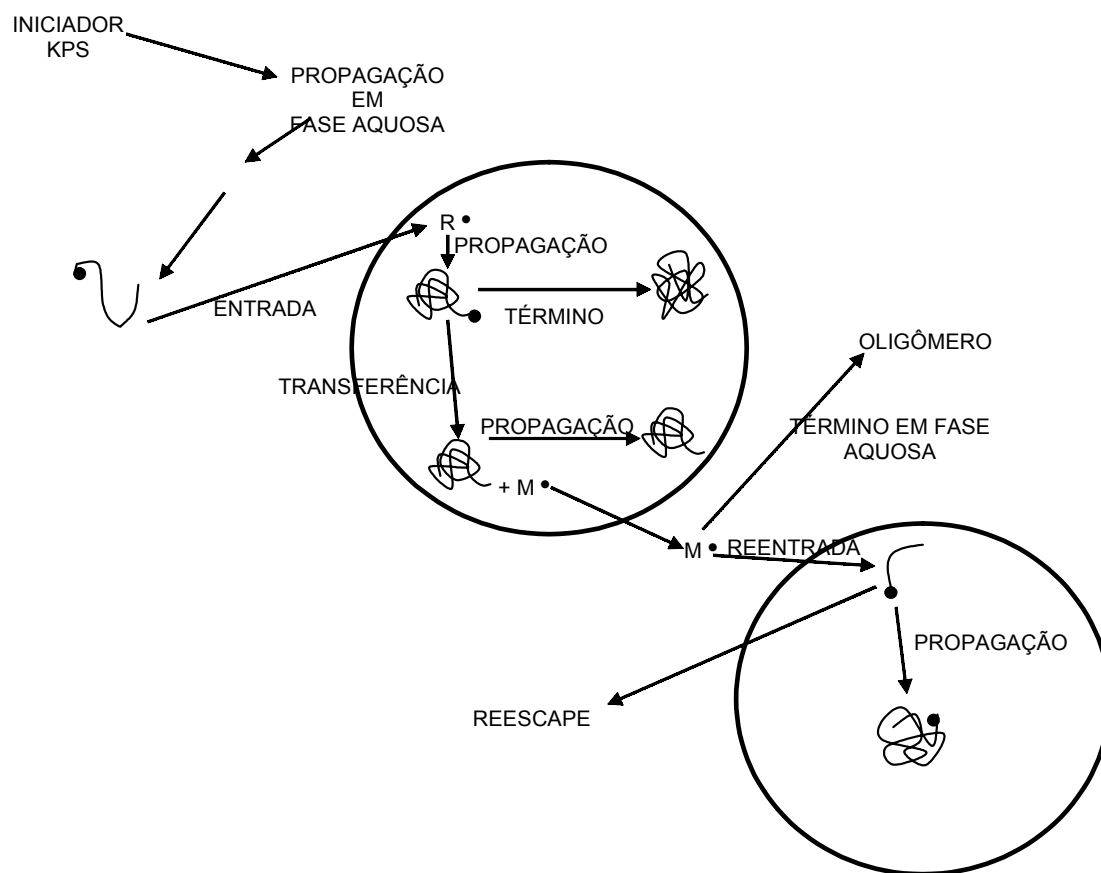


Figura 18. Representação esquemática dos processos que ocorrem na polimerização em emulsão. Dentro dos círculos estão representadas as reações que ocorrem dentro das partículas látex [211].

A fase final começa quando as gotas de monômero desaparecem, e quase todo o monômero restante está confinado às partículas do látex. É caracterizado por um número constante de partículas do látex e uma concentração de monômero decrescente dentro das partículas do látex. Esta fase normalmente corresponde a uma faixa de conversão de 40-100% [211].

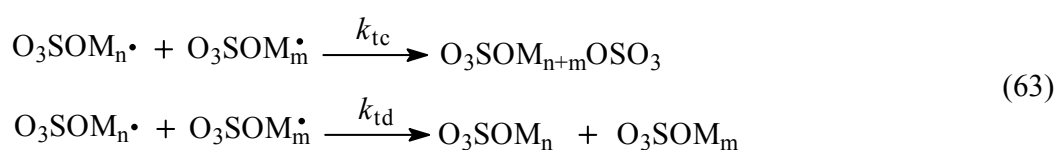
O processo de transferência de cadeia pode ocorrer para todas as espécies no sistema de polimerização: monômeros, polímeros, iniciador, solvente, ou aditivos reguladores como a n-dodecil-mercaptana, se estiver presente, e esse processo bastante provável pode ser representado por:



Uma transferência de cadeia intermolecular para moléculas de polímero por macrorradicais ou radicais do iniciador produz polímeros ramificados e a distribuição de massa molar torna-se mais larga, visto que essa transferência não muda o grau de polimerização. Por outro lado, se ocorrer transferência para monômeros,

solventes, ou para aditivos reguladores, o grau de polimerização diminui, visto que os pequenos radicais gerados por essas reações de transferência se difundem mais facilmente do que os macrorradicais e, conseqüentemente, as reações de término tornam-se mais prováveis [210].

Em algum dado momento, os radicais do iniciador, SO_4^{\bullet} , os radicais monoméricos, $\text{O}_3\text{SOM}_n^{\bullet}$, e os macrorradicais, $\text{O}_3\text{SOM}_m^{\bullet}$ estão presentes no sistema reacional. Todos esses radicais podem reagir entre si. No caso de monômeros acrílicos e vinílicos, eles podem ser eliminados por combinação (com constante de velocidade k_{tc}) ou por desproporcionação (com constante de velocidade k_{td}) terminando assim a polimerização [210]:



4.1 CARACTERIZAÇÕES DOS POLÍMEROS

4.1.1 Proporção das unidades monoméricas e de massas molares nos copolímeros

Quando a mistura de dois ou mais monômeros é polimerizada, geralmente resulta uma grande variedade de estruturas poliméricas. No caso mais simples, quando a mistura é formada somente por dois monômeros, A e B, podem ser determinadas algumas relações, como a **reatividade relativa**, que ajudam a responder questões relacionadas à heterogeneidade dos produtos obtidos em diferentes condições. A fim de melhor compreender a copolimerização radicalar utilizada nesse estudo, é necessário assumir algumas premissas:

1. A propagação é a etapa da reação relevante, pois ocorre a uma frequência muito maior do que as reações de iniciação e término. Atingindo o estado estacionário, a concentração de radicais livres constituídos por cadeias em crescimento não muda apreciavelmente com o tempo, isto é:

$$\frac{d[\text{radicais}]}{dt} = 0 \quad (64)$$

2. As únicas reações que consomem monômeros são:





onde A e B são os monômeros e A-A•, A-B•, B-B•, B-A•, A• e B• são as cadeias em crescimento (radicais oligoméricos) e cujas últimas unidades estruturais são provenientes de A e B respectivamente; k_{11} é a constante de velocidade da reação de propagação da cadeia polimérica terminada em A quando adiciona uma unidade monomérica A [Eq. (65)]; k_{12} é a constante de velocidade da reação de propagação da mesma cadeia quando adiciona uma unidade B [Eq. (66)]; de forma análoga, são definidas as constantes k_{22} [Eq. (67)] e k_{21} [Eq. (68)].

3. A reatividade de uma cadeia em crescimento é determinada pela última unidade monomérica que a ela se adiciona e essa reatividade independe da massa molar da cadeia e, portanto dependerá de A sempre que esta seja a última unidade monomérica adicionada a essa cadeia. Raciocínio análogo deve ser seguido para B [210].

Portanto as equações que relacionam o balanço material são:

a) Velocidade de formação de radicais:

$$\frac{d[A \bullet]}{dt} = k_{21}[B \bullet][A] - k_{12}[A \bullet][B] = 0 \quad (69)$$

$$\frac{[A \bullet]}{[B \bullet]} = \frac{k_{21}}{k_{12}} \times \frac{[A]}{[B]} \quad (70)$$

b) As velocidades do consumo dos monômeros A e B são:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{11}[A \bullet][A] + k_{21}[B \bullet][A] = 0 \quad (71)$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_{12}[A \bullet][B] + k_{22}[B \bullet][B] = 0 \quad (72)$$

Dividindo-se a Eq. (71) pela (72) obtém-se a relação das velocidades na qual os monômeros entram no copolímero:

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{k_{11}[A \bullet][A] + k_{21}[B \bullet][A]}{k_{12}[A \bullet][B] + k_{22}[B \bullet][B]} \quad (73)$$

Assumindo-se que as concentrações de $A\cdot$ e $B\cdot$ não mudam com o tempo (estado estacionário), conforme a Eq. (69) tem-se:

$$k_{21}[B\cdot][A] = k_{12}[A\cdot][B] \quad (74)$$

Combinando as Eqs. (73) e (74) e definindo as respectivas **reatividades relativas**, também denominadas **parâmetros ou coeficientes da copolimerização**, ou também, **razões de reatividades** (r_1 e r_2) como sendo [210]:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \text{ e } r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (75)$$

Obtêm-se a expressão:

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A](r_1[A] + [B])}{[B]([A] + r_2[B])} = \frac{[A]}{[B]} \cdot \frac{r_1[A] + [B]}{[A] + r_2[B]} \quad (76)$$

que é a equação da polimerização ou a equação da composição da copolimerização.

A relação molar no copolímero é $d[A]/d[B]$ enquanto que o valor do segundo membro da equação relaciona a relação molar da mistura monomérica (carga) com os parâmetros da copolimerização. As reatividades relativas representam basicamente a relação entre a homopolimerização e a copolimerização para os monômeros A e B. Assim, quando:

$r_1 > 1,0$: o macro-radical $A\cdot$ adiciona preferencialmente o monômero A, isto é, a homopolimerização é favorecida.

$r_1 < 1,0$: a preferência de adição do macro-radical $A\cdot$ é pelo monômero B, o que significa que a copolimerização é favorecida.

$r_2 > 1,0$: o macro-radical $B\cdot$ prefere adicionar o monômero B, favorecendo assim a homopolimerização.

$r_2 < 1,0$: o macro-radical $B\cdot$ adiciona preferencialmente o monômero A, o que favorece a copolimerização.

Abaixo estão tabelados as reatividades relativas de cada par de monômeros que constituem os copolímeros MMAS, EMAS, nBMAS e EHAS:

Tabela IX. Reatividades relativas (r_1 e r_2) para cada par de monômero em uma dada temperatura [212].

Monômero (A)	Monômero (B)	r_1	r_2	T ($^{\circ}$ C)
--------------	--------------	-------	-------	-------------------

metacrilato de metila	estireno	0,49	0,53	60
metacrilato de etila	estireno	0,29	0,65	70
metacrilato de n-butila	estireno	0,64	0,54	60
metacrilato de n-butila	9-vinil-antraceno	3,76	0,16	78
metacrilato de metila	9-vinil-antraceno	2,12	0,25	100
estireno	9-vinil-antraceno	2,20	0,30	70

Observando-se a tabela acima dado que r_1 e r_2 para os pares metacrilato de metila/estireno e metacrilato de n-butila/estireno são similares e inferiores a 1,0, então os pares de monômeros copolimerizam em praticamente todas as relações da mistura monomérica. Portanto a distribuição das unidades na cadeia polimérica entre os monômeros metacrílicos e estirênicos se dá ao acaso nos pares acima mencionado.

Entre os pares metacrilato de alquila/9-vinil-antraceno e estireno/9-vinil-antraceno os valores de r_1 são maiores que a unidade e os valores de r_2 são menores que a unidade. As reatividades relativas indicam que as cadeias em crescimento terminadas em estireno ou metacrilato tem a tendência de se copolimerizar em vez de se adicionarem aos monômeros de 9-vinil-antraceno. Por outro lado, 9-vinil-antraceno tem uma grande tendência de se adicionar às cadeias em crescimento terminadas em unidades metacrílicas e estirênicas, e essa tendência deve aumentar com o tamanho do grupo éster dos monômeros de metacrilato. A Figura 19 mostra as estruturas das unidades monoméricas que se copolimerizam entre si formando os copolímeros aleatórios de MMAS, EMAS, nBMAS e EHAS.

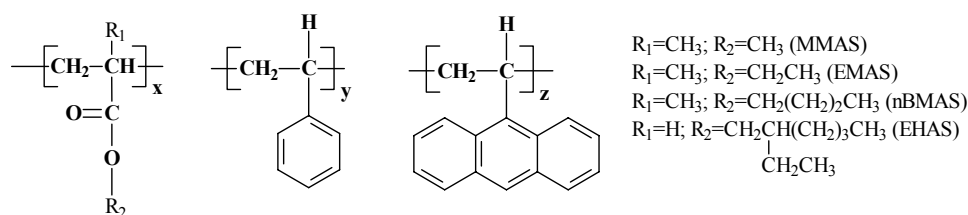
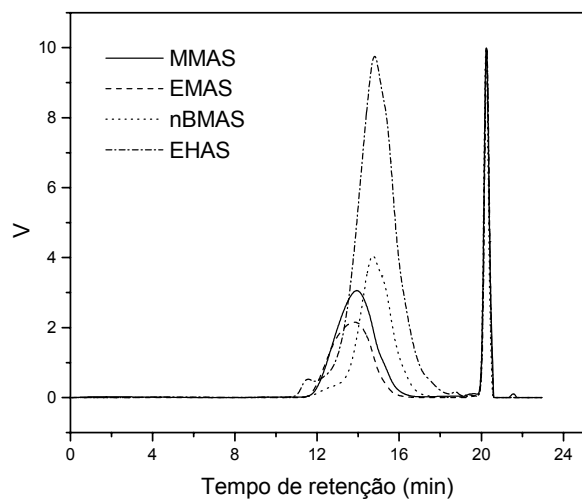


Figura 19. Estrutura monomérica dos copolímeros usados nesse estudo. Os teores composicionais de unidades monoméricas x , y e z são dados na Tabela X.

Os valores das massas molares médias dos copolímeros de MMAS, EMAS, nBMAS e EHAS foram obtidos por cromatografia de permeação em gel, utilizando-se THF como solvente e eluente, e os correspondentes cromatogramas são mostrados na Figura 20, onde pode-se notar um pico largo

correspondente à massa molar média de cada copolímero, e um pico bastante estreito e forte devido ao solvente.

a.



b.

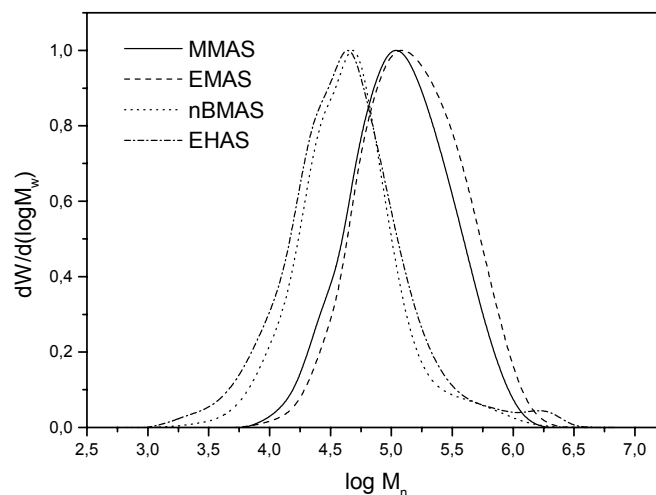


Figura 20. (a) Cromatogramas de GPC para os copolímeros MMAS, EMAS, nBMAS e EHAS; (b) Curva de distribuição de massas molares dos cromatogramas ao lado, utilizando padrões de poliestireno monodispersos.

Nota-se que o MMAS e o EMAS possuem tempos de retenção menores e bastante coincidentes e, portanto possuem maiores massas molares médias em relação aos copolímeros nBMAS e EHAS. Os copolímeros apresentaram índice de polidispersão relativamente baixas (entre 2,3 e 2,6) exceção feita ao EHAS (polidispersibilidade de 4,27).

Na Tabela X estão apresentados os valores das massas molares médias e os índices de polidispersão dos copolímeros e do poliestireno, bem como os teores composicionais dos respectivos monômeros constituintes, de acordo com as estruturas mostradas na Figura 19.

Tabela X. Algumas propriedades físicas dos polímeros MMAS, EMAS, nBMAS e PS.

Polímero	x (% mol) ^a	y (% mol) ^a	z (% mol) ^a	\overline{M}_n (kg/mol) ^c	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$ ^c	T _g (°C)	
						DSC	DMA
MMAS	78,5 (78,2) ^b	21,4 (21,8)	<0,1	77,4	2,3	85	103
EMAS	78,5 (78,1)	21,5 (21,9)	<0,1	95,6	2,4	61	73
nBMAS	77,5 (77,9)	22,4 (22,1)	0,1	28,6	2,7	22	37
EHAS	93,2 (92,5)	6,7 (7,5)	0,1	23,3	4,3	-58	
PS		100		64,6	2,6	91	95

a. determinado por UV-VIS.; b. valores entre parênteses obtidos por RMN de ¹H.; c. determinado por GPC.

O conteúdo percentual de cada bloco nos copolímeros (x, y e z na Tabela X) foi determinado medindo-se os espectros de absorção dos filmes no UV-VIS, tomando-se as absorbâncias em 207, 262 e 386 nm correspondentes às absorções das unidades de grupos ésteres (A_{207}), estírilas (A_{262}) e 9-antrilas (A_{386}), respectivamente e utilizando-se relações facilmente deduzidas da equação de Beer-Lambert ($c = A/\varepsilon.l$); onde c e ε são a concentração e o coeficiente de absorção molar da espécie envolvida) e sabendo-se que $x = c_x/(c_x + c_y + c_z)$, $y = c_y/(c_x + c_y + c_z)$ e $z = c_z/(c_x + c_y + c_z)$, resultando em:

$$x = \left(\frac{140,6.A_{207}}{140,6.A_{207} + 37,3.A_{262} + A_{386}} \right) \times 100 \quad (77)$$

$$y = \left(\frac{37,3.A_{262}}{140,6.A_{207} + 37,3.A_{262} + A_{386}} \right) \times 100 \quad (78)$$

$$z = \left(\frac{A_{386}}{140,6.A_{207} + 37,3.A_{262} + A_{386}} \right) \times 100 \quad (79)$$

Os coeficientes de absorção molar utilizados na dedução das relações (77), (78) e (79) foram: $\varepsilon_{207}=69 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (acetato de etila), $\varepsilon_{262}=260 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (tolueno) e $\varepsilon_{386}=9.700 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (9-metil-antraceno).

4.1.2 Caracterização dos copolímeros por espectroscopia na região do Infravermelho

Os espectros de FTIR dos copolímeros (Figura 21) mostram as bandas de estiramento simétricas dos grupos $-\text{CH}_3$ em 2993 cm^{-1} (MMAS), 2982 cm^{-1} (EMAS), 2958 cm^{-1} (nBMAS) e 2949 cm^{-1} (EHAS) e bandas de estiramento simétrica de grupos $-\text{CH}_2$ em 2948 cm^{-1} (MMAS), 2937 cm^{-1} (EMAS), 2933 cm^{-1} (nBMAS) e 2925 cm^{-1} (EHAS). A banda de absorção de vibrações de estiramento $-\text{C}=\text{O}$ foi encontrada nas regiões de $1760\text{-}1677\text{ cm}^{-1}$ (MMAS), $1772\text{-}1670\text{ cm}^{-1}$ (EMAS) e $1784\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$ (nBMAS) e $1790\text{-}1664\text{ cm}^{-1}$ (EHAS). A banda de deformação angular de grupos $-\text{CH}_3$ foi encontrada na região de 1453 cm^{-1} (MMAS), 1453 cm^{-1} (EMAS e nBMAS) e $1462\text{-}1445\text{ cm}^{-1}$ (EHAS), e as deformações angulares de grupos $-\text{CH}_2$ foram encontradas em 1484 cm^{-1} (MMAS), 1477 cm^{-1} (MMAS), 1468 cm^{-1} (nBMAS) e $1491\text{-}1469\text{ cm}^{-1}$ (EHAS). As vibrações rocking de $-\text{CH}_2$ foram encontradas em 755 cm^{-1} (MMAS, EMAS e nBMAS) e 764 cm^{-1} (EHAS). As vibrações do esqueleto da cadeia polimérica foram encontradas em 1147 cm^{-1} (MMAS), 1147 cm^{-1} (MMAS, EMAS e nBMAS) e 1156 cm^{-1} (EHAS). Os estiramentos $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ aparecem em 1074 cm^{-1} (MMAS), 1073 cm^{-1} (EMAS), 1067 cm^{-1} (nBMAS) e 1054 (EHAS) e a absorção devido a deformação angular simétrica de ligações C-H de grupos metílicos em 1385 cm^{-1} (MMAS, EMAS), 1383 cm^{-1} (nBMAS) e 1382 cm^{-1} (EHAS). Os espectros de FTIR também mostram as bandas de absorção característica do anel fenílico no estireno. As bandas de estiramento $-\text{C}-\text{C}-$ do anel fenílico aparecem em 1601 cm^{-1} (MMAS, EMAS e nBMAS) e 1602 cm^{-1} (EHAS), e as vibrações fora do plano de deformações $-\text{C}-\text{H}$ dos hidrogênios dos anéis foram encontradas em 701 cm^{-1} (MMAS, EMAS e nBMAS) e 700 cm^{-1} (EHAS). As bandas de estiramento $-\text{C}-\text{H}$ dos hidrogênios nos anéis foram encontradas em 3024 cm^{-1} (MMAS, EMAS e nBMAS) e 3027 cm^{-1} (EHAS) [213].

Tabela XI. Atribuições das bandas dos espectros no infravermelho dos copolímeros sintetizados [213].

atribuição	Número de onda (cm ⁻¹)			
	MMAS	EMAS	nBMAS	EHAS
ν_{C-H} aromático	3024	3024	3024	3027
ν_{C-H} de grupo CH ₃	2993	2982	2958	2949
ν_{C-H} de grupo CH ₂	2948	2937	2933	2925
$\nu_{C=O}$	1760-1677	1772-1670	1784-1660	1790-1664
$\nu_{C=C}$ aromático	1601	1601	1601	1602
δ_{CH_2} (s)	1484	1477	1468	1491-1469
δ_{CH_3} (a)	1453	1453	1453	1462-1445
δ_{CH_3} (s)	1385	1385	1383	1382
Vibração do esqueleto da cadeia polimérica	1147	1147	1147	1156
ν_{C-O-C} (s)	1074	1073	1067	1054
γ_{C-H} aromático	701	701	701	700

ν = estiramento da ligação; δ = deformação angular no plano; γ = deformação angular fora do plano; s = simétrica; a = antissimétrica.

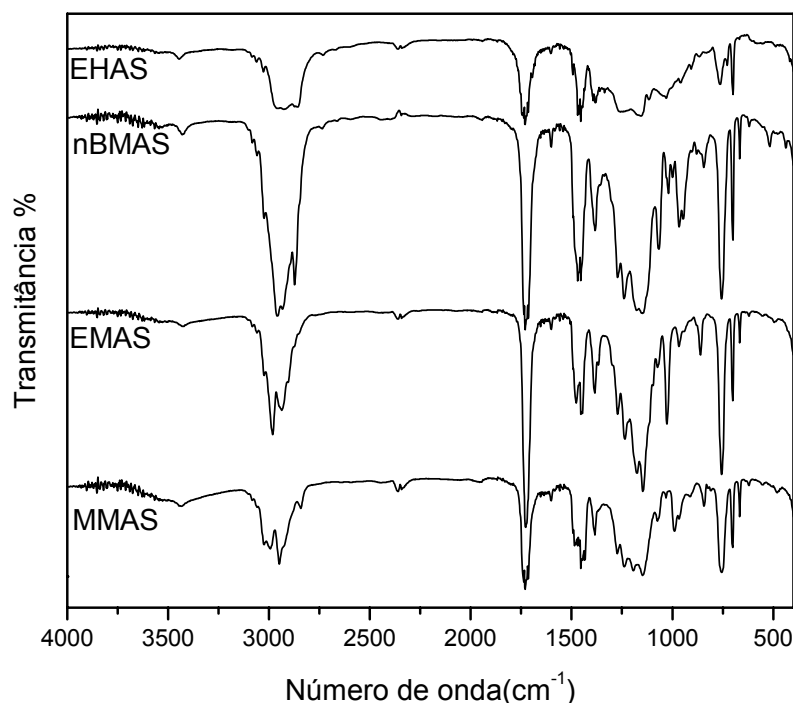


Figura 21. Espectros de FTIR dos copolímeros MMAS, EMAS, nBMAS e EHAS na forma de filmes finos em janela de cloreto de sódio.

4.1.3 Caracterização da microestrutura dos copolímeros por ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C

Os espectros de RMN dos copolímeros (Figura 22) mostram os deslocamentos químicos dos prótons fenílicos na região de 6,92-7,27 ppm (MMAS, EMAS, nBMAS e EHAS), os prótons dos grupos óxi-metilênicos ($-\text{OCH}_2-$) nas regiões de 3,67-4,04 ppm (EHAS), 3,77-4,05 ppm (nBMAS,) e 3,82-4,18 ppm (EMAS), e os prótons dos grupos metoxílicos ($-\text{OCH}_3$) do copolímero MMAS na região de 3,40-3,68 ppm. Os deslocamentos químicos dos prótons metínicos das unidades de estireno nos copolímeros são observados na região de 2,78-3,03 ppm (MMAS), 3,02-3,42 ppm (EMAS), 2,97-3,38 ppm (nBMAS) e 2,11-2,40 ppm (EHAS) e os deslocamentos químicos resultante dos grupos metilênicos ($-\text{CH}_2-$) nesses copolímeros são observados na região de 1,21-2,15 ppm (MMAS), 1,08-2,09 ppm (EMAS), 1,08-2,10 ppm (nBMAS) e 1,08-1,65 ppm (EHAS). Os picos de ressonância dos grupos metílicos nos copolímeros aparecem nas regiões de 0,47-1,02 ppm (MMAS, EMAS e nBMAS) e 0,70-1,02 ppm (EHAS) [213].

Tabela XII. Atribuições de deslocamentos químicos (ppm) dos prótons dos copolímeros sintetizados [213].

atribuição	Deslocamento químico (ppm)			
	MMAS	EMAS	nBMAS	EHAS
Clorofórmio	7,27	7,27	7,27	7,27
Prótons fenílicos ($-\phi-\text{H}$)	6,92-7,27	6,92-7,27	6,92-7,27	6,92-7,27
Prótons metoxílicos ($-\text{OCH}_3$)	3,40-3,68	-	-	-
grupos óxi-metilênicos ($-\text{OCH}_2-$)	-	3,82-4,18	3,77-4,05	3,67-4,04
prótons metínicos de unidades estílicas ($\phi-\text{C}_\alpha-\text{H}$)	2,78-3,03	3,02-3,42	2,97-3,38	2,11-2,40
Prótons metilênicos ($-\text{CH}_2-$)	1,21-2,15	1,08-2,09	1,08-2,10	1,08-1,65
grupos metílicos ($-\text{CH}_3$) (C_α e outros)	0,47-1,02	0,47-1,02	0,47-1,02	0,70-1,02

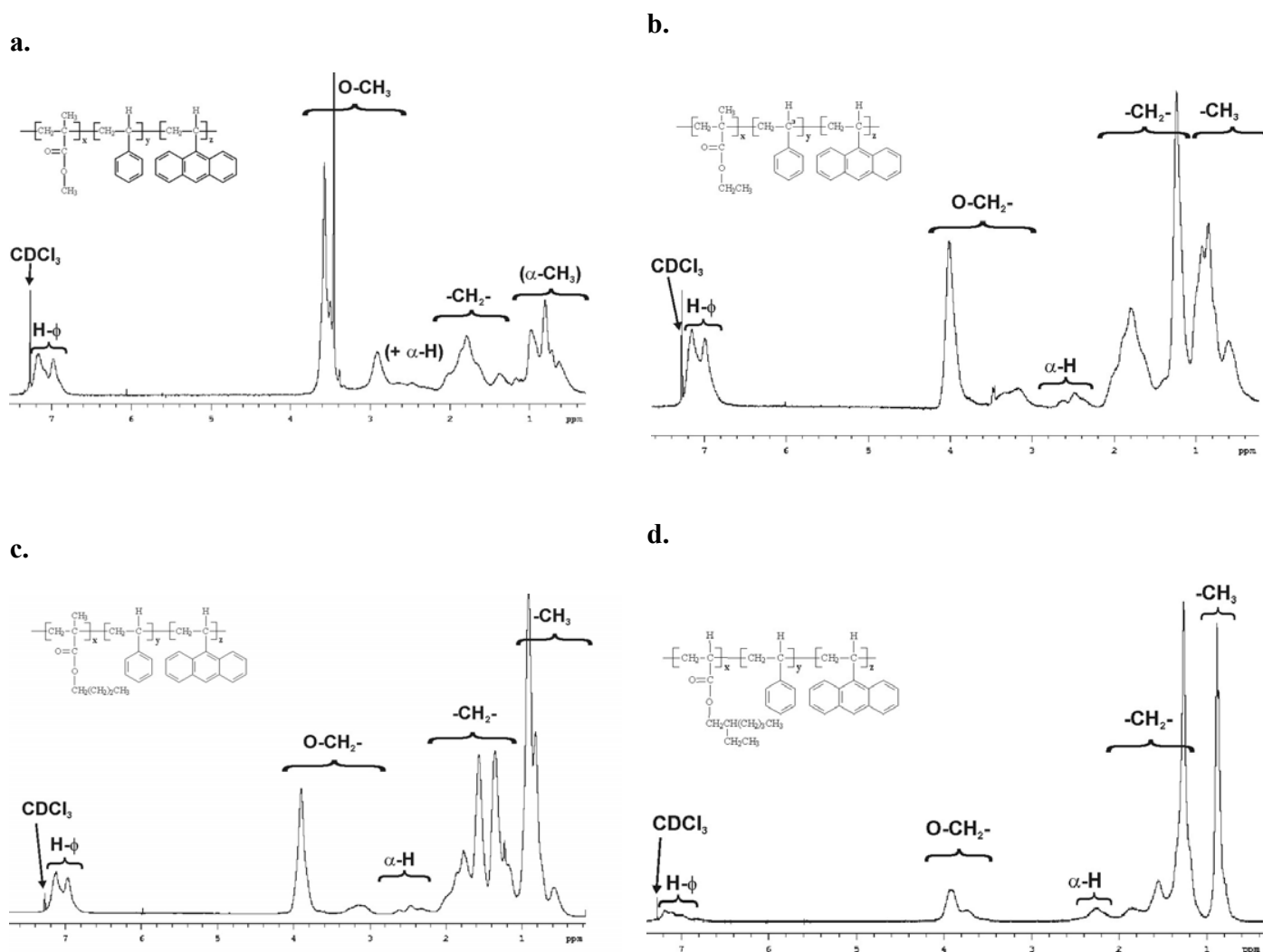


Figura 22. Espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H em CDCl_3 dos copolímeros (a) MMAS, (b) EMAS, (c) nBMAS e (d) EHAS.

Os espectros de RMN de ^{13}C dos copolímeros no presente estudo (Figura 23) mostram picos de ressonância dos grupos carbonilas ($\text{C}=\text{O}$) na região de 176,09-177,64 ppm (MMAS), 175,74-177,75 ppm (EMAS), 176,45-178,23 ppm (nBMAS) e 174,51-175,21 ppm (EHAS), e carbonos fenílicos das unidades de estireno ($-\text{C}=\text{C}$) na região de 125,94-144,77 ppm (MMAS), 125,86-146,43 ppm (EMAS), 126,43-144,55 ppm (nBMAS), 126,76-145,64 ppm (EHAS). O pico do solvente (CDCl_3) aparece na região de 76,49-77,92 ppm. O deslocamento químico dos grupos metoxilas ($-\text{OCH}_3$) aparece em 54,21 ppm (MMAS) e dos grupos óxi-metilênicos ($-\text{OCH}_2-$) aparece na região de 59,95-60,54 ppm (EMAS), 64,46-65,03 ppm (nBMAS) e 66,91-67,35 (EHAS). O deslocamento químico dos grupos metínicos das unidades estílicas ($\phi-\text{C}_{\alpha}\text{-H}$) aparecem na região de 50,61-51,71 ppm (MMAS), 51,21-54,15 ppm (EMAS), 52,61-54,70 ppm

(nBMAS) e 52,61 ppm (EHAS). O carbono metínico da cadeia alifática da unidade acrílica no copolímero EHAS aparece em 39,01 ppm. Os grupos metilênicos (-CH₂-) do esqueleto principal das cadeias poliméricas aparecem nas regiões de 44,39-45,42 ppm (MMAS), 44,57-45,58 ppm (EMAS), 44,92-46,13 ppm (nBMAS) e 41,97 ppm (EHAS). O carbono β metilênico da cadeia alifática das unidades de metacrilato no copolímero nBMAS aparece na região de 29,97-30,66 ppm. O carbono γ metilênico da cadeia alifática das unidades de éster aparece na região de 29,40-30,61 ppm (EHAS) e 18,36-19,67 ppm (nBMAS). Os deslocamentos químicos dos carbonos δ e ε no copolímero EHAS aparecem nas regiões de 23,51-24,56 ppm. Os deslocamentos químicos dos grupos metílicos (-CH₃) aparecem na região de 16,31-18,67 ppm (MMAS), 13,48-18,48 ppm (EMAS), 14,04-19,67 ppm (nBMAS) e 11,26-14,62 ppm (EHAS) [213].

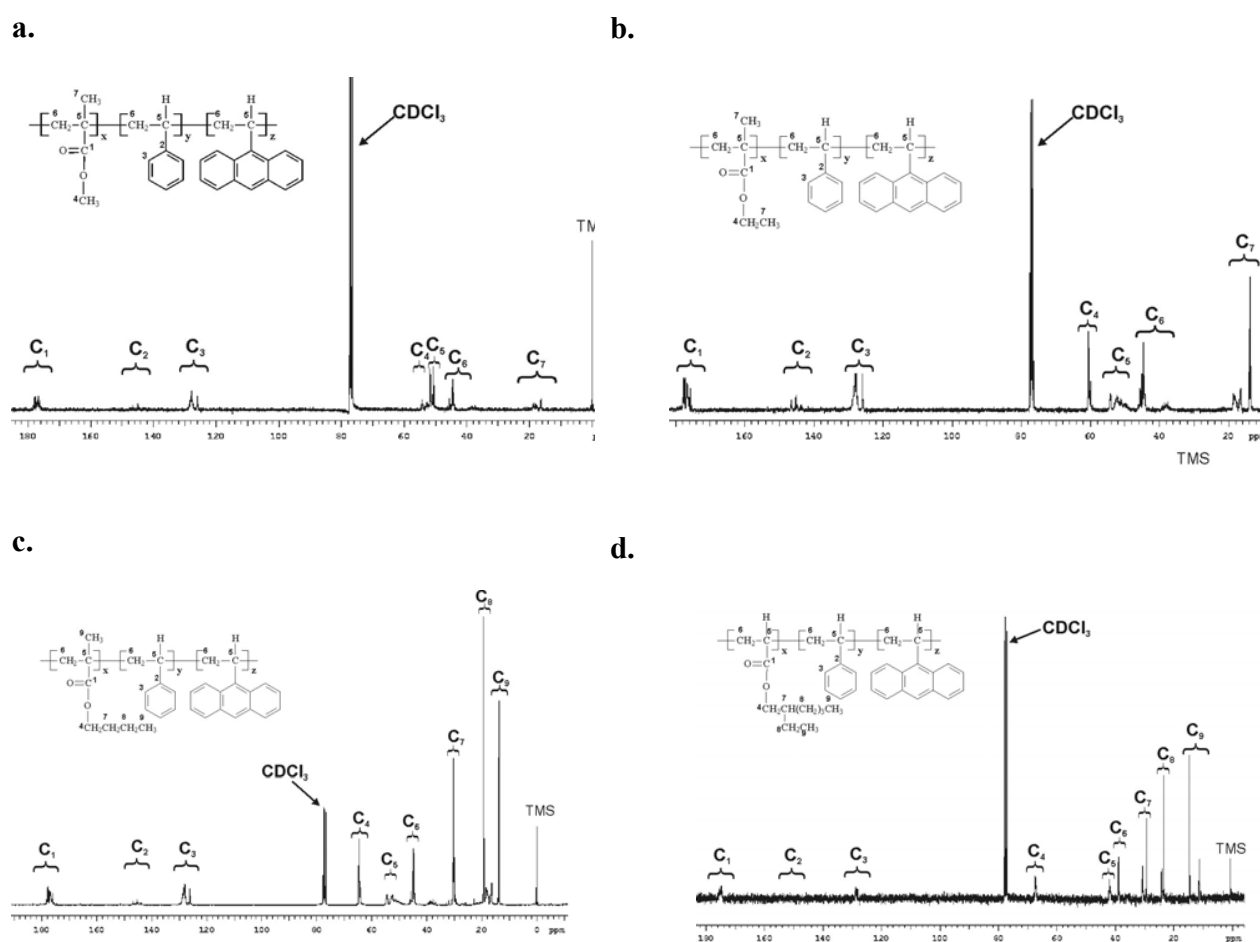


Figura 23. Espectros de ressonância magnética nuclear de ¹³C em CDCl₃ dos copolímeros (a) MMAS, (b) EMAS, (c) nBMAS e (d) EHAS.

Tabela XIII. Atribuições de deslocamentos químicos (ppm) dos núcleos de ^{13}C dos copolímeros sintetizados [213].

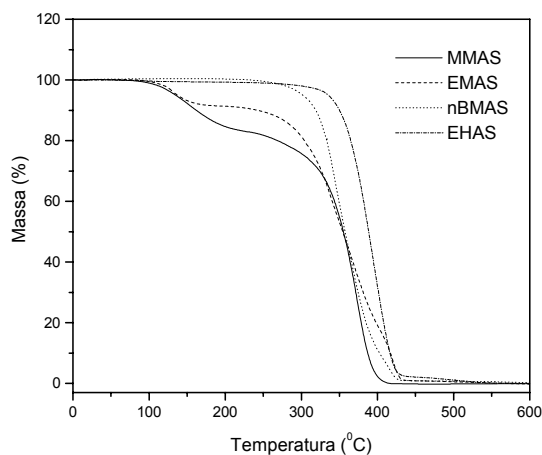
atribuição	Deslocamento químico (ppm)			
	MMAS	EMAS	nBMAS	EHAS
Carbonos Carbonílicos (C=O)	176,09-177,64	175,74-177,75	176,45-178,23	174,51-175,21
Carbonos fenílicos (-C=)	125,94-144,77	125,86-146,43	126,43-144,55	126,76-145,64
Clorofórmio deuterado (CDCl_3)	76,49-77,92	76,49-77,92	76,49-77,92	76,49-77,92
Carbonos óxi-metilênicos (-OCH ₂ -)	-	59,95-60,54	64,46-65,03	66,91-67,35
Carbonos metoxílicos (-OCH ₃)	54,21	-	-	-
Carbono- α das unidades estílicas ($\phi\text{-C}_\alpha\text{-H}$)	50,61-51,71	51,21-54,15	52,61-54,70	52,61
Carbonos metilênicos do esqueleto (-CH ₂ -)	44,39-45,42	44,57-45,58	44,92-46,13	41,97
Carbono β metínico [-C β (R)-]	-	-	-	39,01
Carbono β metilênico (-C β H ₂ -)	-	-	29,97-30,66	-
Carbono γ metilênico (-C γ H ₂ -)	-	-	18,36-19,67	29,40-30,61
Carbonos δ e ϵ metilênicos (-C δ,ϵ H ₂ -)	-	-	-	23,51-24,56
Carbonos metílicos (-CH ₃) (C α e outros)	16,31-18,67	13,48-18,48	14,04-19,67	11,26-14,62

4.1.4 Propriedades térmicas do PS e dos copolímeros

Na Figura 24a-b são mostradas as curvas obtidas por análise termogravimétrica (TGA) dos copolímeros MMAS, EMAS, nBMAS e EHAS com uma razão de aquecimento de 10 °C/min em fluxo de nitrogênio. Nessas curvas observam-se dois estágios de perda de massa para os copolímeros MMAS e EMAS. A primeira perda de massa com início ocorrendo em 95 °C até o máximo em 145 °C para o EMAS e 177 °C para o MMAS e a segunda perda ocorrendo em 277 °C para o MMAS e o MMAS. Por outro lado, observa-se um único estágio de perda de massa para os copolímeros de nBMAS e EHAS, ocorrendo em 280 °C e 310 °C, respectivamente. Nota-se, portanto que o aumento do tamanho da cadeia lateral alifática estabiliza termicamente o copolímero.

As transições térmicas dos copolímeros MMAS, EMAS, nBMAS, EHAS e do homopolímero PS atáctico foram determinadas por DSC (Figura 25) e DMA (Figura 26). Os resultados apresentados correspondem ao segundo ciclo de aquecimento a uma taxa de 10 °C/min. Com base nas curvas de DSC, pode-se dizer que todos os polímeros são amorfos, exibindo uma única variação endotérmica nítida em 85 °C (MMAS), 61 °C (EMAS), 22 °C (nBMAS), -58 °C (EHAS), as quais correspondem à mudanças súbitas na capacidade calorífica dos polímeros, caracterizando a temperatura de transição vítrea (T_g) desses copolímeros.

a.



b.

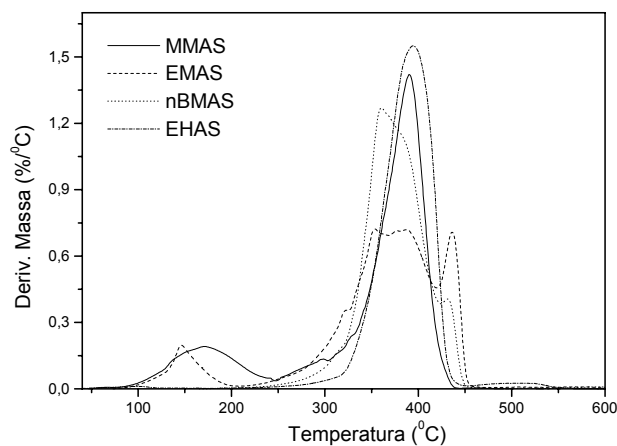


Figura 24. (a) Curvas termogravimétricas para as amostras dos copolímeros MMAS, EMAS, nBMAS e EHAS; (b) Curva da derivada primeira em relação à temperatura das curvas termogravimétricas do MMAS, EMAS, nBMAS e EHAS.

Em todos os copolímeros o valor da T_g encontrado é muito próximo dos encontrados nos homopolímeros de metacrilato correspondentes com massas molares acima do valor crítico, exceto no copolímero de MMAS, em que o valor da T_g encontrado foi até menor do que o do homopolímero de poliestireno. Observa-se também que as temperaturas de transição vítrea diminuem com o aumento da cadeia alifática dos grupos ésteres nas unidades de metacrilato, devido ao aumento do volume livre. Na Figura 25-b observa-se uma inclinação maior da linha de base na curva de DSC para faixas maiores de temperaturas que pode ser o resultado se a amostra e a referência possuem emissividades consideravelmente diferentes. O PS usado nesse estudo possui uma T_g (DSC) de 91 °C. Esses valores são próximos aos reportados na literatura [212]. Como as T_g 's do PS, nBMAS e EHAS estão muito afastadas uma da outra, os alargamentos das transições podem ser usados para sugerir possíveis escalas de interações moleculares nas blendas [57]. Por outro lado, blendas compostas por MMAS/PS e EHAS/PS possuem componentes com T_g 's muito próximas, de forma que a mesma análise fica mais difícil de ser feita usando as curvas de DSC.

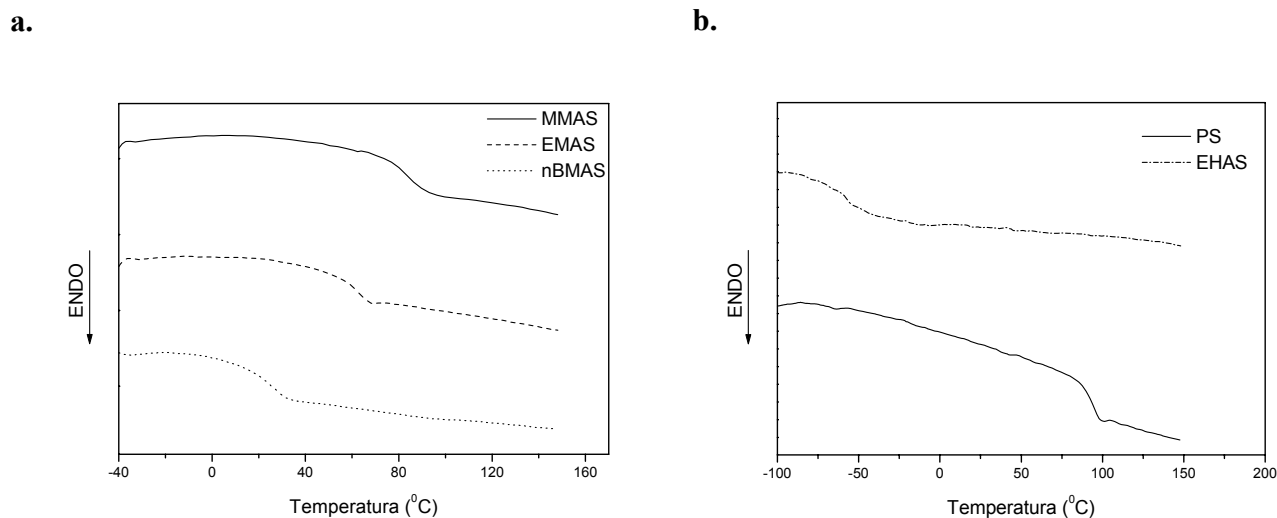


Figura 25. Curvas de DSC (segunda corrida) para: (a) copolímeros MMAS, EMAS, nBMAS e (b) copolímero EHAS e homopolímero PS.

