

79

**Aplicação da Microscopia Ótica de Fluorescência
ao Estudo de Polímeros e Blendas Poliméricas de
PVA/PVAc.**

Deborah Dibbern Brunelli

Tese de Doutorado

Orientadora: Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars

fevereiro de 1994

940711

a Duva Leonardo

a meus pais, Conrado e Martha,
irmãos, Conrado, Helena e Christianne,
e à amiga Neli.

Agradecimentos:

Agradeço, especialmente, a Prof. Teresa Dib Zambon Atvars pela orientação segura e relevante contribuição à minha formação acadêmica.

Às amigas, Leda, Sandra e Adriana, pelas discussões, sugestões e dedicada amizade.

Aos amigos, Mauricio, Derval, Eliana, Vadson, Vilardes e Ana, pela longa amizade.

Aos amigos, Márcio, Idê, Carmen, Claudia e Ana Marta, pelo apoio e amizade.

Aos amigos João Batista, Reinaldo, Lauro, Edson pelo apoio.

Aos amigos, Prof. Edvaldo e Prof. Marcelo, pelas discussões e amizade.

Às famílias Brunelli e Steck, pelo carinho.

Aos Prof. Bertran e Prof. Pessine pelo apoio.

À Prof. Inés Joeques pela utilização do espectrofotômetro Ft-IR e ao seu grupo de pesquisa, especialmente, Valéria, Zuchetti, Paulinho e Ana Lúcia pelo auxílio na operação do equipamento.

A todos os funcionários do Instituto de Química que contribuíram para a realização deste trabalho, em especial ao Mário, Cláudia, Ercília e Helena.

À direção do Instituto de Química.

Ao CNPq, CAPES e FAEP - Pesquisa UNICAMP pelas bolsas de Doutorado.

À FAPESP, CNPq/PADCT, FINEP - Materiais para eletrônica, FINEP - Programa Nacional de Polímeros e FINEP - projetos institucionais, pelo auxílio financeiro.

Aplicação da Microscopia Ótica de Fluorescência ao Estudo de Polímeros e Blendas Poliméricas de PVA/PVAc.

ÍNDICE

RESUMO.....1

ABSTRACT.....2

I- INTRODUÇÃO.....3

1.1- Espectroscopia de Fluorescência de Excímeros.....4

1.1.1- Efeito da Diferença de Parâmetros de Solubilidade.....5

1.1.2- Efeito da Massa Molecular das Matrizes: "Hospedeira" e "Convidada".....7

1.1.3- Efeito da Temperatura de Evaporação e do Tipo de Solvente.....9

1.1.4- Modelos de Migração de Energia Singlete.....11

1.2- Método de Transferência de Energia Não-Radiativa.....14

1.3- Aplicações de Sondas Luminescentes ao Estudo de Relaxações Poliméricas.....18

1.3.1- Benzofenona (Bz) em matrizes poliméricas.....19

1.3.2- Fluorescência de Dímeros da Fluoresceína.....20

1.3.3- Fluorescência do Antraceno (An) em Matrizes Poliméricas.....21

1.4- Objetivos.....22

II- PARTE EXPERIMENTAL.....23

2.1- Materiais Utilizados.....23

2.1.1- Polímeros.....23

2.1.2- Corantes.....23

2.1.3- Solventes.....23

2.2- Características do PVAc.....23

2.3- Características do PVA.....24

2.4- Purificação da Fluoresceína (Fl).....27

2.5- Preparação dos filmes de PVA e PVAc.....29

2.6- Preparação das blendas poliméricas de PVA/PVAc.....31

2.7- Equipamentos utilizados.....32

2.8- Estudo do Processo de Evaporação do Solvente para a Formação de uma Blenda de PVA/PVAc.....34

III- Resultados e Discussão.....	38
3.1- Comportamento Fotofísico da Fluoresceína em Solução e Matrizes Poliméricas de PVA e PVAc.....	38
3.1.1- Considerações Gerais sobre o Comportamento Fotofísico da Fluoresceína (Fl) em Soluções Diluídas.....	38
3.1.2- Considerações Gerais sobre o Comportamento Fotofísico da Fluoresceína em Matrizes Poliméricas de PVAc.....	43
3.1.3- Considerações Gerais sobre o Comportamento Fotofísico da Fluoresceína em Matrizes Poliméricas de PVA.....	45
3.2- Comportamento Fotofísico da Fluoresceína em Blendas Poliméricas de PVA/PVAc.....	51
3.2.1- Blenda 9:1 - 0,1% em massa de fluoresceína.....	52
3.2.1.a- Espectroscopia Eletrônica de Absorção.....	52
3.2.1.b- Espectroscopia Eletrônica de Emissão.....	52
3.2.1.c- Microscopia Ótica de Fluorescência.....	53
3.2.1.d- Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	55
3.2.2- Blenda 1:1 - 0,1% em massa de fluoresceína.....	62
3.2.2.a- Espectroscopia Eletrônica de Absorção.....	62
3.2.2.b- Espectroscopia Eletrônica de Emissão.....	63
3.2.2.c- Microscopia Ótica Fluorescência.....	63
3.2.2.d- Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	66
3.2.3- Blenda 1:9 - 0,1% em massa de fluoresceína.....	69
3.2.3.a- Espectroscopia Eletrônica de Absorção.....	69
3.2.3.b- Espectroscopia Eletrônica de Emissão.....	69
3.2.3.c- Microscopia Ótica de Fluorescência.....	70
3.2.3.d- Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	73
3.3- Comportamento Fotofísico do Antraceno.....	77
3.4- Comportamento Fotofísico do Antraceno em Blendas Poliméricas de PVA/PVAc.....	78
3.4.1- Blenda 9:1 - 0,1% em massa de antraceno.....	78
3.4.1.a- Espectroscopia Eletrônica de Emissão.....	78
3.4.1.b- Microscopia Ótica de Fluorescência.....	78
3.4.2- Blenda 1:1 - 0,1% em massa de antraceno.....	82
3.4.2.a- Espectroscopia Eletrônica de Emissão.....	82
3.4.2.b- Microscopia Ótica de Fluorescência.....	82
3.4.3- Blenda 1:9 - 0,1% em massa de antraceno.....	84

3.4.3.a- Espectroscopia Eletrônica de Emissão.....	84
3.4.3.b- Microscopia Ótica de Fluorescência.....	85
3.5- Comportamento Fotofísico dos Corantes Antraceno e Fluoresceína em Blendas Poliméricas de PVA/PVAc.....	88
3.5.1- Blenda 9:1 - 0,1% em massa de antraceno e fluoresceína.....	88
3.5.1.a- Espectroscopia Eletrônica de Emissão.....	88
3.5.1.b- Microscopia Ótica de Fluorescência.....	90
3.5.2- Blenda 1:1 - 0,1% em massa de antraceno e fluoresceína.....	92
3.5.2.a- Espectroscopia Eletrônica de Emissão.....	92
3.5.2.b- Microscopia Ótica de Fluorescência.....	93
3.5.3- Blenda 1:9 - 0,1% em massa de antraceno e fluoresceína.....	95
3.5.3.a- Espectroscopia Eletrônica de Emissão.....	95
3.5.3.b- Microscopia Ótica de Fluorescência.....	96
3.6- Conclusões.....	100
3.7- Perspectivas Futuras.....	102
3.8- Referências.....	103
Apêndice 1- Microscopia Ótica de Fluorescência.....	110
1.1- Introdução.....	110
1.2- Detalhes do Microscópio Ótico de Fluorescência.....	111
1.3- Referências.....	112

ABREVIATURAS

PiBMA - poli (metacrilato de iso-butila).
PnBMA - poli (metacrilato de n-butila).
PsBMA - poli (metacrilato de sec-butila).
PtBMA - poli (metacrilato de terc-butila).
PiBoMA - poli (metacrilato de iso-bornila).
PBzMA - poli (metacrilato de benzila).
PCMA - poli (metacrilato de ciclo-hexila).
PEAD - polietileno (alta densidade).
PEBD - polietileno (baixa densidade).
PEG-600 - polietileno glicol (600 g/mol).
PEMA - poli (metacrilato de etila).
PMMA - poli (metacrilato de metila).
PP - polipropileno.
PiPMA - poli (metacrilato de iso-propila).
PnPMA - poli (metacrilato de n-propila).
PPhMA - poli (metacrilato de fenila).
PS - poliestireno.
PVA - poli (álcool vinílico).
PVAc - poli (acetato de vinila).
PVC - poli (cloreto de vinila).
PVME - poli (éter metil-vinílico).
P2VN - poli (2-vinil naftaleno).
VPh - poli (4-vinil fenol).

TÍTULO: APLICAÇÃO DA MICROSCOPIA ÓTICA DE FLUORESCÊNCIA AO ESTUDO DE POLÍMEROS E BLENIDAS DE PVA/PVAc**AUTORA: DEBORAH DIBBERN BRUNELLI****ORIENTADORA: Profa. Dra. TERESA DIB ZAMBON ATVARIS****RESUMO**

Realizou-se um estudo da separação de fase de blendas poliméricas de PVA (124.000-186.000) (87-89% hidrolisado)/PVAc (alta massa molecular) nas composições relativas 9:1, 1:1 e 1:9, contendo fluoresceína (0,1% em massa). Em geral, pode-se observar a formação de duas fases, originadas de um processo de separação de fase líquido-sólido durante a evaporação do solvente (etanol/água) e denominadas, neste trabalho, de fase mais espessa e fase menos espessa. Através da análise das fotomicrografias óticas de fluorescência e utilizando um comportamento fotofísico diferenciado da fluoresceína nos dois homopolímeros, pode-se observar, nas duas fases, domínios não fluorescentes, mais ricos em grupos acetato e domínios mais ricos em grupos hidroxílicos, e que fluorescem na região do verde. Concluiu-se, portanto, que é possível realizar uma discriminação qualitativa das diferentes fases através da utilização da microscopia ótica de fluorescência, e utilizando-se a fluoresceína como sonda luminescente.

Entretanto, no caso dessas blendas, o mapeamento das regiões mais ricas em grupos acetato, pode ser realizado somente pela ausência de emissão da fluoresceína. Visando o coramento dessas regiões, preparou-se blendas de PVA/PVAc nas mesmas composições contendo apenas antraceno, e antraceno e fluoresceína, simultaneamente. O antraceno é uma molécula apolar e apresenta um alto rendimento quântico de emissão de fluorescência na região do azul e se dissolve, preferencialmente, em matrizes poliméricas pouco polares. A análise das fotomicrografias óticas de fluorescência das blendas contendo os dois corantes revelou que as regiões mais ricas em grupos acetato emitem na região do azul (emissão do antraceno) e as regiões mais ricas em grupos hidroxílicos emitem na região do verde (emissão da fluoresceína). No entanto, pode-se constatar que o antraceno, devido a sua polaridade, modifica a morfologia das blendas estudadas, ao contrário da fluoresceína que não exerce nenhuma influência.

A fim de complementar o estudo da análise qualitativa das diferentes fases, utilizou-se outras técnicas (espectroscopia eletrônica de absorção e emissão de fluorescência, e espectroscopia de absorção na região do infravermelho) e que permitiram chegar às mesmas conclusões sobre a composição de cada fase.

TITLE: APPLICATION OF FLUORESCENCE OPTICAL MICROSCOPY TO THE STUDY OF POLYMERS AND POLYMER BLENDS OF PVA/PVAc.

AUTHOR: DEBORAH DIBBERN BRUNELLI

ADVISER: TERESA DIB ZAMBON ATVARIS

INSTITUTO DE QUÍMICA, UNICAMP, C.P.6184, CEP 13081, CAMPINAS, SP, BRASIL

ABSTRACT

A morphological study of polymer blends of 87-89% hydrolized PVA (124.000-186.000) and PVAc (high molecular weight) has been made using the relative compositions 9:1, 1:1 and 1:9, containing fluorescein (0,1% m/m). The formation of two phases, from a process of liquid-solid phase separation has been observed during the solvent (ethanol/water) evaporation. The analysis of the polymer blends containing fluorescein, using fluorescence optical microscopy, demonstrated that the two phases have non-fluorescent (richer in acetate groups) and fluorescent domains (richer in hydroxyl groups). It was concluded that a discrimination of the composition of domains through fluorescence optical microscopy can be carried out.

Mapping of richer regions in acetate groups, specifically for these blends, however, can only be made through the lack of fluorescein emission. In order to improve the discrimination of the different domains, blends of PVA/PVAc have been prepared using the compositions above, and containing: (a) only anthracene, (b) both, the anthracene and fluorescein (0,1% m/m). Anthracene is non polar and it presents a high quantum yield of fluorescence emission. This dye may be dissolved, preferentially, in non polar polymeric matrices. The analysis of the fluorescence optical photomicroscopy of blends containing the two dyes has revealed that PVAc-richer regions are fluorescent in the blue region (anthracene emission) and the PVA-richer regions are fluorescent in the green region (fluorescein emission). Nevertheless, it has been observed that anthracene has modified the morphology of the studied polymer blends due to its polarity, while fluorescein has not.

Electronic absorption and fluorescence emission spectroscopy and infrared spectroscopy have also been used complementary. Conclusions obtained by these techniques on the qualitative composition of each phase confirm the above-mentioned.

I- INTRODUÇÃO

Uma parte significativa dos plásticos de engenharia de alto desempenho envolve blendas poliméricas, que podem ser definidas como misturas multi-componentes de dois ou mais homopolímeros ou copolímeros. As principais vantagens desses materiais são: facilidade de obtenção e controle de suas propriedades, sem a necessidade de desenvolvimento de novas rotas sintéticas. No entanto, uma questão importante na otimização do desempenho das blendas se relaciona com a natureza molecular da mistura de seus componentes [1].

Um número grande de técnicas experimentais têm sido empregadas no estudo da compatibilidade de blendas poliméricas. Estas incluem transmissão ótica, medidas de densidade, sorção de vapor, medidas calorimétricas, dinâmico-mecânicas, dielétricas, etc [2]. No entanto, não é possível o estudo de interações polímero-polímero a nível molecular através da utilização de nenhuma das técnicas citadas, uma vez que as medidas são indiretas. As técnicas de espalhamento de nêutrons, de luz e de raios-X, ressonância magnética nuclear pulsada e microscopia eletrônica podem apresentar o poder de resolução necessário, mas as mesmas se limitam, geralmente, a blendas cuja concentração mínima de um dos seus componentes é cerca de 1%. O estudo de blendas preparadas em concentrações mais baixas de um dos componentes é muito importante [3].

Os métodos espectroscópicos usando luminescência, devido a sua sensibilidade intrínseca, são muito importantes no estudo de separação de fase em escala pequena e miscibilidade em concentração baixa. Um exemplo em que a espectroscopia de fluorescência se aplica é o caso da blenda polimérica de PS/PMMA, em que a solubilidade de equilíbrio de um polímero no outro, para massas molares¹ de 100.000 g/mol, é de 0,1% em volume [3].

Desde a década de 80, dois métodos de espectroscopia de fluorescência têm sido desenvolvidos e aplicados ao estudo de

¹ Unidade sugerida pela União Internacional de Química Pura e Aplicada em Lista abreviada de *GRANDEZAS, UNIDADES E SÍMBOLOS EM QUÍMICA-FÍSICA* - preparada para publicação por K.H. Homann.

miscibilidade de blendas poliméricas. O primeiro método se baseia na fluorescência de excímeros, como sondas moleculares da miscibilidade de um polímero fluorescente disperso em uma matriz não-fluorescente, denominados de "convidado" (*guest*) e "hospedeiro" (*host*), respectivamente. O segundo método se utiliza de grupos doadores e receptores ligados quimicamente aos polímeros componentes da blenda, e consequente determinação da transferência de energia não-radiativa do tipo Forster, do grupo doador para o receptor [4].

A seguir, apresentar-se-á alguns exemplos de estudos utilizando-se os dois métodos espectroscópicos citados acima.

1.1- Espectroscopia de Fluorescência de Excímeros:

Inicialmente, deve-se definir o que são sítios formadores de excímeros (*excimer forming sites* - EFS). Estes consistem em estruturas conformacionais formadas a partir de dois anéis aromáticos dispostos em planos paralelos. A excitação de um dos anéis do par através da absorção de energia na região do ultravioleta próximo ou transferência de energia de um anel no estado eletrônico excitado, origina um dímero excitado eletronicamente, também denominado de excímero. Uma vez que não existe no estado eletrônico fundamental, este complexo não apresenta espectro eletrônico de absorção. O espectro eletrônico de emissão do mesmo apresenta uma banda larga e não estruturada vibronicamente, pois qualquer modo vibracional implica na dissociação do complexo excitado. Ao contrário, a banda de emissão do monômero possui uma progressão vibrônica melhor estruturada. Experimentalmente, obtém-se a relação de intensidades relativas de emissão do excímero (I_D) pela de emissão do monômero (I_M), I_D/I_M , sob condições foto-estacionárias [3].

Há três tipos de sítios formadores de excímeros em polímeros aromáticos. O primeiro resulta de interações intermoleculares entre anéis situados em cadeias poliméricas diferentes, sendo importantes em filmes de homopolímeros e em regiões de agregação em blendas poliméricas. O segundo tipo é originado por interações intramoleculares entre anéis em segmentos de cadeia não-adjacentes e pode ser

considerado uma sub-classe do tipo intermolecular. O terceiro tipo consiste em interações intramoleculares formados por anéis aromáticos situados em segmentos adjacentes de cadeia, sendo importantes em blendas compostas por um dos polímeros em concentração baixa [2].

1.1.1- Efeito da Diferença de Parâmetros de Solubilidade:

Inicialmente, Frank e Gashgari [2] investigaram a compatibilidade de blendas de P2VN, 0,2% em massa, em uma série de polimetacrilatos, cujos parâmetros de solubilidade variam de 8,10 a 9,92 $\text{cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$ [2].

A figura 1 mostra os espectros eletrônicos de emissão do P2VN em cinco tipos de polimetacrilatos: PPhMA ($\delta=9,92 \text{ cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$), PMMA ($\delta=9,25 \text{ cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$), PiBMA ($\delta=8,53 \text{ cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$), PnBMA ($\delta=8,60 \text{ cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$) e PiPMA ($\delta=8,70 \text{ cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$). Estes espectros contêm uma banda estruturada, na região de energia mais alta, que é atribuída à emissão do grupo naftaleno isolado e uma banda larga situada na região de energia menor, correspondente à emissão do excímero [2].

A figura 2 mostra os valores médios da relação de intensidades I_D/I_M em função da diferença de parâmetros de solubilidade dos polímeros "hospedeiro" e "convidado". Pode-se observar que a curva passa por um ponto mínimo, onde $\Delta\delta=0$ [2].

Está estabelecido na literatura que a eficiência do solvente causa uma expansão das cadeias poliméricas, favorecendo uma melhor interpenetração das cadeias dos polímeros "convidado" e "hospedeiro". Este comportamento diminui a concentração local de anéis aromáticos e conseqüentemente, a formação de excímeros. Isto implica em uma diminuição da relação I_D/I_M . Através da análise da figura 2, pode-se verificar que o polímero PiPMA é um dos melhores solventes para o P2VN, pois a razão I_D/I_M apresenta o valor mínimo, podendo-se confirmar pelo espectro de emissão mostrado na figura 1, onde só é verificada a emissão do grupo naftaleno isolado. O efeito inverso é observado quando o polímero "hospedeiro" consiste, termodinamicamente, em um mau solvente [2].

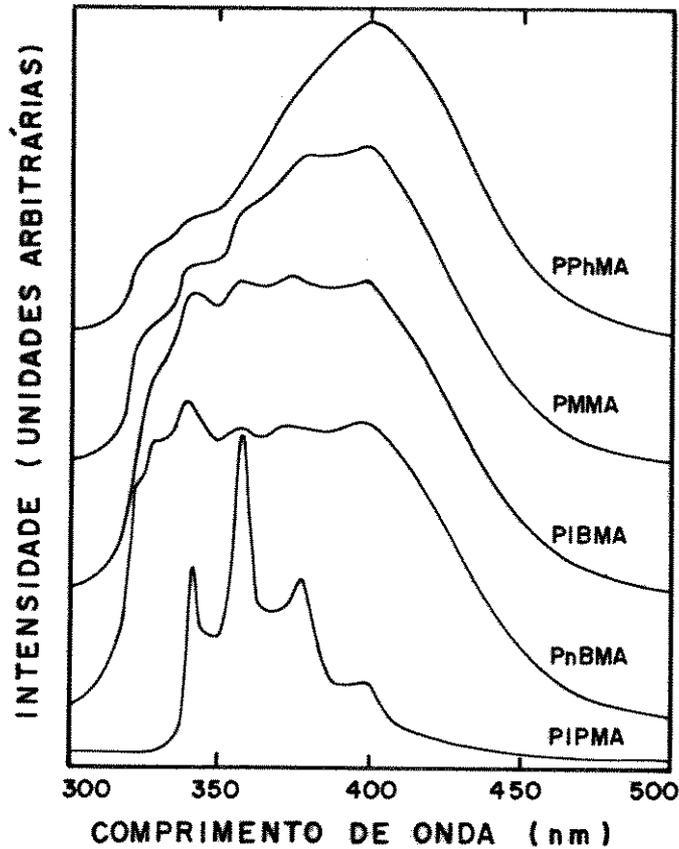


Figura 1- Espectros de fluorescência para os filmes sólidos de blends de P2VN em cinco matrizes "hospedeiras" de polimetacrilatos [2].

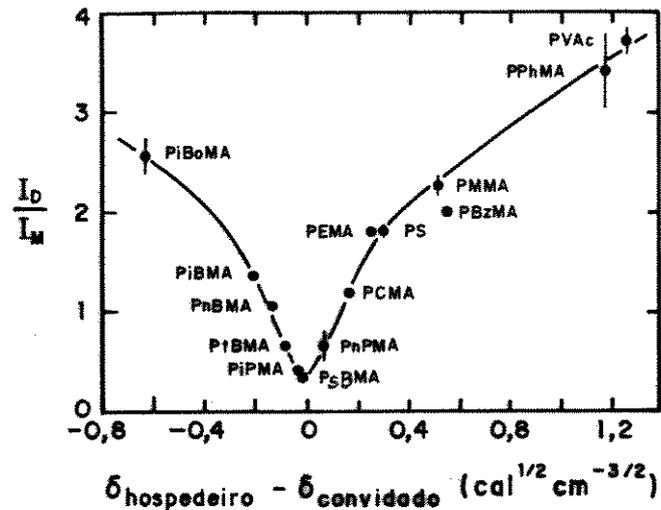


Figura 2- Razão das intensidades relativas do excímero e do monômero vs. a diferença de parâmetros de solubilidade dos polímeros "convitado" e "hospedeiro" [2].

1.1.2- Efeito da Massa Molar das Matrizes "Hospedeira" e "Convidada":

Em um trabalho subsequente, Semerak e Frank [3] estudaram a compatibilidade de blendas de P2VN (0,3% em massa) com três massas molares diferentes ($\bar{M}_V = 21.000, 70.000$ e 265.000 g/mol) e PS, utilizando espectroscopia de fluorescência de excimeros e comparando esses resultados com aqueles obtidos por medidas de espalhamento de luz.

Em cada caso, a razão I_D/I_M do polímero "convidado" (P2VN), foi plotada em função da massa molar do polímero "hospedeiro" (PS). A figura 3a mostra os resultados obtidos para o P2VN com menor massa molar ($\bar{M}_V = 21.000$ g/mol). Pode-se observar uma dispersão de pontos ao redor da razão $I_D/I_M = 0,65$. Os resultados para o P2VN ($\bar{M}_V = 70.000$ g/mol) são mostrados na figura 3b, podendo-se verificar que entre as massas molares do PS, $\bar{M}_n = 4.000$ e 17.500 g/mol, a relação I_D/I_M aumenta cerca de 30% e atinge um patamar que se estende até $\bar{M}_n = 390.000$ g/mol. O comportamento do P2VN ($\bar{M}_V = 265.000$ g/mol) é muito similar àquele observado para a massa molar $\bar{M}_V = 70.000$ g/mol [5].

Antes de se apresentar os resultados obtidos por medidas de espalhamento de luz são necessários alguns comentários sobre a técnica [3].

O método de medida de transparência ótica de blendas por espalhamento de luz é comumente utilizado para a determinação de diagramas de fase experimentais. No entanto, a blenda deve apresentar algumas características para que seja detectada a separação de fase. O primeiro pré-requisito é que os os componentes da blenda devem apresentar índices de refração diferentes. Mesmo que isto ocorra, pode-se obter um filme transparente, se a estrutura bi-camada planar for formada ou se as dimensões dos domínios presentes forem relativamente pequenas, quando comparadas com o comprimento da luz incidente. Isto significa, portanto, que é possível a obtenção de um filme transparente com uma blenda termodinamicamente incompatível [3].

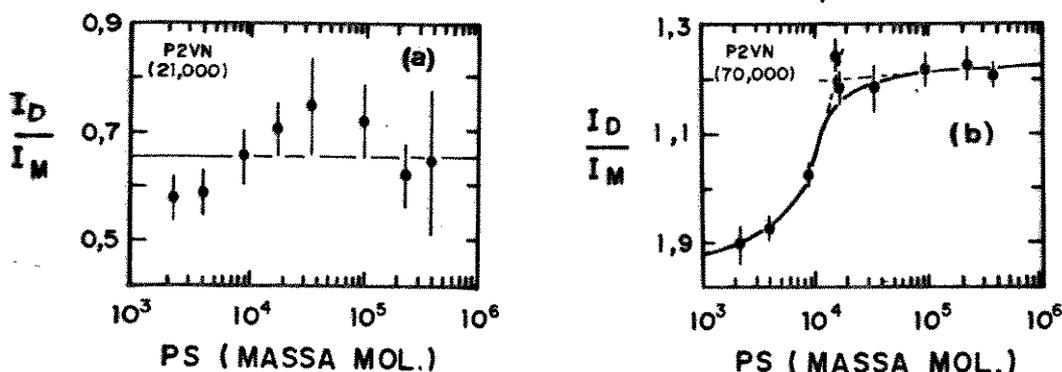


Figura 3- Razão de fluorescência I_D/I_M de blendas de P2VN : (a) $M_V=21.000$ g/mol e (b) $M_V=70.000$ g/mol (0,3% em massa) em PS vs massa molar de PS [3].

Comparando os dados obtidos por medidas de fluorescência de excímero e espalhamento de luz, Frank e Gashgari [3], verificaram uma correlação melhor entre a relação I_D/I_M e transparência ótica no caso do P2VN com massa molar de $\bar{M}_V=265.000$ g/mol. Ou seja, as blendas preparadas utilizando PS de massas molares de $\bar{M}_n = 2.200, 4.000, 9.000,$ e 17.500 g/mol são transparentes óticamente sem nenhuma separação de fase aparente, enquanto que as blendas com PS de massas molares maiores são translúcidas. Este comportamento coincide com o aumento concomitante da razão de I_D/I_M do P2VN com a massa molar de PS, implicando em um acréscimo no número de sítios formadores de excímeros, induzido pelo processo de separação de fase. Entretanto, pode-se constatar que a faixa de transição é mais larga para medidas de fluorescência de excímeros, pois o aumento significativo da relação de I_D/I_M ocorre em blendas com massas molares de PS mais baixas, quando se considera a separação de fase visível. Isto sugere que os resultados de fluorescência de excímeros indicam o crescimento de domínios, cujas dimensões não são suficientes para causar o espalhamento de luz [3].