As curvas de módulo de perda (E'') e $\text{Tan } \delta$ em função da temperatura para os copolímeros MMAS, EMAS, nBMAS e para o homopolímero PS são mostradas na Figura 26. A temperatura correspondente ao máximo dos picos e ombros nas curvas $\text{Tan } \delta \times T$ são tomadas como as temperaturas das relaxações: transição vítrea (T_g) e relaxação secundária (T_β). PS apresenta uma relaxação intensa com máximo em 95 °C atribuída à transição vítrea e um ombro em 1 °C atribuído ao processo de relaxação β associado ao movimento de pequenos segmentos da cadeia principal [214, 219].

Os copolímeros apresentam uma relaxação larga em 2 °C (MMAS), 1 °C (EMAS) e -2 °C (nBMAS) atribuída à rotação dos anéis fenílicos, em analogia com o homopolímero PS e uma relaxação mais intensa em 103 °C (MMAS), 73 °C (EMAS) e 37 °C (nBMAS) relacionada com a relaxação da transição vítrea. Nota-se que todos os valores de T_g 's encontrados por DMA para os copolímeros são cerca de 10 °C maiores do que os obtidos por DSC. Em geral, os valores de T_g por DSC são mais baixos do que os valores por DMA determinados por $\text{tan } \delta$ máximo ou por E'' máximo. Sircar e Drake [215] encontraram que os valores de T_g por DSC extrapolados para a razão de aquecimento zero concordam com os picos de perda do DMA na faixa de 10^{-4} a 10^{-3} Hz, e os dados de DMA à 1 Hz podem corresponder à uma razão de aquecimento na faixa de 20-40 °C/min. Além disso, eles discutem métodos para os cálculos dos valores das T_g 's de DMA a partir de dados de DSC, o que necessita do conhecimento da energia de ativação aparente de Arrhenius para o deslocamento da temperatura do pico de perda do DMA com a frequência,

visto que a transição vítrea é um processo cinético que não possui um único valor de temperatura e portanto, ela deve ser definida mais propriamente como uma função do tempo ou frequência (para o DMA) ou razão de aquecimento (para o DSC). Foram estimados valores das T_g para os copolímeros através da **Equação de Fox**:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{\omega_1}{T_{g1}} + \frac{\omega_2}{T_{g2}} \quad (80)$$

onde ω_1 e ω_2 são as frações em massa das unidades monoméricas e, T_{g1} e T_{g2} são os valores das T_g 's dos homopolímeros puros correspondentes a cada unidade nos copolímeros dados na literatura [216]. Os valores de T_g obtidos utilizando-se da Equação de Fox acima foram muito concordantes com os dados de DSC e DMA.

Tabela XIV. Valores das temperaturas de transição vítrea (T_g) para os polímeros utilizados nesse estudo obtidos por DSC e DMA e valores de T_g 's estimados através da Equação de Fox.

polímero	DSC	DMA	Equação de Fox
MMAS	85	103	106
EMAS	61	73	65
nBMAS	22	37	28
EHAS	-58	-	-61
PS	91	95	-

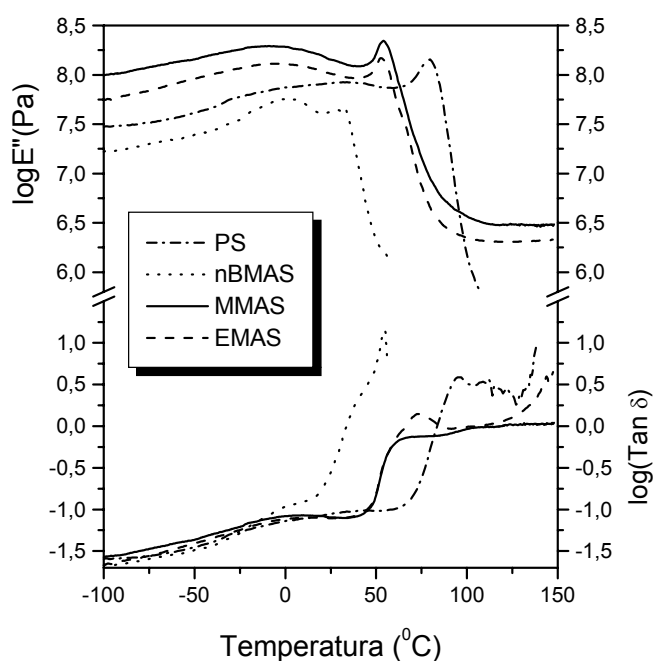


Figura 26. Curvas de DMA para as amostras dos copolímeros MMAS, EMAS, nBMAS e para o homopolímero PS.

Uma outra informação importante mostrada nas curvas de $E'' \times T$ está relacionado com os valores dos módulos de E'' , os quais apresentam valores muito diferentes em uma dada temperatura, para cada polímero. Portanto, observa-se que a dureza do material copolimérico aumenta na ordem EHAS < nBMAS < EMAS < PS < MMAS proporcionalmente aos correspondentes homopolímeros polimetacrilatos [212].

4.1.5 Caracterização fotofísica do PS e dos copolímeros

Na Figura 27 é mostrado o espectro de fluorescência do homopolímero PS que é caracterizado por uma emissão larga e parcialmente estruturada centrada em 310 nm. Essa banda é constituída, por sua vez de duas componentes: a emissão dos grupos fenílicos isolados que emitem aproximadamente em 280 nm e a emissão dos excímeros formados por pares de anéis fenílicos, os quais após se submeterem num processo de migração de energia governado pelo mecanismo de Förster, irão se encontrar em uma disposição geometricamente favorável em sítios formadores de excímeros e emitir em 320 nm [217].

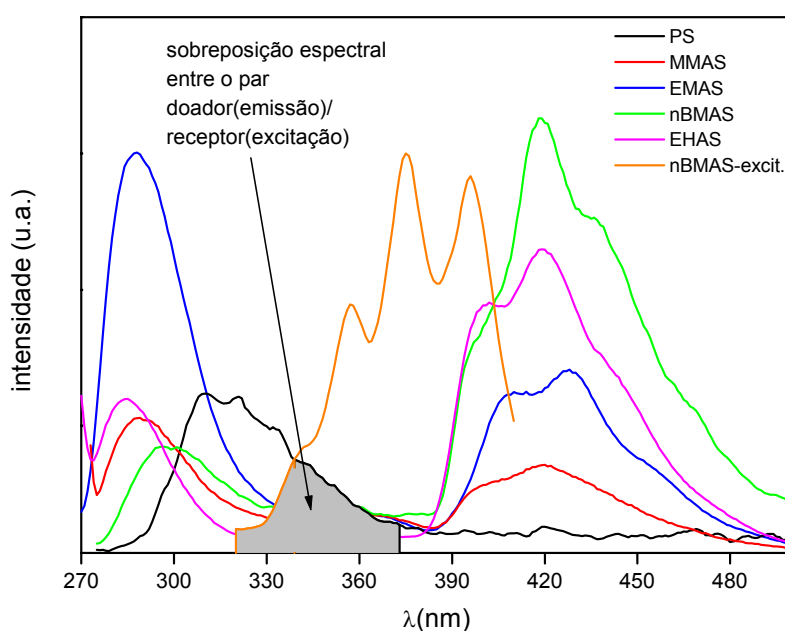


Figura 27. Espectros de emissão do PS, MMAS, EMAS e nBMAS ($\lambda_{exc}=262$ nm) e de excitação do nBMAS ($\lambda_{em}=420$ nm) no estado sólido e na temperatura ambiente.

A banda de emissão dos copolímeros é composta por dois componentes: a banda de energia mais intensa centrada em 289 nm (MMAS, EMAS), 296 nm (nBMAS) e 285 nm (EHAS) é atribuída aos blocos estirênicos copolimerizados, que irão se comportar como no homopolímero de PS descrito no parágrafo

anterior. Nota-se que nos copolímeros de MMAS e EMAS, os quais possuem massas molares muito maiores do que os outros, esta banda está deslocada para a emissão dos grupos fenílicos individuais e, portanto, é de se esperar que os grupos fenílicos nesses copolímeros estejam distribuídos na cadeia, espaçados um do outro em mais de três átomos de carbono, dificultando a formação de sítios formadores de excímeros. Nota-se o mesmo efeito para o copolímero de EHAS, entretanto em decorrência da menor fração de unidades estirênicas bem distribuídas na cadeia (ver composições na Tabela X). Portanto, nos copolímeros quase não há emissão de excímeros de grupos fenílicos, como pode ser visto na Figura 27, e é por esse motivo que a análise da NRET intermolecular entre grupos fenílicos exciméricos do homopolímero de PS e grupos 9-antrila do copolímero puderam ser realizadas com êxito, sem a interferência de excímeros fenílicos provenientes dos copolímeros.

A segunda emissão centrada em 420 nm (MMAS, nBMAS e EHAS) e 428 nm (EMAS) é atribuída a emissão dos grupos 9-antrilas copolimerizados e pode-se ver que banda de fluorescência dos grupos antrilas são mais alargadas do que normalmente se observa para o antraceno e seus derivados alquílicos [160]. Essa maior largura se deve a larga distribuição de conformações das cadeias dos copolímeros que impõe restrições sobre a orientação molecular durante o tempo de vida dos estados eletrônicos excitados [218]. Além disso, a Figura 27 mostra também que a relação de intensidade entre a banda vibrônica 0-0 e as outras bandas vibrônicas dos grupos antrilas dos copolímeros MMAS e EMAS é maior do que para o copolímero nBMAS evidenciando um processo eficiente de auto-absorção e re-emissão que pode ser explicado pelo maior teor de grupos antrilas nesse polímero (ver Tabela X).

Observa-se também na Figura 27 que a banda de maior energia é mais intensa do que a banda de menor energia para os copolímeros MMAS e EMAS e o inverso para os copolímeros nBMAS e EHAS. Isso se deve ao fato de que para os copolímeros MMAS e EMAS o teor de receptores (grupos antrilas) é aproximadamente 5 vezes menor do que para o copolímero nBMAS e EHAS (como mostrado na Tabela X), e portanto a eficiência de transferência de energia deve também ser menor. A eficiência desse processo é também dependente da sobreposição espectral entre a emissão do doador e a absorção do receptor, como mostrado na Figura 27. A partir dessa figura pode ser visto que a sobreposição espectral entre a emissão dos grupos fenílicos isolados e a absorção dos grupos 9-antrila são muito pequenas e, conseqüentemente, o processo de transferência de energia mais importante envolverá os grupos 9-antrila no copolímero XMAS e os excímeros fenílicos do poliestireno em vez dos grupos estirilas do copolímero XMAS.

A Figura 28 mostra as curvas de decaimento de fluorescência para o PS e os copolímeros obtidas através das medidas de “time correlated single photon counting” (TCSPC), as quais estão associadas a três

curvas, como mostrado na parte experimental dessa tese. Os tempos de decaimentos são os valores de τ_i que resulta o melhor ajuste entre os dados medidos $G(t)$ (dado pelo vetor modelo de resposta \mathbf{g} , e conseqüentemente pelo parâmetro residual \mathbf{r} na Eq. (59)) e as intensidades calculadas dependentes do tempo $I(t')$ (dado pela distribuição \mathbf{f}) após a minimização do χ^2 (caracterizado pelo parâmetro x).

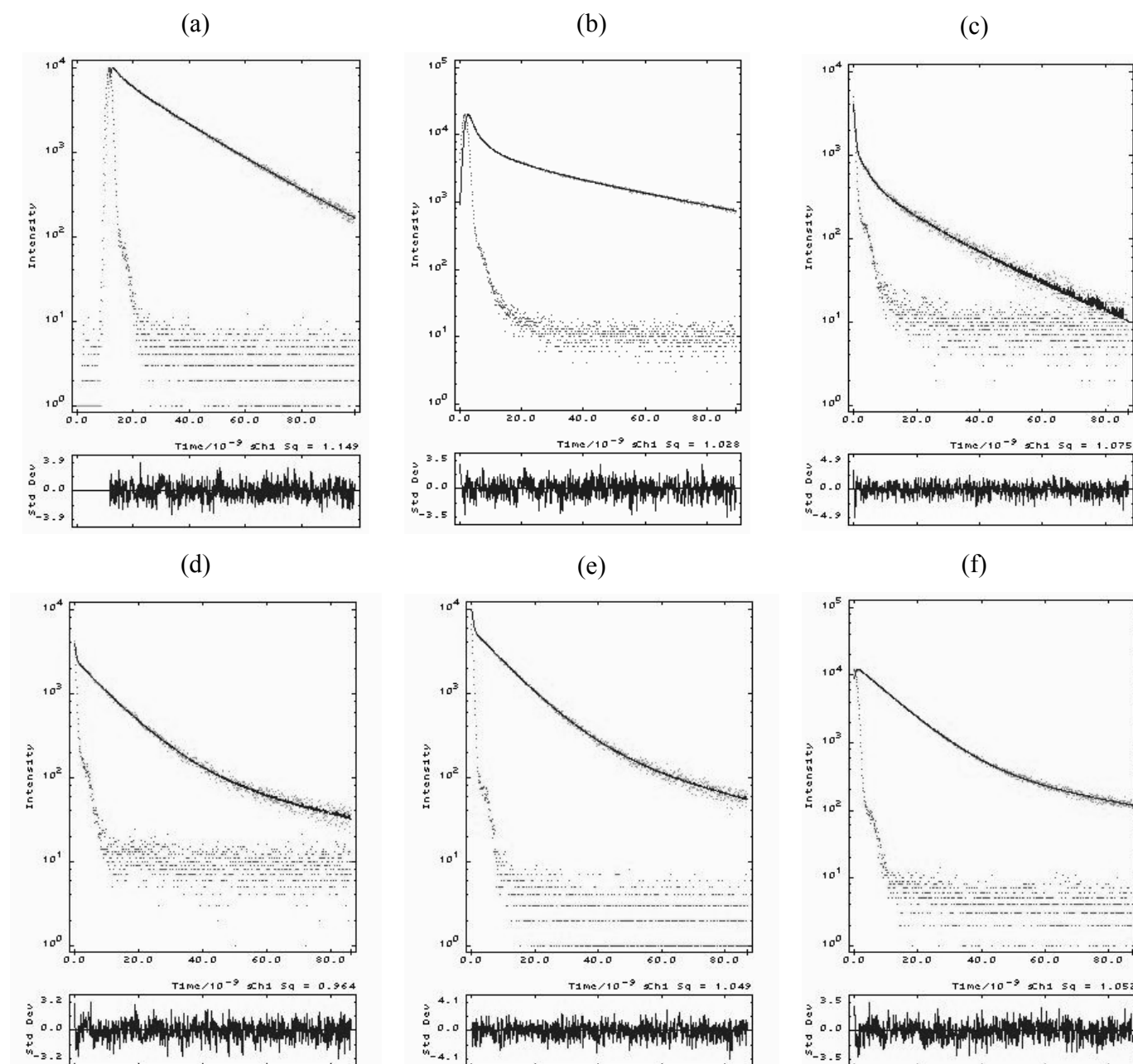


Figura 28. Curvas de decaimento de emissão para os excímeros usando $\lambda_{\text{exc}} = 262\text{nm}$ e monitorado em 340 nm e na temperatura ambiente: (a) PS, (b) nBMAS e (c) EHAS; Curvas de decaimento de emissão para os grupos 9-antrila usando $\lambda_{\text{exc}} = 262\text{nm}$ e monitorado em 420 nm e na temperatura ambiente: (d) MMAS; (e) EMAS e (f) nBMAS.

Na Figura 29 estão os perfis das distribuições de tempo de vida, obtidos através do método de Marquardt, para as curvas de decaimento da Figura 28. As curvas de distribuição não são convenientes para fins de comparações entre si, porque o software utilizado não permite que se tenha controle de como elas devem ser plotadas, ou seja, as escalas nas abscissas são cheias de quebras para permitir a expansão de uma componente em relação à outra, de forma que é mais correto comparar as larguras das distribuições pelos desvios padrões dos tempos de vida médios. Algumas amostras resultam em uma componente mais rápida, em torno de 0,4 a 1 ns, a qual corresponde ao espalhamento do sinal de excitação da lâmpada, como apresentado nas Figura 29-b,c. Além disso, podem ainda ser obtidas componentes mais lentas, acima de 30 ns, que também é necessário para a qualidade do ajuste, ou seja, aproximar o parâmetro χ^2 à unidade.

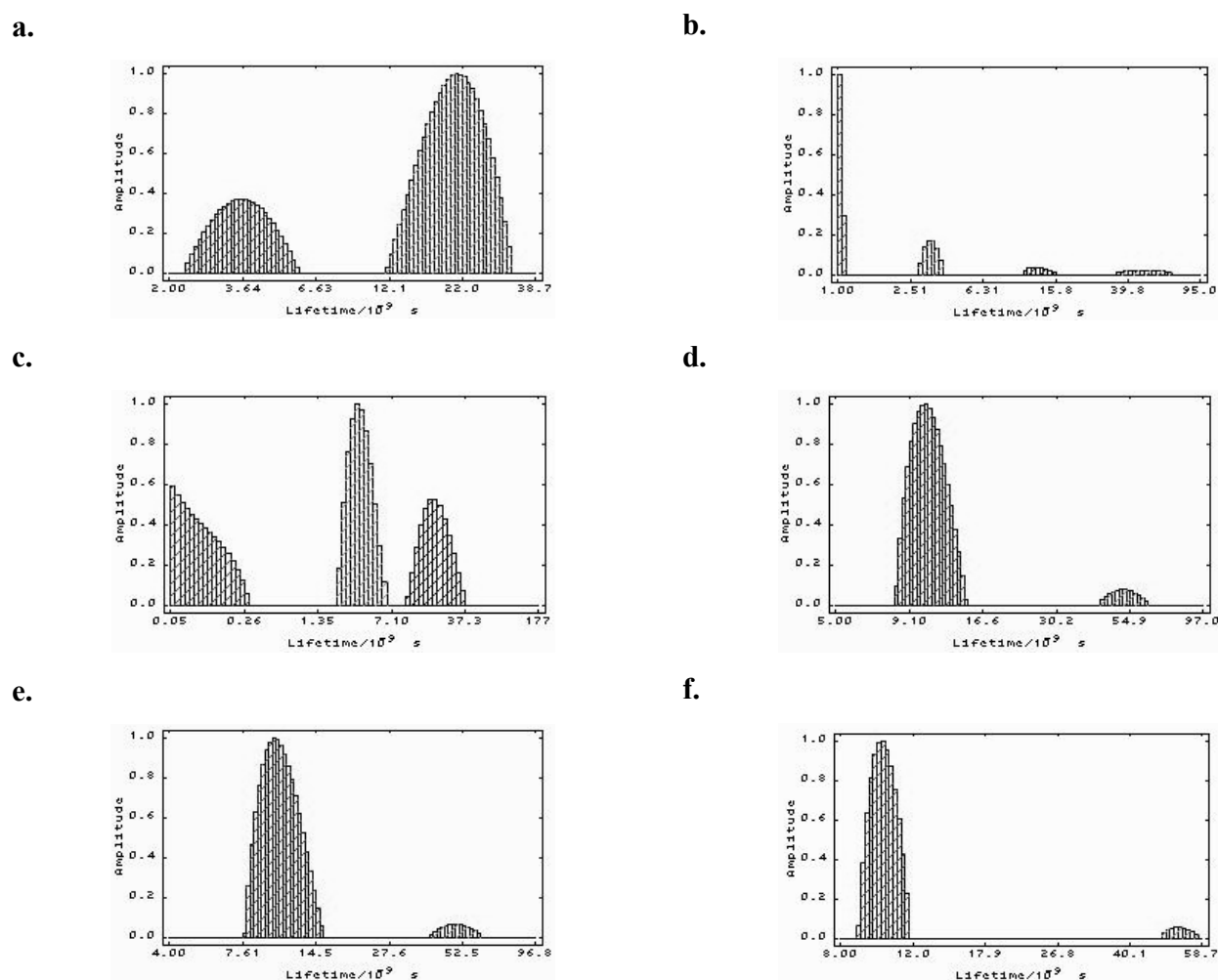


Figura 29. Distribuições de tempos de vida de fluorescência para os excímeros usando $\lambda_{exc} = 262\text{nm}$ e monitorado em 340 nm na temperatura ambiente: (a) PS, (b) nBMAS e (c) EHAS; Distribuições de tempos de vida de fluorescência para os grupos 9-antrila usando $\lambda_{exc} = 262\text{nm}$ e monitorado em 420 nm na temperatura ambiente: (d) MMAS; (e) EMAS e (f) nBMAS.

Os dados de decaimento de fluorescência dos grupos fenílicos exciméricos nos copolímeros e no PS e dos grupos 9-antrilas nos copolímeros, determinados por tempos de vida discreto (método convencional) e por distribuição de tempos de vida (método de Marquardt), estão mostrados na Tabela XV e, pode-se observar uma boa concordância entre os tempos de vida de fluorescência discreto e os tempos de vida médios das distribuições. Entretanto, observa-se que os dados da distribuição são mais úteis no sentido de que eles respondem bem à heterogeneidade como um reflexo da largura da distribuição, devido à distribuição aleatória dos blocos de unidades 9-vinil-antrilas ($\lambda_{em} = 420$ nm) e de unidades estílicas ($\lambda_{em} = 340$ nm) na estrutura enovelada dos copolímeros e do PS.

A curva de decaimento obtida para a emissão dos grupos fenílicos exciméricos no homopolímero PS (Figura 28-a) foi ajustada a uma distribuição de tempo de vida correspondente a Figura 29-a com uma componente rápida ($\langle\tau_{aniq}\rangle = 3,7 \pm 1,0$ ns) e uma componente lenta ($\langle\tau_{excim}\rangle = 21,0 \pm 4,7$ ns). A componente-média lenta corresponde à velocidade de decaimento normal do excímero [219], enquanto que a componente rápida é atribuída à aniquilação singlete-singlete do excímero [220].

Tabela XV. Dados de decaimento de fluorescência no estado sólido e na temperatura ambiente para a emissão em 340 nm (excímeros fenílicos) e 420 nm (9-antrila) (utilizando $\lambda_{exc} = 262$ nm) obtidos por tempos de vida discretos e por distribuição de tempos de vida (tempos de vida médios $\langle\tau_i\rangle$) para os copolímeros de MMAS, EMAS, nBMAS, EHAS e para o homopolímero PS.

polímero	$\langle\tau_i\rangle$ (ns)		τ_i (ns)	
	por distribuição de tempos de vida		por tempos de vida discretos	
	$\lambda_{em} = 340$ nm	$\lambda_{em} = 420$ nm	$\lambda_{em} = 340$ nm	$\lambda_{em} = 420$ nm
MMAS	-	$10,7 \pm 1,4$ (78,1%) 0,96	-	$10,54 \pm 0,06$ (44,0%) 0,96 [168]
EMAS	-	$10,6 \pm 1,6$ (81,7%) 1,05	-	$10,80 \pm 0,09$ (80,1%) 0,98
nBMAS	$3,0 \pm 0,3^a$ (11,9%) ^b $11,3 \pm 0,9$ (12,8%) 1,03 ^c	$10,2 \pm 1,0$ (82,7%) 1,05	$11,97 \pm 0,30$ (15,3%) 1,03 [217] ^d	$10,52 \pm 0,02$ (100,0%) 0,98
EHAS	$3,6 \pm 0,9$ (22,8%) $19,7 \pm 5,8$ (76,5%) 1,27	$10,6 \pm 1,4$ (87,0%) 1,06	$14,42 \pm 0,03$ (11,9%) 1,08	$9,73 \pm 0,19$ (68,4%) 1,06
PS	$3,7 \pm 1,0$ (6,1%) $21,0 \pm 4,7$ (92,8%) 1,15	-	$3,60 \pm 0,70$ (6,5%) $20,46 \pm 0,22$ (91,7%) 1,15 [220]	-

a. desvio padrão; b. peso relativo; c. qualidade de ajuste χ^2 ; d. referência onde se obteve valores de tempos de vida semelhantes para o mesmo tipo de sistema.

Diferentemente do PS e seus compostos modelos, a emissão do tipo excimérica de grupos fenílicos ou outros grupos aromáticos em copolímeros deve exibir um comportamento fotofísico mais complexo na

excitação de grupos aromáticos [221, 222]. Se as distâncias entre os grupos fenílicos forem grandes, eles deverão se comportar como cromóforos isolados e será então obtida a emissão a partir dos grupos isolados e não será observada qualquer componente relativa à emissão dos excímeros.

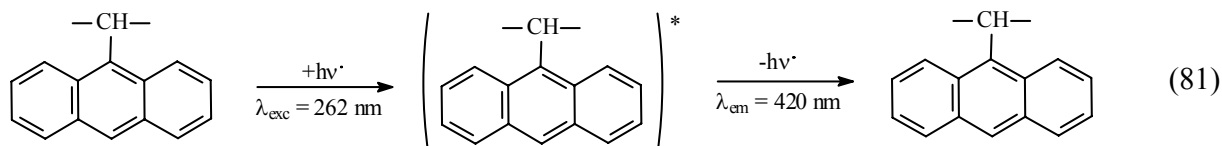
Foram observadas as componentes de tempos de vida relativas à emissão do tipo excimérica no copolímero nBMAS ($\langle\tau_{\text{aniq}}\rangle = 3,0 \pm 0,3$ ns e $\langle\tau_{\text{excim}}\rangle = 11,3 \pm 0,9$ ns), sugerindo a existência de blocos ao acaso de segmentos de estireno. Observa-se, porém, que τ_E do nBMAS é a metade do τ_E para o PS. Visto que os blocos de estireno e as unidades de 9-vinil-antraceno estão em um estado aleatório, e que ambos constituem um par doador-receptor (par D-A) em um processo de transferência de energia eletrônica não-radiativo (NRET) governado pelo mecanismo de Förster, existirá uma faixa ou distribuição ampla de distâncias D-A acessíveis para a ocorrência da NRET. A presença de uma distribuição de distâncias tem um profundo impacto nos decaimentos de tempo de vida dos grupos doadores (excímeros) de forma que uma única distância D-A resulta em uma única velocidade de transferência para todos os doadores. Daí o tempo de decaimento do doador é encurtado, como sugere a Eq. (31). Se há uma faixa de distâncias D-A, alguns pares D-A estão mais próximos e apresentam tempos de decaimento mais curtos, e outros pares D-A estão mais afastados e apresentam maiores tempos de decaimento. A faixa de distâncias resulta em uma faixa de tempos de decaimento, tal que o decaimento do doador torna-se mais complexo do que uma única exponencial.

Observa-se que a emissão dos grupos exciméricos fenílicos no nBMAS apresenta uma estreita distribuição de tempo de vida e, portanto dentro do contexto acima descrito, pode ser aproximada por um ajuste do tipo mono-exponencial como mostrado na Tabela XV. Ao contrário disso, observa-se que a componente τ_{excim} para o copolímero EHAS ($\langle\tau_{\text{aniq}}\rangle = 3,6 \pm 0,9$ ns e $\langle\tau_{\text{excim}}\rangle = 19,7 \pm 5,8$ ns) é mais próxima ao do PS e apresenta uma distribuição mais alargada. Como já mostrado, o copolímero EHAS é um material completamente amorfo que possui uma T_g muito baixa (-58 °C) e, portanto, se apresenta na forma de um líquido viscoso, na temperatura em que foram realizados todos os experimentos desse trabalho. Como um líquido viscoso e se tratando que o meio não é mais rígido, não se podem ignorar os movimentos do doador em relação ao receptor. Espera-se, portanto, que a principal forma de acessibilidade para a formação dos excímeros doadores e a posterior ocorrência da NRET seja por via intermolecular.

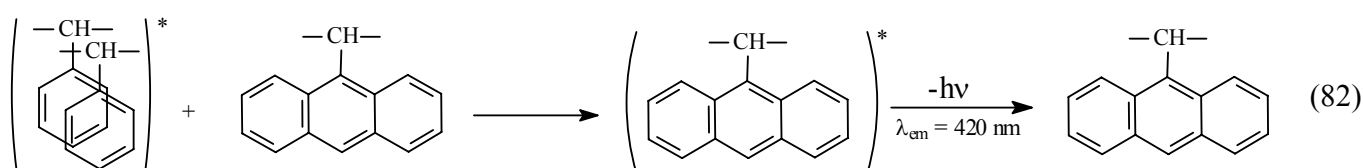
As Figura 28d-f mostram os perfis de decaimento da emissão a partir dos grupos antrila nos copolímeros MMAS, EMAS e nBMAS, na temperatura ambiente. Estes são obtidos quando se monitora o decaimento em 420 nm (ver Figura 27). Visto que a amostra é excitada em $\lambda_{\text{exc}}=262$ nm, onde a absorção

mais importante é atribuída à presença da banda de absorção β nos derivados de antraceno devido à transição de alta probabilidade $^1A \rightarrow ^1B_b$, seguido pela absorção dos grupos fenílicos, estamos assumindo três mecanismos para a emissão:

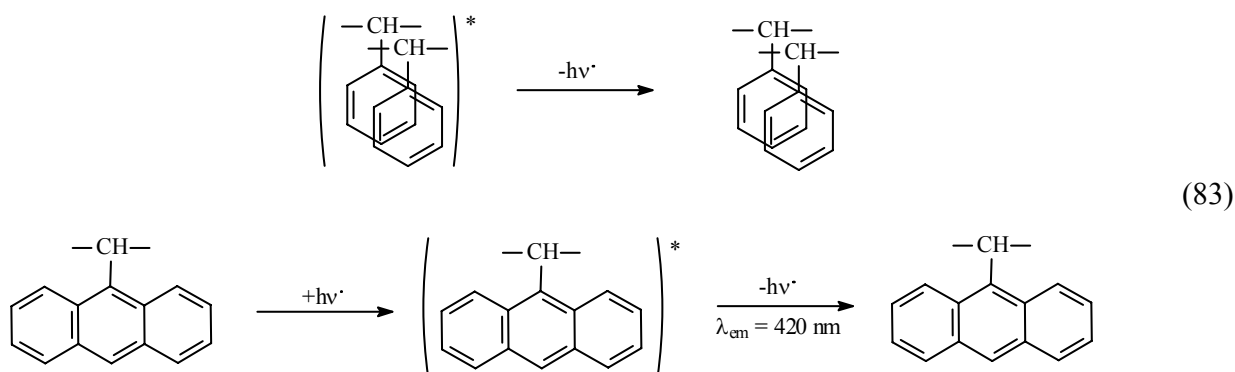
i. a emissão devido à excitação direta dos grupos 9-antrila:



ii. a transferência de energia a partir dos grupos fenílicos pelo mecanismo de Förster:



iii. o processo de transferência de energia trivial:



Os dois últimos processos, em diferentes caminhos dependem das distâncias intercromofóricas e da orientação relativa desses grupos. Os dados de decaimento obtidos foram ajustados a distribuições de tempos de vida relativamente estreitas com tempos de vida médios de $10,7 \pm 1,4$ ns (MMAS), $10,6 \pm 1,6$ ns (EMAS), $10,2 \pm 1,0$ ns (nBMAS) e $10,6 \pm 1,4$ ns (EHAS).

4.2 BLENDA DE POLI(METACRILATO DE ALQUILA-CO-ESTIRENO) (XMAS) E POLIESTIRENO (PS)

A partir desse tópico, serão apresentados os resultados e discussões dos estudos com as blendas dos copolímeros sintetizados e caracterizados nos tópicos anteriores com o homopolímero de PS. Os estudos com as blendas constituídas de poli(metacrilato de alquila-co-estireno)/PS [XMAS; X=M (metila), E

(etila), nB (n-butila)], são mostrados separadamente das contituidas de poli(acrilato de 2-etil-hexila-co-estireno)/PS (EHAS/PS), tanto por motivos didáticos, quanto pelos diferentes aspectos relacionados às propriedades termo-mecânicas entre os copolímeros constituintes (EHAS é o único material nesse estudo que se apresenta na forma de um líquido viscoso na temperatura ambiente) e, conseqüentemente, das blendas resultantes. E além disso, dentro da parte que trata das propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas das blendas de poli(metacrilato de alquila-co-estireno) (XMAS/PS), as blendas de nBMAS/PS serão primeiramente mostradas, visto que, além de serem as primeiras da série de XMAS que foram estudadas, são as que possuem uma maior separação entre as T_g 's dos componentes, e portanto possuem propriedades termo-mecânicas e morfológicas bastante distintas das blendas de MMAS/PS e EMAS/PS. Essas duas últimas, ao contrário, apresentam T_g 's dos componentes muito próximas e resultaram em morfologias muito interrelacionadas e, portanto, serão estudadas conjuntamente. No tópico que trata das morfologias locais, todas as blendas de XMAS/PS voltam novamente a ser discutidas em conjunto.

4.2.1 Análise morfológica, propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas

4.2.1.1 Blendas de nBMAS/PS

As curvas de DSC para as blendas de nBMAS/PS são mostrados na Figura 30 como resultados da segunda corrida após o aquecimento da amostra até 150 °C (o qual está acima da temperatura de transição vítrea) de forma a apagar a história térmica de cada amostra, resfriando à -100 °C (taxa de resfriamento de 20 °C/min) e aquecendo novamente à 150 °C (razão de aquecimento de 10 °C/min). A disposição dos gráficos de T_g versus composição é analisada juntamente com a morfologia determinada por microscopia de epifluorescência (EFM).

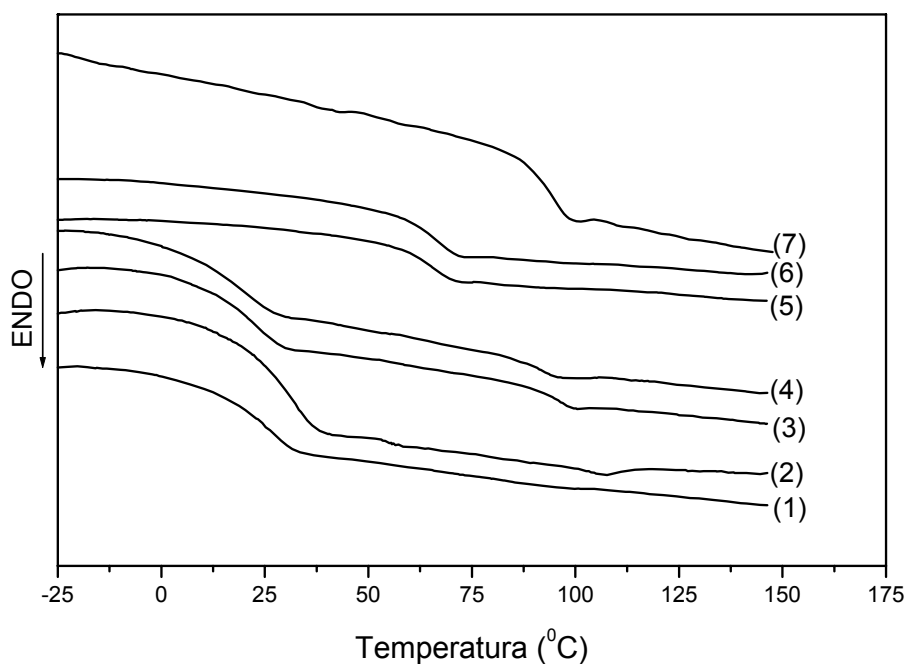


Figura 30. Curvas de DSC (segunda corrida) das blendas de nBMAS/PS com (1) 0%, (2) 5%, (3) 20%, (4) 50%, (5) 80%, (6) 95% e (7) 100% de PS em massa.

A Figura 31 mostra a micrografia de EFM das blendas nBMAS/PS de composições extremas. A blenda nBMAS/PS com 5% do copolímero (Figura 31-a) parece um sistema uniforme, com zonas interconectadas de fluorescência mais intensa, melhor visualizadas quando se emprega uma luz visível branca de auxílio. Não se podem definir zonas não fluorescentes, as quais são muito difusas e distribuídas em toda a amostra. Os tamanhos desses domínios estão quase no limite da resolução da microscopia óptica de fluorescência. Embora esse sistema exiba separação de fase, representada por zonas com intensidades maiores e menores de fluorescência, as medidas de DSC para essa blenda resultaram em um único valor de T_g ($64\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Tabela XVI e curva 6 na Figura 30) que é significativamente mais baixo do que a temperatura de transição vítrea do PS de $91\text{ }^{\circ}\text{C}$ (curva 7 na Figura 30). Observa-se na Tabela XVI que essa transição dada por DSC é relativamente alargada, e pode indicar, em alguma extensão, a existência de heterogeneidade em sistemas frequentemente considerados homogêneos. Kim e Han [223] e em colaboração com Curran *et al.* [224] mostraram um exemplo disso estudando uma série de copolímeros bloco de poliestireno-poli(α -metil-estireno) de várias composições. Um outro problema que surge é em relação à sensibilidade da técnica de DSC. DSC usa pequenas quantidades de amostra (5-10 mg) e fornece dados termodinâmicos quantitativos para ΔC_p (variação da capacidade calorífica) na T_g , mas tem uma

pobre sensibilidade quando se tratando de sistemas de multicomponentes onde existem mais de uma T_g , onde as T_g 's dos menores componentes (geralmente em quantidades $< 5\%$) são difíceis de serem detectadas ou podem não ser detectadas [6].

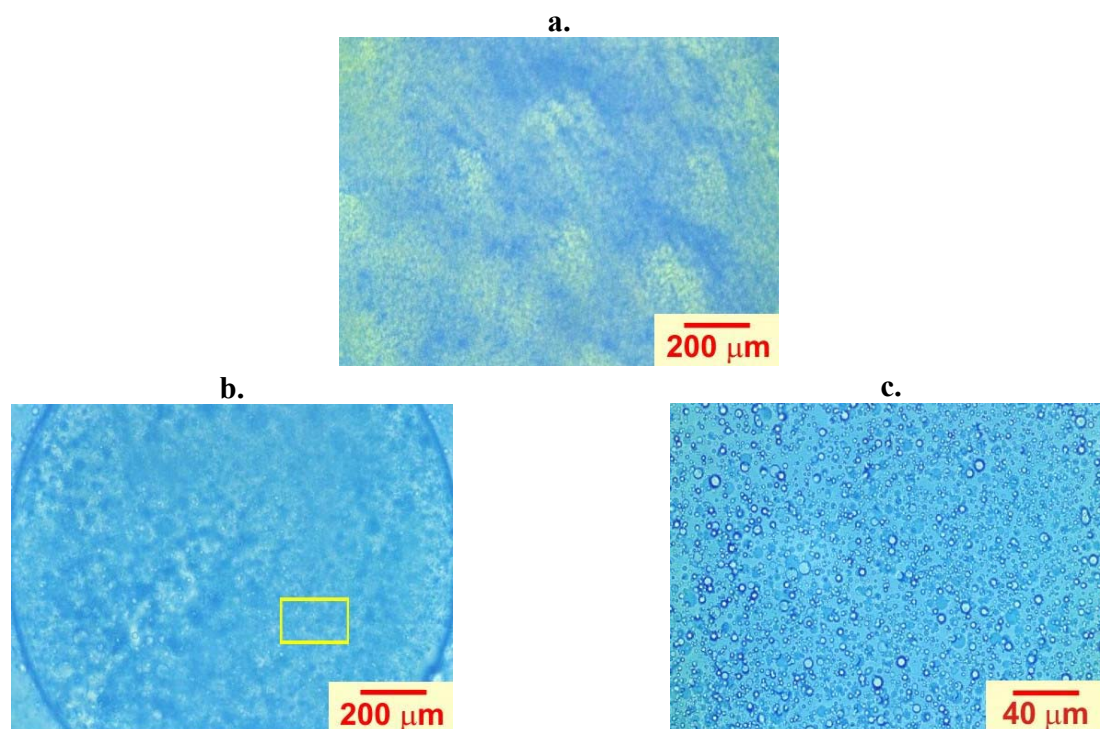


Figura 31. Micrografias de R-FOM combinada com TOM das amostras de blends nBMAS/PS com (a) 95 % de PS; (b) 5 % de PS; (c) ampliação da área retangular em (b).

Por outro lado, as medidas de DMA para a blenda de nBMAS/PS nessa composição (Figura 32), forneceram dois valores de T_g 's (50 e 83 °C). Observa-se que os valores encontrados estão entre os valores dos componentes puros (37 e 95 °C) e são, portanto atribuídos a interações específicas π entre segmentos de cadeias dos dois componentes. A técnica de DMA mostrou maior sensibilidade ao revelar heterogeneidade de fase para essa blenda nessa composição, e isso era esperado, pois é bem conhecido que a técnica de DMA é, aproximadamente mil vezes mais sensível em termos de deflexão da linha de base para a detecção da T_g [225], e como já foi dito anteriormente, os valores de T_g 's por DSC são mais baixos do que os valores por DMA determinados por $\tan \delta$ máximo ou por E'' máximo.

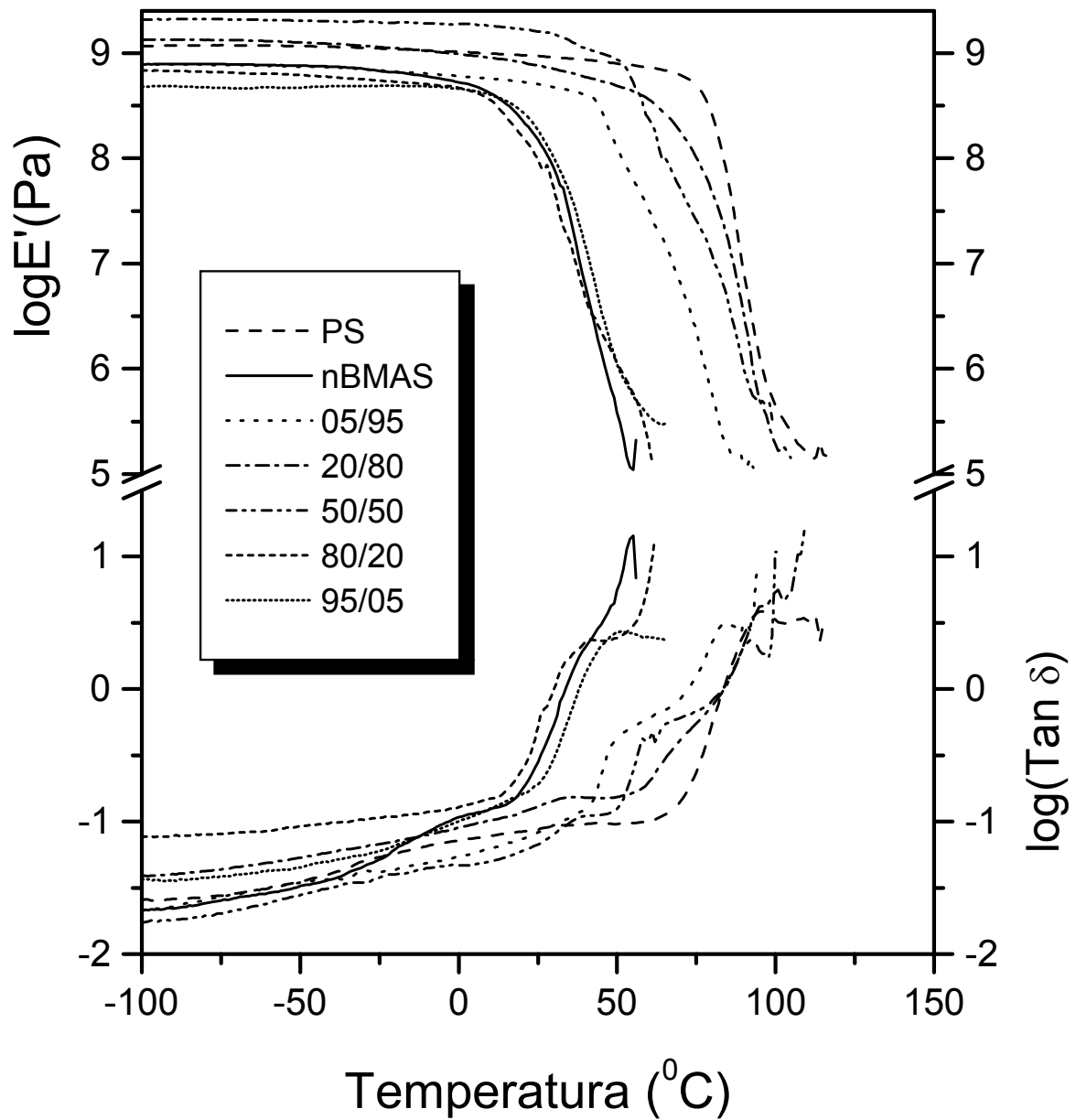


Figura 32. Curvas de DMA (1 Hz; 3 °C/min) para as amostras de blendas de nBMAS/PS e para os componentes puros. As curvas superiores representam os módulos de armazenamento versus a temperatura e as curvas inferiores representam as tangentes de perda versus a temperatura. As curvas correspondentes aos módulos de perda se encontram no Apêndice.

Tabela XVI. Valores das temperaturas de transição vítrea determinados por DSC e por DMA para as blendas de nBMAS/PS e seus componentes puros.

nBMAS/PS	T_g (DSC) ($^{\circ}\text{C}$)	T_g (DMA) ($^{\circ}\text{C}$)
PS	91 (13)*	95
05/95	64 (15)	50 83
20/80	63 (9)	37 67
50/50	13 (20) 91 (17)	40 63 92
80/20	20 (21) 94 (12)	42
95/05	19 (30) 49 (5) 98 (5)	50
nBMAS	22 (16)	37

* Os valores entre parêntese representam as larguras das transições (diferença entre as temperaturas final e inicial na transição vítrea) determinadas por DSC.

A morfologia da blenda de nBMAS/PS com 95% do copolímero nBMAS é mostrada na Figura 31b. Como pode ser visto claramente, esta blenda é um material não-uniforme bifásico, composto por regiões com domínios fluorescentes grandes, com a parte interna formada por separação de fase secundária (Figura 31c) e com a parte externa formada por uma região fluorescente uniforme com domínios não-fluorescentes muito pequenos, ou seja, microfases mais ricas de PS em uma matriz de nBMAS. As medidas de DSC para esta blenda (curva 2 na Figura 30 e Tabela XVI) resultaram em uma T_g de 19 $^{\circ}\text{C}$ próxima à T_g do copolímero, uma T_g em 98 $^{\circ}\text{C}$ próxima à T_g do PS e uma outra mediana em 49 $^{\circ}\text{C}$. Por outro lado, os dados de DMA para esta blenda (Figura 32 e Tabela XVI) mostram uma única T_g de 50 $^{\circ}\text{C}$ que é intermediária em relação aos componentes puros.

Nota-se na Figura 32 que os dados de DMA para as blendas ricas no copolímero só resultaram em um único valor de T_g , visto que as amostras dessas composições amoleceram e então se romperam em temperaturas acima de 50 °C, por se tratar de materiais amorfos ricos no componente com T_g próximo da temperatura ambiente. Esse pode ser considerado um ponto onde a calorimetria teve vantagem sobre a técnica de DMA nesse trabalho.

Na micrografia da Figura 33a-c, para as blendas com 20% de nBMAS, se observa pequenos domínios interconectados de material fortemente fluorescente distribuídos em zonas fracamente fluorescentes rodeados por uma matriz não fluorescente interconectada (azul escuro). Regiões interconectadas são características de morfologias produzidas por um processo de separação de fases conhecido como decomposição spinodal, que já foi discutido na parte introdutória dessa tese.

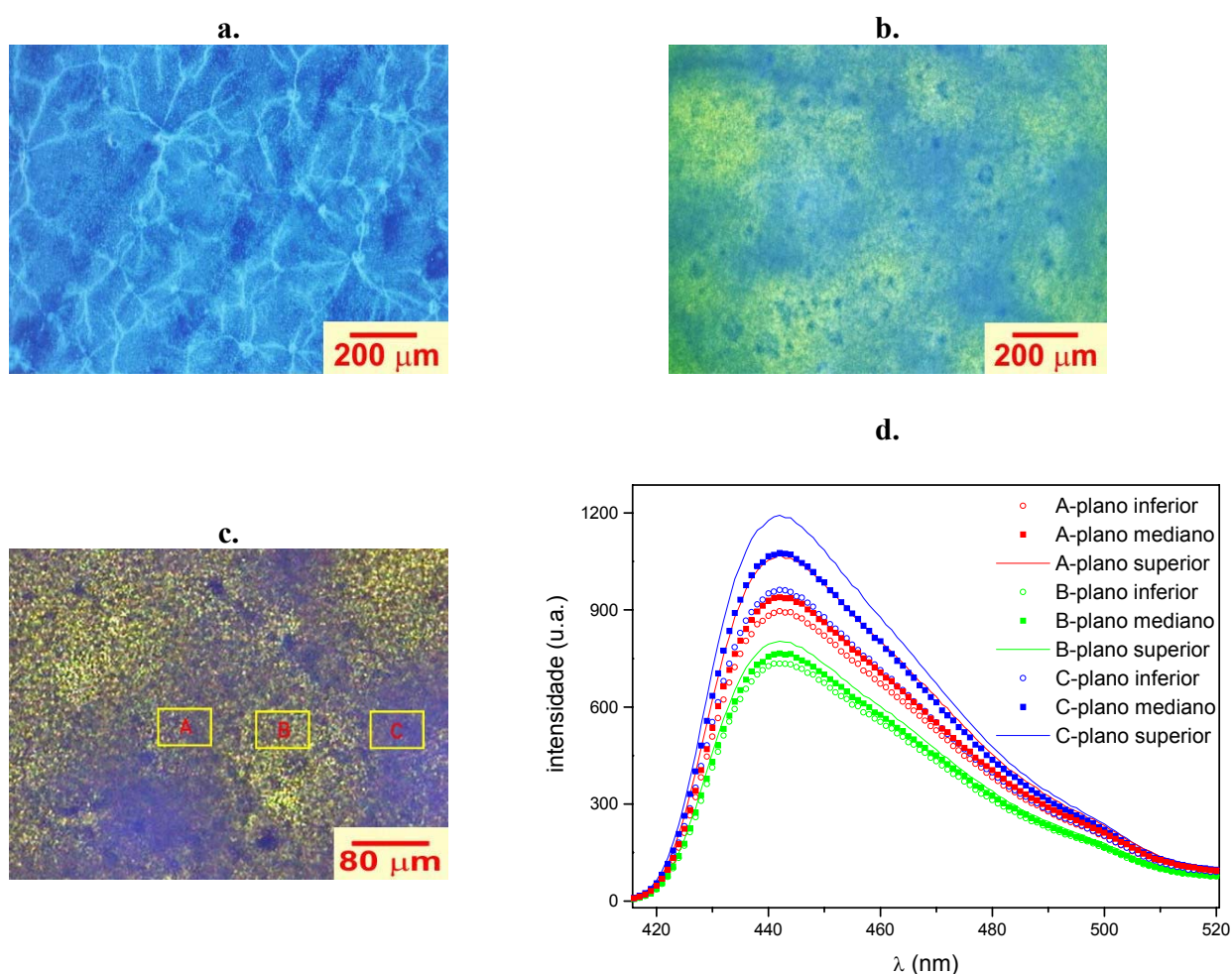


Figura 33. Micrografias de EFM de amostras de blendas nBMAS/PS com 20% de nBMAS: (a) R-FOM da blenda sem recozimento; (b) TOM da blenda com recozimento; (c) TOM mais ampliada da blenda com recozimento; (d) micro-espectroscopia de fluorescência das regiões dentro dos retângulos em (c) correspondente à emissão dos grupos 9-antrila do copolímero nBMAS.

O processo de recozimento dessa blenda resultou na morfologia mostrada na Figura 33b, com a extinção das interconexões entre os domínios fortemente fluorescentes. O sistema se torna, então mais uniforme com a fase fluorescente mais difusa na matriz não-fluorescente. Como da outra composição já discutida, a curva de DSC (Tabela XVI e curva 5 na Figura 30) mostra um único valor de T_g ($63\text{ }^{\circ}\text{C}$) o qual é intermediário relativamente aos componentes puros. Embora a miscibilidade total é sugerida por esse dado, os dados de DMA (Figura 32) resultaram em dois valores de T_g (37 e $67\text{ }^{\circ}\text{C}$), os quais possuem uma maior coerência com a morfologia mostrada, visto que a menor T_g corresponde aos domínios fortemente fluorescentes e a maior T_g corresponde à formação da fase difusa resultante da interação específica entre o copolímero e o PS.

Os resultados das medidas de micro-espectroscopia (Figura 33c-d) reforçam a existência de micro-regiões com maior concentração de copolímero do que outras que contém uma mistura miscível de nBMAS com PS. Observa-se que a região menos fluorescente (região B) emite quase com a mesma intensidade nos três planos de focagem, mas a região fortemente fluorescente (região C), além de apresentar uma intensidade de fluorescência de quase o dobro possui um gradiente de concentração em torno do seu centro. A região A representa a fronteira entre B e C e emite com grande intensidade no plano superior na mesma proporção que em C e com menor intensidade no plano inferior.

A blenda de nBMAS/PS de composição simétrica (50% de nBMAS) mostrada na Figura 34a-c possui uma morfologia muito diferente das anteriores, exibindo domínios esféricos grandes de cerca de $1.000\text{ }\mu\text{m}$ e bem definidos (não fluorescentes) dispersos em uma matriz fluorescente. Além disso, em amostras não recozidas (Figura 34a) há uma interface larga de nBMAS que se torna mais nítida no material recozido (Figura 34b). Blendas poliméricas com domínios esféricos dispersos em uma matriz são frequentemente produzidas pelo mecanismo de nucleação e crescimento, como discutido na parte introdutória dessa tese. A dinâmica dos processos interfaciais durante o recozimento será estudada no tópico 4.4.

A curva de DSC (curva 4 na Figura 30) mostra duas transições vítreas alargadas (com T_g 's em 13 e $91\text{ }^{\circ}\text{C}$), em concordância com o sistema bifásico. Os dados de DMA na Figura 32 e Tabela XVI são muito concordantes com os de DSC, sugerindo a presença dos dois componentes segregados, sendo os domínios compostos por PS, e a ocorrência de miscibilidade na matriz. Além disso, na análise dos módulos de armazenamento, comparando essa blenda com as já discutidas anteriormente, observam-se uma inversão de módulo baixo (nas blendas ricas em PS) para mais alto que o do PS, indicando reforço do material.

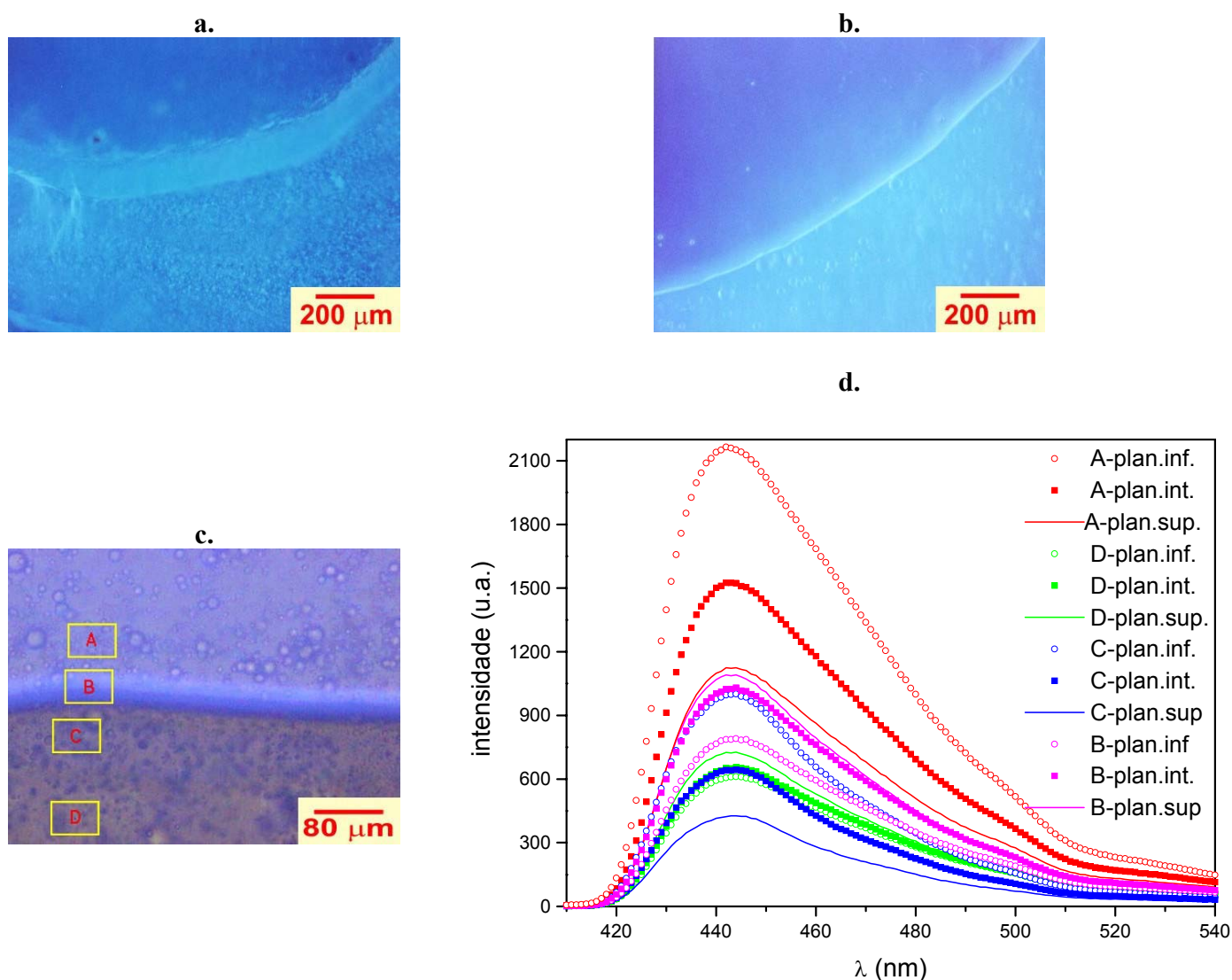


Figura 34. Micrografias de EFM de amostras de blendas nBMA/PS com 50% de nBMA: (a) R-FOM da blenda sem recozimento; (b) R-FOM da blenda com recozimento; (c) TOM mais ampliado da blenda com recozimento; (d) micro-espectroscopia de fluorescência das regiões dentro dos retângulos em (c) correspondente à emissão dos grupos 9-antrila do copolímero nBMA.

As medidas de micro-espectroscopia de fluorescência para a blenda de nBMA/PS de composição simétrica reforçam os resultados das análises calorimétrica e dinâmico-mecânica. A Figura 34c mostra a morfologia do material recozido na fronteira entre as fases fluorescentes e não fluorescentes e os espectros de emissão nas áreas retangulares para os grupos 9-antrila são mostrados na Figura 34d. O material da região A (matriz) é altamente fluorescente, exibindo uma intensidade máxima no plano inferior e portanto possuindo domínios ricos em nBMA como resultado de processo de separação de fase secundária, enquanto que a região mais afastada da matriz fluorescente (região D) possui intensidade de emissão mais fraca e quase independente da altura do foco. A interface (região B) possui também intensidade de

emissão relativamente baixa e, portanto corresponde à chamada de “zona de exclusão”, frequentemente observada em microscopia óptica, ou seja, apesar da interface parecer fluorescente, na verdade não é.

A micrografia na Figura 35a para a blenda não recozida reproduz o resultado com 80% nBMAS,

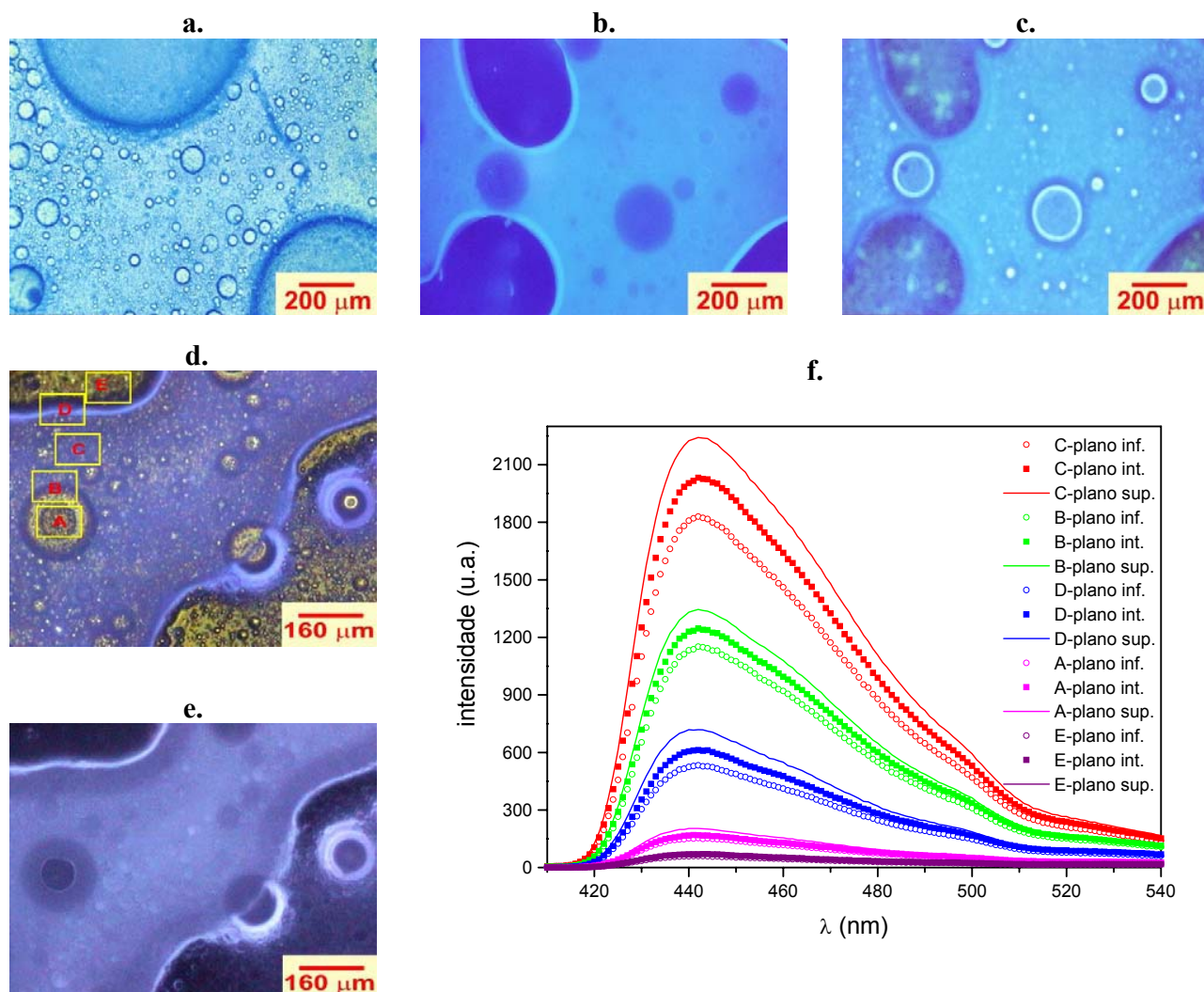


Figura 35. Micrografias de EFM de amostras de blendas nBMAS/PS com 80% de nBMAS: (a) TOM da blenda sem recozimento; (b) R-FOM e (c) TOM da blenda com recozimento; (d) TOM e (e) R-FOM mais ampliado da blenda com recozimento; (f) micro-espectroscopia de fluorescência das regiões dentro dos retângulos em (d) correspondente à emissão dos grupos 9-antrila do copolímero nBMAS.

mostrando diversos domínios esféricos não fluorescentes com uma larga distribuição de tamanhos dispersos em uma matriz fluorescente. Novamente, a separação de fases por nucleação e crescimento é o mecanismo que define esta morfologia. A coalescência dos domínios de baixa fluorescência produzido pelo recozimento das amostras é responsável pelo enriquecimento da composição de PS dentro dos domínios (Figura 35b-c), os quais se tornam não fluorescentes. Além do mais, a morfologia termicamente

equilibrada após o recozimento conduz a uma separação de fase mais completa e a interfaces melhor definidas (mais estreitas). São observados dois valores de T_g ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $94\text{ }^{\circ}\text{C}$) a partir dos dados de DSC (curva 3 da Figura 30 e Tabela XVI) com as transições endotérmicas mais nítidas. Esses valores são parecidos aos dos componentes puros (curvas 1 e 7 na Figura 30 e Tabela XVI).

Semelhantemente à blenda de nBMAS/PS com 95% de nBMAS e devido aos mesmos motivos, os dados de DMA para a blenda com 80% de nBMAS só foram capazes de registrar um único valor de T_g , o qual corresponde à transição vítrea do copolímero puro, que tem um valor mais alto por essa técnica.

Os espectros de micro-espectroscopia para as regiões retangulares da Figura 35d são mostrados na Figura 35f, e exibem uma mais alta intensidade de fluorescência na região da matriz (região C) e mais baixa intensidade nos domínios maiores (região E). As interfaces correspondentemente às zonas de exclusão (regiões B e D) exibem emissões com intensidades intermediárias, sendo mais baixa para os domínios maiores (região D).

A Figura 36 resume a influência da dependência da composição na morfologia das para as blendas com diversas composições. Esse esquema é uma tentativa de descrever a relação entre T_g e composição para as blendas de nBMAS/PS. Também foi incluso esquemas representando os mecanismos de separação de fases para cada faixa de composição, a partir das blendas miscíveis (teor de nBMAS $< 20\%$) com a separação de fase pela decomposição spinodal (em baixos teores de nBMAS), para blendas imiscíveis com a predominância do mecanismo de nucleação e crescimento (em teores mais altos de nBMAS) e para as blendas parcialmente miscíveis onde ocorreu a separação de fases primária e secundária pelo mecanismo de nucleação e crescimento (em teores muito altos de nBMAS).

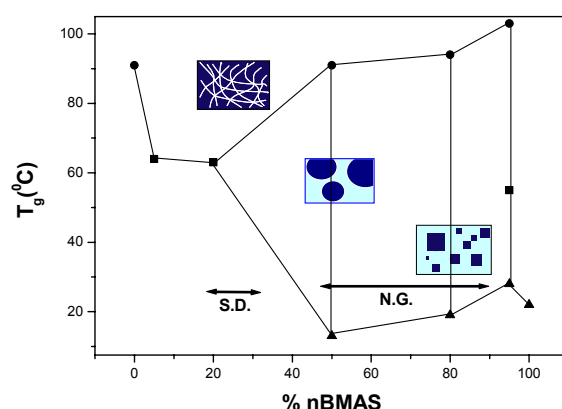


Figura 36. Esquema com os valores de T_g para as blendas de nBMAS/PS com diversos teores de nBMAS. Os desenhos ilustram os mecanismos de separação de fases. S.D. = decomposição spinodal, N.G. = nucleação e crescimento.

4.2.1.2 Blendas de MMAS/PS e EMAS/PS

As curvas de DSC para as blendas de MMAS/PS e EMAS/PS são mostradas na Figura 37a e Figura 37b respectivamente como resultados da segunda corrida após o aquecimento da amostra até 150 °C (acima da maior T_g) de forma a apagar a história térmica de cada amostra, resfriando à -100 °C (velocidade de resfriamento de 20 °C/min) e aquecendo novamente à 150 °C (razão de aquecimento de 10 °C/min).

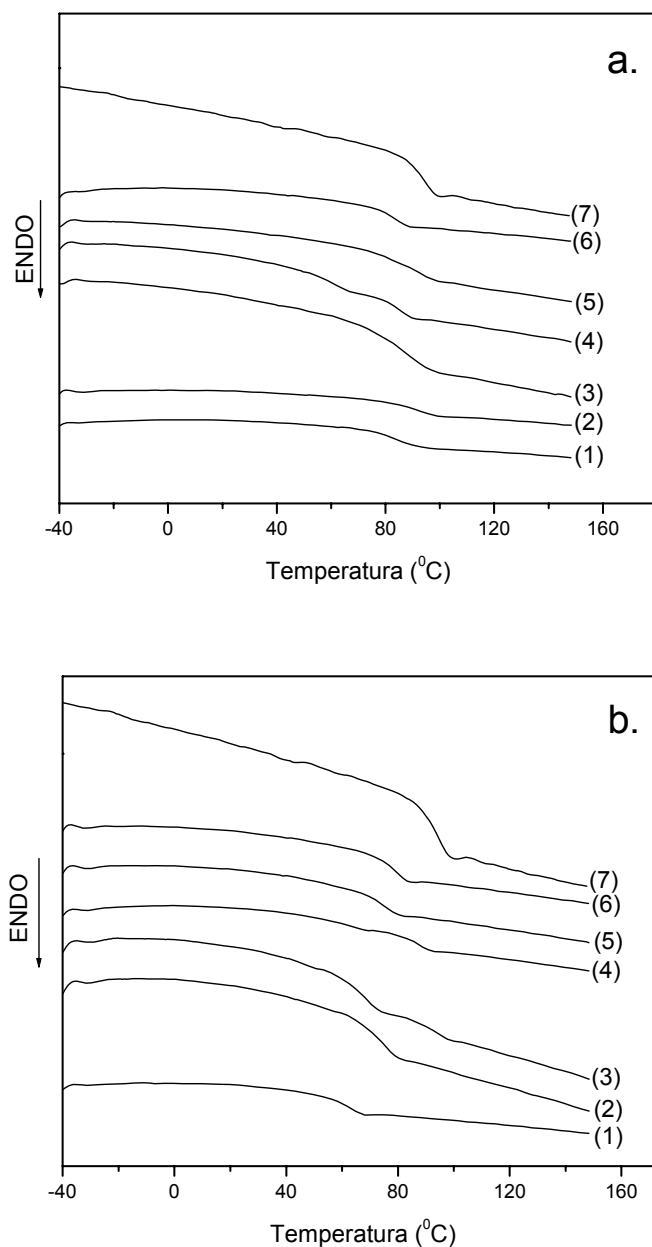


Figura 37. Curvas de DSC (segunda varredura) das blendas de (a) MMAS/PS e (b) EMAS/PS com (1) 0%, (2) 5%, (3) 20%, (4) 50%, (5) 80%, (6) 95% e (7) 100% de PS em massa.

Os valores das T_g 's para cada blenda e para os componentes puros, extraídos da Figura 37, estão relacionados na Tabela XVII. São também mostrados nessa tabela os valores das T_g 's das blendas de MMAS/PS e EMAS/PS extraídos das curvas de DMA, como a temperatura dos picos e ombros nas curvas de $\tan \delta$ contra a temperatura mostradas na Figura 38 e Figura 39.

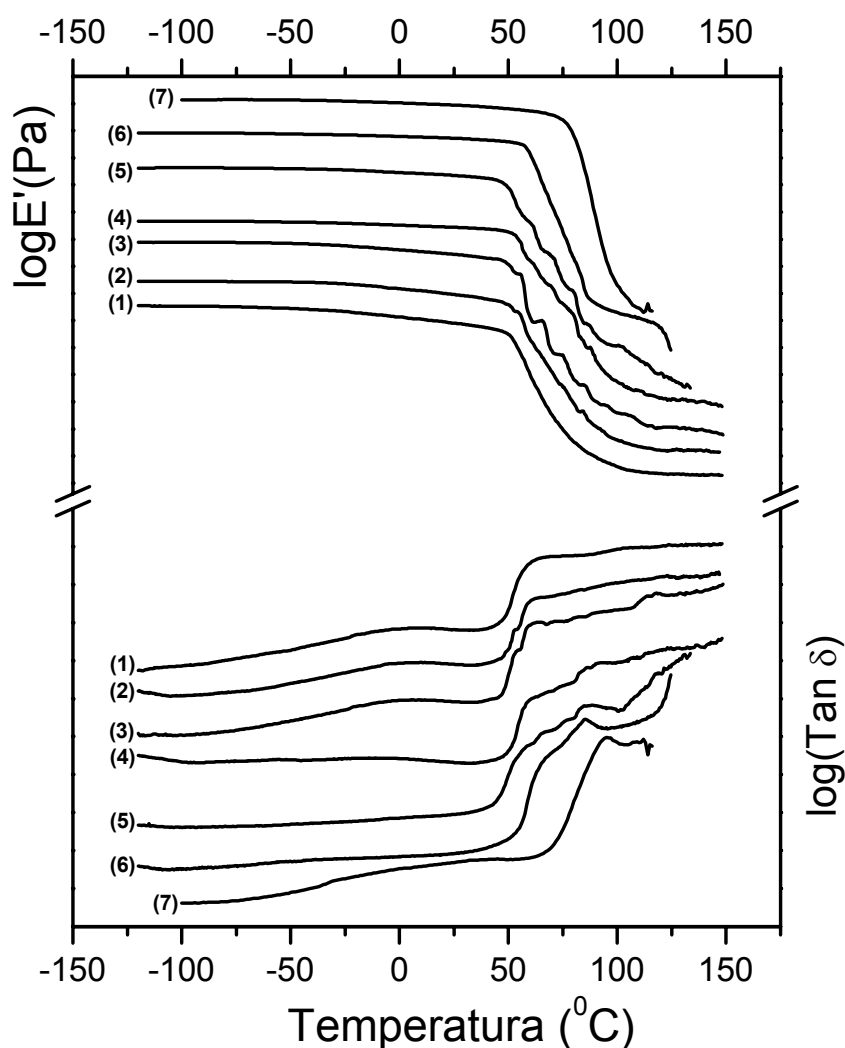


Figura 38. Curvas de DMA (1 Hz; 3 °C/min) para as amostras de blendas de MMAS/PS com (1) 0%, (2) 5%, (3) 20%, (4) 50%, (5) 80%, (6) 95% e (7) 100% de PS em massa. As curvas superiores representam os módulos de armazenamento versus a temperatura e as curvas inferiores representam as tangentes de perda versus a temperatura. As curvas correspondentes aos módulos de perda se encontram no Apêndice.

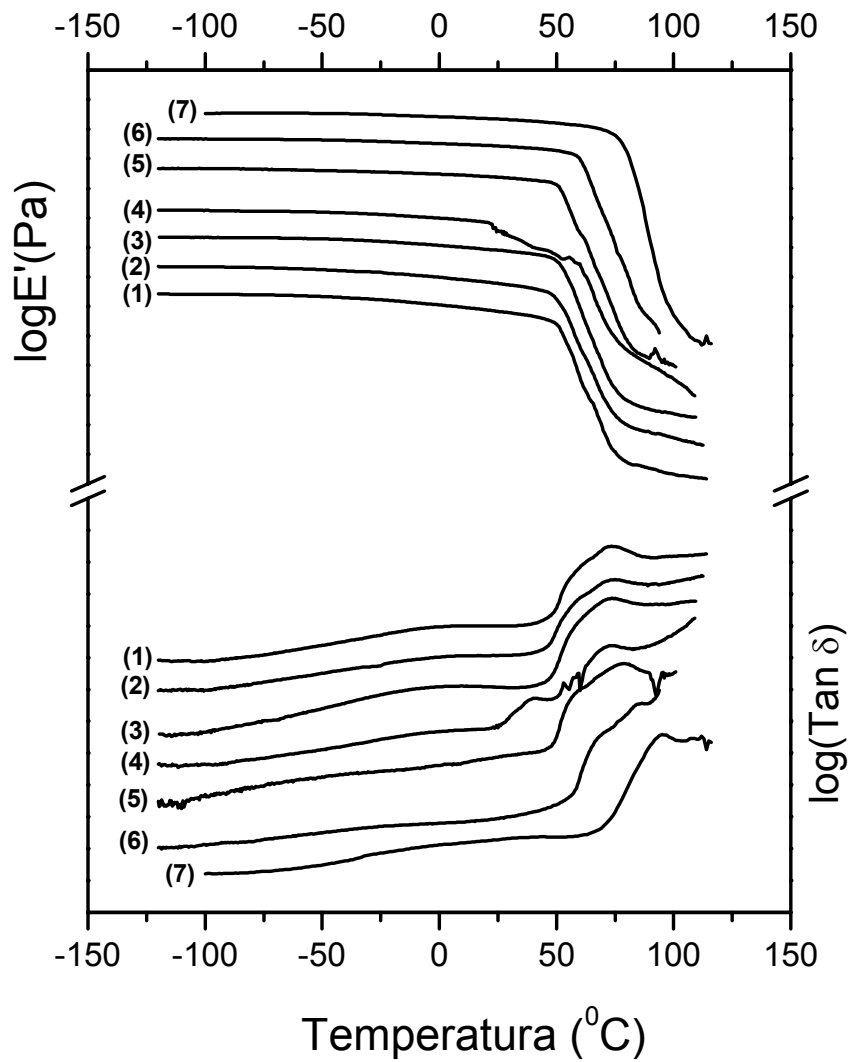


Figura 39. Curvas de DMA (1 Hz; 3 °C/min) para as amostras de blends de EMAS/PS com (1) 0%, (2) 5%, (3) 20%, (4) 50%, (5) 80%, (6) 95% e (7) 100% de PS em massa. As curvas superiores representam os módulos de armazenamento versus a temperatura e as curvas inferiores representam as tangentes de perda versus a temperatura. As curvas correspondentes aos módulos de perda se encontram no Apêndice.

Tabela XVII. Valores de temperatura de transição vítrea, determinados por DSC e por DMA para as blendas de MMAS/PS, EMAS/PS e os componentes puros.

Composição	MMAS/PS		EMAS/PS	
	T_g (DSC) ($^{\circ}\text{C}$)	T_g (DMA) ($^{\circ}\text{C}$)	T_g (DSC) ($^{\circ}\text{C}$)	T_g (DMA) ($^{\circ}\text{C}$)
0/100	91 (13)*	95	91 (13)	95
05/95	82 (12)	65	72 (12)	66
		85		85
20/80	87 (28)	77	75 (11)	59
		85		79
50/50	60 (8) 85 (8)	59	61 (8) 86 (8)	40
		92		60
		105		73
80/20	83 (25)	61	44 (6) 68 (13) 94 (6)	73
		93		
		109		
95/05	92 (24)	65	73 (24)	70
		104		
100/0	85 (16)	103	61 (17)	73

* Os valores entre parêntese representam as larguras das transições (diferença entre as temperaturas final e inicial na transição vítrea) determinadas por DSC.

Na Figura 40 são mostrados as micrografias de epifluorescência para as blendas de MMAS/PS e EMAS/PS com 5% de copolímero e revelam domínios fluorescentes na escala sub-micrométrica, os quais parecem estar interconectados uns aos outros (Figura 40b,d) constituindo uma morfologia co-contínua. As curvas de DSC para essas blendas mostram apenas uma única transição vítrea bastante nítida (curva 6 nas Figura 37a-b) com uma T_g de 82 $^{\circ}\text{C}$ para MMAS/PS e 72 $^{\circ}\text{C}$ para EMAS/PS (Tabela XVII). Essas transições relativamente não tão alargadas indicam, portanto, fases altamente interdifusas. Os dados de DMA mostrados na Figura 38 e Figura 39 para essas blendas dessa composição exibem duas transições vítreas, com valores de T_g 's de 65 e 85 $^{\circ}\text{C}$ (MMAS/PS) e 66 e 85 $^{\circ}\text{C}$ (EMAS/PS), em maior concordância com a morfologia mais ampliada e, portanto, mostrando mais uma vez que embora as curvas de DSC indiquem uma maior uniformidade de fase, a maior sensibilidade dos dados de DMA revelaram que esses materiais apresentam micro-heterogeneidade e são apenas parcialmente miscíveis.

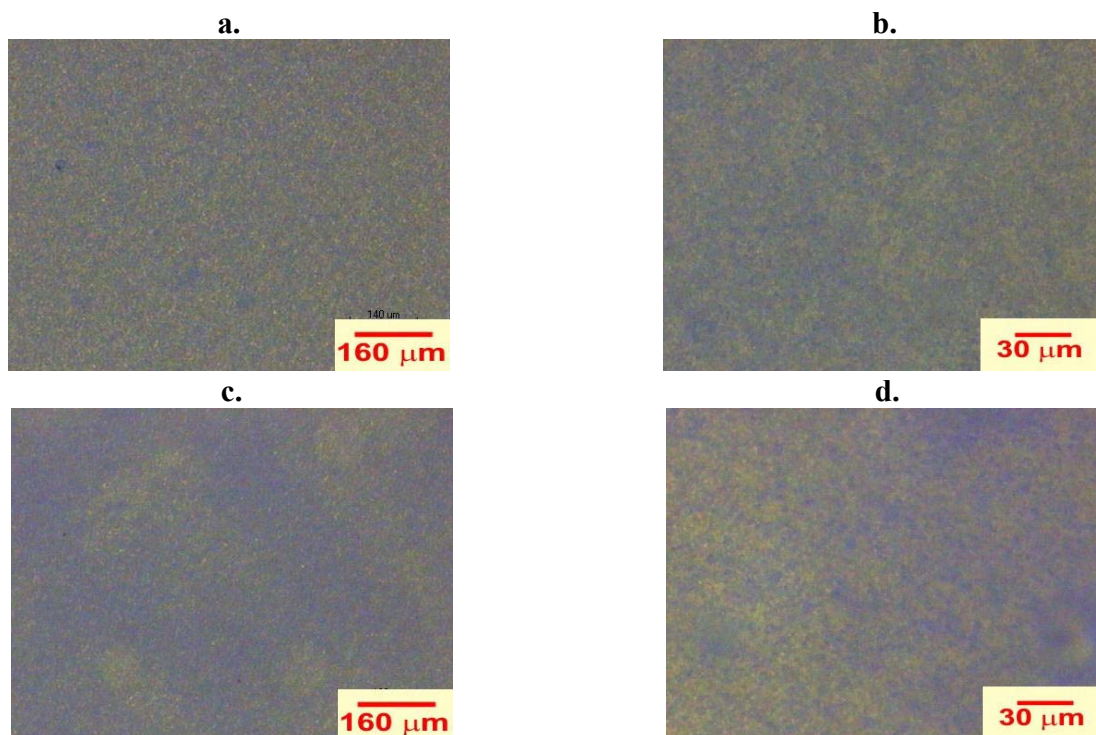


Figura 40. Micrografias de EFM de amostras de blendas MMAS/PS e EMAS/PS com 5% de XMAS: (a) TOM de MMAS/PS com aumento de 50×; (b) TOM de MMAS/PS com aumento de 500×; (c) TOM de EMAS/PS com aumento de 50×; (d) TOM de EMAS/PS com aumento de 500×.

Em blendas como essas, dois fatores são limitantes no uso da temperatura de transição vítrea como critério para a compatibilidade: a proximidade das T_g 's dos dois componentes e a concentração do menor componente. A proximidade das T_g 's dos componentes da blenda é um problema muito severo para a detecção por DSC quando ambas estão distantes de menos que 30 °C, envolvendo uma detecção de alto grau de incerteza [3]. O problema da limitação da sensibilidade da técnica de DSC com a concentração do menor componente já foi discutida para a blenda de nBMAS/PS de composições extremas. A melhora da sensibilidade na avaliação da compatibilidade em uma blenda como esta pode ser alcançada com outras técnicas tais como RMN, espalhamento de luz e espectroscopia de fluorescência e sobre essa última, novos detalhes serão apresentados posteriormente.

Fazendo-se uma comparação entre as três blendas de XMAS/PS com 5% de copolímero analisadas, chega-se as seguintes conclusões parciais:

- i. As três blendas apresentaram uma única transição vítrea por DSC, larga com um valor de T_g entre os dos componentes puros e, portanto, no ponto de vista dessa técnica são ambas consideradas parcialmente miscíveis;
- ii. Por outro lado, as três blendas apresentaram duas transições vítreas por DMA com valores de T_g 's mais baixos em relação aos componentes puros, e portanto, indicando também a miscibilidade parcial por essa técnica;
- iii. Dentro da resolução da microscopia óptica, as três blendas são morfologicamente idênticas, mesmo após o recozimento das amostras.

Com base nas conclusões acima, somente com essas três técnicas utilizadas (EFM, DSC e DMA) não é fácil fazer uma correlação confiável da morfologia com o tamanho da cadeia alifática. Espera-se que as diferenças entre as três blendas se tornem mais evidentes nos resultados mostrados no próximo tópico utilizando a técnica de espectroscopia de fluorescência.

As micrografias de epifluorescência das blendas de MMAS/PS e EMAS/PS com 20% de copolímero são mostradas na Figura 41, juntamente com os dados de micro-espectroscopia. Nas micrografias da Figura 41a-c, são mostradas as morfologias para a blenda de MMAS/PS dessa composição, as quais parecem ser formadas via mecanismo do tipo decomposição spinodal, visto que se trata de uma morfologia com fases interconectadas, tanto na amostra não recozida (Figura 41a) quanto na amostra recozida (Figura 41b). A curva de DSC para essa blenda (curva 5 da Figura 37a) mostra uma única transição vítrea muito alargada com uma T_g entre a dos componentes não blendados (87°C), sugerindo alto grau de dispersão e, portanto, um sistema parcialmente miscível.

Por outro lado, os dados de DMA para essa blenda (Figura 38) forneceu duas T_g 's em 77 e 85°C , sendo a primeira abaixo da T_g dos dois componentes puros, sugerindo interação específica entre os componentes na fase interconectada rica em copolímero (azul claro na Figura 41c), e a segunda T_g próxima do PS, constituindo a matriz fracamente fluorescente (azul mais escuro na Figura 41c). Os resultados de micro-espectroscopia de fluorescência dos grupos 9-antrila, na Figura 41g, mostram alta intensidade de fluorescência na fase rica no copolímero (região A) em relação a fase fracamente fluorescente (regiões B e C).

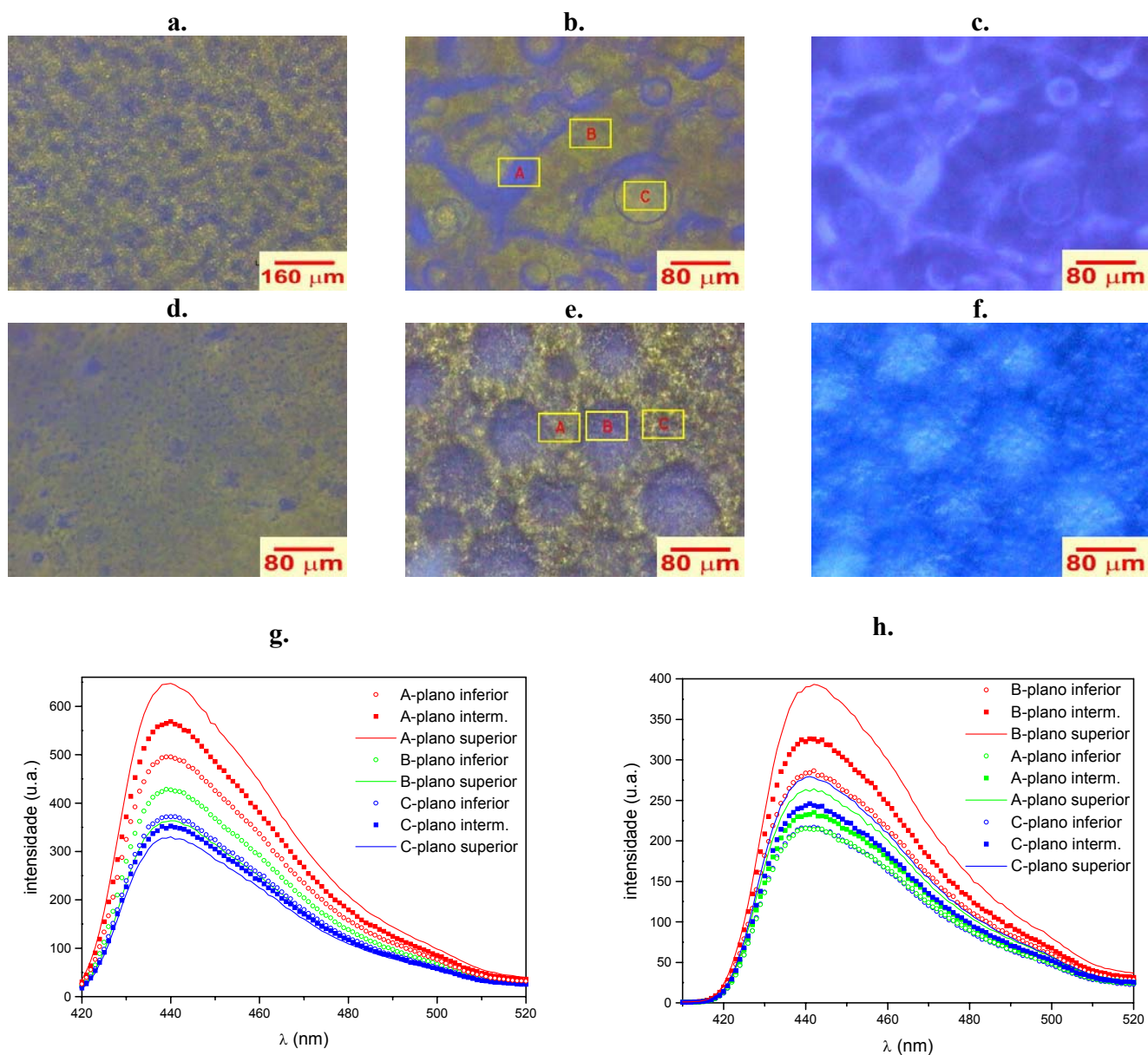


Figura 41. Micrografias de EFM de amostras de blendas MMAS/PS e EMAS/PS com 20% de copolímero: (a) TOM de MMAS/PS sem recozimento; (b), (c) TOM e R-FOM respectivamente de MMAS/PS com recozimento; (d) TOM de EMAS/PS sem recozimento; (e), (f) TOM e R-FOM respectivamente de EMAS/PS com recozimento; (g), (h) micro-espectroscopia de fluorescência das regiões dentro dos retângulos em (b) e (e) respectivamente, correspondente à emissão dos grupos 9-antrila dos copolímeros MMAS e EMAS.