Embora os mesmos resultados descritos acima sejam observados para as blendas contendo P2VN ($\bar{M}_V=70.000$ g/mol), as medidas de espalhamento de luz não indicam separação de fase. Aparentemente, a formação de excímeros intermoleculares é favorecida pela separação de fase, como

demonstra o perfil da curva de I_D/I_M vs massa molar, entretanto os domínios são muito pequenos [3].

Como todas as blendas com P2VN ($\bar{M}_v=21.000$ g/mol) são opticamente transparentes e a relação I_D/I_M não varia significativamente, os pesquisadores puderam concluir que esta blenda é termodinamicamente compatível [3].

Estes mesmos pesquisadores realizaram um estudo similar, utilizando blendas de P2VN e PMMA. Neste caso, utilizaram P2VN "convidados" com massas molares de $\bar{M}_v = 21.000, 70.000$ e 265.000 g/mol, e concentrações entre 0,3 e 0,35% em massa e PMMA "hospedeiros", cujas massas molares variaram de $\bar{M}_w = 1.100$ a 20.000 g/mol e $\bar{M}_n = 54.000$ a 350.000 g/mol, sendo que as blendas foram preparadas por evaporação do solvente (tolueno) a partir de solução [5].

Os resultados de fluorescência de excímeros demonstraram que quanto menor a massa molar do PMMA, maior a miscibilidade dos P2VN "convidados", como foi observado na série de blendas de P2VN/PS. No entanto, P2VN é menos miscível em PMMA em relação ao PS, quando se compara blendas com mesma porcentagem em massa do polímero "convidado" disperso nos dois polímeros "hospedeiros", com massas molares similares. Além disso, os pesquisadores verificaram que os valores das razões de I_D/I_M para o P2VN em blendas miscíveis são independentes da matriz "hospedeira", quer seja, PMMA ou PS. Também neste caso, houve a constatação de que a técnica de fluorescência de excímeros é mais sensível em relação às medidas de espalhamento de luz [5].

1.1.3- Efeito da Temperatura de Evaporação e do Tipo de Solvente:

Gashgari e Frank [6] estudaram a fluorescência de excímeros em blendas de P2VN e PnBMA, PEMA e PMMA e constataram que a temperatura de evaporação do solvente (T_c), no caso tolueno, é muito importante em relação à temperatura de transição vítrea (T_g) no que se refere à morfologia do filme. Se T_c é consideravelmente maior do que a T_g da blenda, e a mesma é mantida a T_c por um período de tempo suficiente, existe uma mobilidade molecular suficiente para que a blenda atinja o equilíbrio termodinâmico em T_c , mesmo após a evaporação completa do

solvente. Um resfriamento rápido (*quenching*) a uma temperatura abaixo de T_g , deve evitar movimentos translacionais das cadeias e movimentos cooperativos em larga escala, embora ainda ocorram movimentos localizados de segmentos da cadeia e rotações de grupos ligados à mesma. Nessa situação, no que se refere à formação de excímeros, o número de sítios intermoleculares não varia, embora possam ocorrer mudanças na população de sítios intramoleculares. Como o primeiro tipo de sítio citado é predominante em concentrações mais altas e em blendas com separação de fase, os pesquisadores concluíram que T_c pode ser considerada para caracterizar o estado termodinâmico da blenda.

Uma outra possibilidade a ser considerada é que T_c seja menor do que T_g da blenda binária, como é o caso das blenda de P2VN/PMMA. Em algum ponto da evaporação do solvente destas amostras, a T_g do sistema ternário (P2VN, PMMA e solvente) excederá T_c e a blenda polimérica estará no estado vítreo. Mesmo que a evaporação do solvente ocorra da blenda vítrea com velocidade mais lenta, não haverá mobilidade suficiente das cadeias poliméricas para que ocorra separação de fase. Isto significa que a morfologia da blenda naquela temperatura T_c será característica de um sistema ternário, com quantidades significativas de solvente residual [6].

Frank e Zin [7] prepararam blendas de PS/PVME por evaporação de solventes diferentes (tetra-hidro-furano - THF e tolueno) a fim de estudarem o efeito do tipo de solvente na formação de excímeros. A primeira indicação de possíveis limitações cinéticas para atingir o equilíbrio termodinâmico foi a relação entre a aparência visual das blendas e a velocidade de evaporação do THF. Velocidades altas de evaporação produzem filmes translúcidos, enquanto velocidades baixas produzem filmes quase transparentes, com domínios pequenos dispersos. Eles observaram que os valores de I_D/I_M de blendas preparadas a partir do THF são maiores em relação às blendas preparadas a partir do tolueno, o que sugere um aumento da concentração local de grupos fenila em blendas preparadas a partir do THF.

A fim de verificar se os efeitos do THF poderiam ser removidos, submeteu-se as blendas a um processo de recozimento. Pode-se constatar que ocorreu uma redução pequena em I_D/I_M para os filmes obtidos a partir do tolueno, mas ao contrário, os filmes a partir do THF apresentaram uma

diminuição significativa de I_D/I_M , aproximando-se dos valores em tolueno. Basendo-se nessas observações, os pesquisadores concluíram que filmes preparados a partir da evaporação do tolueno apresentam uma morfologia de equilíbrio que não é influenciada pela existência de tolueno residual, pois o mesmo não apresenta interações específicas significativas com nenhum dos dois polímeros, P2VN e PS, enquanto que o THF apresenta interações diferentes com cada um [7].

1.1.4- Modelos de Migração de Energia Singlete:

Embora o número de "armadilhas" (*traps*) EFS (*Excimer Forming Sites*) seja um fator importante, que influencia a fluorescência de excímeros, um segundo fator de importância igual ou maior é o fenômeno de transporte de excitação eletrônica (EET). Este envolve a transferência da energia de excitação não-radiativa de um cromóforo aromático para outro. Este processo pode ser descrito como uma transferência de energia entre dipolos de transição de absorção e emissão orientados aleatoriamente e pode ser descrito pela seguinte equação:

$$W = \tau_0 (R_0/r_0)^6 \quad (1)$$

onde W é uma medida da eficiência de transferência de energia não-radiativa, τ_0 é o tempo de vida do cromóforo na ausência do transporte da excitação; R_0 é o raio de Forster, que é a distância na qual as probabilidades de transferência da excitação e decaimento por meios radiativos ou não-radiativos são iguais e r_0 é a distância de separação dos dois cromóforos [1].

Fitzgibbon e Frank [8] desenvolveram um modelo de migração aleatória uni-dimensional para descrever transferência excitônica singlete em cadeias isoladas de polímeros aromáticos vinílicos, supondo que o movimento excitônico ocorre entre segmentos vizinhos da cadeia polimérica. Estes autores constataram que este modelo explica a influência da massa molar na fluorescência de excímeros intramoleculares de P2VN em uma solução diluída de 2-metil tetra-hidro-furano.

Para que o modelo seja aplicado, algumas condições devem ser satisfeitas:

(a) O polímero convidado fluorescente deve estar disperso em uma diluição suficientemente alta para eliminar a presença de sítios de excímeros intermoleculares formados entre cromóforos situados em cadeias diferentes e com isso a migração de energia intermolecular;

(b) A matriz "hospedeira" deve se constituir em um bom solvente, termodinamicamente, para minimizar interações intramoleculares entre anéis aromáticos em unidades repetitivas distantes do polímero "convidado";

(c) A velocidade de movimentos de segmentos da cadeia deve ser mais baixa em relação à da migração de energia, de tal forma que os sítios formadores de excímeros estão imóveis [9].

Gelles e Frank [9] estudaram blendas de PS/PVME 5/95 miscíveis, variando a massa molar de PS ($\bar{M}_n = 2.200$ a 390.000 g/mol) e a temperatura (286 a 323K). Os resultados da espectroscopia de fluorescência revelaram que I_D/I_M aumenta com o aumento da temperatura para qualquer massa molar de PS, e para cada determinada temperatura, a relação é maior quanto maior a massa molar de PS. A aplicação do modelo de transferência aleatória de energia uni-dimensional, revelou que este só é adequado em temperaturas abaixo de 303K, pois neste caso as cadeias estão isoladas e relativamente estendidas. Acima de 303K, os pesquisadores concluíram que ocorre uma diminuição na dimensão das cadeias enoveladas de PS com o aumento da temperatura, sendo este fenômeno resultante de interações termodinâmicas desfavoráveis com a matriz de P2VN "hospedeira". Isto resulta em uma migração de energia através de laços (*loops*) na cadeia, causando um acréscimo na eficiência da transferência de energia, devido a um aumento na dimensionalidade do processo.

Em um trabalho subsequente, Gelles e Frank [10] estudaram o efeito do aumento da concentração de PS em blendas de PS/PVME. Eles verificaram que em concentrações baixas, a razão I_D/I_M para as mesmas blendas miscíveis depende da massa molar de PS. No entanto, à medida que a concentração de PS aumenta, a influência da massa molar passa a ser menos importante, pois pode haver formação de excímeros entre cromóforos situados em cadeias diferentes, assim como migração de energia de cadeia

para cadeia polimérica. Neste caso, o processo de migração de energia segue um modelo tri-dimensional.

Além dos estudos citados, Gelles e Frank [11,12] utilizaram a espectroscopia de fluorescência de excímeros para estudar a decomposição espinodal de blendas de PS/PVME. Como o excímero intermolecular de PS é formado facilmente em domínios ricos em PS, a razão I_D/I_M pode ser utilizada para determinar as composições da fase rica em PS (R) e com menor concentração de PS (L). Eles desenvolveram um modelo de duas fases para descrever a relação entre I_D/I_M e as composições das fases:

$$\frac{I_D}{I_M} = \frac{Q_D}{Q_M} \times \frac{X_R(1 - M_R) + (1 - X_R)(1 - M_L)}{X_R M_R + (1 - X_R) M_L} \quad (2)$$

onde Q_D/Q_M é a relação entre os rendimentos quânticos intrínsecos de fluorescência do excímero (D) e monômero (M), M_R e M_L são as probabilidades de decaimento radiativo ou não radiativo do monômero para um fóton absorvido nas fases com maior e menor concentração de PS, respectivamente. A fração de anéis fenila na fase rica, X_R é dada por,

$$X = \frac{\phi_R V_R}{\phi_R V_R + \phi_L(1 - \phi_R)} \quad (3)$$

onde ϕ_B , ϕ_L e ϕ_R são as frações de PS em volume na massa polimérica (*bulk*) antes da separação de fase, na fase com menor e maior concentração de PS, respectivamente. A fração em volume da fase rica em PS, V_R , é dada por

$$V_R = (\phi_B - \phi_L) / (\phi_R - \phi_L) \quad (4)$$

neste caso, foi possível realizar uma estimativa da concentração relativa de PS, nas fases mais e menos ricas no polímero citado.

Tsai e Torkelson [13] realizaram estudos de separação de fase em blendas de PS e polibutadieno, utilizando medidas de densidade ótica e espectroscopia de fluorescência de excímeros e constataram que o modelo de duas fases desenvolvido por Frank se aplica ao sistema estudado.

Após a apresentação dos estudos de miscibilidade de blendas poliméricas por fluorescência de excímeros, discutir-se-á os estudos envolvendo uma outra técnica espectroscópica de fluorescência denominada método de transferência de energia não-radiativa.

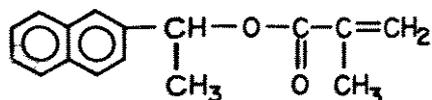
1.2-Método de Transferência de Energia Não-Radiativa:

Vários problemas importantes envolvendo sistemas poliméricos dependem da caracterização da interpenetração das cadeias. Estes incluem: (a) a compatibilidade de polímeros na massa polimérica (*bulk*); (b) entrelaçamento de cadeias poliméricas em solução e (c) interdifusão de polímeros acima da Tg. Estudos realizados durante os últimos anos revelaram que os espectros eletrônicos de emissão de sistemas contendo polímeros marcados com dois tipos de grupos fluorescentes fornecem informações relacionadas a cada um dos problemas citados [14].

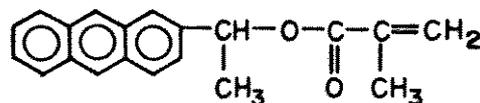
Quando um sistema contém duas espécies fluorescentes de tal forma que o espectro de emissão de uma espécie (doadora) se superpõe ao espectro de absorção da outra (receptora), a energia de excitação absorvida pela doadora pode ser transferida para a receptora, através do mecanismo de interação dipolo-dipolo, de modo que a emissão das espécies receptoras da blenda é intensificada, em detrimento da emissão das espécies doadoras [14].

Quando dois polímeros diferentes, A e B, são ligados a um fluoróforo doador e um receptor, respectivamente, a separação média dos dois fluoróforos em uma blenda sem separação de fase será muito menor, em relação a um sistema no qual os dois polímeros estão segregados em duas fases. Já foi demonstrado que este princípio pode ser utilizado no estudo de miscibilidade em blendas poliméricas [14].

Morawetz e Amrani [15,16] estudaram blendas do copolímero metacrilato de metila (MMA)- metacrilato de butila (BMA) (P(MMA-co-BMA)) modificados com 1,2% em massa de metacrilato de 1-(2-naftil) etila (I) (doador: grupo naftila) e PMMA modificado com 1,4% em massa de metacrilato de 1-(2-antril) etila (II) (receptor: grupo antrila). As fórmulas moleculares do par doador-receptor são mostradas a seguir:



I



II

O grupo naftila apresenta um máximo de absorção situado em 287nm e seu espectro de emissão apresenta um máximo entre 325 e 336nm, que se sobrepõe à banda de absorção do grupo antrila. O grupo antrila apresenta bandas de emissão com máximos situados em : 338, 408 e 432nm, sendo a banda central mais intensa. O raio de Forster (R_0) é cerca de 2nm. A eficiência de transferência de energia não-radiativa foi determinada através da relação I_N/I_A , onde I_N é a intensidade de emissão de fluorescência do grupo doador em 336nm e I_A é a intensidade de emissão do receptor em 408nm. Os resultados mostrados na figura 4 indicam que a razão I_N/I_A aumenta, o que indica uma diminuição na transferência de energia, quando do aumento da concentração de metacrilato de butila no copolímero. A seguir, I_N/I_A atinge um patamar, o que caracteriza uma separação de fase definida [15].

Mikes *et alii*. [17,18] investigaram a compatibilidade de pares poliméricos ligados aos grupos carbazol (doador) e antrila (receptor) pelo método de transferência de energia não radiativa. Eles estudaram blends de homopolímeros e homopolímero/copolímero em bloco e concluíram que este método é mais sensível em relação a métodos calorimétricos na determinação da compatibilidade das blends poliméricas.

Thomas *et. al.* [19] estudaram o efeito da matriz "hospedeira" (série de polimetacrilatos de alquila) na eficiência de transferência de energia não-radiativa do anel naftila para o anel antrila no copolímero (0,3% em massa) metacrilato de 1-naftil alquila - metacrilato de 9-antril metila. Neste caso é interessante ressaltar que o par doador-receptor foi ligado covalentemente ao mesmo copolímero. Eles verificaram que o comportamento do copolímero disperso na série de polímeros "hospedeiros" é muito similar e concluíram que ocorre expansão das cadeias do copolímero "convidado" em uma matriz com características de bom solvente, o que resulta em um valor menor de I_N/I_A . Ao contrário, em

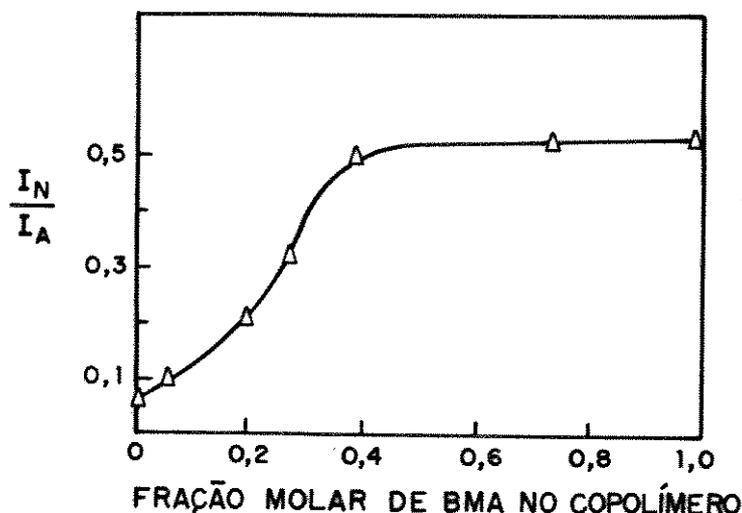


Figura 4- Transferência de energia em filme contendo uma blenda 1:1 de poli(metacrilato de metila) ligado a um grupo receptor e o copolímero metacrilato de metila- metacrilato de butila ligado a um grupo doador [15].

um mau solvente ocorre aumento da concentração local do copolímero "convidado" e neste caso, se intensifica o processo de transferência de energia e, conseqüentemente, há um acréscimo na relação I_N/I_A . Deve-se ressaltar que este método permite um estudo do grau de enovelamento das cadeias poliméricas dispersas em uma determinada matriz.

Chen e Morawetz [20] estudaram blendas de copolímeros de estireno com polimetacrilatos, sendo que os primeiros foram ligados quimicamente ao fluoróforo carbazol (doador) e os últimos ao fluoróforo antrila (receptor). O raio de Forster para este par, carbazol-antraceno, é de 2,8nm. Eles puderam constatar que a mesma blenda polimérica pode apresentar separação de fase ou não, dependendo do solvente utilizado no processo de preparação.

Albert et al. [21] investigaram a compatibilidade de blendas de PMMA e PVC utilizando o método de transferência de energia não-radiativa e ressonância magnética nuclear pulsada e concluíram que o grau de miscibilidade de uma blenda é influenciado por vários fatores: (a) método de preparação da blenda; (b) efeitos da taticidade, massa molar e polidispersividade e (c) diferença no poder de solubilização do PVC em PMMA e vice-versa. Zhao e Prud'homme [22] verificaram a influência da

taticidade e massa molar em blendas de PVC e PMMA. Os resultados das medidas de transferência de energia não-radiativa indicaram que tanto o aumento no conteúdo isotático, quanto na massa molar do PMMA, resultam em um decréscimo da miscibilidade com PVC.

Medidas comparativas da eficiência da transferência de energia podem ser feitas em função da composição da blenda, composição do copolímero, massa molar, taticidade dos componentes da blenda, etc. No entanto, a concentração de grupos doadores e receptores na blenda deve ser mantida constante, na faixa de 10^{-3} a $10^{-2}M$. Os polímeros contendo os grupos doador e receptor ligados quimicamente são primeiramente preparados, e a seguir, misturados a polímeros sem os marcadores para atingir a concentração desejada de fluoróforos. Zhao e Prud'homme [23] verificaram o efeito da concentração dos fluoróforos (Φ) nas cadeias poliméricas marcadas utilizando blendas de PMMA/PVC, sendo que os polímeros foram ligados, respectivamente, aos grupos carbazol (doador) e antrila (receptor). Os dois pesquisadores constataram que um aumento em Φ por cadeia polimérica reduz a eficiência de transferência de energia não-radiativa, indicando que é mais adequado um número maior de cadeias poliméricas ligadas aos marcadores e, conseqüentemente, uma concentração menor dos mesmos em cada uma delas.

Em outro estudo, Zhao et al. [24] também investigaram a miscibilidade de blendas através da técnica de transferência de energia não-radiativa e consideraram o efeito de extinção de fluorescência por outros mecanismos (além da transferência de energia do doador para o receptor), o que pode mudar os rendimentos quânticos relativos de fluorescência desses grupos com a composição da blenda. Este fator influencia diretamente os valores da razão de intensidades de emissão e é mais significativo em polímeros que contêm grupos halogenados.

Através da técnica de extinção de fluorescência, Monnerie et al. [25,26] estudaram blendas de PS e PVME, utilizando PS ligado a uma molécula de antraceno no meio da cadeia. Eles observaram que ocorre supressão estática de emissão de fluorescência do (PS^*) pelo PVME em blendas miscíveis, mas esse processo cessa quando ocorre separação de fase induzida termicamente. Este método, assim como os outros métodos discutidos, permitiu a determinação de diagramas de fase e suas

dependências com a massa molar, sendo possível a detecção dos estágios iniciais da separação de fase nas blendas citadas.

Resumindo, existem diversos estudos recentes sobre a compatibilidade de blendas poliméricas, envolvendo a aplicação de técnicas espectroscópicas de fluorescência, como fluorescência de excímeros, transferência de energia não-radiativa e supressão estática de fluorescência, com ênfase na grande sensibilidade dessas técnicas em relação aos outros métodos utilizados comumente. Nestes estudos, as sondas luminescentes são ligadas quimicamente aos polímeros. Pouca ou nenhuma informação é dada sobre o tamanho dos domínios e sua composição.

1.3- Aplicações de Sondas Luminescentes ao Estudo de Relaxações Poliméricas:

Segundo Guillet [27], se um polímero contendo cadeias flexíveis fosse resfriado lentamente até o zero absoluto, dever-se-ia esperar que ele atingiria a geometria mais estável e melhor empacotamento. No caso de macromoléculas, este comportamento é observado raramente, uma vez que a matriz polimérica conterá uma certa quantidade de volume livre. À medida que a temperatura aumenta, os movimentos térmicos se iniciam e o sólido se expande. Esta expansão gerará um volume livre adicional, ocorrendo rotações de pequenos grupos, seguidas por rotações de segmentos de cadeia e movimentos translacionais. No entanto, a mesma não é contínua em sistemas poliméricos e a cada faixa de temperatura, onde há descontinuidade, corresponde um processo de relaxação. Como o material polimérico consiste em um sistema heterogêneo, contendo uma série complexa de estruturas morfológicas, os processos de relaxação ocorrem em uma faixa de temperatura, ao contrário do que ocorre em uma transição termodinâmica, que apresenta temperatura definida. Estas temperaturas são descritas, convencionalmente, como α , β , γ , em ordem decrescente de temperatura [27]. As relaxações associadas a elas são denominadas relaxações secundárias [28]. Relaxações secundárias incluem rotação de pequenos segmentos da cadeia e a transição vítrea de polímeros [27, 29 - 33].

A aplicação de moléculas luminescentes ao estudo de relaxações secundárias de polímeros consiste em uma área de pesquisa relativamente nova. Esta área é muito promissora, devido a alta sensibilidade das mesmas aos micro-ambientes da matriz polimérica. Neste caso, a intensidade de emissão (experimento foto-estacionário) dessas moléculas-prova luminescentes depende de suas propriedades fotofísicas intrínsecas e suas interações com a matriz [4, 34, 35].

Atvars *et al.* [29-33] utilizaram vários tipos de moléculas luminescentes, tais como: benzofenona (molécula fosforescente), que foi útil na determinação de movimentos de segmentos pequenos das macromoléculas; fluoresceína (molécula fluorescente), útil na determinação da temperatura de transição vítrea do PEG-600 e antraceno (molécula fluorescente), conveniente à investigação de processos de relaxação envolvendo segmentos de cadeia com a mesma dimensão de seu eixo mais longo [36].

No próximo tópico, serão discutidos alguns exemplos envolvendo a espectroscopia de luminescência aplicada ao estudo de processos de relaxações em blendas poliméricas.

1.3.1- Benzofenona (Bz) em matrizes poliméricas:

A molécula Bz é uma molécula com rendimento quântico alto de fosforescência, a temperaturas baixas, em soluções ou em matrizes sólidas.

Através da utilização da Bz, Atvars *et al.* [29, 30, 33] investigaram processos de relaxação de diferentes homopolímeros: PEBD, PP, PVAc, PS e PEG-600 sob condições fotoestacionárias. Em todos os casos, foi possível determinar temperaturas de relaxação envolvendo movimentos locais de segmentos curtos da cadeia, localizados em domínios amorfos dos polímeros. Estas foram obtidas através de gráficos de Arrhenius, (sendo possível determinar, também, a energia de ativação associada a difusão da molécula de Bz por um grupo particular da cadeia polimérica).

A expansão do volume livre resultante do processo de relaxação do polímero pode produzir dois efeitos possíveis: (a) um aumento da

velocidade de difusão de oxigênio molecular residual dissolvido na matriz, (b) uma flexibilidade maior do grupo fenila da Bz, aumentando a desativação não-radiativa intrínseca. Uma vez que os experimentos foram realizados sob pressão reduzida, o segundo efeito é predominante e pode explicar a desativação não-radiativa eficiente de Bz no estado eletrônico triplete a temperaturas maiores do que as temperaturas de relaxação observadas para outros polímeros, que não contêm grupos fenila [37].

1.3.2- Fluorescência de Dímeros da Fluoresceína:

Em um trabalho recente, Atvars et al. [38] apresentaram estudos espectroscópicos de alguns corantes xantênicos (fluoresceína e seus derivados) dissolvidos em diferentes polímeros: PVAc, PVA e PEG-600, a fim de estabelecer o papel das interações polímero-corante nos mecanismos fotofísicos de desativação não-radiativa dos corantes. O sal di-sódico da fluoresceína (NaFl) dissolvido em PEG-600, em concentrações baixas e temperatura ambiente, apresenta uma banda de fluorescência em cerca de 511nm (comprimento de onda de excitação em 360nm), enquanto que em concentrações mais altas, a banda de fluorescência se desloca para a região de comprimento de onda maior (\approx 545nm). Estas bandas foram atribuídas às formas monoméricas e diméricas da fluoresceína, respectivamente.

Bortolato et al. [32] verificaram que NaFl apresenta um desdobramento excitônico em PEG-600 a temperaturas abaixo de T_g , produzido pelo dímero do corante disposto em uma geometria do tipo sanduíche. Este é dependente do estado físico do PEG-600. Em temperaturas baixas, o PEG-600 é um polímero semi-cristalino e as moléculas do corante se acomodam no volume livre disponível nos domínios amorfos. Os dímeros do corante ocupam um volume livre menor se estiverem arranjados em estruturas do tipo sanduíche, em relação à geometria linear. Na geometria sanduíche, a estabilização dos mesmos é atingida por restrições estéricas, uma vez que o polímero se encontra no estado vítreo. Se estas restrições forem removidas quando a temperatura de transição vítrea é alcançada, ocorre uma mudança na geometria dos

dímeros. Os monômeros passam a apresentar uma orientação mais estável, formando o dímero linear. Através da intensidade de fluorescência do NaFl na forma dimérica, Bortolato et al. [32] determinaram a temperatura de transição vítrea do PEG-600.