Em contraste com a blenda de MMAS/PS, as morfologias de EMAS/PS dessa composição mostradas nas Figura 41d-f parecem ser resultantes de mecanismo de separação de fase do tipo nucleação e crescimento, visto que são formados pequenos domínios fluorescentes dispersos na matriz (núcleos) como mostrado na Figura 41d, os quais com o processo de recozimento, parecem se tornar maiores (Figura 41e,f) com diâmetros entre 20 e 100 μm . Apesar dessa blenda aparentar macro-heterogênea, a curva de DSC mostra uma única transição vítrea (curva 5 na Figura 37b) com um valor de T_g de 75 $^{\circ}\text{C}$ (Tabela XVII), indicando miscibilidade na matriz e nos domínios. Além disso, os dados de DMA (Figura 39) mostram duas T_g 's em 59 e 79 $^{\circ}\text{C}$, as quais são menores do que as dos componentes puros, e portanto sugerem a mesma idéia de miscibilidade na matriz e nos domínios, como no termograma de DSC, mas com uma maior sensibilidade.

Como na blenda de MMAS/PS, os resultados das medidas de micro-espectroscopia de fluorescência para a blenda de EMAS/PS (Figura 41h) mostram a emissão de fluorescência mais intensa nos domínios grandes (região B; azul claro na Figura 41f) e uma menor intensidade de emissão nas regiões A e C, reforçando a proposta de ocorrência de uma miscibilidade parcial nessa blenda.

Novamente, como na composição anterior, é difícil estabelecer uma relação consistente entre o tamanho da cadeia alifática do grupo éster do copolímero com a morfologia resultante da blenda nessa composição, visto que ambas mostram uma única T_g por DSC, relativamente larga e com valor intermediário ao dos componentes puros e duas T_g 's por DMA com valores mais baixos do que os dos componentes, embora as morfologias co-contínuas das blendas sem recozimento sejam bastante diferentes. Com base nesse último aspecto, parece haver um aumento da uniformidade da morfologia com o aumento do tamanho da cadeia alifática, sem levar em consideração as mudanças devido ao recozimento das amostras.

A Figura 42a-f mostra as micrografias de epifluorescência das blendas de MMAS/PS e EMAS/PS de composição simétrica. As micrografias das Figura 42a,d revelam a existência de domínios não fluorescentes de tamanhos que variam de cerca de 200 a 700 μm (MMAS/PS) e de cerca de 140 a 1.200 μm (EMAS/PS) dispersos na matriz fortemente fluorescente, e portanto são morfologias muito semelhantes formadas via mecanismo de separação de fases do tipo nucleação e crescimento. Além disso, observam-se processos de separação de fases secundária, tanto dentro dos domínios quanto na matriz. As ampliações das regiões correspondentes aos centros dos domínios circulares mostradas nas Figura 42b,e revelam processos de separação de fases secundária, onde a fase fortemente fluorescente (azul) e a fase não fluorescente (PS) estão interconectadas, evidenciando um mecanismo de separação de fases do tipo decomposição spinodal. Por outro lado, a ampliação das regiões que constituem a matriz fortemente

fluorescente na Figura 42c,f mostra domínios esféricos não fluorescentes (ricos em PS) com diâmetros que variam entre 1 a 70 μm espalhados sobre o material fluorescente, e portanto, novamente é uma morfologia formada por mecanismo de separação de fases do tipo nucleação e crescimento. Com o processo de recozimento, não houve alteração significativa da morfologia dessas blends, mantendo os mesmos aspectos interfaciais e sem ocorrência de coalescência.

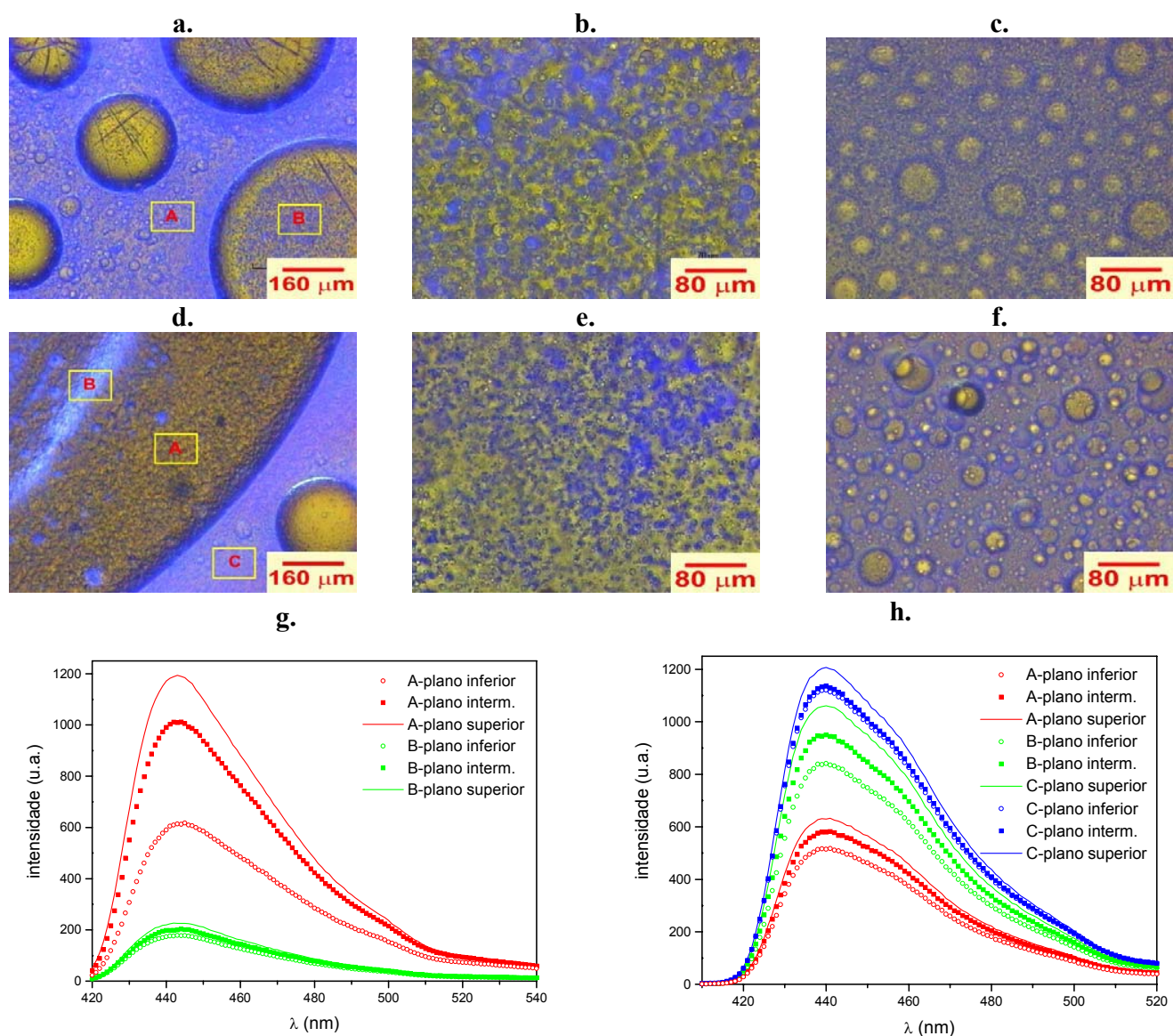


Figura 42. Micrografias de EFM de amostras de blends MMAS/PS e EMAS/PS com 50% de copolímero: (a), (b) TOM e R-FOM respectivamente de MMAS/PS com recozimento; (c) TOM da região B em (a) ampliada; (d) TOM de EMAS/PS com recozimento; (e) TOM da região B em (d) ampliada; (f) TOM da região C em (d) ampliada; (g), (h) micro-espectroscopia de fluorescência das regiões dentro dos retângulos em (a) e (d) respectivamente, correspondente à emissão dos grupos 9-antrila dos copolímeros MMAS e EMAS.

As curvas de DSC para essas blendas de composição simétrica mostram duas transições vítreas com valores de T_g 's em 60 e 85 °C (MMAS/PS; curva 4 na Figura 37a), 61 e 86 °C (EMAS/PS; curva 4 na Figura 37b). Observa-se que os dois valores das T_g 's para a blenda de MMAS/PS são ligeiramente diferentes e menores em relação aos componentes isolados (85 e 91 °C) e para a blenda de EMAS/PS um dos valores de T_g corresponde a um dos componentes puros e o maior valor da T_g (86 °C) está diminuído em relação ao PS (91 °C). É possível, portanto, que esses valores sejam reflexos da micro-heterogeneidade devido aos processos de separação de fase secundária que ocorrem nos domínios e na matriz de ambas as blendas, dentro do limite de detecção da técnica.

Os dados de DMA (Figura 38 para MMAS/PS e Figura 39 para EMAS/PS) mostram três valores de T_g 's (59, 92 e 105 °C para MMAS/PS e 40, 60 e 73 °C para EMAS/PS). Os valores de T_g 's mais baixos estão concordantes com um estado de alta dispersão na matriz e, portanto, indicando miscibilidade parcial. Os valores maiores estão relacionados com as fases secundariamente formadas nos domínios grandes, e indicam que estes possuem características distintas em cada blenda, ou seja, a mais fraca adesão entre os componentes da blenda de MMAS/PS relativamente à blenda de EMAS/PS proporciona uma segregação de fases mais efetiva, enquanto que dentro dos domínios grandes na blenda de EMAS/PS pode estar ocorrendo miscibilidade parcial.

Os resultados das medidas de micro-espectroscopia de fluorescência para essas blendas na Figura 42g,h mostram que na matriz de ambas as blendas (região A para a blenda de MMAS/PS e região C para a blenda de EMAS/PS) ocorrem emissão de fluorescência dos grupos 9-antrila com intensidades semelhantes, e dentro dos domínios (região B para a blenda de MMAS/PS e regiões A e B para a blenda de EMAS/PS) a intensidade de fluorescência é maior para a blenda de EMAS/PS, indicando a maior concentração de copolímero dentro dos domínios grandes nas blendas de EMAS/PS.

Como conclusão parcial, as blendas de MMAS/PS e EMAS/PS de composição simétrica apresentaram uma morfologia muito semelhante na escala de resolução espacial das técnicas de DSC e DMA e no limite da microscopia óptica, mesmo após o recozimento. Entretanto, a blenda de nBMAS/PS nessa mesma composição, parece ser o sistema bifásico que apresenta miscibilidade parcial mais evidente comparado às outras duas pelos seguintes motivos: i. possui uma T_g (por DSC) relativo à matriz fluorescente muito larga e, portanto indicando a ocorrência de interação específica na matriz; ii. a técnica de EFM revelou uma larga interface de fluorescência intermediária na amostra sem recozimento e, conseqüentemente, deve ser constituída pela mistura dos componentes. Com base nesses argumentos, a miscibilidade nessa composição aumentou com o aumento do tamanho da cadeia alifática do grupo éster do copolímero.

As micrografias na Figura 43a-f mostram as morfologias para blendas de MMAS/PS e EMAS/PS com 80% do copolímero onde, novamente, o processo de separação de fases é governado pelo mecanismo de nucleação e crescimento. A blenda de MMAS/PS (Figura 43a-c) mostra domínios circulares não fluorescentes de PS em uma matriz fluorescente do copolímero como mostrado pela micrografia de campo escuro da Figura 43. Os tamanhos desses domínios não fluorescentes variam: um conjunto com domínios maiores de diâmetros entre 130 e 280 μm (Figura 43a,b) e outro com domínios menores com diâmetros entre 30 e 80 μm , melhor mostrados na Figura 43c. A curva de DSC para essa blenda (curva 3 na Figura 37a) exibe uma larga transição vítrea com um valor de T_g que se aproxima ao do copolímero puro (83 $^{\circ}\text{C}$). Nesse caso a grande largura da T_g reflete a micro-heterogeneidade dessa blenda, visto que se têm domínios com ampla distribuição de tamanhos e componentes com valores de T_g 's muito próximos.

Entretanto, os dados de DMA para essa blenda, mostrado na Figura 38, resultou em três valores de T_g 's (61 e 93 e 109 $^{\circ}\text{C}$), mostrando que além da presença dos componentes segregados, é possível que haja miscibilidade na matriz. Novamente os dados de DMA são mais concordantes com a morfologia apresentada por essa blenda e, portanto apresentando maior sensibilidade.

A micrografia da Figura 43d mostra a morfologia para a blenda de EMAS/PS com domínios esféricos não-fluorescentes de PS em uma matriz não fluorescente com diâmetros que variam entre 80 a 280 μm que, com o processo de recozimento, passam a ser maiores com diâmetros de até 480 μm devido a coalescência dos domínios menores (Figura 43e). A curva de DSC para essa blenda (curva 3 na Figura 37b) exibe três transições vítreas sendo uma delas muito nítida e pouco alargada com uma T_g de 68 $^{\circ}\text{C}$, um valor pouco maior do que a do copolímero puro, uma outra transição vítrea mais alargada com T_g de 94 $^{\circ}\text{C}$ correspondente ao PS puro, e a terceira com valor de T_g menor do que a do copolímero EMAS de 44 $^{\circ}\text{C}$, a qual indica a ocorrência de miscibilidade parcial nessa blenda. Entretanto os dados de DMA (Figura 39), ao contrário da blenda de MMAS/PS, exibe uma única T_g (73 $^{\circ}\text{C}$) e, portanto não correspondente à morfologia mostrada na micrografia, no qual acredita-se ser um problema de amostragem.

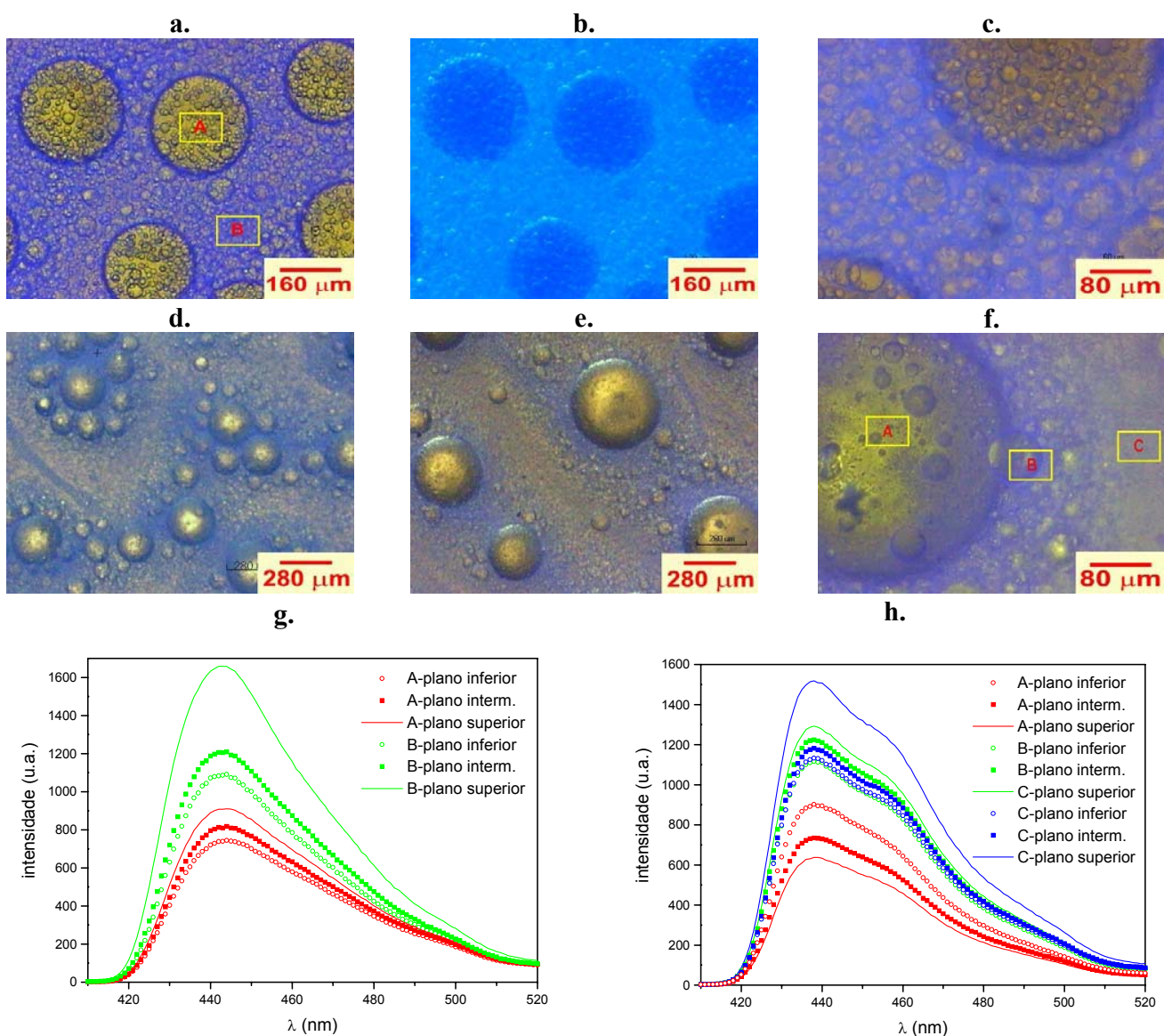


Figura 43. Micrografias de EFM de amostras de blendas MMAS/PS e EMAS/PS com 80% de copolímero: (a), (b) TOM e R-FOM respectivamente de MMAS/PS com recozimento; (c) TOM mais ampliada de MMAS/PS com recozimento; (d) TOM de EMAS/PS sem recozimento; (e) TOM de EMAS/PS com recozimento; (f) TOM mais ampliada de EMAS/PS com recozimento; (g), (h) micro-espectroscopia de fluorescência das regiões dentro dos retângulos em (a) e (f) respectivamente, correspondente à emissão dos grupos 9-antrila dos copolímeros MMAS e EMAS.

As Figura 43g,h exibem os resultados das medidas de micro-espectroscopias de fluorescência para as blendas de MMAS/PS e EMAS/PS com 80% de copolímero e mostram semelhanças composicionais dentro (regiões C e B) e fora dos domínios ricos em PS (região A). As diferenças notórias aparecem devido aos efeitos das zonas de exclusões presentes em maior quantidade na blenda de EMAS/PS, onde é

mostrado na Figura 43f os pequenos domínios esféricos fracamente fluorescentes em torno dos domínios grandes, os quais se estendem como incrustações sobre os domínios grandes. Além disso, as diferenças entre os perfis vibracionais dos espectros das duas blendas sugerem a ocorrência de possíveis rearranjos conformacionais em torno das sondas covalentemente ligadas à cadeia do copolímero de EMAS, em decorrência da interdifusão devido ao processo de recozimento da blenda, resultando na coalescência dos domínios ricos em PS.

No intuito de estabelecer uma correlação entre a morfologia e o tamanho da cadeia alifática do grupo éster dos copolímeros, surgem aqui diversos obstáculos. O primeiro é em relação à detecção de algumas T_g 's por DSC, como no caso da blenda de MMAS/PS que resultou em apenas uma T_g devido às transições serem muito pouco afastadas, como já foi dito. O segundo problema é com respeito à não detecção da T_g por DMA devido ao amolecimento e conseqüente rompimento da amostra em temperaturas próximas da T_g do PS, que é o caso da blenda de nBMAS/PS e possivelmente da blenda de EMAS/PS, visto que o componente maior é o copolímero de T_g mais baixa. Somente os resultados das EFM ou das micro-espectroscopias de fluorescência não são evidências suficientes para dar aqui uma conclusão parcial. Entretanto, pode-se antecipar que onde as técnicas baseadas na medida da T_g se mostraram limitadas, devido aos problemas acima ocorridos, as técnicas de espectroscopia de fluorescência foram eficazes, visto que ela não é uma técnica destrutiva.

As micrografias das Figura 44a-c mostram as morfologias para as blendas de MMAS/PS e EMAS/PS recozidas com 95% do copolímero, onde pode-se notar que ambas são muito distintas. Observa-se que a blenda de MMAS/PS nessa composição apresenta uma morfologia mais uniforme com fases fluorescentes e não fluorescentes interconectadas e, portanto o mecanismo de separação de fases é do tipo decomposição spinodal. Por outro lado, a morfologia da blenda de EMAS/PS nessa composição (Figura 44b) é constituída de zonas não fluorescentes sem interfaces definidas na matriz altamente fluorescente. A ampliação do interior da zona não fluorescente na Figura 44c revela pequenos domínios constituídos de material fracamente fluorescente e que vão se tornando mais fortemente fluorescente com o maior afastamento do interior dessas zonas.

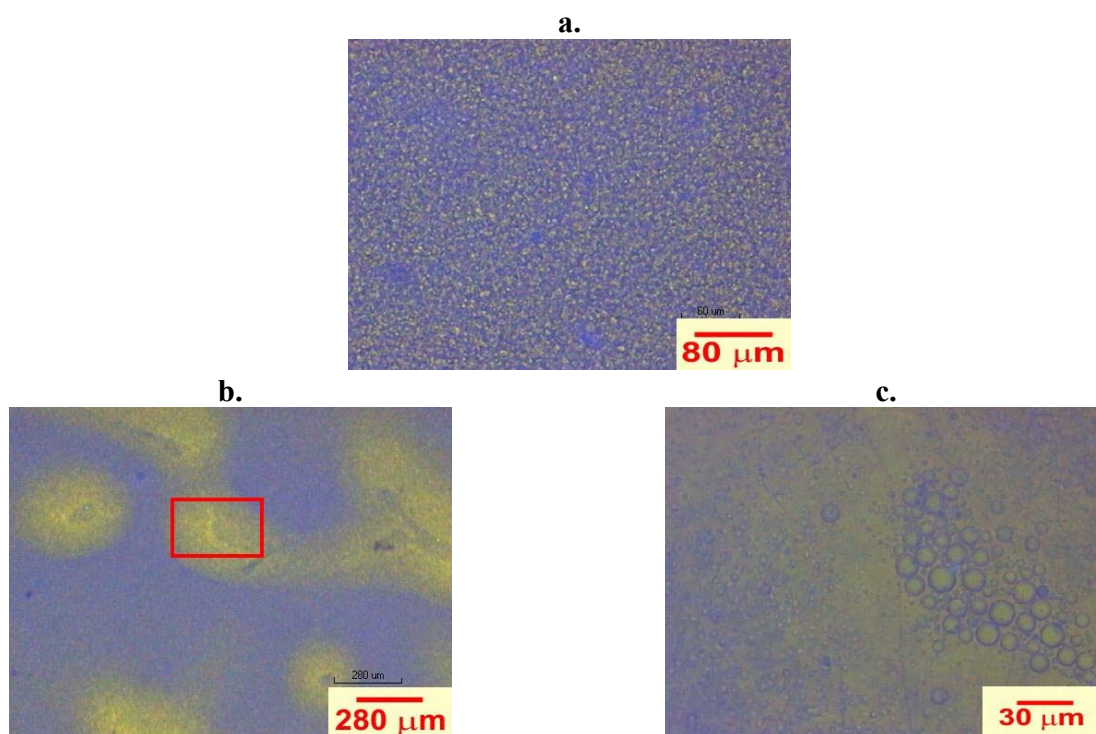


Figura 44. Micrografias de EFM de amostras recozidas de blendas de MMAS/PS e EMAS/PS com 95% de copolímero: (a) TOM de MMAS/PS; (b) TOM de EMAS/PS com aumento de 25×; (c) TOM de EMAS/PS com aumento de 200× correspondente à área retangular na micrografia (b).

As curvas de DSC para as blendas de MMAS/PS e EMAS/PS (curva 2 nas Figura 37a,b) mais ricas no copolímero exibem uma única transição vítrea muito alargada, com um valor de T_g próximo ao do PS, no caso da blenda de MMAS/PS (92 °C) e intermediário aos dos componentes puros no caso da blenda de EMAS/PS (70 °C) e, portanto, indicando que ambas as blendas apresentam micro-heterogeneidade. Os dados de DMA para as blendas de MMAS/PS e EMAS/PS nessa composição (Figura 38 e Figura 39 respectivamente) são bastante concordantes com os dados de DSC, visto que resultaram duas T_g 's (65 e 104 °C) para a blenda de MMAS/PS e uma única T_g em 70 °C para a blenda de EMAS/PS e, portanto, indicando uma provável miscibilidade parcial em ambas.

Como conclusão parcial das análises térmicas e dinâmico-mecânicas das blendas de XMAS/PS com 95% de copolímero, uma maior miscibilidade parcial foi observada nas blendas de EMAS/PS seguido pela blenda de MMAS/PS e por último na blenda de nBMAS/PS, que mostrou separação de fase secundária.

A Figura 45 resume a influência da dependência da composição na morfologia das para as blendas de MMAS/PS e EMAS/PS e descreve a relação entre as T_g 's obtidas por DSC e por DMA e as

composições para as blendas de MMAS/PS e EMAS/PS. Também foram incluídas algumas micrografias representando os mecanismos de separação de fases para cada faixa de composição, a partir das blendas parcialmente miscíveis (teor de XMAS < 20%) com a separação de fase pela decomposição spinodal (em baixos teores de XMAS), para blendas imiscíveis com a predominância do mecanismo de nucleação e crescimento (em teores mais altos de XMAS) onde ocorreu a separação de fases secundária pelo mecanismo de decomposição spinodal e para as blendas parcialmente miscíveis (em teores muito altos de XMAS).

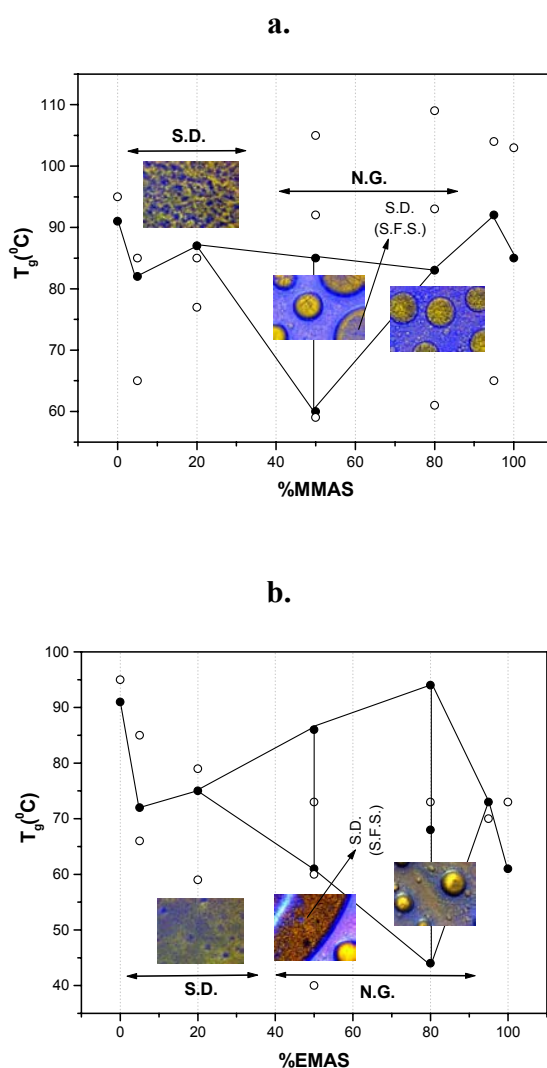


Figura 45. Esquema com os valores de T_g para as blendas de (a) MMAS/PS e (b) EMAS/PS com diversos teores de XMAS. Os círculos cheios correspondem às T_g 's obtidas por DSC e os círculos vazios às T_g 's obtidas por DMA. S.D. = decomposição spinodal; N.G. = nucleação e crescimento; S.F.S. = separação de fases secundária.

4.2.2 Análise da morfologia local das blendas de XMAS/PS

Nos tópicos precedentes, a miscibilidade das blendas de XMAS/PS foi analisada do ponto de vista das transições vítreas, as quais medem estados de dispersão na escala micrométrica, ou seja, são dados baseados em uma baixa resolução espacial. Por outro lado, processos de transferência de energia não-radiativa envolvendo pares D-A (doador-receptor) ocorrem na faixa espacial de poucos nanômetros. Nesse tópico a miscibilidade dessas mesmas blendas são analisadas a partir do decaimento da emissão de fluorescência do doador (grupos do tipo excímero fenílico) na presença do receptor (resíduos de 9-antrila) se estes estiverem separados por somente poucos nanômetros (distância de Förster). Portanto é uma medida da interpenetração de fases ao nível molecular, a qual pode indicar a presença de miscibilidade local ou revelar a morfologia local. Como mostramos na introdução, duas técnicas podem ser usadas para isto: espectroscopia de fluorescência no estado estacionário e com resolução temporal.

4.2.2.1 Espectroscopia de fluorescência no estado estacionário

A Figura 46a-c mostra os espectros de fluorescência no estado estacionário para as blendas de XMAS/PS e para os componentes puros, obtidos usando $\lambda_{exc} = 262$ nm. Observa-se em todos os espectros para as blendas, que há duas bandas principais: uma menos energética entre 380 e 500 nm atribuída à emissão dos grupos 9-antrilas nos copolímeros de XMAS e uma outra mais energética na faixa de 270 a 350 nm da emissão dos grupos fenílicos. Entretanto, como é mostrada, essa última banda de maior energia, dependendo da composição da blanda, está centrada de forma distinta. A banda centrada em 310 nm é como aquela no espectro do PS (Figura 27) e aparece em amostras mais ricas em PS (80 e 95% de PS). As bandas centradas em 289 nm (MMAS, EMAS) ou 296 nm (nBMAS) são como aquelas dos espectros dos copolímeros puros (Figura 27) e aparecem nas composições simétricas e mais ricas no copolímero (80 e 95% de copolímero). Além do mais, as bandas de fluorescência dos grupos fenílicos estão sempre em sobreposição com a banda de absorção do grupo 9-antrila, que é uma condição necessária para a ocorrência de transferência de energia não-radiativa (NRET).

A prova definitiva de ocorrência de transferência de energia não radiativa (NRET), baseada em dados de medidas em condições fotoestacionárias, seria uma comparação entre as intensidades de fluorescência do excímero de filmes de copolímeros de mesma espessura e aproximadamente de mesma massa molar com e sem grupos 9-antrila ligados. Se houver ocorrência de NRET, deveria resultar em uma menor intensidade nessa banda (em 340 nm) para o copolímero marcado com grupos 9-antrila (como os desse estudo). Nesse estudo não foi realizada a síntese dos mesmos copolímeros sem grupos 9-antrila ligados, entretanto, existem diversas evidências na literatura de ocorrência de NRET entre grupos fenílicos

exciméricos e derivados de antraceno [178, 181]. Itagaki estudou a influência da massa molar no processo de transferência de energia não-radiativa em poliestirenos com grupos 9-antrila ligados nos finais de cadeias e fez a comparação das intensidades acima mencionada mostrando a ocorrência de NRET para esses pares D-A ligados covalentemente [219].

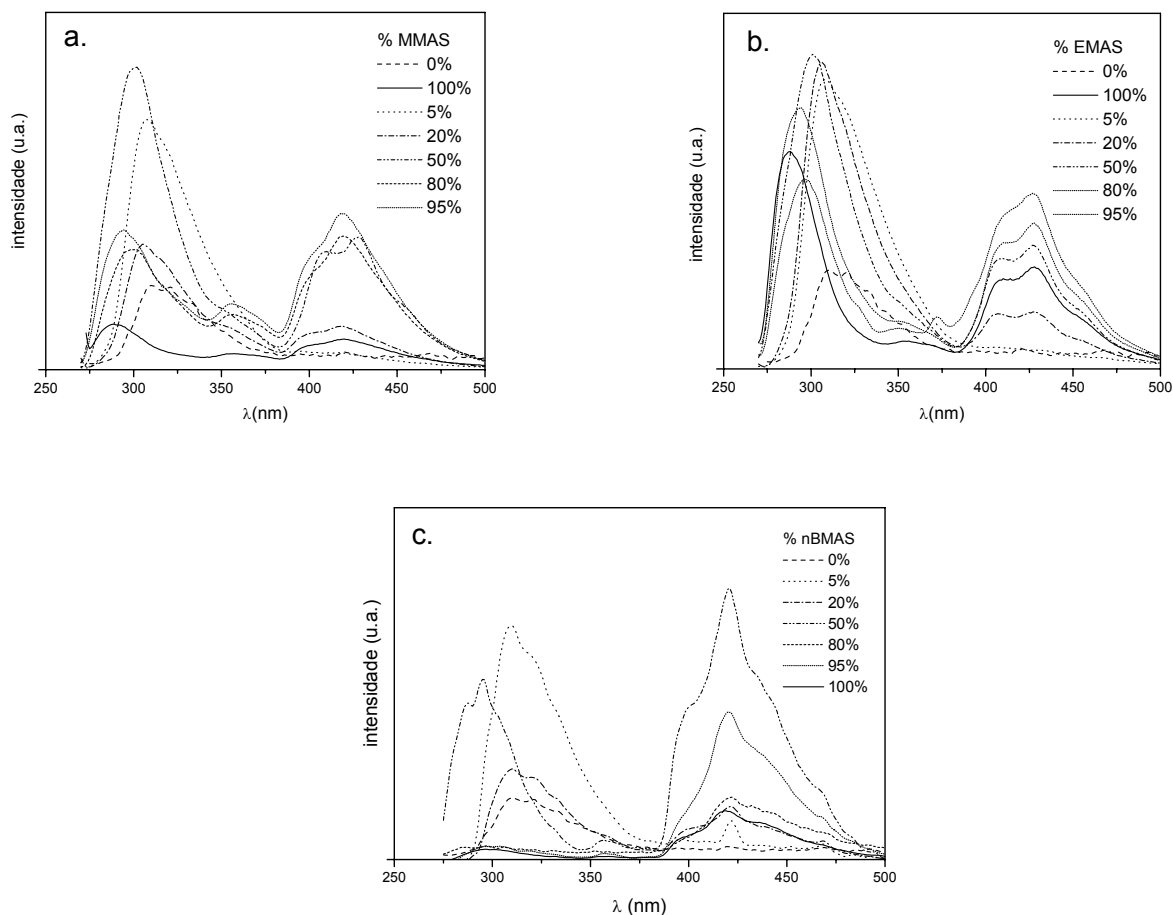


Figura 46. Espectros de fluorescência dos filmes das blendas de (a)MMAS/PS, (b)EMAS/PS e (c)nBMAS/PS. $\lambda_{exc}=262$ nm.

Observa-se nos espectros das Figura 46a-c que as intensidades relativas entre a banda mais energética e a banda menos energética não possuem uma relação simples com a respectiva composição. Na introdução da presente tese, foi mostrado que uma maior eficiência quântica do processo de transferência de energia de um doador para um receptor (sensibilização) implica numa maior diminuição da intensidade de fluorescência do doador na presença do receptor comparada à intensidade de fluorescência na ausência do doador, como sugerido pela Eq. (30), e é óbvio que isso somente pode ser alcançado se a razão entre o número de receptores excitados por sensibilização e o número de doadores diretamente excitados [Eq.

(26)] for alta. Entretanto, essas relações somente são verdadeiras se não ocorrer excitação direta do receptor, que não é o caso do presente sistema: parte da emissão pelos resíduos 9-antrila, correspondente a banda menos energética, se deve a excitação direta, em decorrência da banda de absorção β na região do ultravioleta, apresentada pelos derivados de antraceno [156].

A Figura 47 exibe os resultados das medidas da fluorescência no estado estacionário do excímero e do monômero, I_E/I_M , em função da composição do copolímero, obtidos dos espectros das Figura 46a-c, onde I_E é a intensidade de fluorescência do excímero tomada em 340 nm e I_M é a intensidade de fluorescência do cromóforo isolado tomada em 280 nm. É mostrado que I_E/I_M diminui com o aumento do teor de XMAS de 5 a 50%, e finalmente I_E/I_M se mantém constante para todas as outras composições. O valor dessa razão resulta das contribuições vindas do homopolímero PS na blenda e dos blocos de PS no copolímero XMAS e reflete a organização de novelo intra e intercadeias. A emissão do tipo excimérica é mais importante para altas concentrações de grupos fenílicos em uma fase específica e em sistemas onde os blocos de PS adquirem conformações enoveladas. Por outro lado, valores mais baixos de I_E/I_M , refletem cadeias mais estendidas no sistema resultante de uma miscibilidade parcial entre os componentes (interações intercadeias e intercomponentes) ou sistemas onde os grupos fenílicos estão separados por blocos de metacrilato e, portanto não podem alcançar a conformação enovelada necessária para a estrutura do tipo excimérica.

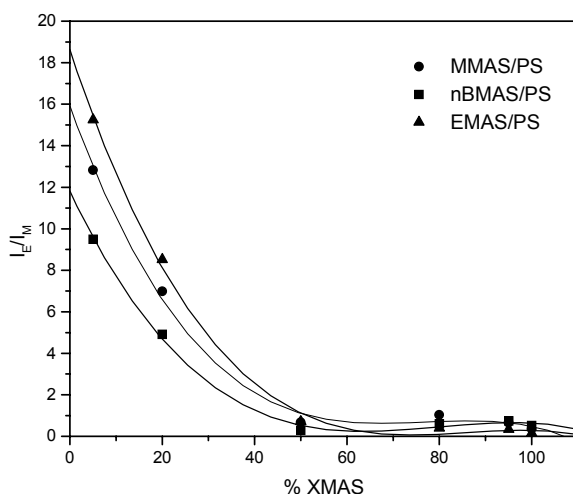


Figura 47. Dependência de I_E/I_M para as blendas de MMAS/PS, EMAS/PS e nBMAS/PS. I_E é tomado em 340 nm e I_M é tomado em 280 nm.

Os resultados acima podem ser correlacionados com as morfologias obtidas nos tópicos anteriores. As blendas de XMAS/PS em composições ricas em PS apresentaram, de forma geral, uma única transição

vítrea alargada por DSC, e as morfologias obtidas por EFM, revelam fases distribuídas de forma altamente difusas (em blendas com 5% de copolímero) ou interconectadas (em blendas com 20% de copolímero), que são caracteristicamente morfologias produzidas pelo mecanismo de decomposição spinodal, e em decorrência disso, são morfologias que evoluem segundo uma flutuação de concentração dos componentes, nas fases que estão sendo formadas. Portanto é de se esperar que cada fase seja constituída de uma mistura, e conseqüentemente, esteja ocorrendo uma grande quantidade de interações intercadeias e intercomponentes. Por outro lado, as blendas de XMAS/PS com teor de XMAS $\geq 50\%$ mostraram morfologias, reveladas por EFM, produzidas primariamente por mecanismo de nucleação e crescimento e, conseqüentemente, são do tipo em que os núcleos formados crescem continuamente a uma concentração constante dentro de cada domínio e, dessa forma, há uma maior probabilidade de que as fases produzidas sejam mais puras, onde somente pode haver a formação de excímeros intramoleculares e conseqüentemente há predominância de interações intercadeias.

Os espectros de fluorescência para as blendas mais ricas em PS (5 e 20% de XMAS) nas Figura 46a-c mostram que as bandas de maior energia estão centradas em 307 a 305 nm (MMAS/PS), 308 e 306 nm (EMAS/PS) e 310 nm (nBMAS/PS). A banda correspondente ao PS puro está centrada em 310 nm e, portanto há um deslocamento em direção à emissão de grupos fenílicos exciméricos quando é aumentado o tamanho da cadeia alifática dos grupos ésteres dos copolímeros. Pode-se então antecipar que de uma forma generalizada, há uma ligeira tendência ao aumento de resposta devido à promoção de interação específica, quando o tamanho da cadeia alifática dos grupos ésteres laterais nos copolímeros são aumentados, seguindo uma ordem de polaridade do meio e, portanto nessas composições, a miscibilidade aumenta com o tamanho da cadeia alifática.

Nos espectros de fluorescência das blendas de composição simétrica, as bandas mais energéticas estão centradas em 302 (MMAS/PS), 301 (EMAS/PS) e 295 nm (nBMAS/PS). Nos espectros de fluorescência das blendas de MMAS/PS e EMAS/PS, os máximos de intensidade estão deslocados 13 nm em relação aos dos copolímeros puros (289 e 288 nm), mas o máximo de intensidade da última está somente 1 nm espaçado em relação ao da correspondente no espectro do nBMAS puro (296 nm). Isso sugere, portanto, que para as duas primeiras blendas, há a predominância de micro-ambientes de PS puro e de copolímero puro (MMAS e EMAS) visto que tanto os excímeros do PS como os anéis fenílicos dos copolímeros emitem de forma independente resultando em uma única banda larga centrada entre os máximos dos componentes puros. Por outro lado, na blenda de nBMAS/PS, a banda de maior energia está mais deslocada para a emissão do copolímero nBMAS, indicando a existência de miscibilidade, e isso

pode ser visto na micrografia da Figura 34a, onde é mostrada uma interface larga fluorescente, entretanto menos fluorescente do que a fase rica em copolímero.

Nos espectros de fluorescência para as blendas com 80% de copolímero, as bandas mais energéticas estão centradas em 302 (MMAS/PS), 296 (EMAS/PS) e 297 nm (nBMAS/PS). Para a blenda de MMAS/PS, existe um ligeiro deslocamento em direção à emissão dos excímeros, em decorrência da formação de excímeros intermoleculares entre as cadeias de PS e MMAS e, portanto para a promoção de interação específica resultando em miscibilidade. E de fato, os dados de DSC mostram uma única transição vítrea bem alargada em relação aos componentes puros. Além do mais a micrografia da Figura 43c mostra uma fase mais rica em MMAS aparentemente misturada com PS. No espectro de fluorescência da blenda de EMAS/PS, a banda mais energética se encontra menos deslocada em relação ao copolímero puro, porém mais deslocada para a formação de excímeros, em concordância com a micrografia da Figura 43f. O espectro de fluorescência para a blenda de nBMAS/PS mostra um máximo que confere com o do copolímero puro em uma diferença de apenas 2 nm, e portanto deve mostrar uma matriz mais pura do material fluorescente. Essa constatação é concordante com a formação de apenas excímeros intramoleculares, visto que a emissão do nBMAS puro tem um máximo centrado em 296 nm, o qual se encontra ligeiramente afastado da emissão de anéis fenílicos monoméricos (cerca de 280 nm).

As blendas mais ricas nos copolímeros (95% de XMAS) apresentam bandas de emissão mais energéticas centradas em 294 nm (MMAS/PS e EMAS/PS) e 297 nm (nBMAS). As duas primeiras estão nitidamente deslocadas em relação aos copolímeros puros e, portanto indicando a ocorrência de miscibilidade devido à interação específica promovida pelos excímeros intermoleculares. Essa morfologia local se ajusta à observação da morfologia macroscópica das Figura 44a-d, e aos valores das T_g 's obtidos por DSC e DMA na Tabela XVII. Por outro lado, na blenda de nBMAS/PS dessa mesma composição o máximo da banda mais energética está centrado exatamente no mesmo comprimento de onda que o nBMAS puro, e portanto a matriz e os pequenos domínios da separação de fase secundária da Figura 35 contém o copolímero em fases segregadas. Além disso, esses resultados também estão em concordância com os valores das T_g 's obtidos por DSC na Tabela XVI.