1.3.3- Fluorescência do Antraceno (An) em Matrizes Poliméricas:

Atvars et alii. [30] demonstraram que An é uma sonda fluorescente conveniente para determinar a temperatura do processo de relaxação- β (T_β) dos homopolímeros PEAD e PEBD, assim como em blendas dos dois homopolímeros 1/1 (m/m). Nestes casos, o An dissolvido nos mesmos apresenta um espectro de fluorescência "quase-linear" a temperaturas baixas, o que é uma evidência forte de que está localizado em volumes livres, cujas dimensões são equivalentes ao eixo maior da molécula. A expansão do volume livre do polímero a T_β induz dois tipos de processos fotofísicos para $^1\text{An}^*$ (excitado eletronicamente): (a) ocorre um aumento da distância entre as moléculas de An, devido a sua difusão pela matriz e conseqüente diminuição na eficiência de migração de energia não-radiativa; (b) há uma mudança na eficiência da migração de energia radiativa, pois a probabilidade de um fóton emitido escapar da amostra sólida é maior para um sistema mais diluído. Ambos os processos aumentam a intensidade relativa da banda vibrônica a $\bar{\nu}_I \sim 26.000 \text{ cm}^{-1}$ comparada com a intensidade da banda vibrônica a $\bar{\nu}_{III} \sim 25.000 \text{ cm}^{-1}$. A temperatura dos processos de relaxação- β de PEBD, PEAD e da blenda PEBD/PEAD 1/1 em massa foi determinada através de um gráfico de I_I/I_{III} vs T.

Atvars et alii. [36] utilizaram o mesmo procedimento descrito acima, na investigação dos processos de relaxação a baixa temperatura, para amostras de PVC contendo An, incluindo blendas de PVC de massas molares diferentes e observaram que os gráficos de I_I/I_{III} vs T apresentam dois segmentos com inclinações diferentes, sendo o ponto de inflexão em $T \sim 218\text{K}$. Através de comparação desses resultados com os da literatura, os pesquisadores concluíram que esta temperatura corresponde à temperatura de relaxação β do PVC. Segundo eles, a modificação das inclinações das curvas sugere que ocorra mudanças nos processos de desativação não-radiativa de moléculas de $^1\text{An}^*$ dissolvidas em PVC, que

podem envolver migração de energia e supressão por efeito de concentração.

Através desses resultados foi possível concluir que, para o homopolímero PVC, $T_{\beta} \sim 218K$ é independente da massa molar e composição da blenda polimérica, e que o tamanho dos segmentos envolvidos com a relaxação β possuem, no mínimo, sete ligações carbono-carbono [36].

Desse conjunto de trabalhos, pode-se concluir que o estudo de miscibilidade de blendas poliméricas e de processos de relaxações em polímeros pode ser efetuado por espectroscopia de luminescência, utilizando-se moléculas fluorescentes ligadas ou não quimicamente aos polímeros.

1.4- Objetivos:

Esse trabalho tem, por objetivo, o estudo qualitativo da composição das fases das blendas poliméricas de PVA/PVAc através das técnicas de microscopia ótica de fluorescência, espectroscopia eletrônica de absorção e de emissão, e espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

Para isto serão utilizadas sondas luminescentes (antraceno e fluoresceína) dissolvidas nos homopolímeros e nas blendas poliméricas, procurando-se estudar a distribuição dessas moléculas nas fases das blendas. Como a fluoresceína pode se apresentar em diferentes formas de dissociação, em função do meio em que se encontra, procurar-se-á explorar essa propriedade no estudo da discriminação química dos domínios presentes nas fases das blendas poliméricas.

II- PARTE EXPERIMENTAL

2.1- Materiais Utilizados:

2.1.1- Polímeros:

- Poli(álcool vinílico) (PVA): $[-CH_2-CH(OH)-]_n$

PVA ($\bar{M}_w=124.000-186.000$ g/mol) 87-89% hidrolisado (Aldrich Chemical Co.) (PVA);

- Poli(acetato de vinila) (PVAc): $[-CH_2-CH(CH_3COO)-]_n$

PVAc alta massa molar ($\bar{M}_w=237.000$) (Aldrich Chemical Co.) (PVAc).

2.1.2- Corantes:

- Fluoresceína (Merck);

- Antraceno (Carlo Erba).

2.1.3- Solventes:

- Água bidestilada em sistema de destilação de vidro;

- Etanol P.A. (Merck);

- Acetona (Merck);

2.2- Características do PVAc:

Os homopolímeros PVAc podem consistir desde líquidos viscosos e sólidos de baixo ponto de fusão, até materiais poliméricos duros e quebradiços, dependendo da massa molar [39].

O PVAc pode ser obtido a partir do monômero, acetato de vinila ($CH_2=CHOCOCH_3$), através de quatro tipos diferentes de processos de polimerização: massa (*bulk*), suspensão, solução e emulsão [39].

As aplicações do PVAc incluem: adesivos, vernizes, etc. No entanto, a sua utilização mais importante é que se constitui no insumo principal para a preparação do polímero PVA [39].

Segundo Meyer et al. [40], o PVAc é um polímero amorfo, cuja temperatura de transição vítrea (T_g) se situa na faixa de 298-307K. Especificamente para o polímero utilizado neste trabalho, o difratograma de raios-X de um filme revelou apenas um halo característico de fase amorfa ($2\theta=22^\circ$). O difratograma foi obtido através de um difratômetro (Shimadzu, modelo XD-3A), utilizando-se uma fonte de raios-X de $\text{CuK}\alpha$. A T_g foi determinada através de três métodos distintos: DSC (calorimetria diferencial de varredura), fotoisomerização de azo-corantes [41] e fotoluminescência de sondas luminescentes, entre elas: auramina-O e antraceno [42]. Os valores determinados são coincidentes com uma $T_g = 305\text{K}$.

O homopolímero PVAc pode ser aquecido a 398K por várias horas sem alteração de suas características. Na faixa de temperatura de 423-473K, ocorre liberação de ácido acético e formação de sequências de polienos. À medida que a temperatura aumenta, estas sequências sofrem rearranjos moleculares e formam compostos aromáticos como: benzeno, naftaleno e antraceno (443-523K) [43].

O PVAc é solúvel em acetona, acetato de etila, diclorometano, nos alcóois (etanol, propanol e butanol) contendo 5-10% água, além de outros solventes [43]. O parâmetro de solubilidade (δ) desse polímero é de $9,59 \text{ cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$ [44].

2.3- Características do PVA:

O termo PVA, inclui todas as resinas obtidas através da hidrólise ácida ou básica do PVAc [45], uma vez que o álcool vinílico não existe como monômero no estado livre [46]. As propriedades variam de acordo com a massa molar do polímero de partida. A estrutura molecular do PVA obtida pela hidrólise completa do PVAc pode ser representada por $([-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-])_n$. Na hidrólise parcial, quantidades proporcionais de grupos acetato ($\text{CH}_3\text{COO}-$) são distribuídas ao longo da cadeia, em lugar dos grupos hidroxílicos, dependendo do grau de hidrólise [45].

As propriedades físicas do PVA dependem fortemente das condições de polimerização do PVAc utilizado como precursor, assim como das condições de hidrólise, secagem, etc [46].

Segundo Peppas e Hansen [47], o PVA é semi-cristalino e, geralmente, é obtido o polímero atático, que apresenta um grau de cristalinidade de 20 a 35%, mas depois de submetido a um processo de estiramento ou recozimento acima da Tg, sua cristalinidade pode aumentar até 55%, especialmente na presença de diluentes como água e etileno glicol, etc. Segundo Hopfinger et al. [48], a temperatura de transição vítrea desse polímero pode variar de 343 a 372K. O difratograma de raios-X de um filme do PVA (figura 5) estudado apresentou um pico cristalino em $2\theta=19^\circ$, com um ombro situado em $2\theta=21^\circ$, que segundo Wadekar et al. [49] são atribuídos a um cristal, cujos planos apresentam índices de Müller de $10\bar{1}$ e 101, respectivamente, o que indica que este polímero também é semi-cristalino. Medidas de relaxações da mesma amostra, utilizando fluoresceína como sonda luminescente revelaram uma Tg de 350K [50].

Segundo a literatura, a obtenção dos homopolímeros PVA sindiotáticos e isotáticos implica na utilização de outras rotas sintéticas. Yamaura e Matsuzawa [51] obtiveram PVA sindiotático a partir da polimerização de trifluoro-acetato de vinila (VTFA), utilizando peróxido de benzoíla como iniciador. O poli(tri-fluor-acetato de vinila) foi convertido a PVA_{VTFA} por dissolução em 2,2'-diamino-dietilamina. O filme de PVA não tratado obtido por evaporação a partir de solução aquosa, apresenta uma cristalinidade de cerca de 10%, enquanto que a cristalinidade do filme tratado termicamente a 473K aumenta para cerca de 50%. O conteúdo sindiotático é de 56,2%.

Recentemente, Ohgi e Sato [52] estudaram a polimerização de terc-éter vinil butílico e posterior conversão do poli(terc-éter vinil butílico) (PtBVE) a PVA, com alto grau de isotaticidade (70,2%).

A cristalização do PVA, a partir de soluções diluídas ou concentradas, é dificultada devido à formação de estruturas supermoleculares, que têm sido descritas como formações do tipo gel ou regiões pseudo-cristalinas [47].

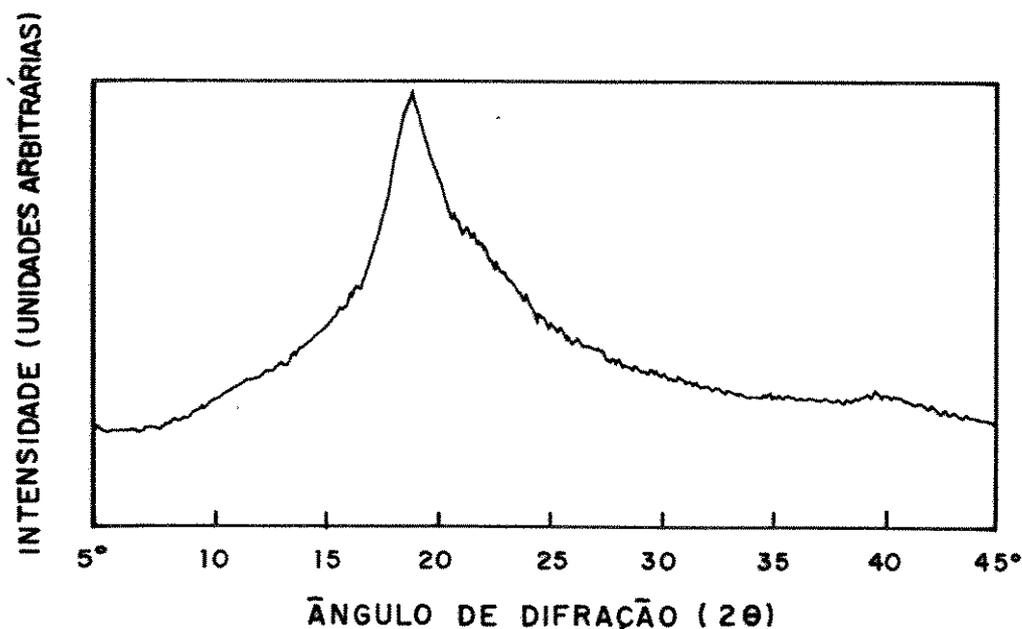


Figura 5- Difratoograma de raios-X de um filme de PVA(124.000-186.000) - 87-89% hidrolisado.

Lamelas paralelas de PVA foram obtidas pela cristalização do polímero a partir de soluções aquosas acima de 453K, enquanto estruturas esferulíticas foram formadas a partir de soluções de etileno glicol a 403-448K [47].

Os cristais pertencem ao sistema monoclinico e a cela unitária contém duas unidades monoméricas. A espessura da lamela de um cristalito pode variar entre 100 e 125Å [47].

O ponto de fusão de amostras de PVA semi-cristalino se situa entre 475 e 513K, dependendo do método de preparação e condições de hidrólise e massa molar média [47]. No entanto, é difícil a determinação do mesmo, pois o polímero sofre decomposição térmica. Essa degradação térmica ocorre em duas etapas. Na primeira, ocorre eliminação de água, sendo detectados vários hidrocarbonetos aromáticos a temperaturas entre 443K a 523K. O resíduo é, predominantemente, composto de estruturas de polienos. O segundo estágio da decomposição se inicia a cerca de 623K, com eliminação de hidrocarbonetos aromáticos. O processo de degradação térmica do PVA é muito similar ao do PVAc, variando-se as concentrações relativas dos produtos formados [43].

Além de sofrer degradação térmica, o PVA é um dos poucos polímeros sintéticos biodegradáveis [46].

Esse homopolímero é solúvel em água, glicerol (a quente), álcoois, etc. O PVA com 35% de grupos acetato é solúvel em água e álcoois [51]. O parâmetro de solubilidade do PVA é de $12,6 \text{ cal}^{1/2} \text{cm}^{-3/2}$ [44].

2.4- Purificação da Fluoresceína (Fl):

Inicialmente, dissolveu-se o corante em uma solução aquosa de hidróxido de sódio 0,1M até a saturação, filtrando-a em seguida.

A seguir, iniciou-se a adição de uma solução aquosa de ácido clorídrico 1:1 à solução saturada de Fl. Após a adição de algumas gotas, verificou-se que a solução básica havia sido neutralizada, ocorrendo a formação de um precipitado de cor avermelhada, em pequena quantidade, que foi separado por filtragem e, a seguir, lavado com água e éter etílico e seco a 353K.

Como a concentração do corante dissolvido em solução ainda era muito alta, uma vez que a mesma apresentava uma coloração marrom (característica da presença de agregados do corante), prosseguiu-se a adição da solução ácida, constatando-se a formação de um precipitado amarelo finamente dividido, que foi separado por filtragem e, a seguir, lavado com água e éter etílico e seco a 353K.

Nesse processo de purificação da Fl foram obtidos dois tipos diferentes de precipitados a partir da mesma solução-mãe. Isto significa que foi realizado um processo de recristalização fracionada do corante. A fim de caracterizar os mesmos, obteve-se os espectros de absorção na região do infravermelho através de um espectrofotômetro FT-IR (Perkin Elmer - modelo 1600), sendo as amostras sólidas preparadas por prensagem em pastilhas de KBr.

Markuszewski e Diehl [53] constataram a existência de três formas sólidas da Fl com estruturas e cores distintas: vermelha, amarela e incolor. Essas foram caracterizadas através de métodos espectroscópicos, principalmente absorção na região do infravermelho sendo: a forma incolor atribuída à forma lactônica (I), a forma amarela à forma zwitteriônica ou anfo-íon (II), que apresenta uma carga positiva no anel

xantênico (anel composto por três anéis aromáticos) e a forma vermelha à forma quinonóide (III) (figura 6).

As bandas de absorção infravermelho da Fl podem ser agrupadas em quatro regiões:

(1) $1.800-1.600\text{cm}^{-1}$, característica da vibração de estiramento carbono-oxigênio do grupo carbonílico;

(2) $1.600-1.350\text{cm}^{-1}$, característica da vibração de estiramento carbono-carbono de anel aromático;

(3) $1.300-1.100\text{cm}^{-1}$, característica da vibração de estiramento carbono-oxigênio;

(4) $900-650\text{cm}^{-1}$, característica da vibrações de deformação angular carbono-hidrogênio do anel aromático. Os espectros infravermelho das três formas citadas apresentam semelhanças nas três últimas regiões, mas são diferentes na região de absorção atribuída à carbonila [53].

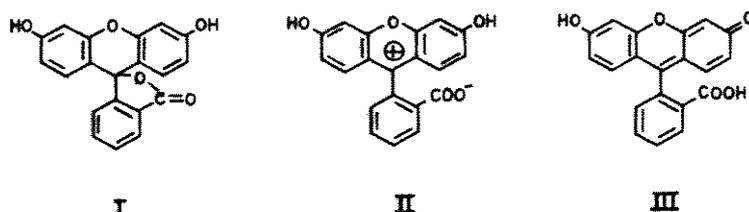


Figura 6- Formas sólidas da fluoresceína: (I) lactônica, (II) anion (amarela) e (III) quinonóide (vermelha).

Segundo Markuszewski e Diehl [53], o espectro de absorção na região do infravermelho da estrutura quinonóide (forma vermelha) (III) da Fl apresenta uma banda de absorção em 1711cm^{-1} , que foi atribuída à vibração de estiramento carbono-oxigênio do grupo carbonílico presente no grupo carboxílico não-dissociado. Pode-se observar que os espectros de absorção infravermelho da Fl não-purificada (figura 7a) e do primeiro precipitado (vermelho) (figura 7b) obtido no processo de purificação são muito semelhantes e ambos apresentam uma banda pouco intensa em cerca de 1700cm^{-1} . Supõe-se que essa banda seja equivalente àquela descrita pelos dois pesquisadores, embora esteja deslocada cerca de 10cm^{-1} . Portanto, infere-se que as duas amostras contêm a forma quinonóide (III) da fluoresceína.

Markuszewski e Diehl [53] observaram que o espectro de absorção na região do infravermelho da forma amarela (II) apresenta uma banda em

1536cm^{-1} , que não foi observada nas formas vermelha (III) e incolor (I), mas foi reportada no espectro do cátion pirílio (anel aromático de seis membros contendo um átomo de oxigênio, carregado positivamente). Uma vez que o anfo-íon (II), também denominado forma zwitteriônica, contém o mesmo anel descrito, os dois pesquisadores inferiram que a última forma consiste na forma amarela. O espectro de absorção na região do infravermelho do precipitado amarelo (figura 7.c) obtido na purificação apresenta uma banda muito estreita com máximo situado em 1539cm^{-1} . Por comparação com o trabalho de Markuszewski e Diehl [53], pode-se concluir que o anfo-íon (II) foi formado na segunda etapa da purificação. Verifica-se, no entanto, uma banda com máximo situado em 1734cm^{-1} , que foi atribuída à ligação lactônica presente na forma (I) da Fl. Pode-se concluir, portanto, que o precipitado amarelo consiste em uma mistura das formas anfo-íon (II) e lactônica (I) da Fl.

2.5- Preparação dos filmes de PVA e PVAc:

Os filmes de PVA e PVAc foram preparados utilizando-se o seguinte procedimento: os homopolímeros foram dissolvidos no sistema de solventes etanol ($\delta=12,7 \text{ cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$)/água ($\delta=23,4 \text{ cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$) (80/20) (v/v) sob aquecimento a ebulição e agitação. A fim de se estudar a influência do corante, foram preparados filmes sem (branco) e com fluoresceína. Para a preparação dos filmes contendo o corante, adicionou-se volume suficiente de uma solução de Fl (forma amarela) em etanol de concentração da ordem de 10^{-3} M à solução do polímero em etanol/água, para que se obtivesse uma porcentagem em massa de 0,1. Um trabalho anterior [58] revelou que esta concentração do corante é adequada para este tipo de estudo.

A solução contendo o polímero e o corante foi transferida para uma placa de poliestireno recoberta por um filme de PEBD (Poliiolefinas). Isto se deveu ao fato de que a presença de grupos acetato, tanto no PVAc, como no PVA, causa uma maior aderência entre o filme polimérico e substratos, como vidro e poliestireno; por essa razão foi utilizado o filme de PEBD, que apresenta interações fracas com os polímeros citados. Finalmente, evaporou-se o solvente a uma temperatura entre 323-333K e em seguida, as amostras foram mantidas em dessecador, a vácuo, por 48h.

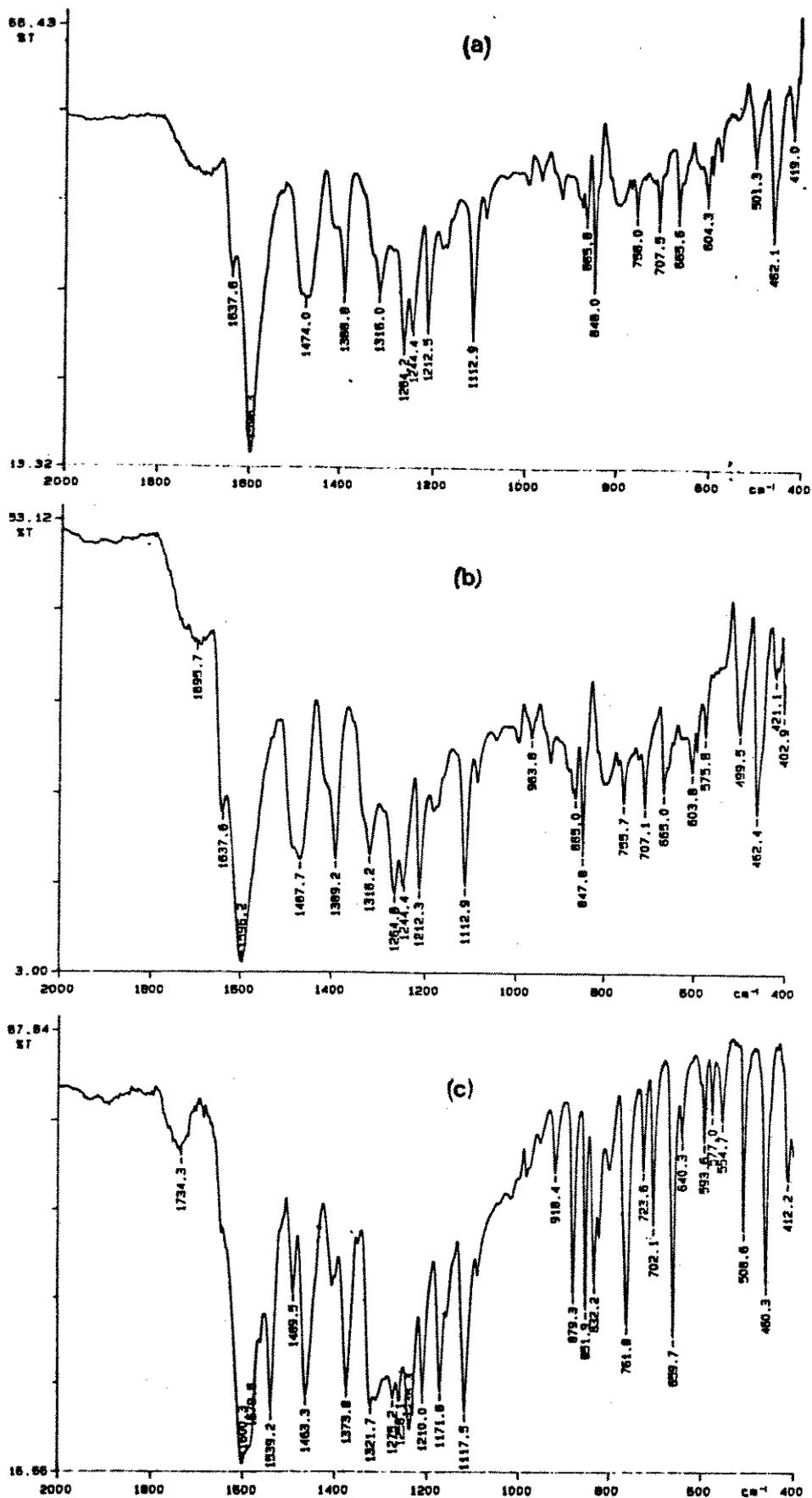


Figura 7- Espectros de absorção na região do infravermelho (resolução= 4cm^{-1}) da fluoresceína nas seguintes formas: (a) não-purificada; (b) precipitado vermelho; (c) precipitado amarelo.

Para preparar filmes de PVA e PVAc contendo antraceno, utilizou-se uma solução de antraceno em acetona ($\sim 10^{-3}M$), que foi adicionada à solução dos polímeros indicada anteriormente. Além desses filmes foram preparados filmes de PVA e PVAc contendo antraceno e fluoresceína. A tabela 2.1 mostra todos os filmes preparados.

Tabela 2.1- Filmes poliméricos de PVA e PVAc:

POLÍMERO	FLUORESCEÍNA (% em massa)	ANTRACENO (% em massa)
PVA	0,1	-
PVA	-	0,1
PVA	0,1	0,1
PVAc	0,1	-
PVAc	-	0,1
PVAc	0,1	0,1

2.6- Preparação das blendas poliméricas de PVA/PVAc:

Os homopolímeros PVA e PVAc foram dissolvidos a quente em etanol/água, variando-se a proporção relativa de cada um dos polímeros. As blendas de PVA/PVAc 1:1 e 1:9 foram obtidas, misturando-se as soluções de cada um dos polímeros. A blenda 9:1 foi obtida, dissolvendo-se os dois polímeros, simultaneamente, em etanol/água (50/50). A tabela 2.2 mostra as concentrações relativas das soluções.

Após a homogeneização completa da mistura das duas soluções dos polímeros (no caso, das blendas PVA/PVAc 1:1 e 1:9) em etanol/água, adicionou-se volume suficiente de uma solução de fluoresceína $10^{-3}M$ (F1) em etanol, previamente purificada, obtendo-se a porcentagem em massa desejada do corante. A seguir, procedeu-se do mesmo modo descrito no item 2.5.

As blendas (PVA/PVAc 1:1 e 1:9) contendo antraceno e fluoresceína, e somente antraceno, foram preparadas dissolvendo-se os dois polímeros em uma mesma mistura de solventes etanol/água com composição em volume

de: 65/35 e 70/30, respectivamente. Na preparação das blendas 9:1, os polímeros foram dissolvidos, simultaneamente, em etanol/água (50/50). A tabela 2.3 mostra todas as blendas preparadas e estudadas nesse trabalho.

Tabela 2.2: Proporções relativas das soluções utilizadas para dissolver os polímeros.

BLENDA PVA/PVAc (m/m)	POLÍMEROS	ETANOL/ÁGUA (v/v)
9:1	PVA e PVAc	50/50
1:1	PVA	65/35
	PVAc	80/20
1:9	PVA	65/35
	PVAc	85/15

Tabela 2.3: Composições das blendas de PVA/PVAc contendo sondas luminescentes (proporção em massa).

PROPORÇÃO RELATIVA DOS POLÍMEROS	FLUORESCEÍNA (% em massa)	ANTRACENO (% em massa)
9:1	0,1	
1:1	0,1	
1:9	0,1	
9:1		0,1
1:1		0,1
1:9		0,1
9:1	0,1	0,1
1:1	0,1	0,1
1:9	0,1	0,1

2.7- Equipamentos utilizados:

Os espectros eletrônicos de absorção da fluoresceína dissolvida nos filmes e blendas poliméricas de PVA e PVAc foram obtidos utilizando-

se um espectrofotômetro UV/VIS - modelo Lambda 3A - Perkin Elmer em condições rotineiras de operação.