Como pode ser visto na Figura 46, os espectros são muito complexos, não havendo uma relação sistemática entre as intensidades das bandas e as composições. Portanto, a espectroscopia no estado estacionário não é a melhor forma de analisar a NRET, e como será visto na seqüência, a espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo permite uma análise mais direta da NRET.

4.2.2.2 Espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo

Foi mostrado na introdução dessa tese e na discussão do tópico 4.1.5 que o tempo de decaimento para a fluorescência do doador diminui na presença de um receptor, de acordo com a teoria de Förster para o processo de transferência de energia não-radiativa. Portanto é esperado uma diminuição no tempo de vida de fluorescência dos grupos fenílicos exciméricos para distâncias menores do que a distância característica de Förster ($R_0 = 1,54$ nm para o par D-A de acordo com a referência [178]) se houver miscibilidade. A eficiência desse processo é também dependente da sobreposição espectral entre a emissão do doador e a absorção do receptor, como mostrado na Figura 27. A partir dessa figura pode ser visto que a sobreposição espectral entre a emissão dos grupos fenílicos isolados e a absorção dos grupos 9-antrila são muito pequenas e, conseqüentemente, o processo de transferência de energia mais importante envolverá os grupos 9-antrila no copolímero XMAS e o poliestireno em vez dos grupos estírilas do copolímero XMAS.

A Tabela XVIII mostra os resultados das medidas de decaimento de fluorescência, ou seja, os tempos de vida médios de fluorescência dos excímeros monitorados em 340 nm formados pela associação de pares de grupos fenílicos excitados (doadores), suprimidos ou não devido a presença dos grupos 9-antrila (receptores). Em todas as deconvoluções dos decaimentos dos excímeros ($\lambda_{em}=340$ nm) foram observados pelo menos duas componentes: uma mais rápida na faixa de 2,7 a 4,5 ns que corresponde ao processo de aniquilação singlete-singlete, como observado para o homopolímero PS e uma componente mais lenta (tempo mais longo) que corresponde à emissão normal do excímero formado por grupos fenílicos. Essa componente mais lenta é que será referida como o tempo de decaimento do doador a uma certa distância do receptor (grupos 9-antrila). Para algumas blendas aparece ainda uma componente muito rápida na faixa de 0,3 a 0,8 ns que é devido ao espalhamento da lâmpada, e é necessária para o ajuste da curva, mas não será levada em consideração nas análises dos resultados. Portanto, os tempos curtos (até 4,5 ns) são independentes da blenda e da composição, mas tempos longos (acima de 4,5 ns) dependem da blenda e da composição. Desses dados, é difícil estabelecer uma correlação sistemática com a morfologia e os desvios padrões são em geral altos demais. Em função disso, utilizou-se um outro tipo de tratamento para o cálculo dos tempos de decaimento. Assumindo-se que esses sistemas são muito heterogêneos, utilizou-se o método da análise de distribuição, conforme discutido no item 1.8.

Tabela XVIII. Dados de decaimento de fluorescência para a emissão em 340 nm (excímeros fenílicos) ($\lambda_{\text{exc}} = 262$ nm) obtidos pelo método de Marquardt (distribuição de tempos de vida) para as blendas de MMAS/PS, EMAS/PS e nBMAS/PS. As percentagens entre parênteses se referem aos pesos relativos. As correspondentes curvas de decaimento se encontram tabeladas no apêndice.

blenda		05/95	20/80	50/50	80/20	95/05	100/0
MMAS/PS	$\langle \tau_i \rangle$ (ns)	2,8 ± 0,2 (4,3%)	2,8 ± 1,1 (4,9%)	2,7 ± 0,2 (6,1%)	4,3 ± 0,1 (9,0%)	4,5 ± 1,1 (12,4%)	
		11,0 ± 1,6 (32,2%)	16,2 ± 5,8 (95,1%)	14,4 ± 1,9 (59,0%)	16,5 ± 0,9 (60,7%)		
		20,3 ± 2,9 (63,5%)				23,5 ± 9,6 (69,6%)	
	χ^2	1,08	1,13	1,13	1,09	1,11	
EMAS/PS	$\langle \tau_i \rangle$ (ns)	3,2 ± 0,1 (3,1%)	3,6 ± 0,1 (3,4%)	3,4 ± 0,1 (5,0%)	4,6 ± 0,1 (5,6%)		
		11,8 ± 0,8 (36,7%)	11,6 ± 1,5 (42,4%)	13,9 ± 1,1 (48,8%)	14,5 ± 1,5 (43,0%)		
		21,9 ± 1,5 (60,2%)	22,7 ± 2,5 (54,2%)			20,7 ± 15,3 (96,7%)	
	χ^2	1,25	1,14	1,02	1,14	1,12	
nBMAS/PS	$\langle \tau_i \rangle$ (ns)	3,2 ± 1,1 (6,0%)	3,2 ± 1,4 (7,2%)	3,2 ± 0,9 (7,6%)	2,8 ± 0,2 (9,8%)	2,7 ± 0,2 (5,7%)	3,0 ± 0,3 (11,9%)
		17,8 ± 5,6 (93,0%)	20,0 ± 6,4 (91,5%)	21,8 ± 10,9 (91,6%)	13,2 ± 1,4 (24,5%)	13,0 ± 1,2 (11,7%)	11,3 ± 0,9 (12,8%)
	χ^2	1,08	1,03	1,13	1,17	1,09	1,03

4.2.2.2.1 Blendas de XMAS/PS com 5 e 20% de copolímero

A Figura 48 mostra as distribuições de tempos de vida obtidas pelo método de Marquadt para as blendas de XMAS/PS com 5% e 20% de copolímero, as quais apresentam domínios interconectados. Os dados de distribuição de tempos de vida para as blendas de MMAS/PS e EMAS/PS ricas em PS (95% de PS) mostram duas componentes para a emissão dos excímeros com distribuições não muito alargadas: 11,0 ± 1,6 ns, 20,3 ± 2,9 ns (MMAS/PS) e 11,8 ± 0,8 ns, 21,9 ± 1,5 ns (EMAS)(Tabela XVIII). A primeira componente corresponde à emissão dos grupos fenílicos exciméricos suprimida pelas espécies de captura (grupos 9-antrila) no processo de transferência de energia. Como discutido anteriormente, a probabilidade do processo de transferência de energia é fortemente dependente da sobreposição entre a emissão de fluorescência do doador (Figura 46a) e o espectro de absorção do receptor (Figura 27). Essa sobreposição é muito pequena para os copolímeros puros. Portanto, uma velocidade de decaimento muito rápida

(semelhante ao do copolímero de nBMAS dada na Tabela XVIII) se deve mais provavelmente às mudanças das propriedades micro-ambientais (proximidade intercadeias dos grupos fenílicos e metacrílicos) do que pela miscibilidade polimérica e interpenetração das cadeias de PS e XMAS.

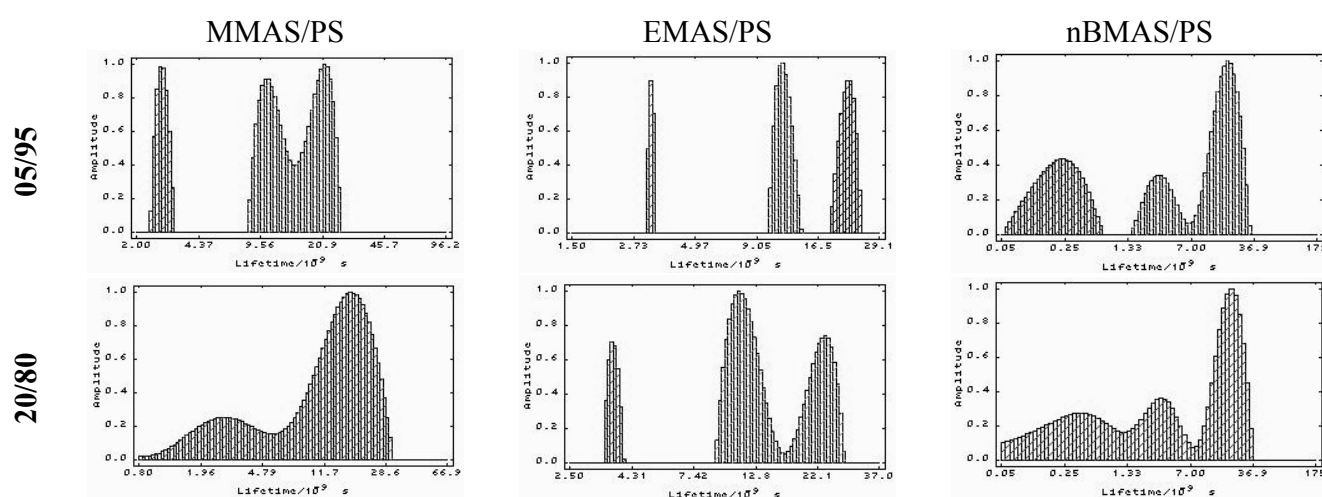


Figura 48. Distribuições de tempos de vida de fluorescência obtidos pelo método de Marquardt de excímeros fenílicos ($\lambda_{exc} = 262$ nm, $\lambda_{em} = 340$ nm) em filmes de blendas de XMAS/PS com 5% e 20% de copolímero.

A segunda componente que é mais lenta corresponde à emissão dos grupos fenílicos exciméricos sem a influência das espécies de captura e, portanto à presença de cadeias de PS isoladas na matriz. Observa-se na Figura 48 que a distribuição para a blenda de MMAS/PS é mais alargada e é bimodal implicando em uma maior distribuição de distâncias entre os grupos fenílicos na conformação dobrada e os grupos 9-antrila. Esses resultados estão em concordância com as micrografias das Figura 40a-d onde é mostrado microrregiões bastante fluorescentes na matriz não fluorescente, e particularmente nas blendas de MMAS/PS onde essas microrregiões parecem estar interconectadas formando a morfologia co-contínua (Figura 40).

A distribuição de tempos de vida para a blenda de nBMAS/PS com 5% de nBMAS (Figura 48) mostra uma única componente de decaimento médio para os grupos fenílicos exciméricos ($17,8 \pm 5,6$ ns), a qual é mais rápida e mais alargada em relação ao do excímero de PS em decorrência da transferência de energia intermolecular originada da captura de emissão dos excímeros nos blocos de PS pelos grupos 9-antrila localizados dentro da distância de Förster. Além disso o alargamento da distribuição é reflexo de uma ampla faixa de micro-composições na matriz da blenda, com micro-ambientes variando de mais rico para mais pobre em copolímero e a micrografia da Figura 31a mostra justamente gradientes de fases sem interface bem definida. De acordo com o processo de transferência de energia não-radiativa de Förster, a

diminuição do decaimento de fluorescência a partir do doador na presença do receptor requer que a distância média entre esses grupos seja semelhante à distância de Förster, 1,54 nm. Visto que a transferência de energia que ocorre é entre as cadeias de PS e nBMAS, ela também requer algum grau de interpenetração de ambas as fases, o que explica a morfologia observada e a miscibilidade detectada por DSC e DMA.

A Figura 48 mostra as distribuições de tempos de vida de fluorescência dos grupos fenílicos exciméricos para as blendas de XMAS/PS com 20% de copolímero. Essas distribuições são nitidamente bastante alargadas para as blendas de MMAS/PS e nBMAS/PS, as quais exibem uma morfologia contínua (Figura 33a-c e Figura 41d-f) e possuem tempos de vida médios de $16,2 \pm 5,8$ ns e $20,0 \pm 6,4$ ns, respectivamente. Novamente, os valores mais baixos para os tempos de vida de decaimento refletem a presença de transferência de energia que requer interpenetração e miscibilidade parcial, como mostrado também pelos dados de DSC (uma única T_g) e DMA (valor de T_g entre as T_g 's dos componentes puros). Novamente, uma distribuição mais larga dos tempos de vida reflete a heterogeneidade da distribuição de distâncias dos cromóforos em torno da distância de Förster. Por outro lado, a distribuição de tempos de vida de fluorescência dos grupos fenílicos exciméricos para a blenda de EMAS/PS de mesma composição mostra duas componentes, uma com tempo de vida médio de $11,6 \pm 1,5$ ns e outra componente mais lenta de $22,7 \pm 2,5$ ns, semelhantemente à blenda de composição mais rica em PS (95% de PS) discutida anteriormente e, portanto é uma blenda que apresenta microfases segregadas.

Essa análise mostra, portanto, que na escala do raio de Förster, escala nanoscópica, ocorre interpenetração entre as fases com transferência de energia muito eficiente, mas também existem domínios nos quais os excímeros de estireno estão mais isolados, o que é coerente com as diferenças de intensidades de emissão dos grupos 9-antrila quer ao longo da direção do plano do filme, quer ao longo da direção transversal (Figura 41g-h).

4.2.2.2 Blendas de XMAS/PS com 50, 80 e 95% de copolímero

A distribuição de tempos de vida de fluorescência dos grupos fenílicos exciméricos para a blenda de nBMAS/PS na composição simétrica, mostrada na Figura 49, é uma distribuição bimodal onde o tempo de vida médio para a emissão normal ($21,8 \pm 10,9$ ns) e o tempo de vida para a aniquilação singlete-singlete ($3,2 \pm 0,9$ ns) exibem amplitudes semelhantes. Além disso a distribuição do decaimento mais longo é muito mais larga, revelando heterogeneidade no sistema, em concordância com a morfologia da Figura 34a. Em função disto e analisando-se os dados anteriores, propõe-se que esse sistema tenha pelo menos três tipos de domínios característicos: um composto de PS, o segundo composto de copolímero e o

terceiro onde uma miscibilidade parcial é observada (provavelmente envolvendo a interface larga) e que contribui para a grande largura na distribuição de tempos de decaimento.

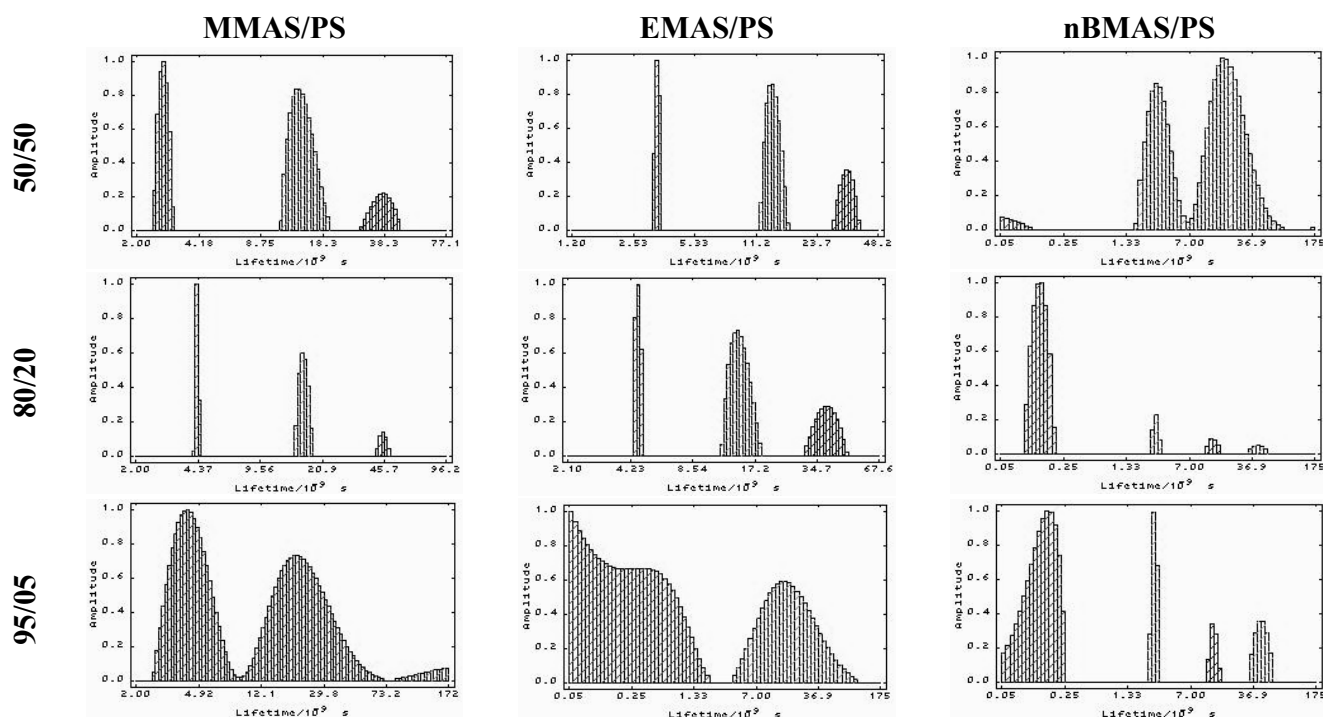


Figura 49. Distribuições de tempos de vida de fluorescência obtidos pelo método de Marquardt de excímeros fenílicos ($\lambda_{exc} = 262$ nm, $\lambda_{em} = 340$ nm) em filmes de blendas de XMAS/PS com 50, 80 e 95% de copolímero.

Em contraste, para as outras duas blendas de composição simétrica (MMAS/PS e EMAS/PS), para as blendas com 80% de copolímero e para a blenda de nBMAS/PS com 95% de copolímero, as distribuições de tempos de vida de fluorescência dos grupos fenílicos exciméricos (Figura 49) mostram componentes com decaimentos mais estreitos (Tabela XVIII), semelhante ao do copolímero de nBMAS puro. Para esses sistemas ocorre decaimentos médios exciméricos mais rápidos (13 a 14 ns) e como discutido anteriormente, para as blendas de MMAS/PS e EMAS/PS com 5% de copolímero, essas velocidades de decaimento são devido à proximidade intercadeia dos grupos fenílicos e metacrílicos na matriz rica em copolímero. Portanto, essas blendas constituem sistemas que apresentam segregação de microfases e são consideradas imiscíveis.

Na Figura 49 são mostrados as distribuições de tempos de vida de fluorescência para os grupos fenílicos exciméricos para as blendas de MMAS/PS e EMAS/PS com 95% de copolímero, as quais são muito largas com tempos de vida médios de $23,5 \pm 9,6$ ns e $20,7 \pm 15,3$ ns. Novamente, uma distribuição mais larga dos tempos de vida reflete a heterogeneidade das distribuições de distâncias dos luminóforos em

torno da distância de Förster e os valores mais baixos para os tempos de vida de decaimento refletem a presença de transferência de energia não-radiativa que requer interpenetração e miscibilidade parcial em concordância com as morfologias apresentadas por essas blendas nas Figura 44a-c em que fases difusas com regiões contendo pares doador-receptor mais próximos e mais separados (gradientes de concentração) e regiões contendo mais do copolímero puro.

4.2.2.3 Distribuições de tempos de vida de fluorescência dos grupos 9-antrila

A Tabela XX mostra as distribuições de tempos de vida de fluorescência dos grupos receptores 9-antrila para as blendas de XMAS/PS, e os dados para esses decaimentos são mostrados na Tabela XIX. Os tempos de decaimento dos grupos 9-antrila são muito pouco sensíveis a composição (para uma mesma blenda) e aos diferentes copolímeros (para blendas diferentes na mesma composição), sendo, dentro do desvio padrão, próximos a 10 ns, sendo sempre um decaimento monoexponencial e, portanto, característico de grupos isolados. Tempos semelhantes foram observados para antracenos substituídos [169, 194]. Além disso, nos copolímeros puros e em algumas blendas essas distribuições são estreitas. Portanto, esse decaimento pode ser bem representado por um decaimento mono-exponencial. Este resultado se correlaciona com observações dos espectros em condições foto-estacionárias para os quais se observa uma redução da intensidade relativa da banda 0-0. Naquela análise, indicou-se que havia duas possibilidades para o efeito: formação de agregados (que levaria a uma redução em τ) e processos triviais de transferência de energia (com pouco efeito sobre τ), parecendo, portanto, ser esse o caso.

Tabela XIX. Dados de decaimento de fluorescência para a emissão em 420 nm (9-antrila) ($\lambda_{exc} = 262$ nm) obtidos pelo método de Marquardt para as blendas de MMAS/PS, EMAS/PS e nBMAS/PS. As percentagens entre parênteses se referem aos pesos relativos. As correspondentes curvas de decaimento se encontram tabeladas no apêndice.

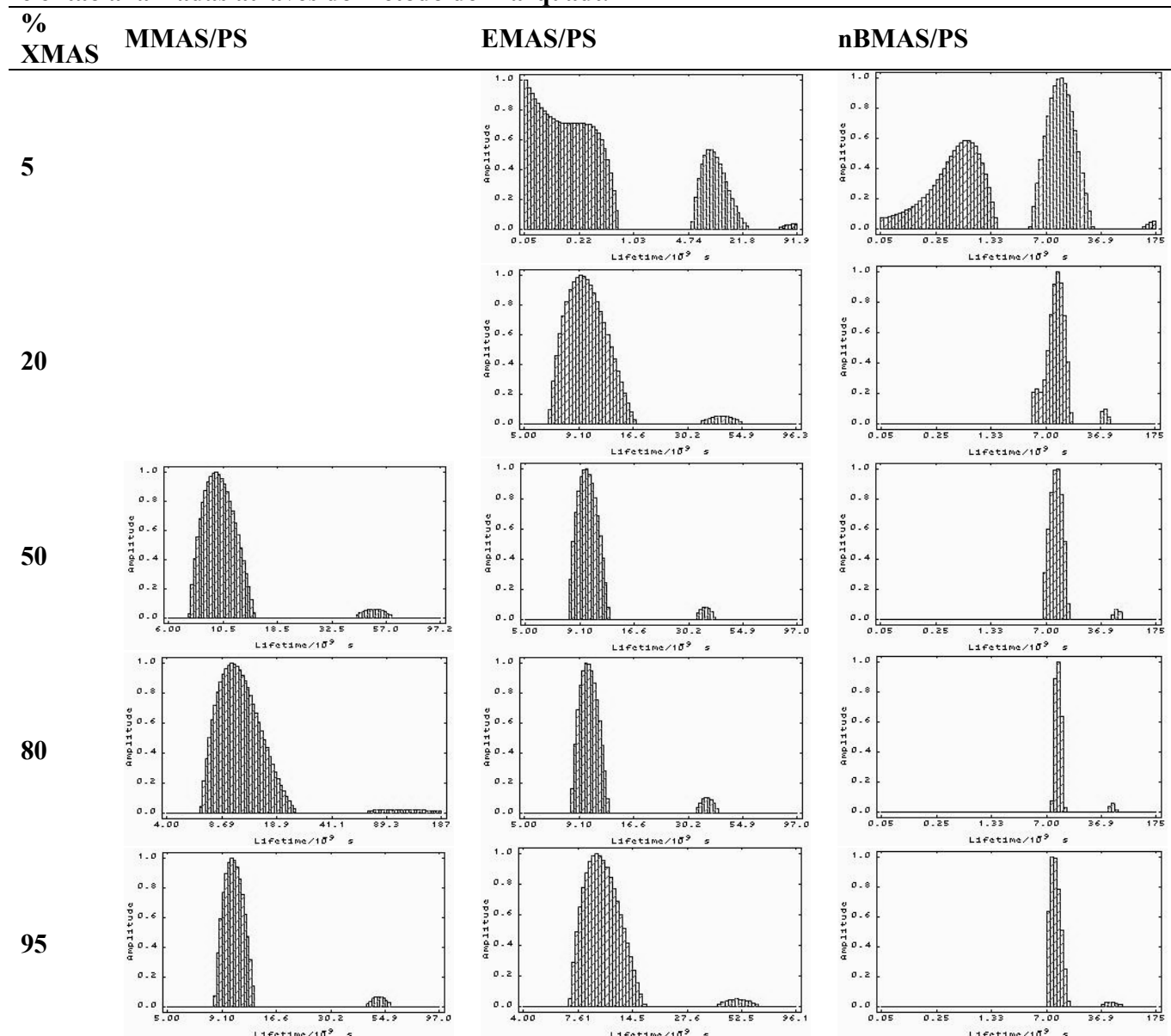
blenda		05/95	20/80	50/50	80/20	95/05	100/0
MMAS/PS	$\langle\tau_i\rangle$ (ns)			$10,2 \pm 1,6$ (84,8%)	$11,6 \pm 3,4$ (80,5%)	$10,4 \pm 1,0$ (82,5%)	$10,7 \pm 1,4$ (78,1%)
	χ^2			1,21	1,10	1,16	0,96
EMAS/PS	$\langle\tau_i\rangle$ (ns)	$10,5 \pm 3,7$ (78,2%)	$10,1 \pm 2,1$ (89,1%)	$10,0 \pm 1,0$ (87,8%)	$10,2 \pm 1,0$ (81,3%)	$10,3 \pm 2,0$ (87,7%)	$10,6 \pm 1,6$ (81,7%)
	χ^2	1,11	1,09	1,04	1,08	1,05	1,05
nBMAS/PS	$\langle\tau_i\rangle$ (ns)	$11,5 \pm 3,4$ (82,6%)	$9,9 \pm 2,2$ (83,1%)	$9,5 \pm 1,8$ (85,7%)	$9,3 \pm 1,5$ (86,3%)	$10,0 \pm 1,0$ (83,1%)	$10,2 \pm 1,0$ (82,7%)
	χ^2	1,08	1,16	1,16	1,19	1,05	1,05

Na Tabela XIX é claramente visto o alargamento da distribuição, representado pelo aumento do valor do desvio padrão, a partir dos copolímeros de nBMAS e EMAS puros em direção às blendas mais ricas em PS. Além do mais, a Figura 46c mostra que o processo de auto-absorção dos grupos 9-antrila aparecem nas blendas com alto teor de nBMAS, para o qual há um nítido decréscimo (ou desaparecimento) da intensidade relativa da banda vibracional 0-0. Auto-absorção e re-emissão são tipos de processos de transferência de energia que diminuem os tempos de vida de emissão da sonda fluorescente, de acordo com a seguinte equação:

$$\tau_F = \frac{\tau_F^0}{1 - aq_{FM}} \quad (84)$$

onde $a = 2.313[M](d/q_{FM})\int F(\bar{\nu}) \varepsilon(\bar{\nu}) d(\bar{\nu})$; $[M]$ é a concentração; $\varepsilon(\bar{\nu})$ é o coeficiente de extinção molar na frequência $\bar{\nu}$, d is a espessura da amostra; e q_{FM} é o rendimento quântico de fluorescência na ausência do processo de transferência de energia trivial. Esse é um processo muito eficiente para moléculas de antraceno e grupos antrila em decorrência da forte sobreposição (pequeno deslocamento de Stokes) entre suas bandas de excitação (absorção) e emissão de fluorescência (veja a Figura 27), as quais são também fortemente dependente da concentração. Portanto quando se aumenta a quantidade relativa de copolímero (especialmente de nBMAS) nas blendas, os processos de auto-absorção (uma propriedade intrínseca dos grupos 9-antrila) podem ocorrer simultaneamente com a NRET a partir dos grupos fenílicos exciméricos (um processo de intercadeia) e há um aumento do tempo de vida de decaimento de fluorescência (veja os valores de $\langle\tau\rangle$ para as blendas de 5% de PS para 80% de PS, na Tabela XVIII)

Tabela XX. Distribuições de tempos de vidas de fluorescência dos grupos 9-antrila ($\lambda_{exc}=262$ nm, $\lambda_{em}=420$ nm) nas blendas de MMAS/PS, EMAS/PS e nBMAS/PS. As curvas de decaimento foram coletadas em 1024 canais com no mínimo 1×10^4 contagens no canal de pico na temperatura ambiente e então analisadas através do método de Marquadt.



Visto que esse processo depende não somente da concentração, mas também se a cadeia do copolímero está mais enovelada, a probabilidade de um fóton emitido ser absorvido por um outro cromóforo aumenta. Para blendas miscíveis ou parcialmente miscíveis, a interpenetração das cadeias de ambos os polímeros deve diminuir o processo de transferência de energia trivial e, portanto o tempo de vida deve ser maior, como observado para blendas com 5 e 20% de nBMAS (Tabela XVIII). Além do mais

uma distribuição mais larga sugere que vários tipos de micro-ambientes envolvem o grupo 9-antrila e uma distribuição larga de probabilidades para o processo de transferência de energia trivial. A presença de vários tipos de processos de transferência de energia é confirmada pela diminuição do valor médio para a velocidade de decaimento, comparado com o decaimento para a amostra de concentração mais baixa (5% de copolímero nBMAS). Como antes, as distribuições de tempos de vida mostradas na Tabela XX (blendas de nBMAS/PS com 5 e 20% do copolímero, respectivamente) foram também mais largas e os tempos de vida médios são mais altos do que para o copolímero puro. Isso demonstra que o decaimento dos grupos 9-antrila nas blendas pode não ser ajustado a um decaimento mono-exponencial (enquanto que nos copolímeros podem ser) devido à ocorrência de processos com diferentes eficiências.

Como conclusão parcial, a técnica de espectroscopia de fluorescência estática e dinâmica possibilita estabelecer uma correlação entre o tamanho da cadeia alifática dos grupos ésteres dos copolímeros e a miscibilidade da blenda, mas primeiramente, algumas observações com relação a fatores que afetam a miscibilidade devem ser feitas: i. Nesse estudo é assumido que as massas molares dos copolímeros estão acima de um certo valor crítico, de forma que se pode fazer a suposição de que não há contribuição entrópica significativa para a miscibilidade, entre os sistemas estudados; ii. As unidades 9-vinil-antraceno copolimerizadas estão em teor molar percentual baixo o suficiente para garantir que estes não influenciam a miscibilidade. Com essas suposições, a correlação pode ser feita apenas em termos de unidades de interações específicas entre os monômeros de metacrilato de alquila e estireno, ou mesmo entre segmentos maiores. Observa-se, portanto, uma tendência nas blendas ricas em PS e na composição simétrica, para um aumento da miscibilidade e, conseqüentemente, da interação específica, com o aumento do tamanho da cadeia alifática do grupo éster das unidades de metacrilato de alquila.

No tópico 1.1.4 da introdução dessa tese foi mostrado que o segmento mais curto de estireno que afeta as interações de blendas binárias entre copolímeros de poli(estireno-co-metacrilato de alquila) (alquila=metila e n-butila), não é o monômero estireno, mas sim, a díada estireno-estireno [64]. Portanto, é possível justificar uma maior superfície de interações específicas entre os copolímeros de maior grupo éster (o nBMAS nesse caso) e o homopolímero PS, utilizando os argumentos acima e a suposição de que quanto maior o tamanho da cadeia alifática do grupo éster, maior é a probabilidade do copolímero XMAS ser produzido, através do mecanismo radicalar, com as unidades estírilas em uma certa conformação em que os grupos fenílicos estejam em posições estereoespecificamente opostas a esses grupos ésteres, em decorrência de um maior impedimento estérico. Infelizmente os dados de NMR para esses copolímeros são insuficientes, no intuito de fazer uma caracteriza micro-estrutural mais detalhada, visto que os espectros foram obtidos em condições de desacoplamento. Uma segunda hipótese, é que o aumento da superfície de

interações específicas esteja favorecido sob uma condição de menor polaridade do meio e, conseqüentemente, quando se utilizam copolímeros com grupos ésteres maiores.

No próximo tópico, será apresentado os estudos com as blendas de poli(acrilato de 2-etil-hexila-co-estireno) com poliestireno (EHAS/PS), onde a incorporação do copolímero EHAS deve proporcionar uma diminuição da polaridade total do meio, um volume livre muito maior no copolímero, possibilitando uma maior interpenetração intercadeias e a combinação de dois materiais com propriedades mecânicas muito diferentes. Com base no que foi observado para as blendas de XMAS/PS espera-se, portanto, um aumento da miscibilidade nessas blendas.

4.3 BLENDA DE POLI(ACRILATO DE 2-ETIL-HEXILA-CO-ESTIRENO) (EHAS) E POLIESTIRENO (PS)

4.3.1 Análise morfológica e propriedades térmicas das blendas de EHAS/PS

Na Figura 50 são mostrados as curvas de DSC (segunda corrida) para as blendas de EHAS/PS e seus componentes puros EHAS e PS, com uma razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Os dados das T_g 's obtidos as curvas de DSC da Figura 50 para cada amostra são mostrados na Tabela XXI, e a tendência desses dados de T_g versus composição é analisada juntamente com a morfologia determinada por microscopia de epifluorescência nas Figura 51a-e.

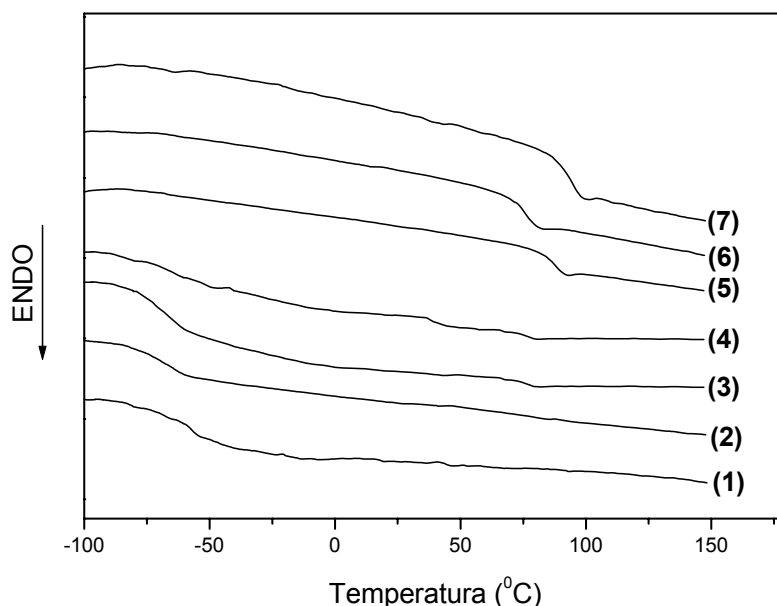


Figura 50. Curvas de DSC (segunda corrida) das blendas de EHAS/PS com (1) 0%, (2) 5%, (3) 20%, (4) 50%, (5) 80%, (6) 95% e (7) 100% de PS em massa.

Tabela XXI. Valores das temperaturas de transição vítrea, determinados por DSC (no segundo aquecimento), para as blendas de EHAS/PS e seus componentes puros.

EHAS/PS	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
PS	91 (13)*
05/95	75 (12)
20/80	87 (12)
	-71 (35)
50/50	42 (10)
	76 (12)
	-70 (33)
80/20	77 (13)
	-69 (32)
95/05	-69 (32)
EHAS	-58 (32)

* Os valores entre parêntese representam as larguras das transições (diferença entre as temperaturas final e inicial na transição vítrea) determinadas por DSC.

A Figura 51a mostra a micrografia de epifluorescência da blenda com 5% de copolímero EHAS e nela pode-se ver nitidamente uma matriz contínua fracamente fluorescente (PS) com poucos e pequenos domínios (10 a 30 μm) muito fluorescentes dispersos (azul mais intenso) (EHAS). A curva de DSC para essa blenda (curva 6 na Figura 50) resultou em uma única T_g muito nítida em 75 $^{\circ}\text{C}$, mais próxima à T_g do PS puro (91 $^{\circ}\text{C}$) e isso indica que, possivelmente, está ocorrendo miscibilidade na matriz na qual, a fluorescência fraca revela a dispersão do EHAS no PS. Como já discutido anteriormente, a ausência da T_g do componente rico no material bastante fluorescente (domínios de EHAS) no termograma é resultado da pouca sensibilidade da técnica quando o menor componente está em proporção muito extrema. Observa-se que nesse caso (blendas de EHAS/PS) este problema da insensibilidade em respeito ao menor componente é bastante simétrico, ou seja, tanto nas blendas ricas em EHAS quanto nas ricas em PS não foi possível observar a transição vítrea do menor componente (veja curvas 2 e 6 na Figura 50).

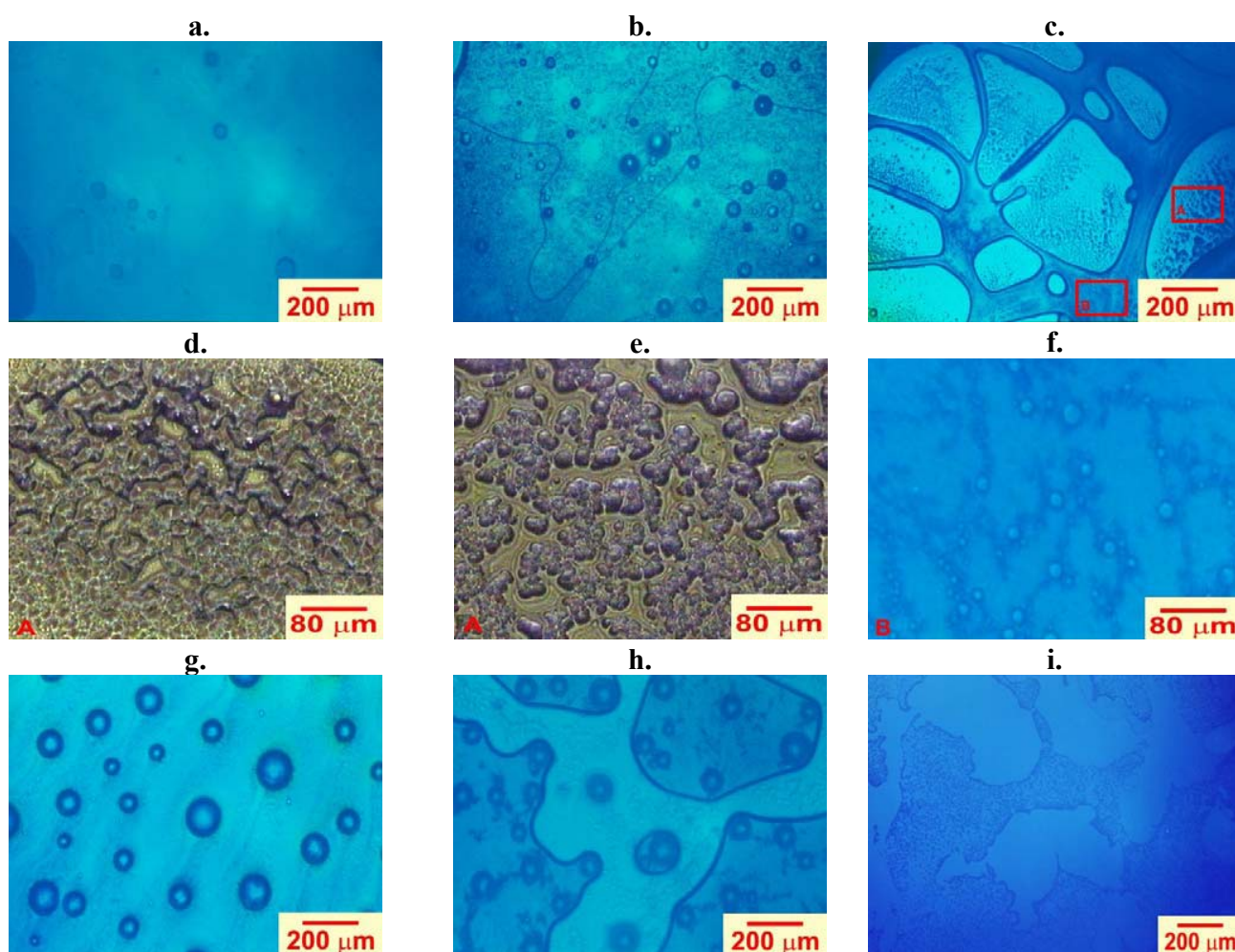


Figura 51. Micrografias de EFM de amostras de blendas EHAS/PS: (a)TOM da blenda com 5% de EHAS; (b)TOM da blenda com 20% de EHAS com recozimento; (c)TOM da blenda com 50% de EHAS; (d)TOM mais ampliada da região A em (c) sem recozimento; (e)TOM mais ampliada da região A em (c) com recozimento; (f)R-FOM mais ampliada da região B em (c) com recozimento; (g)TOM da blenda com 80% de EHAS sem recozimento; (h)TOM da blenda com 80% de EHAS com recozimento; (i)R-FOM da blenda com 95% de EHAS com recozimento.

Na micrografia da Figura 51b, para a blenda recozida com 20% de EHAS, observa-se uma morfologia semelhante à anterior, mas com uma quantidade maior de domínios fluorescentes dispersos na matriz fracamente fluorescente. Além disso, a heterogeneidade na matriz é bastante nítida, com zonas muito difusas mais fluorescentes do que outras, as quais se encontram distribuídas em toda a amostra. Novamente a curva de DSC para essa blenda (curva 5 na Figura 50) exibe uma única T_g bastante nítida em $87\text{ }^{\circ}\text{C}$, que é praticamente a T_g do PS puro e, embora não se tenha detectada a transição vítrea do outro componente, essa blenda constitui um típico sistema imiscível.

A blenda de EHAS/PS de composição simétrica (Figura 51c) exibe domínios fracamente fluorescentes, muito grandes e bem definidos, os quais parecem se originar da fratura de domínios ainda maiores, dispostos uns aos outros em ampla diversidade de formatos que lembram peças de quebra-cabeças que se combinam. Além do mais, observa-se um processo de separação de fases secundária ocorrendo nesses domínios grandes, como mostrado na Figura 51d, exibindo uma morfologia co-contínua com as fases fortemente fluorescente e não fluorescente interconectadas e, portanto provavelmente formada pelo mecanismo do tipo decomposição spinodal. Esses domínios coexistentes se rompem com o processo de recozimento da amostra, como mostrado na Figura 51e, e portanto apresentando uma outra característica do mecanismo de decomposição spinodal. Os grandes domínios fracamente fluorescentes se encontram cercados por valas contendo material com fluorescência mais intensa, correspondendo à matriz rica no copolímero EHAS, melhor visualizada na R-FOM da Figura 51f. Em concordância com a morfologia apresentada, a curva de DSC para essa blenda (curva 4 na Figura 50) exibe pelo menos três transições vítreas com T_g 's em -71 (transição muito larga), 42 (transição estreita) e 76 °C o que sugere uma miscibilidade parcial ocorrendo na matriz e na separação secundária dos grandes domínios.

Diferentemente das blendas ricas em PS, a micrografia na Figura 51g para a blenda não recozida de EHAS/PS com 80% de EHAS mostra diversos domínios esféricos fluorescentes com a presença das zonas de exclusão, com ampla distribuição de tamanhos em uma matriz com material fluorescente disperso de forma difusa. O recozimento da amostra (Figura 51h) provoca uma drástica mudança nessa matriz, por criar zonas bem definidas ricas em material fluorescente e outras muito pouco fluorescentes separadas por interfaces muito nítidas. A separação de fases por nucleação e crescimento é provavelmente o mecanismo que define essa morfologia. São observados dois valores de T_g 's (-70 e 77 °C) a partir das curvas de DSC (curva 3 na Figura 50), e portanto indicando a ocorrência de miscibilidade na matriz e nos domínios.

A morfologia da blenda de EHAS/PS com 95% de EHAS é mostrada na Figura 51i e é nitidamente um sistema heterogêneo com pontos (domínios) muito pequenos não fluorescentes sobre a matriz altamente fluorescente. O único valor de T_g de -69 °C mostrada pela curva de DSC (curva 2 na Figura 50) indica que a matriz é constituída dos dois componentes em um estado de alta dispersão e, embora não se seja apresentada na curva a componente correspondente ao PS, essa blenda deve apresentar alguma miscibilidade.

A Figura 52 resume a influência da dependência da composição na morfologia para as blendas de EHAS/PS e descreve a relação entre as T_g 's obtidas por DSC e as composições para as blendas de EHAS/PS. Também foram inclusas algumas micrografias representando o mecanismo de separação de fases para uma faixa de composição, a partir das blendas miscíveis (teor de EHAS < 20%) (em baixos

teores de EHAS), para blendas imiscíveis com a predominância do mecanismo de nucleação e crescimento (em teores mais altos de EHAS) onde ocorreu separação de fases secundária pelo mecanismo de decomposição spinodal e para as blendas parcialmente miscíveis (em teores muito altos de EHAS).

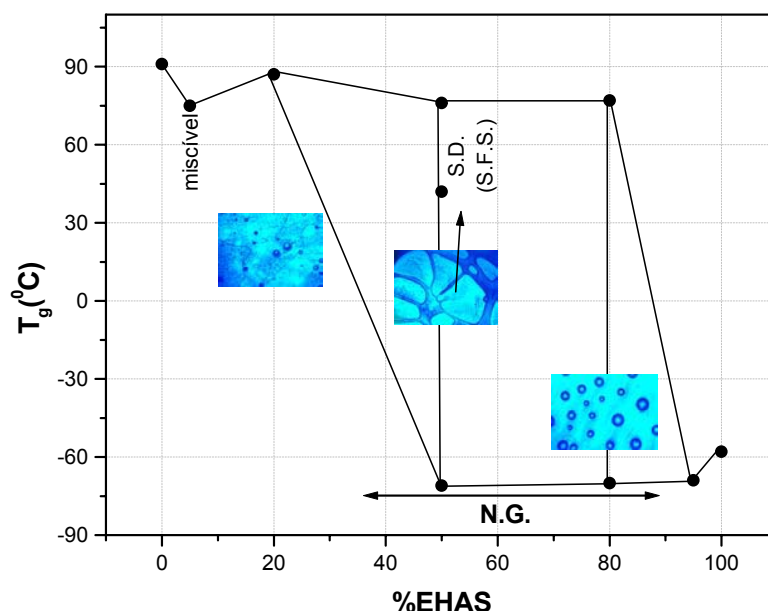


Figura 52. Esquema com os valores de T_g (por DSC) para as blendas de EHAS/PS com diversos teores de EHAS. S.D. = decomposição spinodal; S.F.S. = separação de fases secundária; N.G. = nucleação e crescimento.

4.3.2 Análise da morfologia local nas blendas de EHAS/PS

Os espectros de fluorescência para as blendas de EHAS/PS com 5 e 20% de EHAS da Figura 53 mostram que as bandas de maior energia estão centradas em respectivamente 312 e 308 nm, e são bastante coincidentes com a correspondente banda do PS que está centrada em 310 nm. Por outro lado, nos espectros de fluorescência das blendas de composição simétrica e com 80% de EHAS, as bandas mais energéticas estão centradas em 288 e 284 nm, respectivamente, mais próximos à correspondente do copolímero puro (285 nm). Na blenda mais rica no copolímero (95% de EHAS) a banda de emissão mais energética está centrada em 281 nm e confere com o máximo de emissão de fluorescência dos grupos fenílicos monoméricos (ϵ_{\max} do tolueno). Já foi mencionado anteriormente que o copolímero EHAS é um material completamente amorfo com T_g muito abaixo da temperatura ambiente e, portanto está na forma de um líquido viscoso onde o volume livre das cadeias é muito maior em relação ao seu estado vítreo e, conseqüentemente, se as interações específicas entre as macromoléculas dos dois componentes forem

favoráveis, poderão ocorrer entrelaçamentos entre as cadeias dos diferentes constituintes que resultará na inativação de sítios formadores de excímeros anteriormente presentes na cadeia do PS. Outra hipótese é que mesmo que esteja enovelada, a separação dos grupos fenílicos é tal que eles não podem se encontrar dentro do tempo de vida do estado excitado.

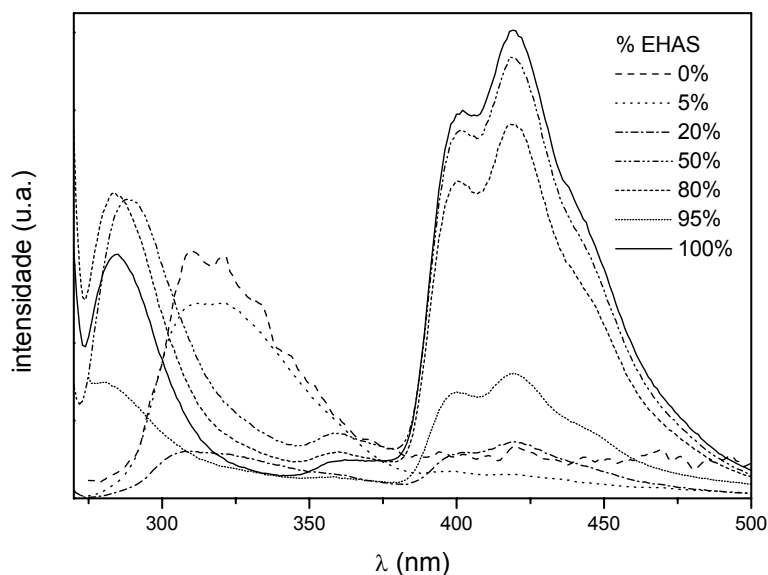


Figura 53. Espectros de fluorescência dos filmes das blendas de EHAS/PS. $\lambda_{exc}=262$ nm.

A Tabela XXII mostra os resultados das medidas do decaimento de fluorescência para as blendas de EHAS/PS, correspondentes aos tempos de vida médios de fluorescência dos grupos fenílicos exciméricos monitorados em 340 nm e aos tempos de vida médios de fluorescência dos grupos 9-antrila monitorados em 420 nm. Como para as blendas de XMAS discutidas anteriormente, em todas as distribuições de tempos de vida de emissão dos excímeros ($\lambda_{em}=340$ nm) foram observados pelo menos duas componentes: uma mais rápida na faixa de 2,5 a 4,5 ns que corresponde ao processo de aniquilação singlete-singlete, como observado para o homopolímero PS e uma componente mais lenta que corresponde à emissão normal do excímero formado por grupos fenílicos, na faixa de 10 a 23 ns.

Tabela XXII. Dados de decaimento de fluorescência para a emissão em 340 e 420 nm para as blendas de EHAS/PS. As percentagens entre parênteses se referem aos pesos relativos. As correspondentes curvas de decaimento se encontram tabeladas no apêndice.

% EHAS	$\lambda_{em} = 340 \text{ nm}$		$\lambda_{em} = 420 \text{ nm}$	
	$\langle \tau \rangle$ (ns)	χ^2	$\langle \tau \rangle$ (ns)	χ^2
5	1,2 ± 0,2 (15,4%) 12,2 ± 6,3 (84,5%)	0,96	13,1 ± 5,3 (93,0%)	1,29
20	4,1 ± 0,1 (14,5%) 19,0 ± 0,3 (85,5%)	1,06	11,8 ± 0,6 (93,8%)	1,10
50	4,8 ± 0,8 (21,2%) 21,8 ± 5,0 (78,8%)	1,08	11,0 ± 0,8 (71,2%)	1,06
80	-		10,3 ± 1,6 (89,7%)	1,09
95	7,0 ± 1,4 (11,4%) 25,6 ± 6,2 (76,1%)	1,27	11,8 ± 0,8 (95,4%)	1,09
100	3,6 ± 0,9 (22,8%) 19,7 ± 5,8 (76,5%)	1,08	10,6 ± 1,4 (87,0%)	1,06

De forma semelhante às blendas de XMAS/PS, é difícil estabelecer uma correlação sistemática com a morfologia para essas blendas e os desvios padrões são em geral altos demais visto que esses sistemas são muito heterogêneos e, portanto, utilizou-se também o método da análise de distribuição para o cálculo dos tempos de decaimento, conforme discutido no item 1.8.

A Figura 54 mostra as distribuições de tempos de vida para as blendas de EHAS/PS. Os dados de distribuição de tempos de vida para a blenda de EHAS/PS mais rica em PS (Figura 54a) mostra uma componente relativamente larga para a emissão normal dos grupos fenílicos exciméricos com tempo de vida médio de $12,2 \pm 6,3$ ns (Tabela XXII) que corresponde à emissão dos grupos fenílicos exciméricos diminuída pelas espécies de captura (grupos 9-antrila) no processo de transferência de energia. Em analogia com as outras análises feitas para as outras blendas de XMAS o alargamento da distribuição com tempo de vida mais baixo do que para o PS implica em uma larga distribuição de distâncias entre os grupos fenílicos exciméricos (doadores) e os grupos 9-antrila (receptores), e portanto esses dados conduzem à ocorrência de miscibilidade nessa blenda. Além do mais, observa-se na Tabela XXII que o tempo de vida médio de fluorescência dos grupos 9-antrila é maior do que para o copolímero puro e a distribuição é muito alargada (Figura 55a) o que sugere que vários tipos de micro-ambientes envolvendo o grupo 9-

antrila e uma distribuição larga de probabilidades para o processo de transferência de energia trivial, como discutido anteriormente, e portanto reforçando o indicativo de ocorrência de miscibilidade nessa blenda.

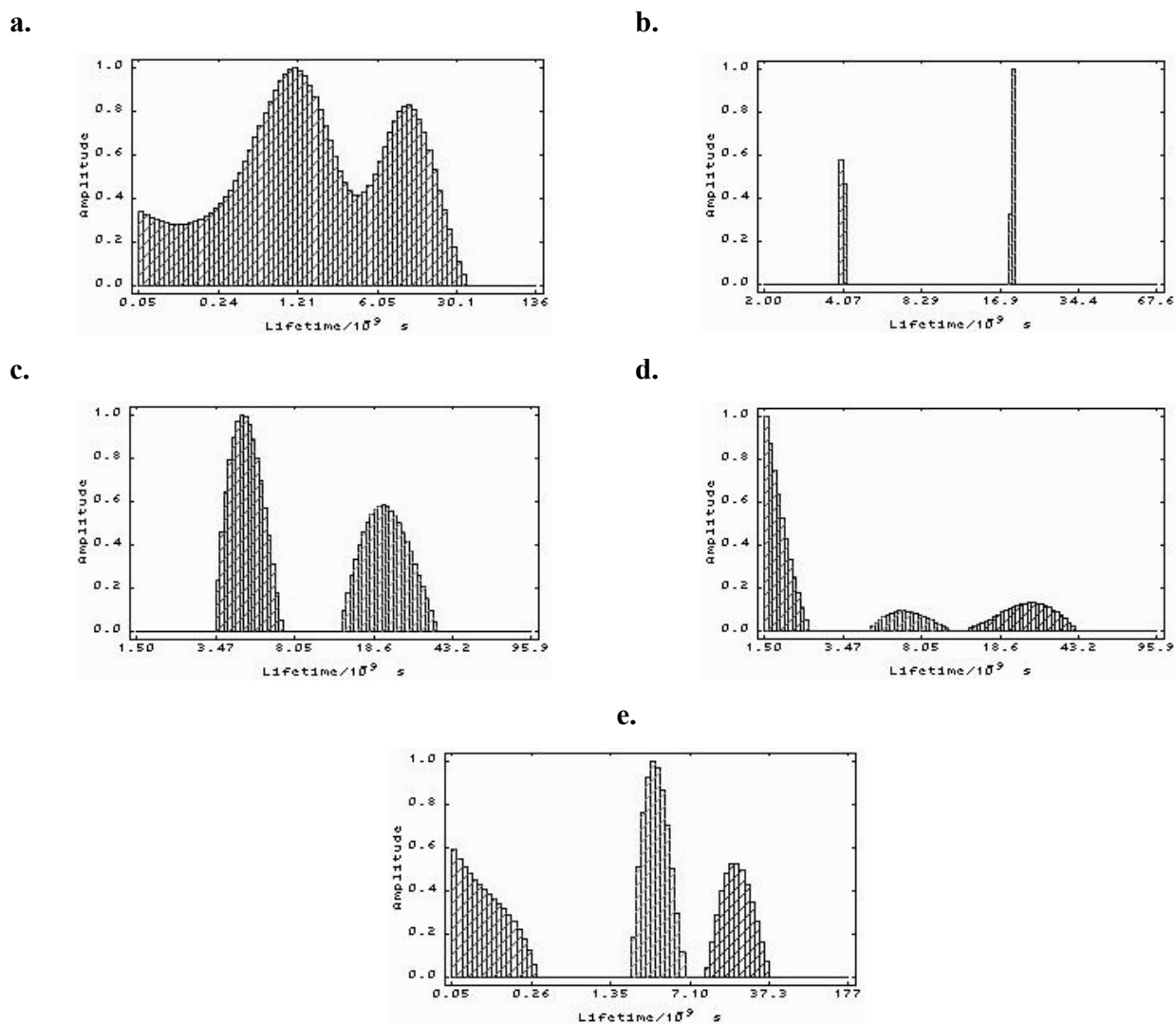


Figura 54. Distribuições de tempos de vidas de fluorescência dos grupos fenílicos exciméricos ($\lambda_{exc}=262$ nm, $\lambda_{em}=340$ nm) nas blendas de EHAS/PS com (a) 5%, (b) 20%, (c) 50%, (d) 95% de EHAS e no (e) EHAS puro. As curvas de decaimento foram coletadas em 1.024 canais com no mínimo 1×10^4 contagens no canal de pico na temperatura ambiente e então analisadas através do método de Marquardt.

Ao contrário da blenda de EHAS/PS com 5% de copolímero, a distribuição de tempos de vida de fluorescência dos grupos fenílicos exciméricos para a blenda com 20% de copolímero (Figura 54b) é muito estreita e exibe um tempo de vida médio de $19,0 \pm 0,3$ ns, que corresponde ao análogo para o copolímero

de EHAS puro ($19,7 \pm 5,8$ ns) e ao do PS puro ($21,0 \pm 4,7$ ns) e, portanto esses resultados estão em perfeita concordância com os dados de DSC (curva 5 na Figura 50) de um mistura binária imiscível.

Os dados de tempos de vida médios de fluorescência dos grupos fenílicos exciméricos para as blendas de composição simétrica e rica em EHAS (Tabela XXII) são muito semelhantes e mostram valores para a componente principal tão altos quanto os dos constituintes puros (próximos à 20 ns) e, portanto, ao contrário do que mostram os dados de DSC, essas blendas apresentam micro-heterogeneidade de fases. Observa-se nas distribuições de tempos de vida de fluorescência dos grupos 9-antrila para essas blendas (Figura 55c-e) que a componente principal (11,0, 11,3 e 11,8 ns, respectivamente) aumenta com o teor de EHAS nas blendas, e em decorrência disso, há uma possibilidade de estar ocorrendo algum aumento pouco significativo de interação específica entre os componentes na matriz. Entretanto esses dados sozinhos (sem o efeito do alargamento das distribuições) não devem ser suficientes para afirmar a ocorrência ou não de miscibilidade.

Como conclusão parcial, a distribuição de tempos de vida do excímero fenílico mostrou a ocorrência de miscibilidade parcial apenas na blenda de EHAS/PS com 5% de copolímero, visto que a distribuição é relativamente larga para o copolímero EHAS puro, decorrente de uma rigidez muito menor do meio, comparado às blendas de XMAS/PS. Portanto, a técnica de espectroscopia de fluorescência em condições fotoestacionária e dinâmica, atingiu um limite para a monitoração da miscibilidade quando um dos componentes possui uma baixa viscosidade na temperatura ambiente.

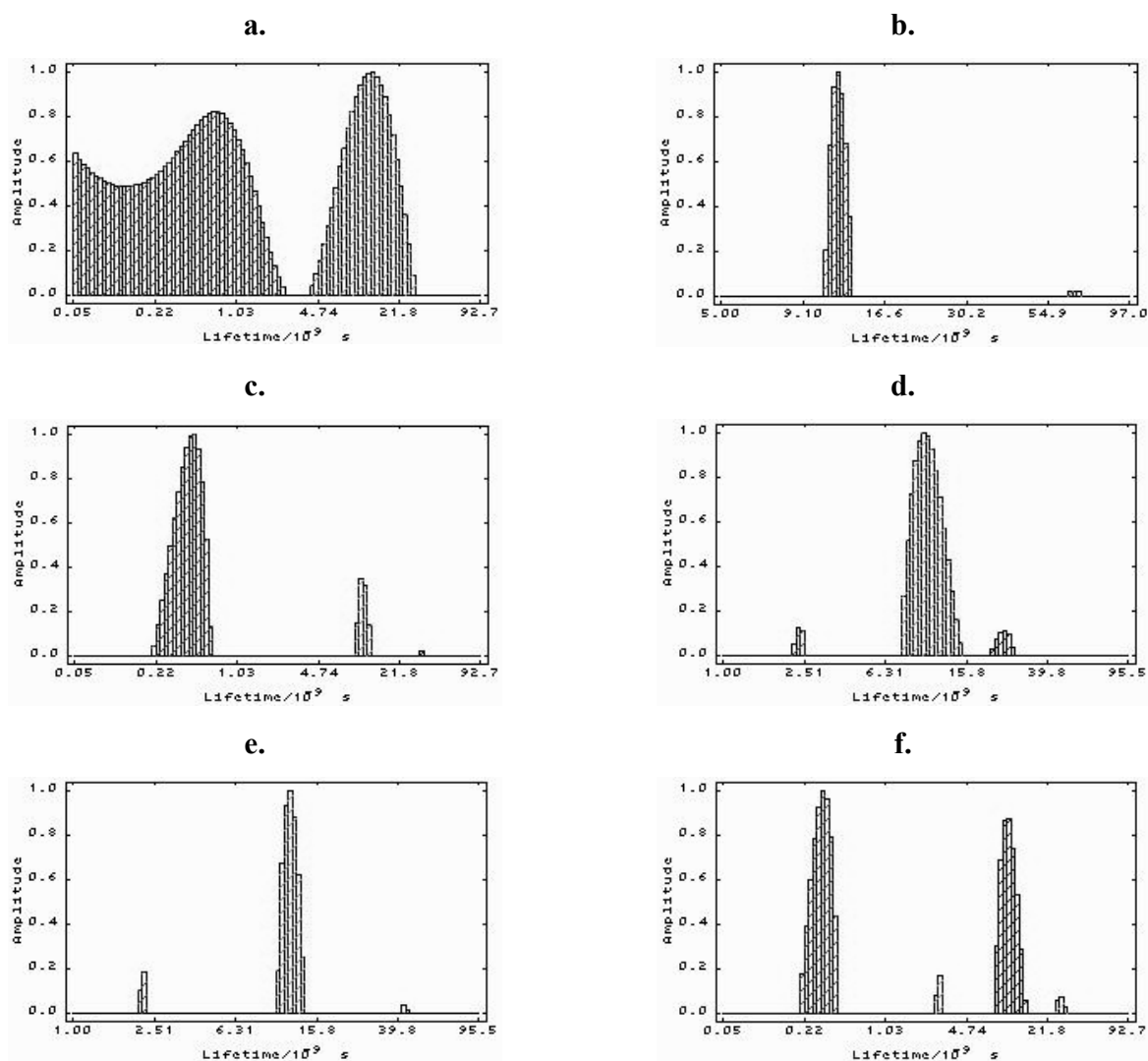


Figura 55. Distribuições de tempos de vidas de fluorescência dos grupos 9-antrila no copolímero ($\lambda_{exc}=262$ nm, $\lambda_{em}=420$ nm) nas blendas de EHAS/PS com (a) 5%, (b) 20%, (c) 50%, (d) 80%, (e) 95% de EHAS e no (f) EHAS puro. As curvas de decaimento foram coletadas em 1.024 canais com no mínimo 1×10^4 contagens no canal de pico na temperatura ambiente e então analisadas através do método de Marquardt.

4.4 DINÂMICA DE SEGREGAÇÃO INTERFACIAL DO COPOLÍMERO NO RECOZIMENTO DA BLENDAS DE NBMAS/PS DE COMPOSIÇÃO SIMÉTRICA

Essa tese mostrou que o processo de recozimento dos filmes levou a uma morfologia de equilíbrio das blendas, o que é largamente discutido na literatura. Além disso, essa tese mostrou, numa abordagem bastante original, uma profunda alteração nas regiões interfaciais entre a matriz e os domínios, evidenciada pelo estreitamento da região interfacial. Para que isso seja possível, deve haver uma interdifusão dos componentes através da interface. Como um dos componentes dos sistemas estudados é fluorescente, utilizamos a técnica de micro-espectrofluorimetria para monitorar a interdifusão na região interfacial, durante o processo de recozimento, à uma temperatura constante.

Na mistura entre os dois polímeros, o coeficiente de difusão, D é de grande importância prática porque ele influencia as propriedades de fluxo e viscoelásticas e a separação de fases. A dinâmica de segregação interfacial foi discutida por relativamente poucos investigadores [226, 227, 228, 229, 230, 231], e foram apresentadas somente umas quantidades limitadas de dados experimentais neste assunto. Semenov [226] propôs que o estágio inicial da segregação de copolímeros em bloco como compatibilizantes em blendas binárias é governado pela equação de difusão de Fick, quando a concentração do copolímero é muito baixa na interface. Nesse contexto, a cinética do processo de segregação interfacial pode ser estudada assumindo que a deprecação dos domínios ricos em PS (polímero fixo) pela segregação do componente no estado de líquido viscoso é limitado pela difusão. A princípio, qualquer técnica que possa ser usada para determinar o perfil de concentração de um difusor após algum intervalo de tempo especificado pode ser usada para determinar um coeficiente de difusão. Na técnica de espectroscopia de fluorescência no estado estacionário, proposta originalmente por Weiss e colaboradores [232], foi utilizado um polietileno marcado com sondas fluorescentes, através do qual se difundia um supressor de fluorescência. Usando uma concentração baixa o suficiente de tal forma que essa sonda não afete a mobilidade do difusor, foi possível determinar o coeficiente de difusão à partir das medidas da variação de intensidade de fluorescência com o tempo. O difusor nesse caso era uma molécula pequena, para a qual o antraceno transferia sua energia quando a distância entre elas atingia o raio crítico de Förster. O processo de micro-espectroscopia de fluorescência que estamos aplicando aqui difere substancialmente de outras técnicas descritas na literatura. Consiste em se selecionar uma certa região da amostra com o microscópio óptico de fluorescência e monitorar através do espectrofluorímetro o espectro emitido em função do tempo.

Na Figura 56a é mostrado a morfologia inicial (antes do recozimento) da amostra de blenda de nBMAS/PS de composição simétrica. Como já mencionado anteriormente, é uma morfologia formada pelo mecanismo de nucleação e crescimento, com domínios predominantemente não fluorescentes e muito grandes em uma matriz fortemente fluorescente (rica em copolímero). Entretanto, os dados de DSC e DMA para essa blenda indicaram alguma miscibilidade parcial ao nível microscópico, e as medidas de fluorescência resolvida no tempo sugeriram a ocorrência de interpenetração das cadeias entre as componentes, devido ao grande alargamento na distribuição de tempo de vida de fluorescência dos grupos fenílicos exciméricos. Essa amostra foi então submetida à uma série de rampas de aquecimentos a partir de 40 °C (acima da T_g do nBMAS) até 100 °C (acima da T_g do PS), e as modificações morfológicas na região interfacial (região da área retangular na micrografia da Figura 56a mostradas nas Figura 56b-g), devido a segregação do material de menor T_g , foram monitoradas por micro-espectroscopia de fluorescência (Figura 56i), como a emissão dos grupos 9-antrila no copolímero. As micrografias das Figura 56b-g mostram claramente a segregação do material fluorescente (mais escuro), resultando na morfologia final mostrada na Figura 56h com os domínios mais ricos do PS. Da comparação da Figura 56a com Figura 56h fica evidente que a zona (marcada com o retângulo) interfacial se desloca no sentido de aumentar a dimensão do domínio não fluorescente na região do visível, aumentando o processo de separação de fases. Uma queda no sinal de fluorescência é portanto, esperada com o tempo, à temperatura constante (Figura 56i, para $T = 40$ °C).

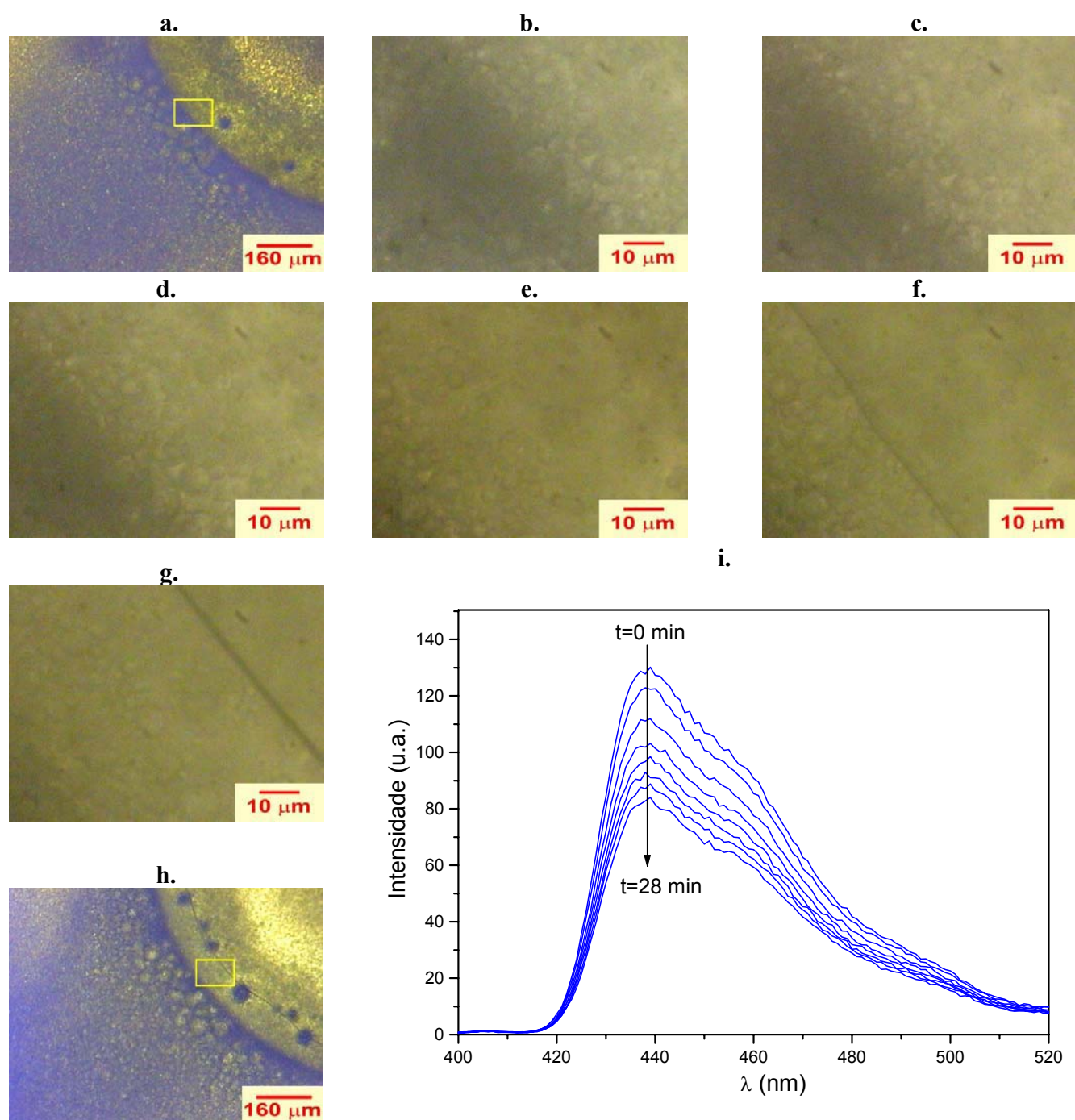


Figura 56. Evolução da segregação do copolímero nBMS acompanhada pelas micrografias de EFM (TOM) de uma amostra de blenda nBMS/PS de composição simétrica submetida ao recozimento: (a) blenda antes do recozimento; (b)-(g) ampliações da área retangular da micrografia (a) correspondentes às morfologias após 0 (40 °C), 20 (40 °C), 36 (50 °C), 76 (70 °C), 92 (90 °C) e 115 min (100 °C); (h) TOM da morfologia final; (i) micro-espectroscopia de fluorescência à 40 °C (t=0 à t=28 minutos). A banda correspondente à emissão dos grupos 9-antrila do copolímero nBMS.

Inicialmente, quando o componente de T_g mais baixa segrega para fora dos domínios ricos em PS, essa zona é então devastada naquele componente. Sob tais circunstâncias a quantidade segregada do material dentro dos domínios seria controlada pela distância de difusão, $(D_{ap}t)^{1/2}$, onde D_{ap} é o coeficiente de difusão “aparente”, que representa o processo de segregação, e t é o tempo de recozimento. Aqui estamos assumindo que como a T_g do PS é muito maior que a do copolímero, a segregação se dá pela difusão desse componente para fora do domínio, se $T < T_{g,PS}$. Considera-se a situação onde a distância de difusão é menor ou igual ao diâmetro máximo (0,9 mm) dos domínios ricos em PS, de forma que é assumida uma distância máxima de difusão ($l_{máx}$). O coeficiente de difusão aparente (D_{ap}) para a segregação interfacial do copolímero nBMAS é calculado a partir dos dados na Figura 56i usando uma equação adaptada da segunda lei de Fick [232] :

$$(I_0 - I_t)/(I_0 - I_\infty) = (4/l_{máx})(D_{ap}/\pi)^{1/2}t^{1/2} \quad (85)$$

Onde I_0 é a intensidade de fluorescência dos grupos 9-antrila no tempo = 0, I_t é a intensidade de fluorescência dos grupos 9-antrila após t segundos de recozimento na temperatura do experimento (40 °C), I_∞ é a intensidade de fluorescência dos grupos 9-antrila no intervalo de tempo máximo do recozimento na mesma temperatura. Esses valores de intensidade foram tomados como sendo a integral do espectro de fluorescência, nesse exemplo mostrado na Figura 56i. O valor de D_{ap} foi calculado a partir da inclinação de um melhor ajuste linear do intervalo na curva, $0,1 \leq (I_0 - I_t)/(I_0 - I_\infty) \leq 1,0$ (Figura 57), e resultou em um valor de $(1,6 \pm 0,1) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

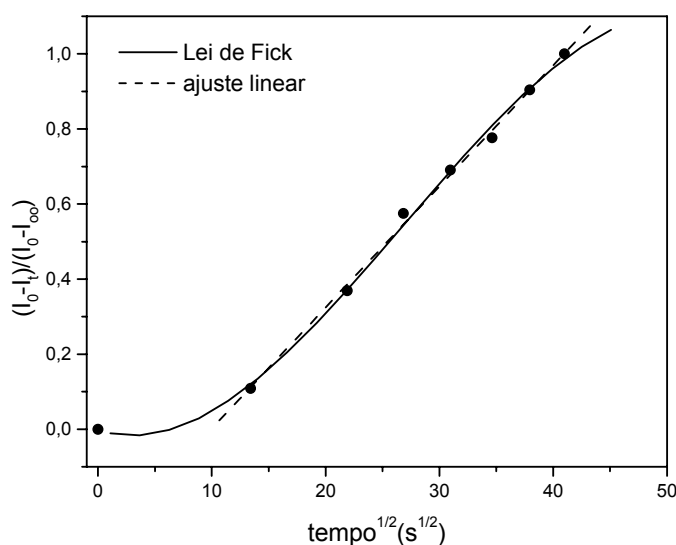


Figura 57. Linha sólida: Gráfico da lei de Fick dos dados nos espectros da Figura 56; Linha tracejada: Melhor ajuste linear (coeficiente angular = 0,0322 e correlação linear = 0,9985) dos dados ao longo da ordenada entre 0,1 e 1,0.

Infelizmente não é fácil de comparar o coeficiente de difusão com valores da literatura visto que D_{ap} depende das interações friccionais e termodinâmicas entre as moléculas do sistema binário, da temperatura, da densidade de entrelaçamento e da massa molar e pode ser altamente dependente da concentração. Foram encontrados na literatura valores de D_{ap} entre 10^{-5} e 10^{-12} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ dependendo do sistema, da composição e da temperatura [233]. Deve ser enfatizado, que o valor numérico de D_{ap} não somente depende da precisão do tamanho dos domínios estimados, mas também pode ser afetado pela distribuição de tamanhos de domínios e pela não homogeneidade na distribuição espacial dos domínios.

Essa técnica mostrou as seguintes vantagens: i. não precisa de preparo adicional da amostra; ii. é rápida; iii. pode ser realizado a qualquer temperatura na própria plataforma de aquecimento/resfriamento da amostra; iv. não exige a presença de outro componente, no caso de solventes.

5 Conclusões

Os copolímeros de XMAS [$x=M$ (metila), E (etila) e nB (n -butila)] e EHAS marcados com grupos fluorescentes 9-antrila covalentemente ligados como um terceiro comonômero, foram sintetizados por copolimerização em emulsão e foram caracterizados por FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, TGA, GPC, DSC, DMA, UV-VIS, FES e TCSPC. No que diz respeito às propriedades térmicas, foi observado uma maior estabilidade térmica nos copolímeros de maior cadeia alifática do grupo éster (ou seja, nB MAS e EHAS) e os valores das T_g 's dos copolímeros obtidos são proporcionais aos dos respectivos homopolímeros de metacrilatos. Os dados de GPC mostraram massas molares médias numéricas (\overline{M}_n) muito maiores para os copolímeros de MMAS e EMAS e alta polidispersibilidade para o copolímero de EHAS. Os espectros de fluorescência dos copolímeros excitados em 262 nm apresentaram duas bandas bem definidas: uma mais energética centrada em 296 nm para o nB MAS e inferior a 290 nm para os outros, correspondente à emissão dos grupos fenílicos das unidades estírilas; e uma menos energética centrada em 420 nm correspondente à emissão dos grupos 9-antrila. Em decorrência da mais alta razão entre o número de grupos 9-antrila e a massa molar no copolímero de nB MAS, a banda de emissão dos grupos 9-antrila sofre processo de auto-absorção e foi observado uma pobre sobreposição espectral entre a banda de emissão mais energética (doador) e a banda de absorção dos grupos 9-antrila (receptor) para todos os copolímeros. As distribuições de tempos de vida para os grupos fenílicos exciméricos em 340 nm apresentaram duas componentes principais: a componente mais lenta e mais importante relativa ao decaimento normal dos grupos fenílicos exciméricos (na faixa de 11 a 20 ns) e a componente mais rápida relativa ao processo de aniquilação singlete-singlete (entre 3 e 4 ns). Por outro lado, as distribuições de tempos de vida para o decaimento de fluorescência dos grupos 9-antrila em 420 nm mostraram apenas uma componente principal e estreita em torno de 10 ns.

As blendas de XMAS/PS foram estudadas em várias composições (5 a 95% de XMAS). Para composições com $\text{PS} \geq 80\%$ foi observado: uma distribuição mais larga de decaimento de fluorescência; razões I_E/I_M mais altas a partir da espectroscopia no estado estacionário; uma morfologia co-contínua com domínios interconectados a partir da microscopia de epifluorescência; uma única T_g nas curvas de DSC; mais baixa eficiência do processo de transferência de energia trivial para os grupos 9-antrila. Todos esses dados juntos confirmam a existência de um sistema miscível onde ocorre a interpenetração das cadeias poliméricas, que não pode ser alcançado para blendas de XMA/PS [$X = M$ (metila), E (etila), nB (n -butila)]. Foi observada uma tendência nas blendas ricas em PS e na composição simétrica, para um aumento da

miscibilidade e, conseqüentemente, um aumento da superfície de interações específicas, com o aumento do tamanho da cadeia alifática do grupo éster das unidades de metacrilato de alquila e, com isso, seguindo uma diminuição de polaridade do meio.

Por outro lado, as blendas de XMAS/PS mais ricas em copolímero (95% de copolímero) não seguem essa tendência e somente as blendas de MMAS/PS e EMAS/PS apresentaram miscibilidade parcial, cujas distribuições de tempos de vida do excímero se mostraram bastante alargadas.

Para as blendas com até 80% de copolímero foram observados separações de fases primária característica de um mecanismo de nucleação e crescimento, visto que as micrografias de epifluorescência mostraram domínios esféricos não fluorescentes dispersos em toda a matriz fluorescente. Dois ou mais valores de transições vítreas foram observados e, a partir da análise dos dados de distribuição de tempos de vida de fluorescência do excímero, concluiu-se que essas blendas são consideradas imiscíveis. Blendas de nBMAS/PS com 95% de copolímero também mostraram separação de fases, produzida por processo de nucleação e crescimento secundário. Primariamente, são produzidos domínios grandes e depois ocorre o processo secundário dentro dos domínios. A microscopia de epifluorescência nesse caso revelou ser uma técnica muito conveniente para a observação de tais espécies de processos secundários. A espectroscopia de fluorescência no estado estacionário e resolvida no tempo complementa os dados na escala microscópica da microscopia de epifluorescência e os dados de DSC e DMA, permitindo a discussão da miscibilidade em domínios nanoscópicos.

Observou-se também, pela microscopia de epifluorescência, que o processo de recozimento introduziu dois tipos de mudanças no material preparado por casting: i. aumenta a separação de fases naqueles sistemas que apresentam separação de fase secundária por nucleação e crescimento; ii. Modifica a espessura da interface, devido ao processo de segregação interfacial. Nesse último caso, a técnica de micro-espectroscopia de fluorescência se mostrou uma técnica muito eficiente para a determinação do coeficiente de difusão aparente entre os dois componentes da blenda para o processo de recozimento do material.

6 Referências Bibliográficas

- 1 Keskula H., (Ed.) in Polymer Modification of Rubbers and Plastics. *Appl. Polymer Symp.*, 1968, 7, Wiley Interscience, New York, chapter 1.
- 2 Olabisi, O., Robeson, L. M., Shaw, M. T. in Polymer-polymer miscibility, 1979, Academic Press, New York.
- 3 Paul, D. R., Newman, S., (Eds.) in Polymer blends, 1978, Academic, New York, Vol. I.
- 4 Utracki, L. A. in Polymer alloys and blends: thermodynamics and rheology. 1989, Hanser, Munich; Viena; New York, chapter 2.
- 5 Barlow, J. W., Paul, D. R. Polymer blends and Alloys – a review of selected considerations. *Polym. Eng. Sci.*, 1981, **21** (15), 985 – 996.
- 6 Hale, A., Bair, H. E. in *Thermal characterization of polymeric materials*. Turi, E. A. (Ed.), 2nd edition, Academic Press, San Diego, California, 1997. pp 797.
- 7 Woo, E. M., Mandal, T. K., Chang, L. L. Window of acrylonitrile content for miscibility in blends comprising poly(styrene-co-acrylonitrile)s and poly(benzyl methacrylate). *Macromolecules*, 2000, **33** (11), 4186-4192.
- 8 Affrossman, S., O'Neill, S. A., Stamm, M. Topography and surface composition of thin films of blends of polystyrene with brominated polystyrenes: Effects of varying the degree of bromination and annealing. *Macromolecules*, 1998, **31** (18), 6280-6288.
- 9 Gorga, R. E., Jablonski, E. L., Thiyagarajan, P., Seifert, S., Narasimhan, B. Quantifying phase behavior in partially miscible polystyrene/poly (styrene-co-4-bromostyrene) blends. *J. Polym. Sci. B-Polym. Phys.*, 2002, **40** (3), 255-271.
- 10 Bouslah, N., Hammachin, R., Amrani, F. Study of the compatibility of poly[styrene-co-(cinnamic acid)] poly[(ethyl methacrylate)-co-(2-dimethylaminoethyl methacrylate)] blends. *Macromol. Chem. Physics*, 1999, **200** (4), 678-682.
- 11 Kuo, S. W., Chang, F. C. Effect of inert diluent segment on the miscibility behavior of poly(vinylphenol) with poly(acetoxystyrene) blends. *J. Polym. Sci. B-Polym. Phys.*, 2002, **40** (15), 1661-1672.
- 12 Kuo, S. W., Chang, F. C. Effects of copolymer composition and free volume change on the miscibility of poly(styrene-co-vinylphenol) with poly(epsilon-caprolactone). *Macromolecules*, 2001, **34** (22), 7737-7743.

- 13 Lizymol, P. P., Thomas, S., Jayabalan, M. Effect of dehydrochlorination of PVC on miscibility and phase separation of binary and ternary blends of poly(vinyl chloride), poly(ethylene-co-vinyl acetate) and poly(styrene-co-acrylonitrile). *Polym. Int.*, 1997, **44** (1), 23-29.
- 14 Ourdani, S., Amrani, F. Study of the compatibility of poly[(styrene)-co(4-vinylbenzoic acid)] with poly[(ethyl methacrylate)co-(4-vinylpyridine)] blends. *Macromol. Chem. Physics*, 2000, **201** (17), 2458-2463.
- 15 Prinos, A., Dompros, A., Panayiotou, C. Thermoanalytical and spectroscopic study of poly(vinyl pyrrolidone) poly(styrene-co-vinyl phenol) blends. *Polymer*, 1998, **39** (14), 3011-3016.
- 16 Jiang, M., Cao, X., Chen, W., Yu, T. The effect of introduced hydrogen-bonding on miscibility of polymer blends studies by excimer fluorescence. *Polym. Bull.*, 1989, **21** (6), 599-605.
- 17 Jiang, M., Cao, X., Chen, W., Yu, T. Controllable specific interactions and miscibility in polymer blends .2. A brief description of the main results. *Makromol. Chem. Symp.*, 1990, **38** (SEP), 161-172.
- 18 Hobbie, E. K., Han, C. C. Lattice model of a hydrogen-bonded polymer blend. *J. Chem. Phys.*, 1996, **105** (2), 738-748.
- 19 Goh, S. H., Lee, S. Y., Luo, X., Huan, C. H. A. Specific interactions in complexes of poly(N-methyl-4-piperidyl methacrylate) and poly(styrenesulfonate) salt. *Polymer*, 2000, **41** (1), 211-217.
- 20 Simmons, A., Natansohn, A., Eisenberg, A. Nmr-studies of ionomers .3. synthesis and microstructure of poly(ethyl acrylate-co-lithium acrylate). *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1987, **25** (8), 2221-2230.
- 21 Benabdelghani, Z., Belkhir, R., Djadoun, S. Blends of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) poly(styrene-co-methacrylic acid) poly(ethyl methacrylate-co-4-vinylpyridine). *Polym. Bull.*, 1995, **35** (3), 329-336.
- 22 Robertson, C. G., Wilkes, G. L. Physical aging behavior of miscible blends containing atactic polystyrene and poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide). *Polymer*, 2000, **41** (26), 9191-9204.
- 23 Ziaee, S., Paul, D. R. Polymer-polymer interactions via analog calorimetry .1. Blends of polystyrene with poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide). *J. Polym. Sci. B-Polym. Phys.*, 1996, **34** (15), 2641-2656.
- 24 Li, G. X., Cowie, J. M. G., Arrighi, V. Miscibility of polymer blends of poly(styrene-co-4-hydroxystyrene) with bisphenol-A polycarbonate. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, **74** (3), 639-646.
- 25 Pugh, C., Rodriguez-Parada, J. M., Percec, V. The influence of molecular-weight of the donor polymer on the solid-state behavior of interchain electron donor-acceptor complexes. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1986, **24** (4), 747-758.
- 26 Rodriguez-Parada, J. M., Percec, V. Interchain electron donor-acceptor complexes - A model to study polymer-polymer miscibility *Macromolecules*, 1986, **19** (1), 55-64.

- 27 Tenbrinke, G., Karasz, F. E., Macknight, W. J. Phase-behavior in co-polymer blends - poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) and halogen-substituted styrene co-polymers. *Macromolecules*, 1983, **16** (12), 1827-1832.
- 28 Bondi, A. in *Physical properties of molecular crystals, liquids and glasses*. 1968, Wiley, New York.
- 29 Vukovic, R., Bogdanic, G., Karasz, F. E., Macknight, W. J. Phase behavior and miscibility in binary blends containing polymers and copolymers of styrene, of 2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide, and of their derivatives. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1999, **28** (3), 851-868.
- 30 Kim, J. H., Park, D. S., Kim C. K. Characterization of the interaction energies for polystyrene blends with various methacrylate polymers. *J. Polym. Sci. B-Polym. Phys.*, 2000, **38** (20), 2666-2677.
- 31 Fukuda, T., Inagaki, H. Interactions between unlike polymers versus dilute-solution properties of co-polymers. *Pure Appl Chem.*, 1983, **55** (10), 1541-1551.
- 32 Fukuda, T., Nagata, M., Inagaki, H. Light-scattering from ternary solutions .1. dilute-solutions of polystyrene and poly(methyl methacrylate). *Macromolecules*, 1984, **17** (4), 548-553.
- 33 Fukuda, T., Nagata, M., Inagaki, H. Light-scattering from polymer blends in solution .2. nondilute solutions of polystyrene and poly(methyl methacrylate). *Macromolecules*, 1986, **19** (5), 1411-1416.
- 34 Russell, T. P. Changes in polystyrene and poly(methyl methacrylate) interactions with isotopic-substitution. *Macromolecules*, 1993, **26** (21), 5819-5819.
- 35 Callaghan, T. A., Paul, D. R. Interaction energies for blends of poly(methyl methacrylate), polystyrene, and poly(alpha-methylstyrene) by the critical molecular-weight method. *Macromolecules*, 1993, **26** (10), 2439-2450.
- 36 Callaghan, T. A., Paul, D. R. Estimation of interaction energies by the critical molecular-weight method .1. Blends with polycarbonates. *J. Polym. Sci. B-Polym. Phys.*, 1994, **32** (11), 1813-1845.
- 37 Sanchez, I. C. in *Polymer Blends*; Paul, D. R.; Newman, S., Eds; 1978, Academic, New York; Vol. I, Chapter 10.
- 38 Sanchez, I. C., Lacombe, R. H. Statistical thermodynamics of polymer-solutions. *Macromolecules*, 1978, **11** (6), 1145-1156.
- 39 Kim, C. K., Kim, J. J., Paul, D. R. Phase-stability of ternary blends. *Polym. Eng. Sci.*, 1994, **34** (24), 1788-1798.
- 40 Huggins, M. L. Revised theory of high polymer solutions *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, **86** (17), 3535-&
- 41 Friedrich, Chr., Schwarzwälder, C., Riemann, R. -E. Rheological and thermodynamic study of the miscible blend polystyrene/ poly(cyclohexyl methacrylate). *Polymer*, 1996, **37** (12), 2499-2507.