Os espectros eletrônicos de emissão foram obtidos utilizando-se de um espectrofluorímetro - modelo SPF500C - SLM. Aminco, com o comprimento de onda de excitação fixo em 255nm e larguras das fendas de excitação e emissão equivalentes a uma resolução de 4 e 2nm, respectivamente. Os espectros de emissão (fator de multiplicação=1x) foram obtidos com as seguintes voltagens das fotomultiplicadoras de excitação e emissão: 500 e 700V, respectivamente. A figura 8 mostra os espectros eletrônicos de absorção e de emissão dos corantes antraceno e fluoresceína. Deve-se ressaltar que o comprimento de onda de 255nm é adequado para realizar a excitação dos dois corantes simultaneamente e os estados excitados envolvidos são do tipo $\pi-\pi^*$. Pode-se observar que há uma superposição da banda 0-0 (380nm) do espectro eletrônico de emissão (figura 8.b) com a banda 0-0 (375nm) do espectro eletrônico de absorção (figura 8.a). Em concentrações maiores do corante (cerca de $10^{-4}M$), essa superposição de bandas resulta no processo de auto-absorção, com conseqüente redução da intensidade relativa da banda de emissão. Esse mesmo fenômeno é observado para a fluoresceína, pois a banda eletrônica de emissão (527nm) (figura 8.d) se superpõe à banda eletrônica de absorção (501nm) (figura 8.c). Quando ocorre cristalização do corante, o processo de auto-absorção é tão eficiente, que não se observa, praticamente, emissão da fluoresceína. Uma outra característica interessante é que o antraceno emite na região de absorção da fluoresceína, o que poderia resultar em um processo de transferência de energia radiativa, em que o antraceno e fluoresceína seriam, respectivamente, doador e receptor. Entretanto, esse processo não é verificado, como será discutido no item 3.5.

Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier foram obtidos através de um espectrofotômetro modelo 16PC - Perkin Elmer, acoplado a um microscópio Perkin Elmer com dimensões da fenda $268\mu m \times 143\mu m$. O programa IRDM - Perkin Elmer foi utilizado para a aquisição dos dados e realização dos cálculos. Especificamente, para a obtenção dos espectros de absorção na região do infravermelho, os filmes dos homopolímeros de PVA e PVAc foram preparados com uma espessura menor ($10-20\mu m$), utilizando-se massas menores dos mesmos. Como no caso dos homopolímeros, foram preparadas

blendas, utilizando-se massas menores dos dois homopolímeros. As blendas poliméricas de PVA/PVAc apresentam duas fases: menos espessa e mais espessa, que serão descritas no próximo item. No entanto, somente as fases menos espessas apresentaram espessura (20-40 μ m) suficiente para a obtenção dos espectros. Verificou-se que uma redução adicional de massa, causava a formação de blendas que não apresentavam a mesma morfologia e separação de fase. Para diminuir a espessura da fase mais espessa de todas as blendas preparadas inicialmente, a mesma foi retirada e dissolvida novamente. A seguir, a solução obtida foi colocada em uma placa de Petri com área apropriada, evaporando-se o solvente pelo método já descrito anteriormente. Obteve-se, então, filmes com espessuras da ordem de 10 a 20 μ m, que, no entanto, não mantinham as mesmas características morfológicas das fases mais espessas das blendas originais, mas sim a mesma composição em massa.

As fotomicrografias foram obtidas através de um microscópio ótico de fluorescência - modelo Genalumar - Carl Zeiss, equipado com uma lâmpada de xenônio para excitação no ultravioleta ou visível, dependendo da seleção dos filtros e uma lâmpada de tungstênio - halogêneo (luz branca). Para a seleção da faixa de excitação de 360-410nm (UV) foram utilizados dois filtros de vidro (filtros primários) e cassete de ondas em 410nm. Utilizou-se o filtro de barreira de 244nm. O aumento final das fotomicrografias é de 100x, que foi calculado através da utilização de uma escala de 10mm dividida em 100 partes, cada uma delas medindo 100 μ m. Considerando-se que essa técnica será bastante utilizada nesse trabalho e em outros trabalhos do grupo, outros detalhes sobre o instrumento estão descritos no apêndice 1.

2.8- Estudo do Processo de Evaporação do Solvente na Formação de uma Blenda de PVA/PVAc:

Através da utilização da técnica de microscopia ótica de fluorescência, pode-se acompanhar o processo de formação de uma blenda de PVA/PVAc 1:1, contendo 0,1% em massa de Fl, durante a evaporação do solvente (etanol/água). A solução contendo os dois homopolímeros e o

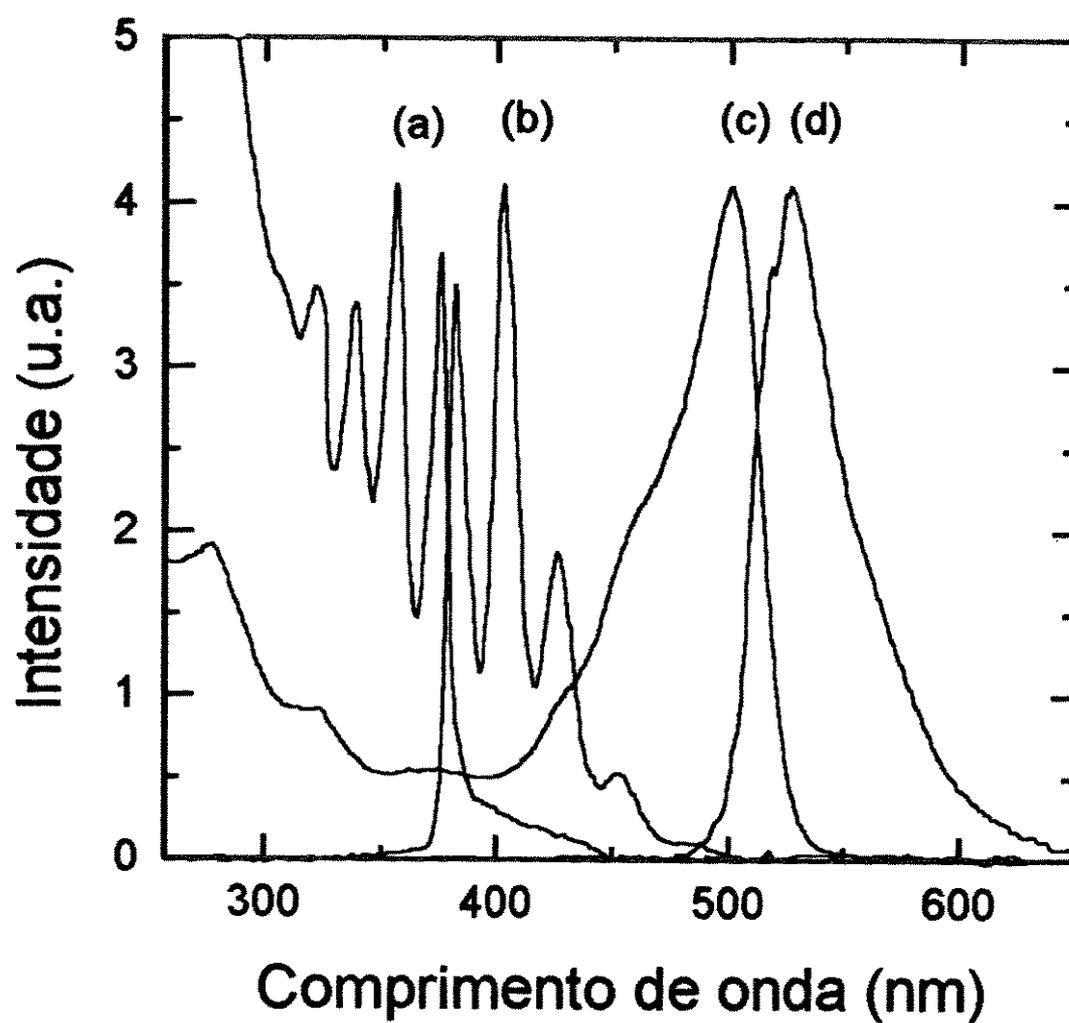


Figura 8- Espectros eletrônicos de absorção: (a) antraceno (42,4x), (c) fluoresceína (8,3x) e de emissão ($\lambda_{EXC}=255\text{nm}$): (b) antraceno (1x) e (d) fluoresceína (2,3x). Entre parênteses estão indicados os fatores de multiplicação dos espectros.

corante foi preparada conforme o procedimento descrito no item 2.6 e transferida para uma placa de Petri, pois a placa de poliestireno emite na região do azul. Para a evaporação, a placa de Petri contendo a solução foi colocada em um forno na faixa de temperatura de 323 a 328K. Essa placa era removida periodicamente do forno e observada no microscópio de fluorescência.

Quando da evaporação de cerca de 75% do volume da mistura de solventes, pode-se observar a existência de regiões translúcidas, que indicavam precipitação de um dos homopolímeros. Não foi possível focá-las devido à solução que as recobria. Na solução, pode-se observar a presença de domínios perfeitamente arredondados (vesículas) de dimensões variadas que se difundiam rapidamente pela solução (figura 9a), impossibilitando a obtenção de fotomicrografias claras. Matsumoto *et al.* [54] reportaram esse movimento Browniano em moléculas de DNA (ácido desoxirribonucleico) em solução diluída.

Após um aumento maior na viscosidade do sistema, pode-se observar as vesículas com tamanhos variados (figura 9b) da fase transparente já depositadas no fundo da placa de Petri.

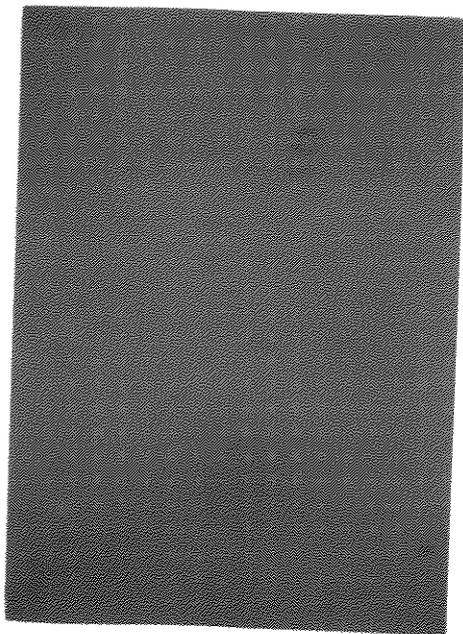
Nas fotomicrografias subsequentes, pode-se observar a formação de duas regiões distintas: aquela que se originou da precipitação do polímero, ainda intumescida pelo solvente e a outra proveniente da solução que continha as vesículas, já praticamente seca (figura 9c e 9d).

A etapa final do processo consistiu na evaporação do solvente das fases translúcidas, que estavam intumescidas pelo solvente e haviam precipitado inicialmente, tornando-se transparentes.

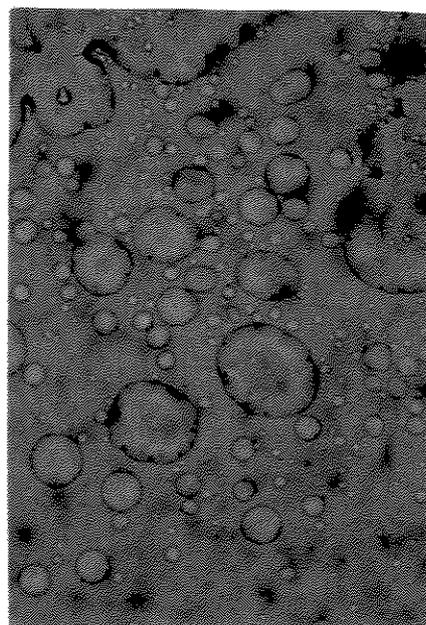
De um modo geral, pode-se observar em todas as blendas, pelo menos duas fases originadas do processo de separação de fase líquido-sólido, durante o processo de evaporação do solvente descrito acima. Uma delas apresenta uma espessura da ordem de 130 μ m, uma certa rugosidade e é resultante da precipitação inicial do polímero. Esta fase será designada nesse trabalho por fase mais espessa (f.M.). A outra fase é caracterizada por um filme menos espesso, da ordem de 50 μ m, sendo mais uniforme. Esta fase será denominada de fase menos espessa (f.m).

A distribuição e dimensão de cada uma das fases estão relacionadas à proporção relativa dos dois homopolímeros na blenda.

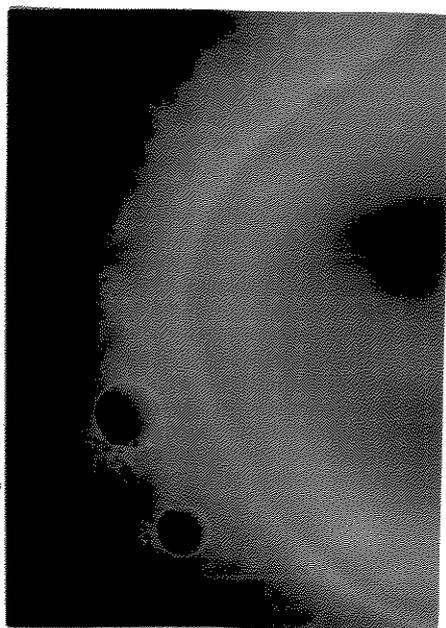
(a)



(b)



(c)



(d)

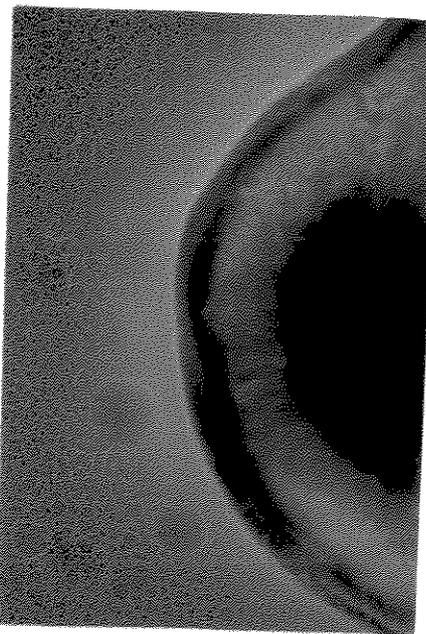


Figura 9- Fotomicrografias óticas de fluorescência de etapas do processo de evaporação do solvente (etanol/água) de uma blenda 1:1 (0,1% em massa de fluoresceína): (a) solução após a evaporação de ~75% do volume do solvente (lâmpada de tungstênio-halogênio); (b) solução transparente bastante viscosa (lâmpada de tungstênio-halogênio); (c) etapa final do processo (lâmpada de xenônio); (d) mesma região da fotomicrografia (c) (lâmpadas de tungstênio-halogênio e xenônio). As lâmpadas de xenônio e tungstênio-halogênio estão, respectivamente, nas posições incidente e transmitida. Aumento: 100x. Escala: $100\mu\text{m}$.