- 42 Jang, F. H., Woo, E. M. Composition dependence of phase instability and cloud point in solution-blended mixtures of polystyrene with poly(cyclohexyl methacrylate). *Polymer*, 1999, **40** (13), 2231-2237.
- 43 Wu, R. R., Kao, H. M., Chiang, J. C., Woo, E. M. Solid-state NMR studies on phase behavior and motional mobility in binary blends of polystyrene and poly(cyclohexyl methacrylate). *Polymer*, 2002, **43** (1), 171-176.
- 44 Chang, L. L., Woo, E. M. Miscibility, morphology, and thermal characterization of an acrylic/styrenic blend system. Poly(cyclohexyl methacrylate) and poly(alpha-methyl styrene). *Polym. J.*, 2001, **33** (1), 13-17.
- 45 Woo, E. M., Jang, F. H. Phase structure and miscibility in blend of poly(4-methyl styrene) with poly(cyclohexyl methacrylate). *Polymer*, 1999, **40** (9), 3803-3808.
- 46 Wu, R. R., Kao, K. M., Jang, F. H., Woo, E. M. Solid-state NMR study on relationships between miscibility and chain mobility in poly(4-methyl styrene)/poly(cyclohexyl methacrylate) blend. *J. Chin. Chem. Soc.*, 2001, **48** (4), 709-716.
- 47 Brown, H. R., Char, K., Deline, V. R., Green, P. F. Effects of a diblock copolymer on adhesion between immiscible polymers. 1. PS-PMMA copolymer between PS and PMMA. *Macromolecules*, 1993, **26** (16), 4155-4163.
- 48 Kulasekere, R., Kaiser, H., Ankner, J. F., Russel, T. P., Brown, H. R., Hawker, C. J., Mayes, A. M. Homopolymer interfaces reinforced with random copolymer. *Macromolecules*, 1996, **29** (16), 5493-5496.
- 49 Cho, K., Ahn, T. O., Ryu, H. S., Seo, K. H. Mechanical effects according to the type of poly(styrene-co-methylmethacrylate) copolymers at polystyrene/poly(methyl methacrylate) interfaces. *Polymer*, 1996, **37** (21), 4849-4852.
- 50 Sikka, M., Pellegrini, N. N., Schmitt, E. A., Winey, K. I. Modifying a polystyrene/poly(methyl methacrylate) interface with poly(styrene-co-methyl methacrylate) random copolymers. *Macromolecules*, 1997, **30** (3), 445-455.
- 51 Paul, D. R., Barlow, J. W. A binary interaction-model for miscibility of copolymers in blends. *Polymer*, 1984, **25** (4), 487-494.
- 52 Kim, C. K., Paul, D. R. Interaction parameters for blends containing polycarbonates .2. tetramethyl bisphenol-a polycarbonate styrene copolymers. *Polymer*, 1992, **33** (10), 2089-2102.
- 53 Nishimoto, M., Keskkula, H., Paul, D. R. Miscibility of polycarbonate with methyl methacrylate-based copolymers. *Polymer*, 1991, **32** (7), 1274-1283.
- 54 Min, K. E., Paul, D. R. Miscibility of blends of tetramethylbisphenol-a polycarbonate and styrene methyl-methacrylate copolymers. *Macromolecules*, 1987, **20** (11), 2828-2832.
- 55 Min, K. E., Paul, D. R. Blends of polyvinyl methyl-ether) with styrenic copolymers. *J. Polym. Sci. B-Polym. Phys.*, 1988, **26** (11), 2257-2266.

- 56 Chu, J. H., Paul, D. R. Interaction energies for blends of SAN with methyl methacrylate copolymers with ethyl acrylate and n-butyl acrylate. *Polymer*, 1999, **40** (10), 2687-2698.
- 57 Sperling, L. H. (Ed.) in Recent advances in polymer blends, grafts, and blocks, 1974, Plenum, New York.
- 58 Braun, D., Yu, D., Kohl, P. R., Gao, X., Andradi, L. N., Manger, E., Hellmann, G. P. Miscibility diagrams of random copolymer blend systems. *J. Polym. Sci. B-Polym. Phys.*, 1992, **30** (6), 577-586.
- 59 Flory, P. J., Orwoll, R. A., Vrij, A. Statistical thermodynamics of chain molecule liquids .i. equation of state for normal paraffin hydrocarbons *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, **86** (17), 3507-&.
- 60 McMaster, L. P. Aspects of polymer-polymer thermodynamics. *Macromolecules*, 1973, **6** (5), 760-773.
- 61 Sanchez, I. C., Lacombe, R. H. An elementary molecular theory of classical fluids. Pure fluids. *J. Phys. Chem.*, 1976, **80** (21), 2352-2362.
- 62 Lacombe, R. H., Sanchez, I. C. Statistical thermodynamics of fluid mixtures. *J. Phys. Chem.*, 1976, **80** (23), 2568-2580.
- 63 Koningsveld, R., Kleintjens, L. A. Liquid-liquid phase separation in multicomponent polymer systems. 22. Thermodynamics of statistical copolymers. *Macromolecules*, 1985, **18** (2), 243-252.
- 64 Kohl, P. R., Seifert, A. M., Hellmann, G. P. Miscibility of poly(styrene-co-methylmethacrylate)s differing in composition. *J. Polym. Sci. B-Polym. Phys.*, 1990, **28** (8), 1309-1326.
- 65 Schwahn, D., Yeemadeira, H. Spinodal decomposition of the polymer blend deuterous polystyrene (d-PS) and polyvinylmethylether (PVME) studied with high-resolution neutron small-angle scattering. *Colloid. Polym. Sci.*, 1987, **265** (10), 867-875.
- 66 Hack, T., Abetz, V., Stamm, M., Schubert, D. W. Mortensen K; Siol W. Spinodal decomposition of a polystyrene/poly(cyclohexyl acrylate-stat-butyl methacrylate) blend. *Colloid. Polym. Sci.*, 1996, **274** (4), 350-355.
- 67 Toyoda, N., Takenaka, M., Saito, S., Hashimoto, T. Experimental studies of stress-diffusion coupling in semi-dilute polymer solutions. I. 'Viscoelastic length' and viscoelastic effects on early stage spinodal decomposition. *Polymer*, 2001, **42** (21), 9193-9203.
- 68 Muller, G., Schwahn, D., Eckerlebe, H., Rieger, J., Springer, T. Effect of the Onsager coefficient and internal relaxation modes on spinodal decomposition in the high molecular isotopic blend polystyrene deuterio-polystyrene studied with small angle neutron scattering. *J. Chem. Phys.*, 1996, **104** (13), 5326-5337.
- 69 Bruder, F., Brenn, R. Spinodal decomposition in thin-films of a polymer blend. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **69**, (4), 624-627.
- 70 Geoghegan, M., Jones, R. A. L., Clough, A. S. Surface directed spinodal decomposition in a partially miscible polymer blend. *J. Chem. Phys.*, 1995, **103** (7), 2719-2724.

- 71 Tanaka, H., Nishi, T. New types of phase-separation behavior during the crystallization process in polymer blends with phase-diagram. *Phys. Rev. Lett.*, 1985, **55**, (10), 1102-1105.
- 72 Tanaka, H., Hayashi, T., Nishi, T. Application of digital image-analysis to pattern-formation in polymer systems. *J. Appl. Phys.*, 1986, **59** (11), 3627-3643.
- 73 Konno, M., Nishikori, Y., Saito, S. Digital image-analysis of phase-separation structures in spinodal decomposition of a polymer blend. *J. Chem. Eng. Jpn.* 1993, **26** (1), 33-36.
- 74 Kwei, T. K., Wang, T. I. in *Polymer blends*, Paul, D. R., Newman, S., (Eds.), 1979, Academic Press, Orlando, Vol. I. pp. 141-183.
- 75 Takeaki, A., Hajime, T. Three-dimensional numerical simulations of viscoelastic phase separation: morphological characteristics. *Macromolecules*, 2001, **34** (12), 1953-1963.
- 76 Haward, R. N. *The physics of glassy polymers*, 1973, Applied Science Publications, London.
- 77 Yamaki, S. B., Pedroso, A. G., Atvars, T. D. Z. O estado vítreo dentro da perspectiva do curso de graduação em química (físico-química). *Quim. Nova*, 2002, **25** (2), 330-334.
- 78 Boyer, R. F. High temperature (tg) amorphous transition in atactic polystyrene. *J. Polym. Sci Polym. Sym.*, 1966, **14PC**, 267-&.
- 79 Warfield, R. W., Hartmann, B. Corresponding states relationship for electrical-resistivity of glassy-polymers. *Polymer*, 1980, **21** (1), 31-34.
- 80 Kaplan, D. S. Structure-property relationships in copolymers to composites – molecular interpretation of glass-transition phenomenon. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1976, **20** (10), 2615-2629.
- 81 Bair, H. E., Warren, P. C. Morphology of lightly plasticized PVC. *J. Macromol. Sci., Phys.*, 1981, **B20** (3), 381-402.
- 82 Bonardelli, P., Moggi, G., Turturro, A. Glass-transition temperatures of copolymer and terpolymer fluoroelastomers. *Polymer*, 1986, **27** (6), 905-909.
- 83 Shultz, A. R., Young, A. L. DSC on freeze-dried poly(methyl methacrylate)-polystyrene blends. *Macromolecules*, 1980, **13** (3), 663-668.
- 84 Masi, P., Paul, D. R., Barlow, J. W. in *Rheology*. Astarita, G., Marrucci, G., Nicolais, L. (Eds.), 1980, Plenum Press, New York.
- 85 Wang, Y., -Y., Chen, S. -A. Polymer compatibility - nylon-epoxy resin blends. *Polym. Eng. Sci.*, 1980, **20** (12), 823-829.
- 86 Wang, Y., -Y., Chen, S. -A. Polymer compatibility - ternary blends of poly(vinylidene chloride-co-vinyl chloride), polyvinyl-chloride) and poly(acrylonitrile-co-butadiene). *Polym. Eng. Sci.*, 1981, **21** (1), 47-52.

- 87 Masi, P., Paul, D. R., Barlow, J. W. Gas sorption and transport in a copolyester and its blend with polycarbonate. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1982, **20** (1), 15-26.
- 88 Slagowski, E. L., Chang, E. P., Tkacik, J. J. Compatibility and physical-properties of a new polyester blend. *Polym. Eng. Sci.*, 1981, **21** (9), 513-517.
- 89 Joseph, E. A., Lorenz, M. D., Barlow, J. W., Paul, D. R. Mechanical-properties of miscible polycarbonate-copolyester blends. *Polymer*, 1982, **23** (1), 112-122.
- 90 Chiu, S. -Ch., Smith, T. G. Compatibility of poly(epsilon-caprolactone) (PCL) and poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN) blends .1. Blends containing san with 24 wt-percent acrylonitrile. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1984, **29** (5), 1781-1795.
- 91 Chiu, S. -Ch., Smith, T. G. Compatibility of poly(epsilon-caprolactone) (PCL) and poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN) blends .2. The influence of the an content in san copolymer upon blend compatibility. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1984, **29** (5), 1797-1814.
- 92 Smith G. W., Garlund Z. G., Curtis R. J. Phase-diagram of mixed mesomorphic benzylideneanilines. *Abstr. Pap. Am. Chem. S.*, 1973, (AUG): 129-129.
- 93 Biteux, G., Dalloz, J. -C, Guillet, J., Seytre, G. Dielectric study of polypropene-polybutene mixtures. *Europ. Polym. J.*, 1980, **16** (6), 489-495.
- 94 Hirayama, F. Concentration dependence of benzene emission in frozen solutions. *J. Chem. Phys.*, 1965, **42** (10), 3726-&.
- 95 Ghiggino, K. P., Roberts, A. J., Phillips, D. Energy relaxation in synthetic-polymer solutions. *J. Photochem.*, 1978, **9** (2-3), 301-303.
- 96 Kaufman, H., Weielbaumer, W. D., Bauerbaumer, J., Scholtner, A. -M., Olaj, O. F. Transient fluorescence behavior of poly(N-vinylcarbazole) in solution. I. Multiexponential fluorescence patterns: relevancy of a rate constant formalism. *Macromolecules*, 1985, **18** (1), 104-114.
- 97 Itaga, A., Okamoto, K., Masuhara, H., Ikeda, N., Mataga, N., Kusabayashi, S. Picosecond fluorescence studies on poly(N-vinyl-5H-benzo[b]carbazole) in solution. *Macromolecules*, 1982, **15** (4), 1213-1214.
- 98 Evers, F., Kobs, K., Memming, R., Terrell, D. R. Intramolecular excimer emission of poly(n-vinylcarbazole) and rac-2,4-di-n-carbazolylpentane and meso-2,4-di-n-carbazolylpentane - model substances for its syndiotactic and isotactic dyads. *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105** (19), 5988-5995.
- 99 DeSchryuer, F. C., Vandendriessche, I., Toppet, K., Demeyer, K., Boens, N. Fluorescence of the diastereoisomers of 2,4-di(N-carbazolyl)pentane and the two excimers observed in poly(N-vinylcarbazole). *Macromolecules*, 1982, **15** (2), 406-408.
- 100 Morawetz, H. Fluorescence study of polymer-chain interpenetration and of the rate of phase-separation in incompatible polymer blends. *Polym. Eng. Sci.*, 1983, **23** (12), 689-692.

- 101 Winnik, M. A. Fluorescence techniques in the study of polymer colloids. *Polym. Eng. Sci.*, 1984, **24** (2), 87-97.
- 102 Egan, L. S., Winnik, M. A. Fluorescence studies of polymer blends - anchoring stabilizer chain in nonaqueous dispersions. *Polym. Eng. Sci.*, 1986, **26** (1), 15-27.
- 103 Morawetz, H., Amrani, F. New method for study of polymer compatibility *Macromolecules*, 1978, **11** (1), 281-282.
- 104 Amrani, F., Hung, J. M., Morawetz, H. Studies of polymer compatibility by nonradiative energy-transfer. *Macromolecules*, 1980, **13** (3), 649-653.
- 105 Nagata, I., Morawetz, H. Study of the association of anionic and cationic polymers by nonradiative energy-transfer. *Macromolecules*, 1981, **14** (1), 87-91.
- 106 Frank, C. W., Garshgari, M. -A. Excimer fluorescence as a molecular probe of the glassy state. *Abstr. Pap. Am. Chem. S.*, 1980, **180** (AUG), 124-POLY.
- 107 Semerak, S. N., Frank, C. W. Excimer fluorescence as a molecular probe of blend miscibility .3. effect of molecular-weight of the host matrix. *Macromolecules*, 1981 (2), **14**, 443-449.
- 108 Semerak, S. N., Frank, C. W. Excimer fluorescence as a molecular probe of polymer blend miscibility .6. Effect of molecular-weight in blends of poly(2-vinylnaphthalene) with poly(methyl methacrylate). *Macromolecules*, 1984, **17** (6), 1148-1157.
- 109 Semerak, S. N., Frank, C. W. Kinetic and thermodynamic aspects of solvent casting of polymer blends. *Abstr. Pap. Am. Chem. S.*, 1987, **194** (AUG), 54-POLY.
- 110 Semerak, S. N., Frank, C. W. Energy migration in the aromatic vinyl-polymers .5. Poly(2-vinyl naphthalene) and polystyrene. *Can. J. Chem.*, 1985, **63** (6), 1328-1332.
- 111 Semerak, S. N., Frank, C. W. Effect of molecular-weight on blend miscibility - a study by excimer fluorescence. *Adv. Chem. Ser.*, 1984, (206), 77-100.
- 112 Semerak, S. N., Frank, C. W. Photophysics of excimer formation in aryl vinyl-polymers. *Adv. Polym. Sci.*, 1984, **54**, 31-85.
- 113 Semerak, S. N., Frank, C. W. Excimer fluorescence as a molecular probe of blend miscibility - comparison with differential scanning calorimetry .5. *Adv. Chem. Ser.*, 1983, (203), 757-771.
- 114 Frank, C. W., Semerak, S. N. Excimer fluorescence as a probe of molecular-structure in polymers. *Abstr. Pap. Am. Chem. S.*, 1981, **181** (MAR), 47-MACR.
- 115 Gelles, R., Frank, C. W. Effect of molecular-weight on polymer blend phase-separation kinetics. *Macromolecules*, 1983, **16** (9), 1448-1456.
- 116 Gelles, R., Frank, C. W. Phase-separation in polystyrene poly(vinyl methyl-ether) blends as studied by excimer fluorescence. *Macromolecules*, 1982, **15** (6), 1486-1491.

- 117 Gelles, R., Frank, C. W. Energy migration in the aromatic vinyl-polymers .2. Miscible blends of polystyrene with poly(vinyl methyl-ether). *Macromolecules*, 1982, **15** (3), 741-747.
- 118 Gelles, R., Frank, C. W. Energy migration in the aromatic vinyl-polymers .3. 3-dimensional migration in polystyrene poly(vinyl methyl-ether). *Macromolecules*, 1982, **15** (3), 747-752.
- 119 Gelles, R., Frank, C. W. The study of conformational statistics in rubbery blends of ps-pvme by excimer fluorescence. *Abstr. Pap. Am. Chem. S.*, 1981, **182** (AUG), 133-POLY.
- 120 Dong, L., Hill, D. J. T., Cai, Y., Zheng, J. Miscibility in blends of polystyrene and poly(methyl methacrylate) studied by non-radiative energy transfer. *Polym. Bull.*, 1994, **32** (3), 347-352.
- 121 Zhao, Y., Prud'homme, R. A nonradiative energy transfer fluorescence spectroscopy study of poly(vinyl chlororide)/poly(methyl methacrylate) blends. *Polym. Bull.*, 1991, **26** (1), 101-108.
- 122 Morawetz, H. Fluorescence studies of conformational mobility and of the mutual interpenetration of flexible chain molecules. *Pure Appl. Chem.*, 1980, **52** (2), 277-284.
- 123 Cruz, M. C. P. Estudo da miscibilidade de blendas de polibutadieno/poli(2-vinilnaftaleno) por espectroscopia de luminescência. Tese de Mestrado, 1999, Universidade Estadual de Campinas.
- 124 Mikes, F., Morawetz, H., Dennis, K. S. Characterization of polymer compatibility by nonradiative energy transfer. Applications to binary mixtures of homopolymers and to homopolymer-block copolymer blends. *Macromolecules*, 1984, **17** (1), 60-63.
- 125 Zhao, H., Tang, T., Wang, Z., Huang, B. Studies on blends of LLDPE and polar polymers compatibilized by a random copolymer. *J. App. Polym. Sci.*, 1999, **71** (6), 967-973.
- 126 Feng, J., Yekta, A., Winnik, M. A. Direct non-radiative energy transfer across a sharp polymer interface. *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **260** (1-2), 296-301.
- 127 Atvars, T. D. Z., Esteban, I., Illera, B., Serrano, B., Vigil, M. R., and Piérola, I. F. Structural study of polymer blends by fluorescence spectroscopy. *J. Luminescence*, 1997, **72-4** (JUN), 467-469.
- 128 Farinha, J. P. S., Vorobyova, O., Winnik, M. A. An energy transfer study of the interface thickness in blends of poly(butyl methacrylate) and poly(2-ethylhexyl methacrylate). *Macromolecules*, 2000, **33** (16), 5863-5873.
- 129 Pham, H. H., Farinha, J. P. S., Winnik, M. A. Cross-linking, miscibility, and interface structure in blends of poly(2-ethylhexyl methacrylate) copolymers. An energy transfer study. *Macromolecules*, 2000, **33** (16), 5850-5862.
- 130 Rharbi, Y., Yekta, A., Winnik, M. A. Energy transfer studies of interpenetrating polymer networks: characterizing the interface in polyacrylate-polyurethane IPNs. *Macromolecules*, 1999, **32** (10), 3241-3248.
- 131 Yang, Jie., Winnik, M. A., Ylitalo, D., DeVoe, R. J. Polyurethane-polyacrylate interpenetrating network. 2. Morphology studies by direct nonradiative energy transfer experiments. *Macromolecules*, 1996, **29** (22), 7055-7063.

- 132 Calvert, P., Billingham, N. C. in *Applied polymer light microscopy*, Hemsley, D. A., Ed., Elsevier Science Publishers Ltd., New York, 1989, chapter 7.
- 133 Hemsley, D. A., Higgs, R. P., Miadonye, A. UV fluorescence microscopy in the study of polyvinyl-chloride) powders and extrudates. *Polymer. Comm.*, 1983, **24** (4), 103-106.
- 134 Pinaud, F., Jarry, J. P., Sergot, Ph., Monnerie, L. Orientation measurements during drawing of polypropylene by fluorescence polarization microscopy. *Polymer*, 1982, **23** (11), 1575-1580.
- 135 Billingham, N. C., Calvert, P. D., Knight, J. B., Ryan, T. G. Some applications of uv microscopy to polymers. *Brit. Polym. J.*, 1979, **11** (3), 155-159.
- 136 Cantor, S. E. Non-migrating antioxidants via sulfonyl azide intermediates. *Abstr. Pap. Am. Chem. S*, 1977, **173** (MAR20), 131-131.
- 137 Hemsley, D. A. in *The light microscopy of synthetic polymers*, Oxford University Press, Oxford, UK, 1984, Chapter 2.
- 138 Pawley, J. Low-voltage scanning electron-microscopy. *J. Microsc.*, 1984, **136** (OCT), 45-68.
- 139 Dibbern-Brunelli, D., Atvars, T. D. Z. In-situ chemical-analysis of domains in polymer blends by optical fluorescence microscopy. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995, **58** (4), 779-786.
- 140 Dibbern-Brunelli, D., Atvars, T. D. Z., Joekes, I., Barbosa, V. C. Mapping phases of poly(vinyl alcohol) and poly(vinyl acetate) blends by FTIR microspectroscopy and optical fluorescence microscopy. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, **64** (4), 645-655.
- 141 Granados, E. G., Gonzalez-Benito, J., Baselga, J., Dibbern-Brunelli, D., Atvars, T. D. Z., Esteban, I., Pierola, I. F. Phase-separated polymer blends: Complementary studies between scanning electron microscopy, epifluorescence microscopy, and fluorescence microspectroscopy. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, **80** (7), 949-955.
- 142 Cruz, M. C. P., Cassiola, F. M., Atvars, T. D. Z. Epifluorescence studies and secondary relaxation processes in immiscible blends of polybutadiene-poly(2-vinylnaphthalene) by fluorescence spectroscopy. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002, **84** (9), 1637-1649.
- 143 Lu, X. H., Isacson, U. Modification of road bitumens with thermoplastic polymers. *Polym. Test.*, 2001, **20** (1), 77-86.
- 144 Lu, X. H., Isacson, U. Compatibility and storage stability of styrene-butadiene-styrene copolymer modified bitumens. *Mater. Struct.*, 1997, **30** (204), 618-626.
- 145 Isacson, U., Lu, X. H. Characterization of bitumens modified with SEBS, EVA and EBA polymers. *J. Mater. Sci.*, 1999, **34** (15), 3737-3745.
- 146 Fawcett, A. H., McNally, T. Blends of bitumen with various polyolefins. *Polymer*, 2000, **41** (14), 5315-5326.

- 147 Billingham, N. C., Calvert, P. D. Applications of ultra-violet microscopy to studies of the oxidation and stabilization of polymers. *Pure Appl. Chem.*, **57** (11): 1727-1736 1985.
- 148 Fayt, R., Jerome, R., Teyssie, Ph. Molecular design of multicomponent polymer systems .2. emulsifying effect of a poly(hydrogenated butadiene-b-styrene) co-polymer in high-density polyethylene-polystyrene blends. *J. Polymer. Sci.Pol Phys.*, 1981, **19** (8), 1269-1272.
- 149 Serrano, B., Baselga, J., Bravo, J., Mikes, F., Sese, L., Esteban, I., Pierola, I. F. Chemical imaging of phase-separated polymer blends by fluorescence microscopy. *J. Fluoresc.*, 2000, **10** (2), 135-139.
- 150 Coulson, C. A. Excited Electronic Levels in Conjugated molecules: I. Long Wavelength Ultra-Violet Absorption of Naphthalene, Anthracene and Homologs. *Proc. Phys. Soc.(London)*, 1948, **60** (339), 257-269.
- 151 Mulliken, R. S. Electronic Structures of Polyatomic Molecules and Valence. IV. Electronic States, Quantum Theory of the Double Bonds. *Phys. Rev.*, 1933, **43** (5), 279-302.
- 152 Moffitt, W. The Electronic Spectra of Cata-Condensed Hydrocarbons. *J. Chem. Phys.*, 1954, **22** (2), 320-325.
- 153 Ham, N. S., Ruedenberg, K. Electronic Interaction in Free-Electron Network Model for Conjugated Systems. II. Spectra of Aromatic Hydrocarbons. *J. Chem. Phys.*, 1956, **25** (1), 13-26.
- 154 Dixon, D. A., Kleier, D. A., Lipscomb, W. N. Localized Molecular Orbitals for Polyatomic Molecules. 6. Condensed Aromatic Ring Systems. *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100** (18), 5681-5694.
- 155 Jas, G. S., Kuczera, K. Ab Initio Calculations of S₁ Excited State Vibrational Spectra of Benzene, Naphthalene and Anthracene. *Chem. Phys.*, 1997, **214** (2-3), 229-241.
- 156 Platt, J. R. Classification of Spectra of Cata-Condensed Hydrocarbons. *J. Chem. Phys.*, 1949, **17** (5), 484-495.
- 157 Klevens, H. B., Platt, J. R. Spectral Resemblances of Cata-Condensed Hydrocarbons. *J. Chem. Phys.*, 1949, **17** (5), 470-481.
- 158 Jones, R. N., Spinner, E. The Ultraviolet Spectra of Some Methyl-Substituted Aromatic Hydrocarbons. *Spectroc. Acta*, 1960, **16** (9), 1060-1075.
- 159 Birks, J. B., Christophorou, L. G.. Excimer Fluorescence I. Solution Spectra of 1,2-Benzanthracene Derivatives. *Proc. R. Soc.*, 1963, **A 274** (AUG), 552-564.
- 160 Jones, R. N. The Ultraviolet Absorption Spectra of Anthracene Derivatives. *Chem. Rev.*, 1947, **41** (2), 353-371.
- 161 Birks, J. B. Excimers. *Rep. Prog. Phys.*, 1975, **38** (8), 903-974.

- 162 Barnes, R. L., Birks, J. B. Excimer Fluorescence X. Spectral Studies of 9-Methyl and 9,10-Dimethyl Anthracene. *Proc. R. Soc.*, 1966, **A 291** (1427), 570-582.
- 163 Mitsuishi, M., Tanuma, T., Matsui, J., Chen, J., Miyashita, T. In situ monitoring of photo-cross-linking reaction of anthracene chromophores in polymer Langmuir-Blodgett films by integrated optical waveguide technique. *Langmuir*, 2001, **27** (24), 7449-7451.
- 164 Davydov, A. S. in *Theory of Molecular Excitons*. McGraw-Hill, New York, 1962.
- 165 Webber, S. E. Photon-harvesting polymers. *Chem. Rev.* 1990, **90** (8), 1469-1482.
- 166 Frank, C. W., Fredrickson, G. H., Anderson, H. C. in *Photophysical and Photochemical Tools in Polymer Science*. Winnik, M. A., Ed. NATO ASI Series C, Reidel Publishing Co, Dordrecht, Vol. **182**, 1986, p 561.
- 167 Fox, R. B., Price, T. R., Cozzens, R. F., Echols, W. H. Photophysical Processes in Polymers. VII. Electronic Energy Migration and Trapping in Alternating Copolymers. *Macromolecules*, 1974, **7** (6), 937-941.
- 168 Aspler, J. S., Hoyle, C. E., Guillet, J. E. Singlet Energy Transfer in a 1-Naphthyl Methacrylate-9-Vinylnanthracene Copolymer. *Macromolecules*, 1978, **11** (5), 925-929.
- 169 Ng, D., Guillet, J. E. Studies of the antenna effect in polymer molecules. 3. Singlet electronic energy transfer in poly[(9-phenanthryl)methyl methacrylate] and its copolymers *Macromolecules*, 1982, **15** (3), 1724-1727.
- 170 Parker, C. A. in *Photoluminescence of Solutions*. Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1968. Chapter 3.D.
- 171 Plate, J. F., Webber, S. E. Intracoil triplet-triplet annihilation in poly(2-vinylnaphthalene) in benzene solution. *J. Phys. Chem.*, 1983, **87** (3), 449-454.
- 172 Plate, J. F., Webber, S. E. Molecular weight effects of triplet sensitization of poly(4-vinylbiphenyl) in benzene. *Macromolecules*, 1983, **16** (7), 1188-1192.
- 173 Plate, J. F., Webber, S. E. Intracoil triplet-triplet annihilation in poly(4-vinylbiphenyl) in benzene solution. *Macromolecules*, 1983, **16** (7), 1193-1198.
- 174 Plate, J. F., Webber, S. E. Excited-state annihilation processes in poly(vinylaromatics) in solution: poly(2-vinylnaphthalene) and poly(4-vinylbiphenyl). *Macromolecules*, 1984, **17** (10); 2116-2123.
- 175 Plate, J. F., Webber, S. E., DeSchryver, F. C. Intersystem crossing and triplet-state properties of dinaphthyl compounds. *Macromolecules*, 1985, **18** (6), 1284-1286.
- 176 Kamioka, K., Webber, S. E. Intracoil excited singlet-state annihilation in polyvinylidenediphenylanthracene. *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **133** (4), 353-358.
- 177 Förster, T. 10th spiess memorial lecture - transfer mechanisms of electronic excitation. *Discuss. Faraday Soc.*, 1959, (27), 7-17.

- 178 Berlman, I. B. in *Energy Transfer Parameters of Aromatic Compounds*. Academic Press, New York, 1973. Chapter 8.
- 179 Loring, R. F., Anderson, H. C., Fayer, M. D. Theory of photon-echoes from interacting impurities in crystals with inhomogeneously broadened absorption-spectra. *J. Chem. Phys.*, 1982, **76** (12), 5395-5404.
- 180 Miller, R. J., Pierre, M., Fayer, M. D. Electronic excited state transport and trapping in disordered systems: Picosecond fluorescence mixing, transient grating, and probe pulse experiments. *J. Chem. Phys.*, 1983, **78** (8), 5138-5146.
- 181 Birks, J. B. in *Photophysics of Aromatic Molecules*. Wiley-Interscience, New York, 1970.
- 182 MacCallum, J. R. in *Photophysics of Polymer*. Hoyle, C. E., Torkelson, J. M., (Eds.) ACS Symposium Series, **358**. American Chemical Society, Washington, DC, 1987. Chapter 23.
- 183 Klopffer, W. in *Electronic Properties of Polymers*. Mort, J., Pfister, G., (Eds). John Wiley & Sons, New York, 1982, Chapter 5.
- 184 O'Connor, D. B., Scott, G. W., Coulter, D. R., Yavrouian, A. Temperature dependence of electronic energy transfer and quenching in copolymer films of styrene and 2-(2'-hydroxy-5'-vinylphenyl)-2H-benzotriazole. *J. Phys. Chem.*, 1991, **95** (25), 10252-10261.
- 185 Frank, C. W., Harrah, L. A. Excimer formation in vinyl-polymers .2. Rigid solutions of poly(2-vinylnaphthalene) and polystyrene. *J. Chem. Phys.* 1974, **61** (4), 1526-1541.
- 186 Richert, R., Bassler, H. Dispersive triplet excitation transport in organic glasses. *J. Chem. Phys.* 1986, **84** (6), 3567-3572.
- 187 Rauscher, U., Bassler, H. Site-selective fluorescence spectroscopy of poly(vinylcarbazole). *Macromolecules*, 1990, **23** (2), 398-405.
- 188 Stein, A. D., Peterson, K. A., Fayer, M. D. Dispersive excitation transport at elevated-temperatures (50-K-298-K) - experiments and theory. *J. Chem. Phys.* 1990, **92** (9), 5622-5635.
- 189 Ghosh, N., Majumder, S. K., Gupta, P. K. Fluorescence depolarization in a scattering medium: Effect of size parameter of a scatterer. *Phys. Rev. E*, 2002, **65** (2), art. no. 026608.
- 190 Zhang, G., Thomas, J. K. Transport of singlet excitation in solid aromatic polymers. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99** (28), 11203-11215.
- 191 Ghiggino, K. P., Haines, D. J., Smith, T. A., Wilson, G. J. Energy migration and transfer in styrene-containing polymers with inhibited excimer formation. *Can. J. Chem.*, 1995, **73** (11), 2015-2020.
- 192 Ikeda, T., Lee, B., Ushiki, H., Horie, K. Time-resolved observation of excitation hopping between 2 anthryl moieties attached to both ends of polystyrene chains. *J. Chem. Phys.*, 1991, **95** (9), 6877-6884.

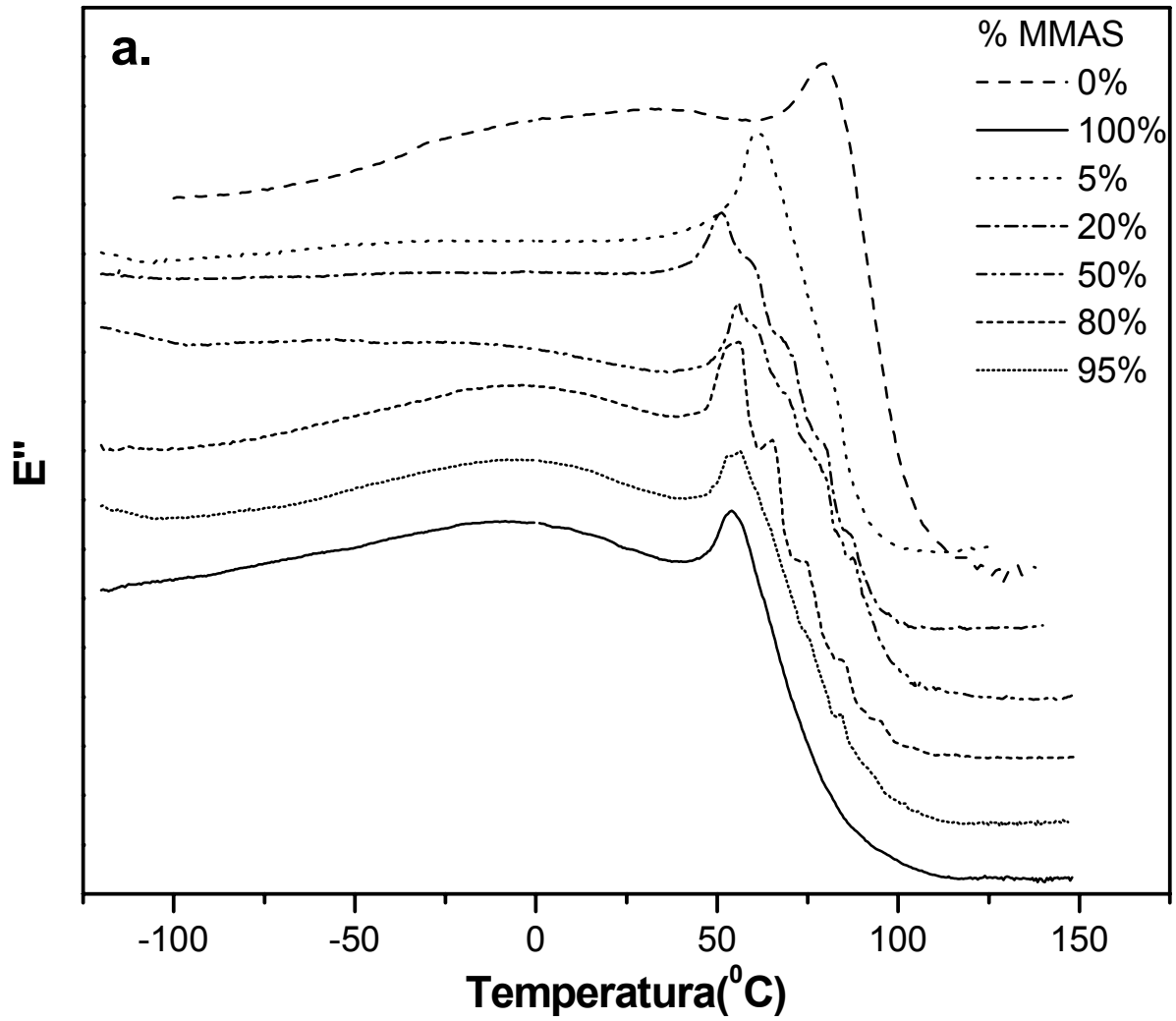
- 193 Inoue, M., Inokuchi, M., Itoh, Y., Shirai, H., Suzuki, S. Alternating copolymers containing an aromatic chromophore in every monomer unit. I. Fluorescence properties of poly(benzyl methacrylate-alt-styrene). *Eur. Polym. J.*, 2000, **36** (2), 303-308.
- 194 Holden, D. A., Guillet, J. E. Singlet Electronic Energy Transfer in Polymers Containing Naphthalene and Anthracene Chromophores. *Macromolecules*, 1980, **13**(2), 289-295.
- 195 Bai, F., Chang, C. -H., Webber, S. E. Photon-harvesting polymers: singlet energy transfer in anthracene-loaded alternating and random copolymers of 2-vinylnaphthalene and methacrylic acid. *Macromolecules*, 1986, **19** (10), 2484-2494.
- 196 Webber, S. E., Avots-Avotins, P. E, Deumie, M. Fluorescence quenching and singlet energy migration in poly(2-vinylnaphthalene) and poly(N-vinylcarbazole). *Macromolecules*, 1981, **14** (1), 105-110.
- 197 Fredrickson, G. H., Frank, C. W. Interpretation of electronic energy transport experiments in polymeric systems. *Macromolecules*, 1983, **16** (7), 1198-1206.
- 198 Martinho, J. M. G., Sienicki, K., Blue, D., Winnik, M. A. Transient effects in diffusion controlled reaction .6. Intermolecular pyrene excimer formation in end-labeled polystyrene of mw-7800 - Role of the mutual diffusion-coefficient. *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110** (23), 7773-7777.
- 199 Sienicki, K., Mattice, W. L. Self-consistent approximation to fluorescence decay in macromolecules with energy migration and dissociating traps. *Macromolecules*, 1989, **22** (6); 2854-2857.
- 200 Soutar, I., Phillips, D. in *Photophysical and Photochemical Tools in Polymer Science*. Winnik, M. A., Ed., Reidel Publishing Co, Dordrecht, 1986, p 97, 129.
- 201 Byers, J. D., Friedrichs, M. S., Friesner, R. A., Webber, S. E. Efficient numerical simulation of the time dependence of electronic energy transfer in polymers. 1. Short-range transfer and trapping. *Macromolecules*, 1989, **21** (12), 3402-3413.
- 202 Feng, J. R., Winnik, M. A., Siemiarczuk, A. Interface characterization in latex blend films by fluorescence energy transfer. *J. Polym. Sci. B-Polym. Phys.*, 1998, **36** (7), 1115-1128.
- 203 Pekcan, O. Fluorescence lifetime distributions: Applications to high and low viscosity media in polymer blend-like particles. *Eur. Polym. J.*, 1996, **32** (1), 117-124.
- 204 Pekcan, O. Lifetime distribution study on evolution of dimensionality in blend-like polymer-films. *Chem. Phys.*, 1993, **177** (3), 619-628.
- 205 Pekcan, O. Probing interphase domains in blend-like polymer particles by transient fluorescence technique. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1993, **49** (1), 151-158.
- 206 Miller, G. F. in *Numerical Solution of Integral Equations*. Delves, L. M., Walsh, J., Eds., Clarendon Press, Oxford, 1974, pp 175-188.
- 207 Sabatier, P. C., in *Applied Inverse Problems*. Sabatier, P. C., Ed., Springer-Verlag, New York, 1978, pp 1-26.

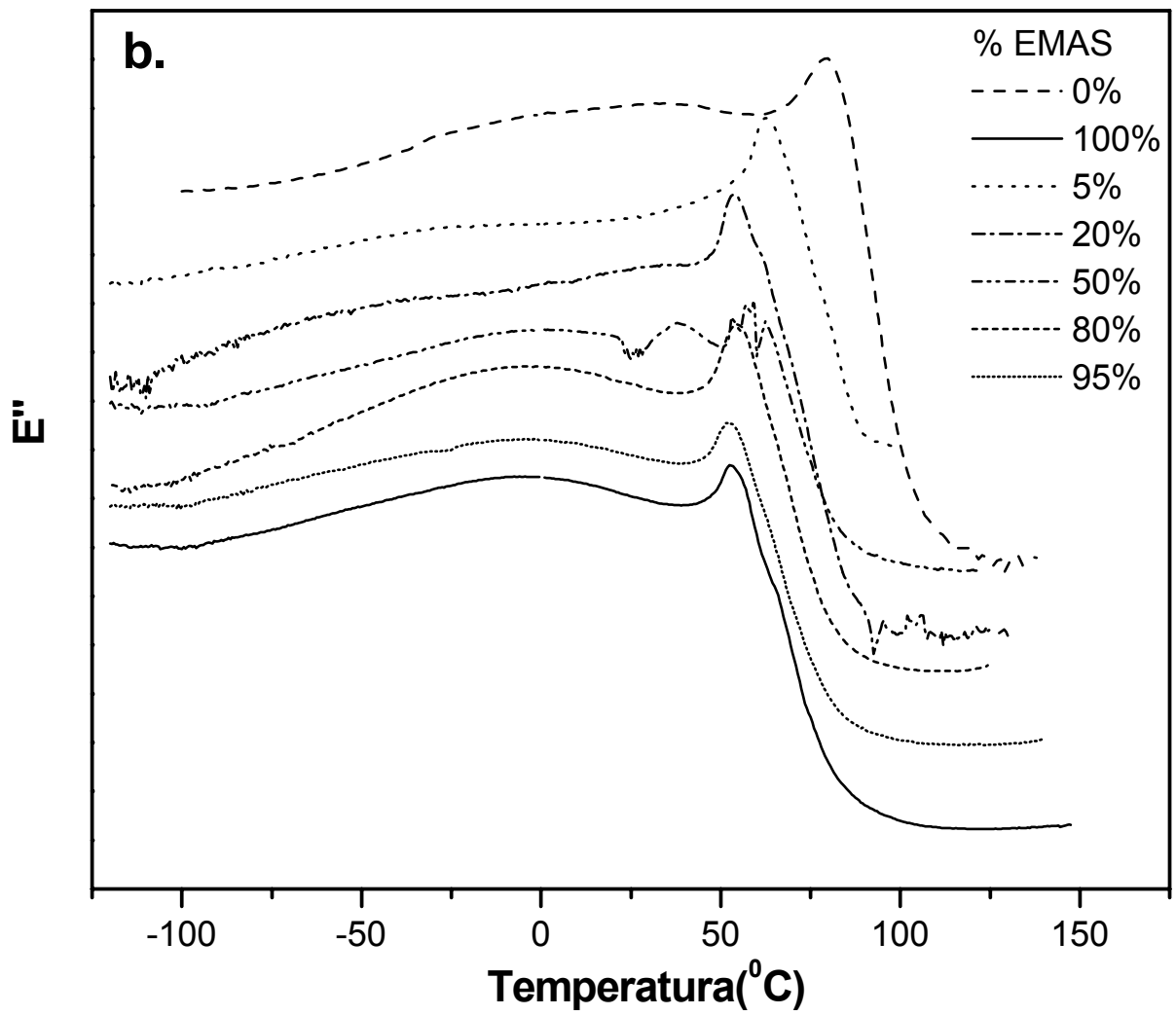
- 208 Tikhonov, A. N., Arsenin, V. Y. in *Solutions of Ill-Posed Problems*. John Wiley & Sons, New York, 1977.
- 209 Liu, Y. S., Ware, W. R. Photophysics of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on silica gel surfaces. 1. Fluorescence lifetimes distribution analysis: An ill-conditioned problem. *J. Phys. Chem.*, 1993, **97** (22), 5980-5986.
- 210 Odian, G. G. in *Principles of Polymerization*. 2nd ed. John Wiley & Sons Inc., New York, 1981. Chapter 5.
- 211 Momura, M. in *Emulsion Polymerization*. Piirma, I. (Ed.), Academic Press, New York (1982). Chapter 1.
- 212 *Polymer Handbook* I. J. Brandrup and E. H. Immergut. II. W. Mc Dowell, editors. Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons Inc., New York, 1975.
- 213 Pretsch, E., Clere, T., Seibl, J., Simon, W. in *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*. trans. Fernández de la Hoz. Alhambra Longman, Madrid, 1993.
- 214 Christoff, M., Atvars, T. D. Z. Phosphorescent probes in studies of secondary relaxation of amorphous polystyrene and poly(n-alkyl methacrylate)s. *Macromolecules*, 1999, **32** (19), 6093-6101.
- 215 Sircar, A. K., Drake, M. L. Selecting damping materials from differential scanning calorimetry glass-transition data. *ACS Symp. Ser.* 1990, (424), 132-150.
- 216 *Polymer Handbook* Brandrup, I. J. and Immergut, E. H. II. W. Mc Dowell, editors. Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons Inc., New York, 1975.
- 217 Soutar, I., Phillips, D. Roberts, A. J., Rumbles, G. Transient decay studies of photophysical processes in aromatic polymers .6. intramolecular excimer formation and dissociation in polystyrene and styrene-methyl methacrylate copolymers. *J. Polym. Sci. Pol. Phys. Ed.*, 1982, **20** (10), 1759-1770.
- 218 Yuan, H. Párkányi, L. C., Guo, R. K., Wu, F. P. Solvent and solubility effects on exciplex emission of polymer-bound anthryl group and p-n,n-dimethylaminotoluene. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 1992, **63** (1), 45-58.
- 219 Itagaki, H. Segmental motion of polystyrene in fluid solution revealed by means of the fluorescent-probe method. *Macromolecules*, 1991, **24** (24), 6531-6535.
- 220 Zhang, G., Thomas, J. K. Transport of singlet excitation in solid aromatic polymers. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99** (28), 11203-11215.
- 221 Abuin, E. A. Lissi, E. A., Radic, D. Photobehavior of phenyl-containing methacrylate polymers. *Eur. Polym. J.* 1980, **16** (8), 793-797.
- 222 Nishimoto, S., Yamamoto, K., Kagiya, T. Photodegradation of 1-naphthyl methacrylate-butyl methacrylate copolymers in benzene solution .2. Effect of intramolecular excimer formation. *Macromolecules.*, 1982, **15** (4), 1180-1185.

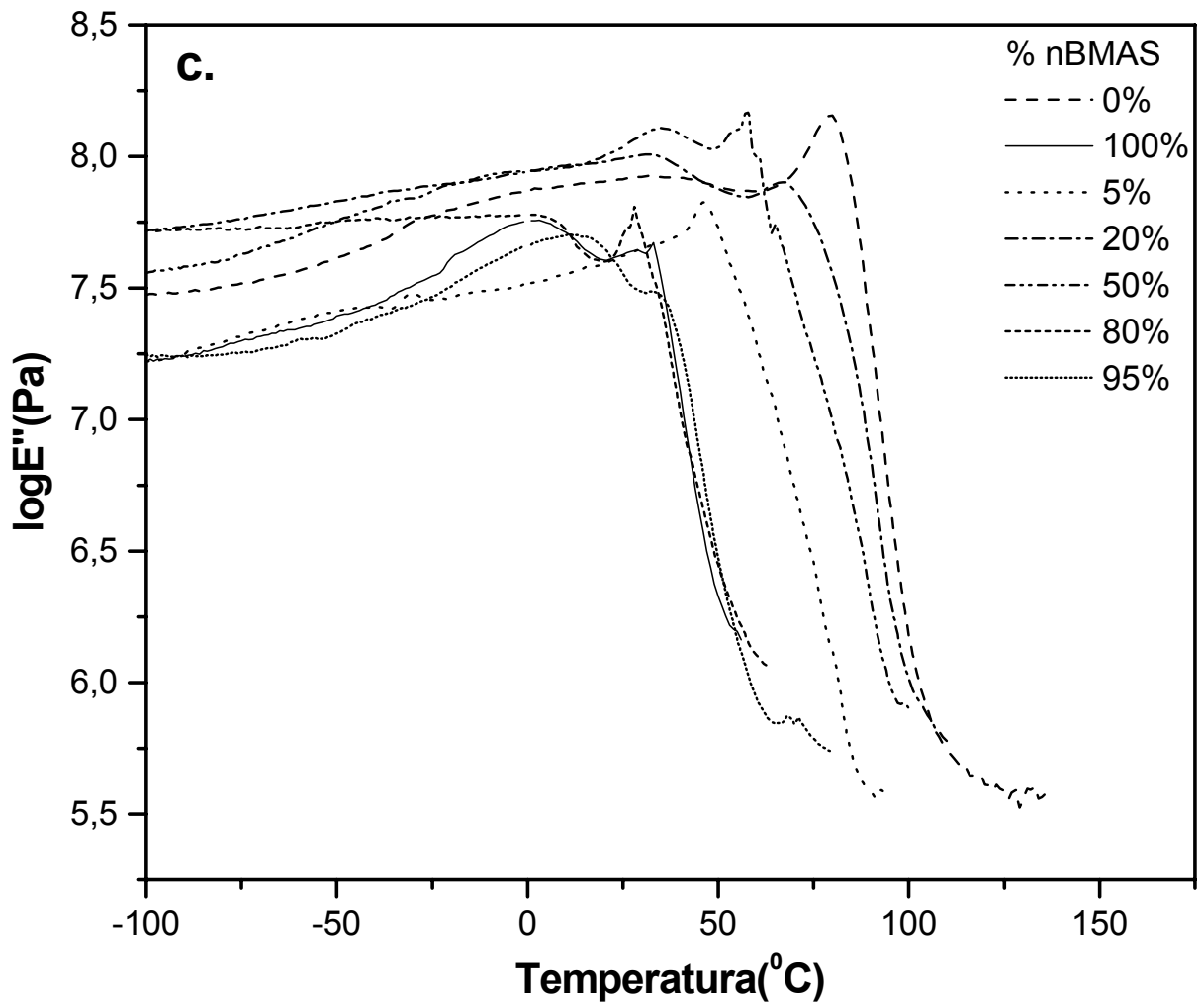
- 223 Kim, J. K., Han, C. D. Rheological behavior of homogeneous poly(α -methylstyrene)-block-polystyrene copolymers. *Macromolecules*, 1992, **25** (1); 271-285.
- 224 Curran, S., Kim, J. K., Han, C. D. On segmental mobility in a compatible poly(α -methylstyrene)-block-polystyrene copolymer. *Macromolecules*, 1992, **25** (16), 4200-4205.
- 225 Chartoff, R. P. in *Thermal characterization of polymeric materials*. Turi, E. A.(Ed.), 2nd edition, Academic Press, San Diego, California, 1997. pp 542.
- 226 Semenov, A. N. Theory of diblock-copolymer segregation to the interface and free-surface of a homopolymer layer. *Macromolecules*, 1992, **25** (19), 4967-4977.
- 227 Cho, D., Hu, W., Koberstein, J. T., Lingelser, J. P., Gallot, Y. Segregation dynamics of block copolymers to immiscible polymer blend interfaces. *Macromolecules*, 2000, **33** (14), 5245-5251.
- 228 Tsenoglou, C. J., Papaspyrides, C. D. Slightly compatible polymer mixtures at equilibrium: phase composition, interfacial and diffusional properties. *Polymer*, 2001, **42** (19) , 8069-8074.
- 229 Zheng, Q., Peng, M., Song, Y., Zhao, T. Use of WLF-like function for describing the nonlinear phase separation behavior of binary polymer blends. *Macromolecules*, 2001, **34** (24), 8483-8489.
- 230 Merfeld, G. D., Paul, D. R. Light scattering characterization of tetramethyl polycarbonate blends with polystyrene and with styrene-pentabromobenzyl acrylate copolymers. *Polymer*, 2000, **41** (2), 649-661.
- 231 Kim, E., Kramer, E. J., Garrett, P. D., Mendelson, R. A., Wu, W. C. Surface segregation in blends of styrene-acrylonitrile copolymers. *Polymer*, 1995, **36** (12), 2427-2433.
- 232 He, Z., Hammond, G. S., Weiss, R. G. A simple, sensitive method to measure diffusion coefficients of fluorescing molecules in polymer films. Anisole diffusion in low-density polyethylene. *Macromolecules*, 1992, **25** (1), 501-502.
- 233 Green, P. F. Translational dynamics of macromolecules in melts. *Diffusion in polymers*. Neogi, P., Ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 1996, Chapter 6.

7 Apêndice

7.1- Curvas de DMA (1 Hz; 3 °C/min) para as amostras de blendas de: (a) MMAS/PS; (b) EMAS/PS; (c) nBMAS/PS. As curvas representam os módulos de perda versus a temperatura.

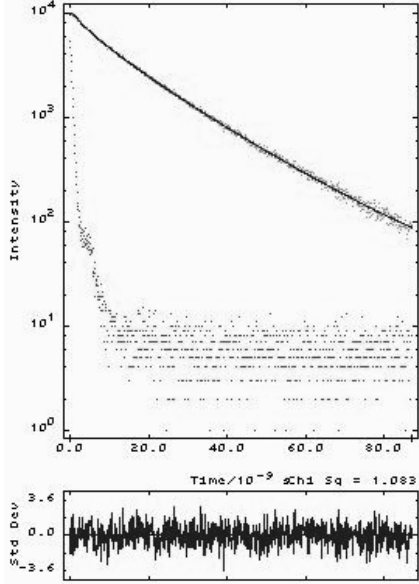
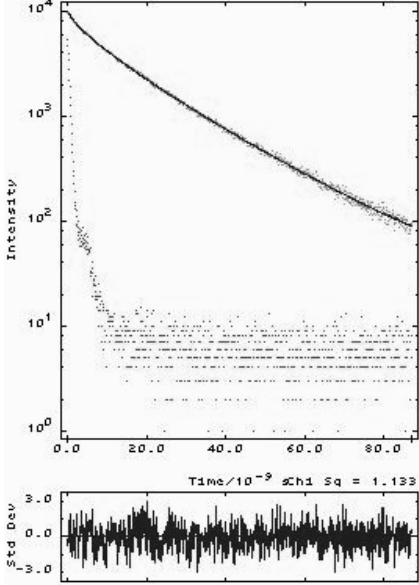




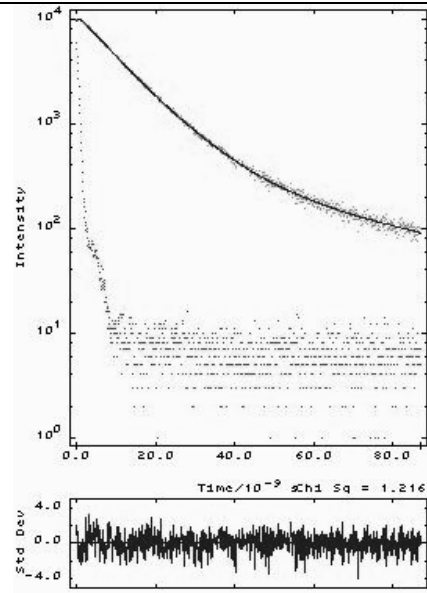
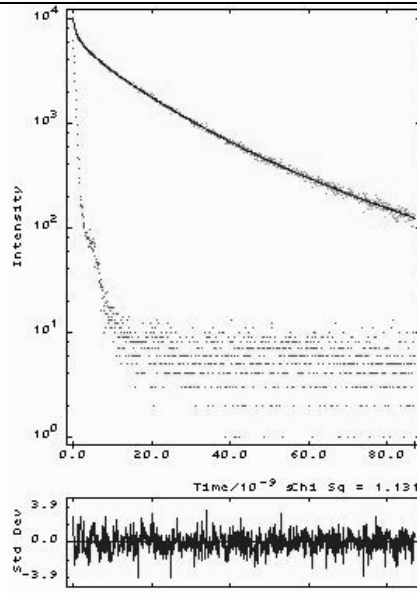


7.2- Curvas de decaimento de fluorescência para amostras de blendas na forma de filme deconvoluídas com a função de resposta do instrumento utilizando-se $\lambda_{exc} = 262 \text{ nm}$ e 1024 canais. Os cálculos das curvas de ajuste (curvas teóricas) foram feitos através da distribuição de tempos de vida, utilizando-se do algoritmo de Marquardt, apresentado na parte experimental dessa tese.

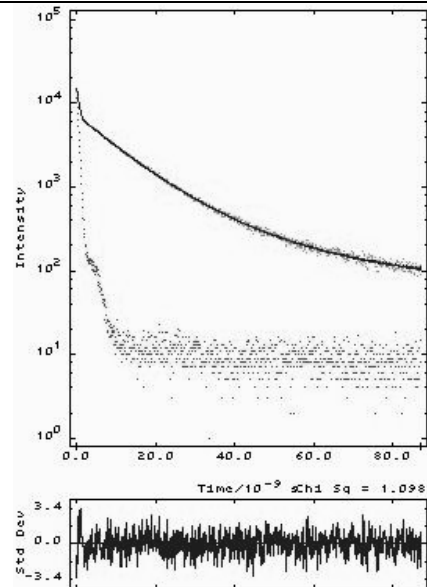
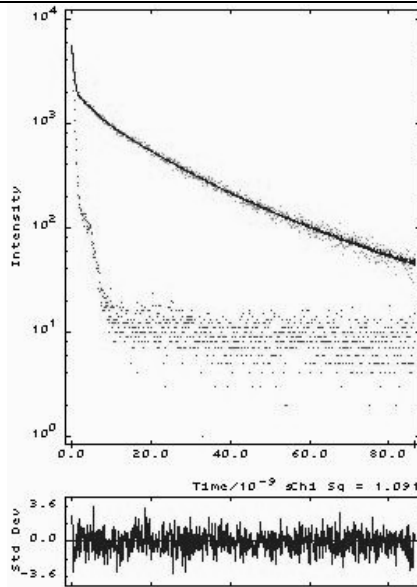
MMAS/PS

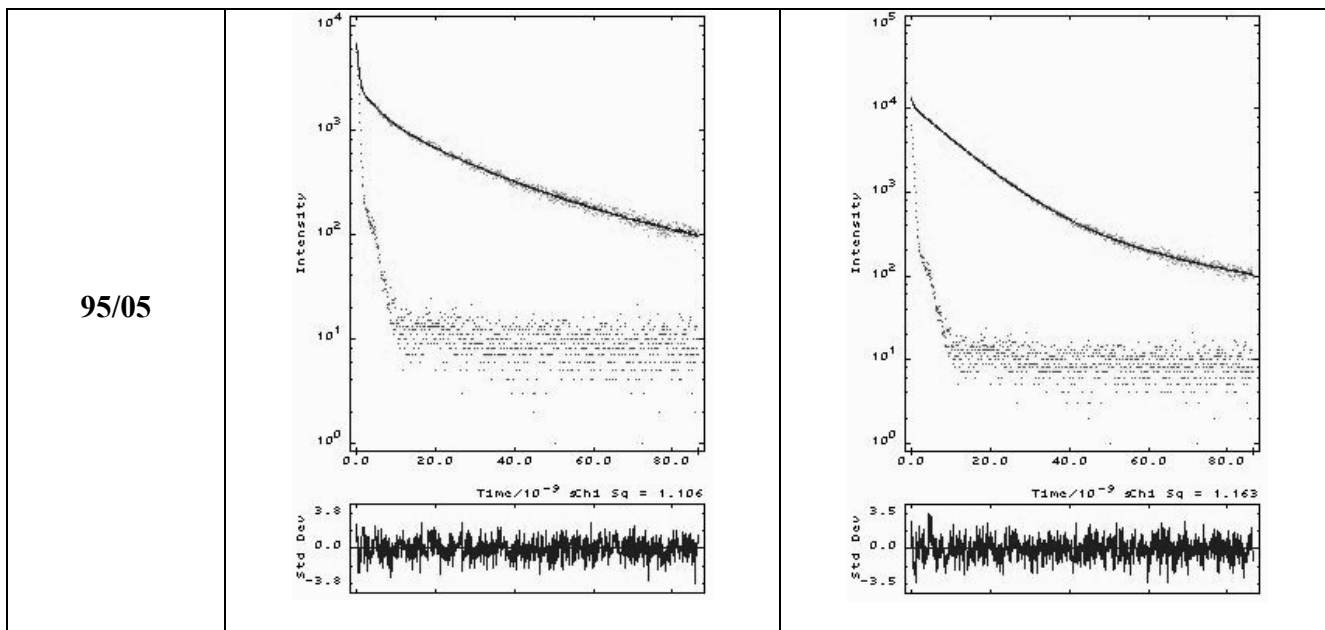
composição	$\lambda_{em} = 340 \text{ nm}$	$\lambda_{em} = 420 \text{ nm}$
05/95		
20/80		

50/50

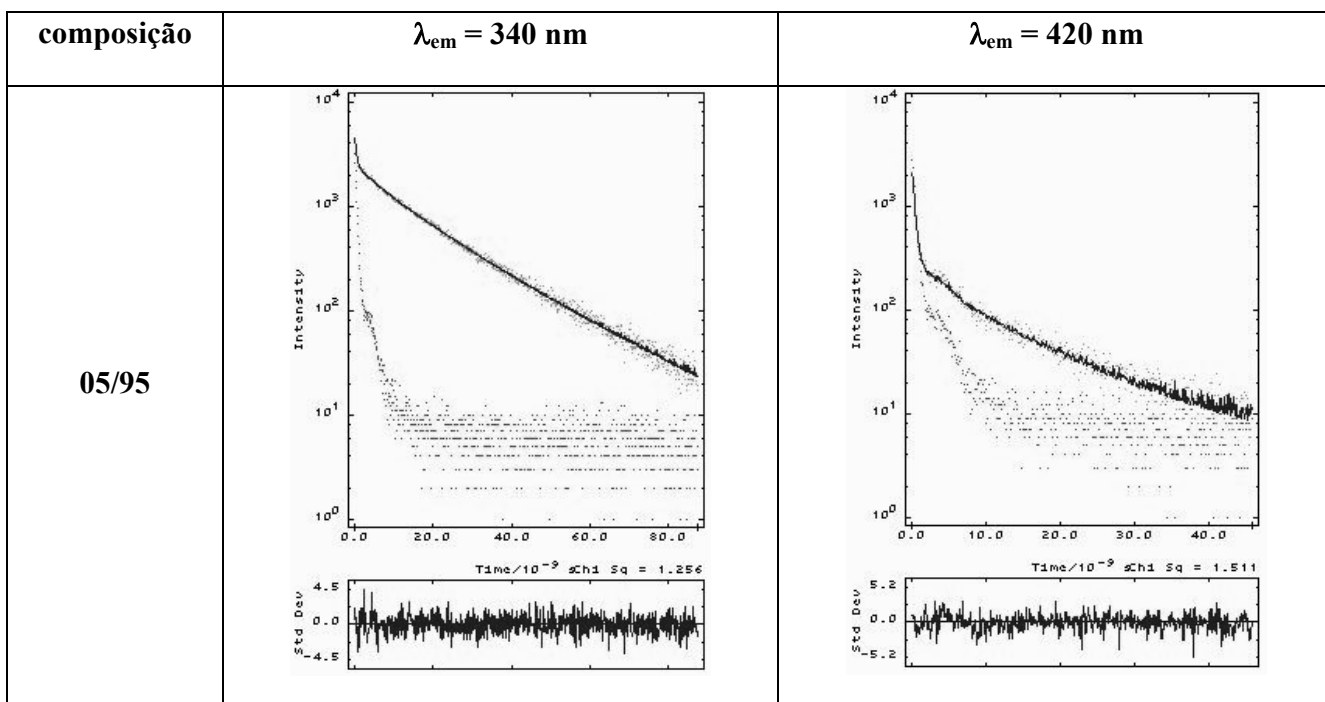


80/20

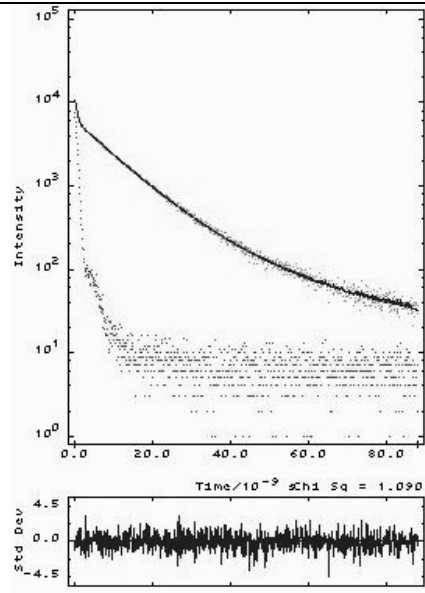
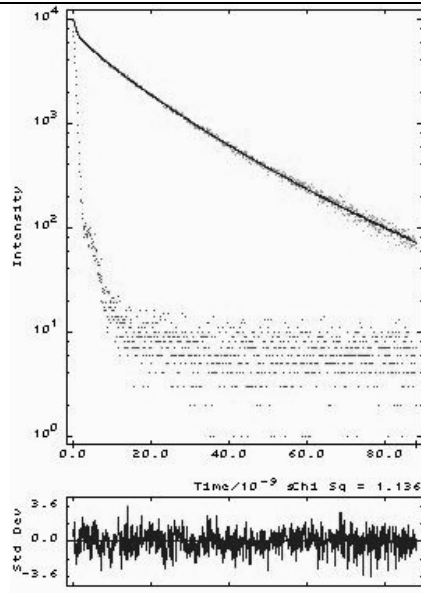




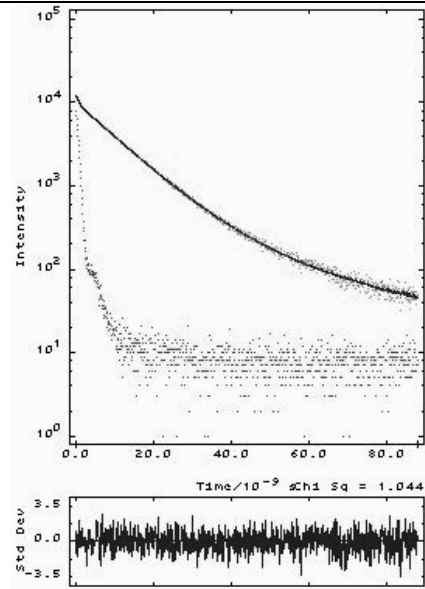
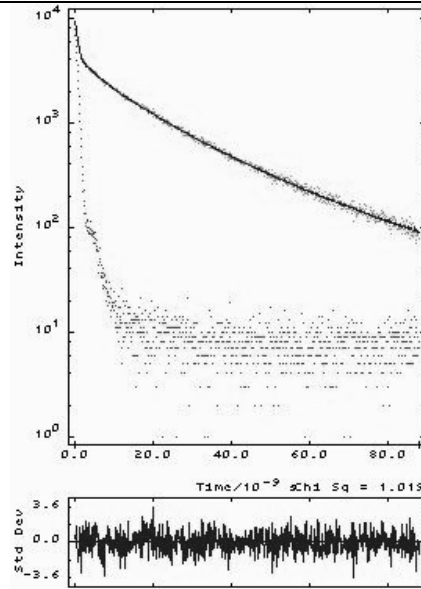
EMAS/PS



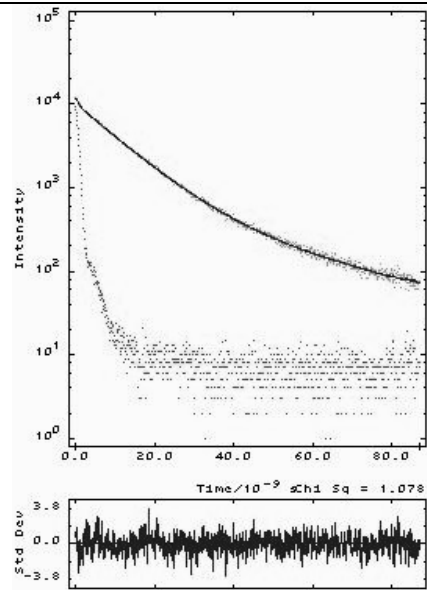
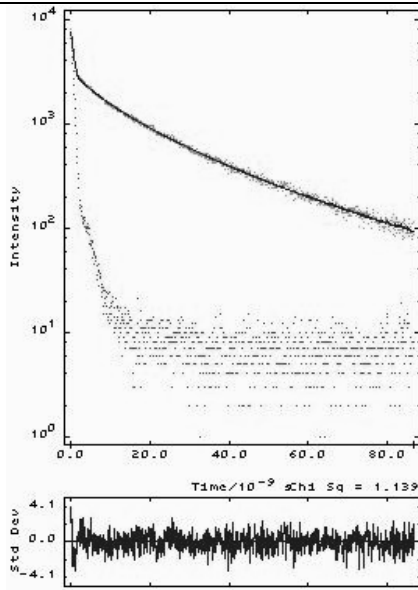
20/80



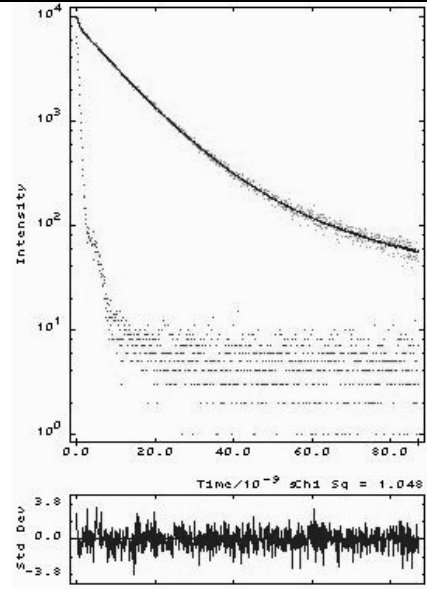
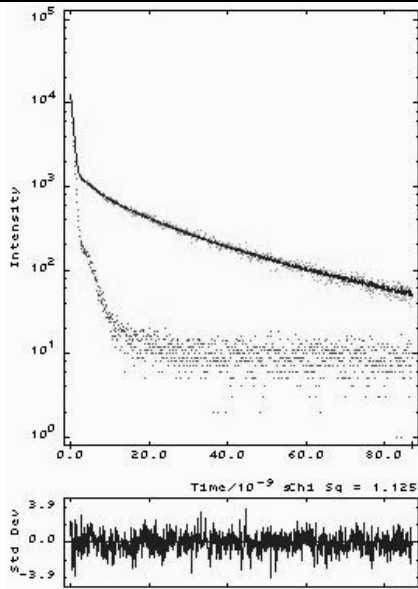
50/50



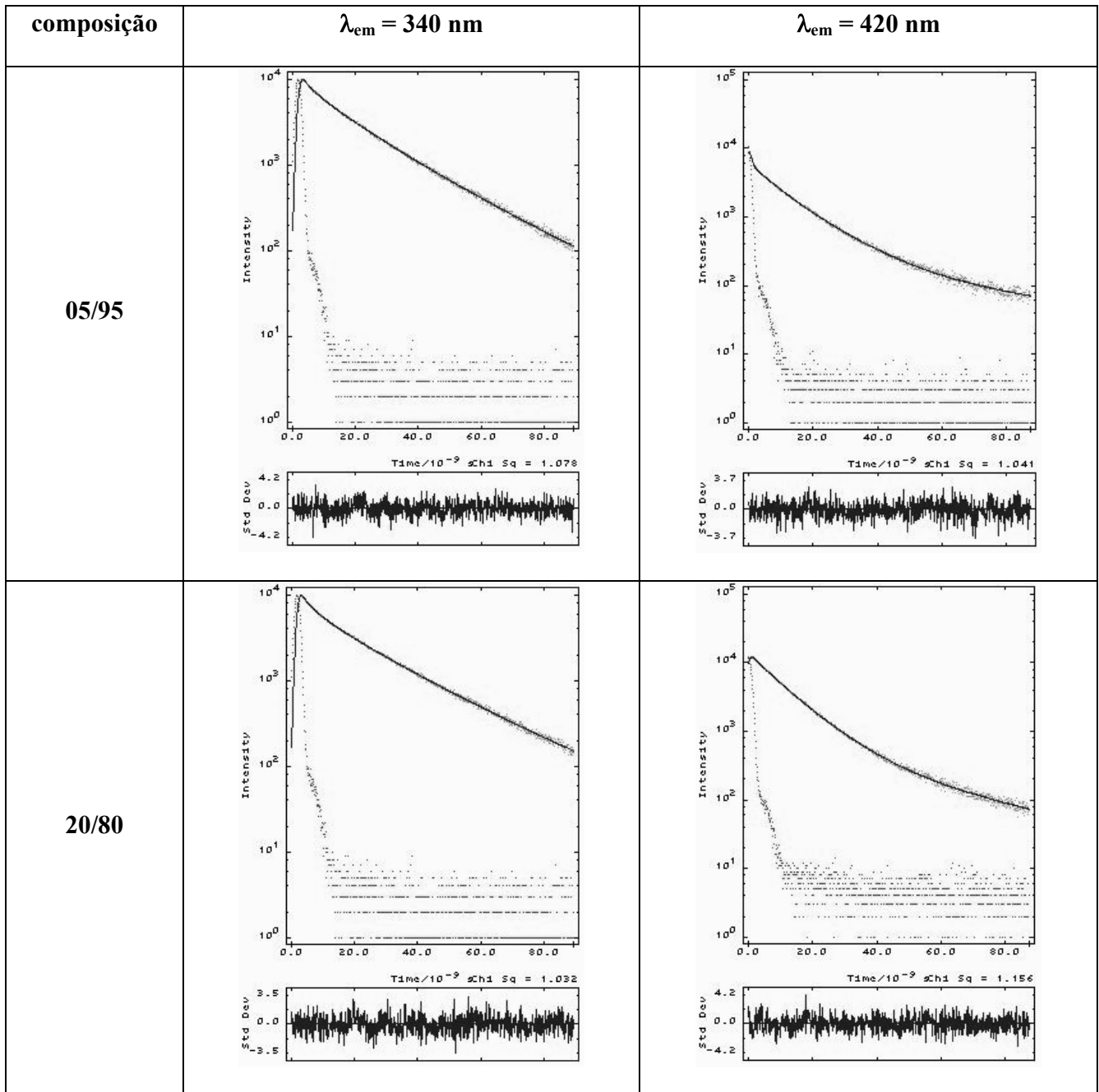
80/20



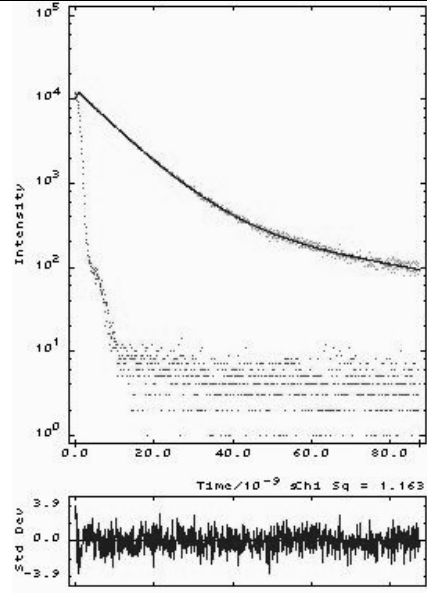
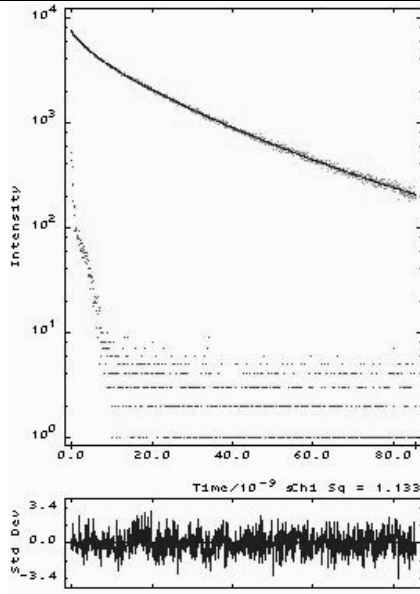
95/05



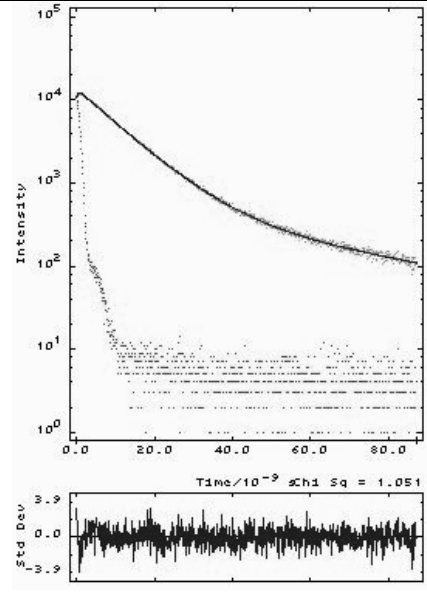
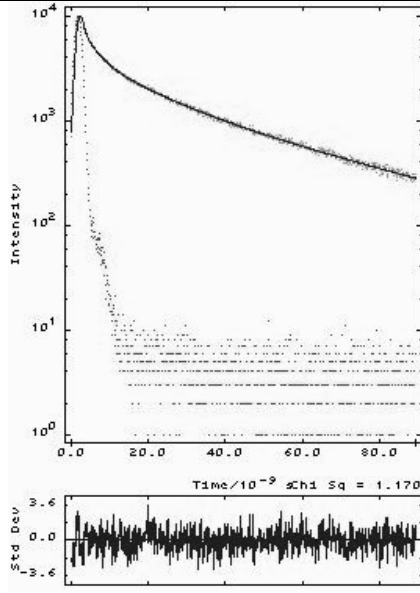
nBMAS/PS

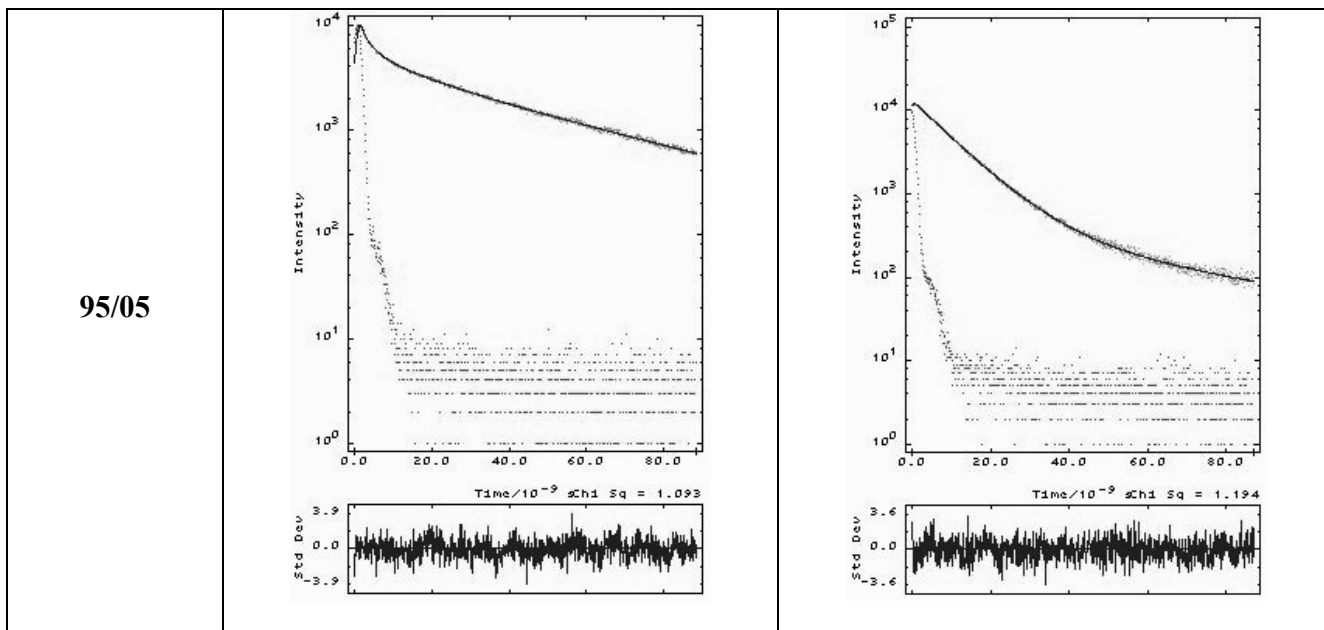


50/50

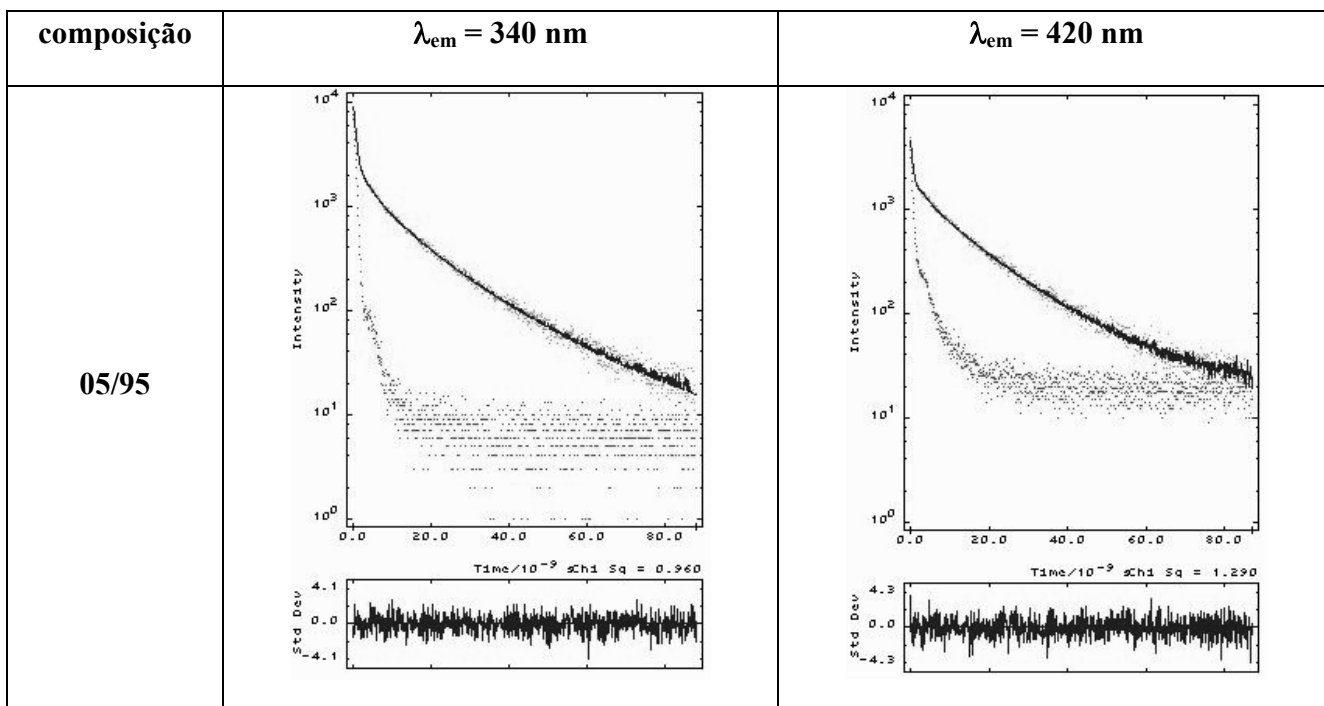


80/20

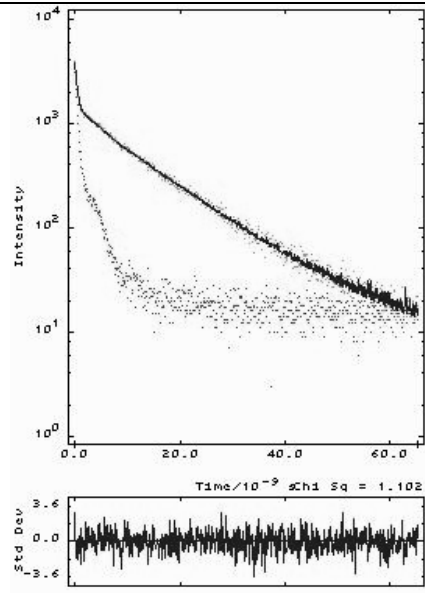
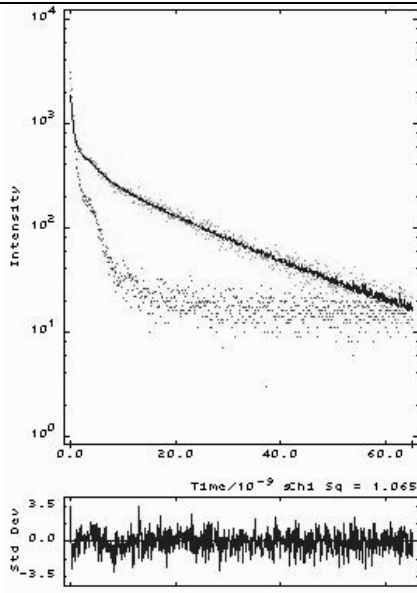




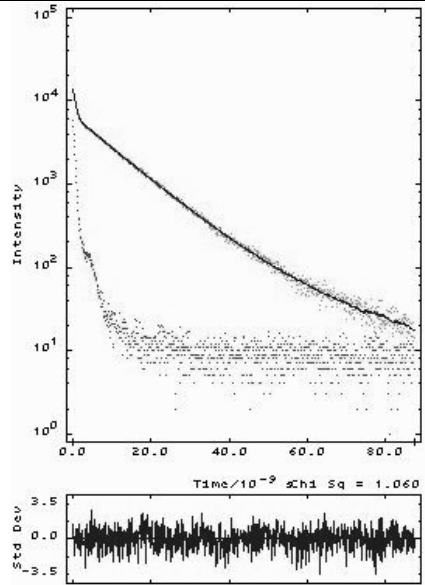
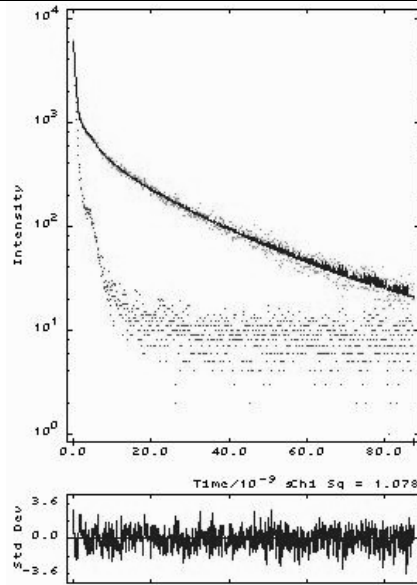
EHAS/PS



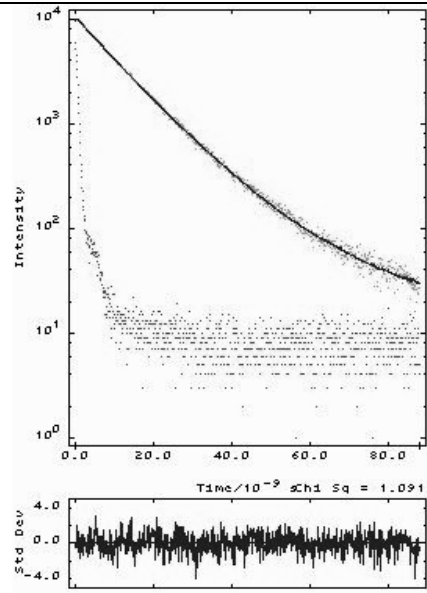
20/80



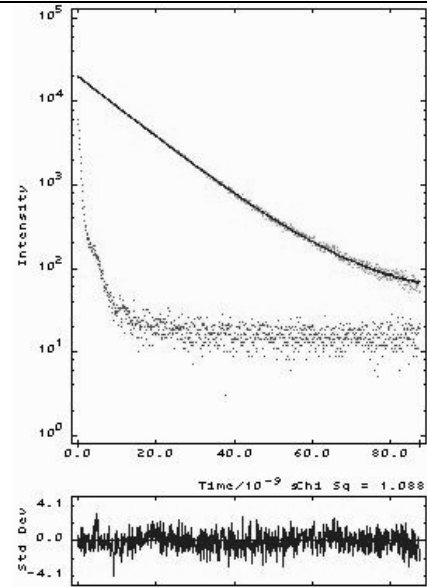
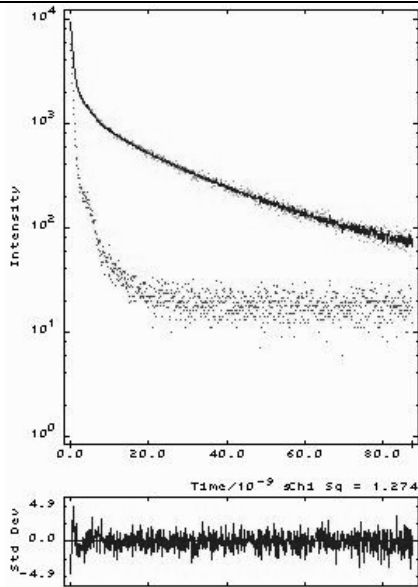
50/50



80/20



95/05



100/00