III- RESULTADOS E DISCUSSÃO:

3.1- Comportamento Fotofísico da Fluoresceína em Solução e Matrizes Poliméricas de PVA e PVAc:

3.1.1- Considerações Gerais sobre o Comportamento Fotofísico da Fluoresceína (Fl) em Soluções Diluídas:

Zanker e Peter [55] estudaram os espectros eletrônicos de absorção da Fl em dioxano com concentrações variáveis de ácido e base e concluíram que, dependendo das mesmas, o corante pode apresentar as seguintes formas iônicas de dissociação: catiônica (1), quinonóide (2), lactônica (3), monoaniônica (5) e dianiônica (6). Discutiram, ainda, a possibilidade de existência de uma outra forma da molécula neutra, denominada zwitteriônica ou anfo-íon (4) (figura 10). Posteriormente, essa espécie na forma sólida foi detectada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho [54], como já foi discutido no item 2.4.

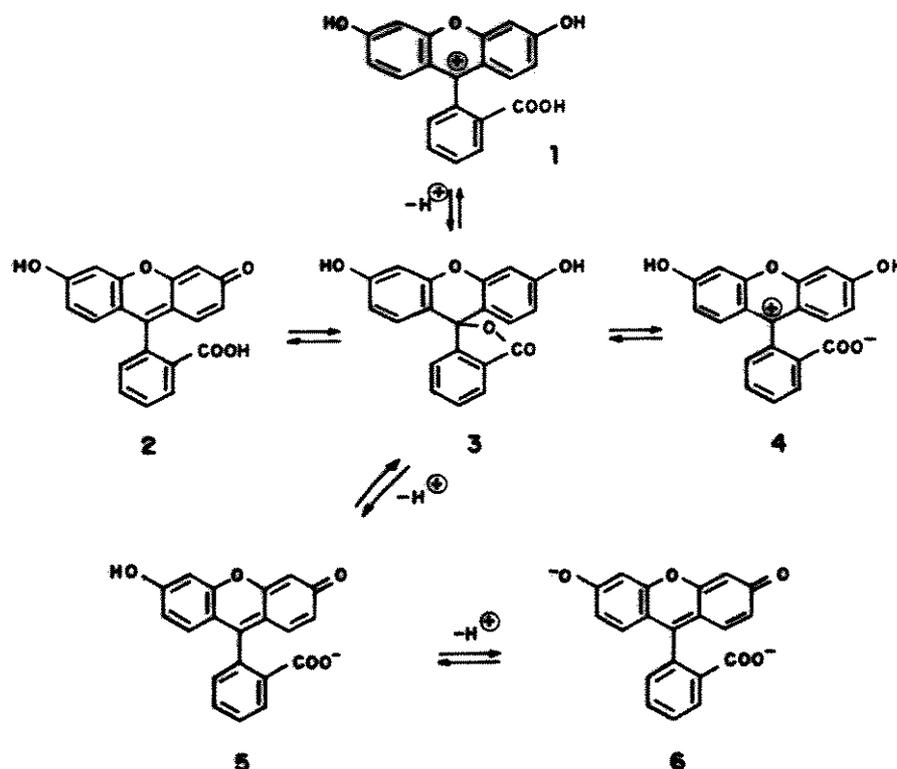


Figura 10- Formas iônicas de dissociação da fluoresceína: (1) catiônica, (2) quinonóide, (3) lactônica, (4) zwitteriônica ou anfo-íon, (5) monoaniônica e (6) dianiônica.

Martin e Lindqvist [56] realizaram um estudo comparativo da fluoresceína e do 6-hidroxi-9-fenil-fluoron (HPF), cuja estrutura molecular é muito similar à da fluoresceína, exceto pela ausência do grupo carboxílico ligado ao anel benzênico em soluções aquosas, para identificar as várias espécies da fluoresceína em diferentes pH, nos estados eletrônicos fundamental e excitado. Como os grupos xantênico e benzênico dissubstituído da fluoresceína não estão conjugados, pois se situam em planos perpendiculares, o espectro eletrônico de absorção do corante pode ser dividido em dois conjuntos distintos de bandas. O primeiro, na região do visível pode ser atribuído à absorção eletrônica do anel xantênico e, neste caso, as espécies: catiônica (1) e anfo-íon (4) (figura 10) (anel xantênico carregado positivamente) devem apresentar bandas com máximo de comprimento de onda e contornos análogos; o mesmo ocorrendo com as espécies quinonóide (2) e monoaniônica (5) (figura 10) (anel xantênico com carga efetiva nula). Deve-se esperar, portanto, que as espécies do corante que possuem anéis xantênicos análogos, apresentem o mesmo tipo de espectro eletrônico de absorção na região do visível. O segundo conjunto de bandas aparece na região do ultravioleta e pode ser atribuído à absorção do anel benzênico dissubstituído e a outras transições do grupo xantênico. A espécie lactônica (3) é a única que não apresenta absorção na região do visível, pois a formação da ligação lactônica quebra a conjugação eletrônica do anel xantênico.

Há na literatura resultados discordantes no que se refere à presença das formas neutras: lactônica (3) e quinonóide (2) em soluções aquosas diluídas.

Segundo Diehl e Markuszewski [57], a espécie lactônica da fluoresceína, somente está presente em solventes orgânicos menos polares secos, como dioxano, e em contato com água, essa forma se converte na forma amarela anfo-íon. Estudos anteriores [58,59] comprovaram que a fluoresceína se dissocia, unicamente, na forma lactônica (3) em soluções diluídas de solventes orgânicos apróticos como: acetona, acetato de etila e dioxano, apresentando uma banda de absorção e de emissão com comprimentos de onda dos máximos situados em 275 e 410nm, respectivamente.

Ao contrário de Diehl e Markuszewski [57], Martin e Lindqvist [56], e Chen et. al. [60] sugeriram que a forma lactônica (3) está presente em soluções aquosas em $\text{pH} \approx 3$. Segundo Martin [56], a molécula neutra existe em solução na seguinte proporção: 5/8 da espécie lactônica (3), 1/4 como anfo-íon (4) e 1/4 como forma quinonóide (2). Mchedlov-Petrosyan [61] concluiu, também, que a forma lactônica (3) deve estar presente em menor proporção e calculou as constantes dos equilíbrios mostradas a seguir:

$$t_{1/q} = \frac{[H_2F_{(0)}]}{[H_2F_{(q)}]} = 6,04 \pm 0,14$$

$$t_{1/z} = \frac{[H_2F_{(0)}]}{[H_2F_{(z)}]} = 3,08 \pm 0,17$$

$$t_{z/q} = \frac{[H_2F_{(z)}]}{[H_2F_{(q)}]} = 1,96 \pm 0,10$$

onde, q, l e z representam as formas neutras da fluoresceína: quinonóide (2), lactônica (3) e anfo-íon (4), respectivamente.

Em relação, à forma neutra quinonóide (2), Chen et. al. [60] não a detectaram em soluções aquosas diluídas, divergindo dos resultados apresentados por Martin e Lindqvist [56] e Diehl e Markuszewski [57].

Como existiam dúvidas a respeito do comportamento fotofísico das diferentes formas da molécula neutra, foi realizado anteriormente um estudo dos espectros eletrônicos de absorção e de emissão da fluoresceína em soluções aquosas diluídas ($\sim 10^{-6}\text{M}$) em uma escala de pH entre 0 e 8,2 [58].

A tabela 3.1 mostra os valores dos comprimentos de onda aproximados, correspondentes aos máximos de absorção e de emissão de cada uma das formas de dissociação da fluoresceína.

O anfo-íon (4) apresenta o comprimento de onda correspondente ao máximo da absorção ($\approx 439\text{nm}$) muito próximo àquele da forma catiônica, o que é explicado pela existência da carga positiva no anel xantênico. O comprimento de onda do máximo de emissão observado em soluções contendo

o anfo-íon (4) no estado eletrônico fundamental, é observado em 508nm e foi atribuído à emissão da forma quinonóide (2). Martin e Lindqvist [56] reportaram uma reação protolítica do anfo-íon (4) no estado eletrônico excitado em duas etapas:

(a) dissociação de um próton do grupo xantênico;

(b) a perda do próton neste grupo diminui a força ácida do grupo carboxilato, resultando na sua protonação. O resultado efetivo, no estado eletrônico excitado, é a conversão do anfo-íon (4) na forma quinonóide (2) [58].

Tabela 3.1- Comprimentos de onda dos máximos das bandas eletrônicas de absorção (λ_{ABS}) e emissão (λ_{EM}) da fluoresceína em soluções aquosas diluídas:

Forma	λ_{ABS} (nm)	λ_{EM} (nm)
catiônica	436	480
anfo-íon	439	508
lactônica	275	-
quinonóide	476	515
monoaniônica	476	515
dianiônica	489	520

As espécies quinonóide (2) e monoaniônica (5) apresentam os comprimentos de onda dos máximos de absorção e emissão iguais, centrados em 476nm e 515nm, respectivamente. Este comportamento é atribuído à presença de uma carga efetiva nula no anel xantênico [58].

Pode-se verificar que na faixa de pH de 2,6 a 5,1, ocorreu o aparecimento de uma banda de absorção centrada em 285nm e, simultaneamente, houve uma diminuição na intensidade relativa da banda de absorção na região do visível. Uma vez que a forma lactônica (3) não absorve na região do visível, concluiu-se que a mesma está presente em equilíbrio com as formas anfo-íon (4) e quinonóide (2) da fluoresceína [58]. Esses resultados são concordantes com os trabalhos Martin e Lindqvist [56] e Chen et al. [60]. Entretanto, não se observou a banda de emissão com máximo em 410nm atribuída à forma lactônica (3), como foi observado em solventes apróticos.

Klein e Hafner [62] estudaram a espectroscopia eletrônica de emissão da forma lactônica do corante rodamina B (derivado da fluoresceína, que apresenta dois grupos dietilamino $[N(C_2H_5)_2]$ no lugar dos grupos hidroxílicos do anel xantênico) e constataram que a emissão dessa forma depende fortemente da polaridade do solvente. Os pesquisadores observaram a emissão da forma lactônica em solventes menos polares como: ciclo-hexano, éter dibutílico e dioxano. À medida que os mesmos aumentaram a polaridade do solvente (diclorometano, acetonitrila), passaram a observar duas bandas de emissão, atribuídas às formas lactônica e quinonóide, que no caso desse corante, apresenta uma carga positiva no anel xantênico e negativa no anel benzênico. Concluíram, então, que parte das moléculas da forma lactônica foi convertida, no estado eletrônico excitado, na forma quinonóide. Klein e Hafner [62] detectaram somente a emissão da forma quinonóide em solventes mais polares como: metanol e água. Abrosimova e Stepanova [63] relataram a emissão da forma lactônica do corante 5-amino-fluoresceína em 405nm ($\lambda_{EXC}=350nm$) em solventes como acetona e acetonitrila.

Por comparação com esses trabalhos, concluiu-se que, em soluções aquosas na faixa de pH de 2,55 a 5,05, a forma lactônica (3) da fluoresceína foi convertida na forma quinonóide (2) no estado eletrônico excitado, que provavelmente está em equilíbrio com a forma monoaniônica (5), sendo que as duas últimas formas apresentam comprimento de onda do máximo de emissão centrado em 515nm [58].

Finalmente, por apresentar o anel xantênico carregado negativamente, a forma dianiônica (6) em soluções aquosas diluídas apresenta os espectros eletrônicos de absorção e de emissão diferentes das demais espécies, com comprimentos de onda dos máximos centrados em 489nm e 529nm, respectivamente [58].

O espectro eletrônico de absorção da fluoresceína em solução diluída ($\sim 10^{-5}M$) de etanol apresentou duas bandas com intensidades relativas próximas com comprimentos dos máximos situados em $\sim 450nm$ e $\sim 480nm$ na região do visível; observou-se, ainda, uma banda de absorção estreita e com estrutura vibrônica resolvida com comprimento de onda do máximo de absorção situado em 277nm e intensidade relativa maior em relação às bandas situadas na região do visível. Essa banda é muito similar àquela observada no espectro do corante em solventes apróticos e

atribuída à forma lactônica (3). Martin et al. [64] observaram um espectro eletrônico de absorção da fluoresceína em etanol semelhante e o atribuíram à forma monoaniônica (5). Não mencionaram, entretanto, a existência da banda característica da forma lactônica (3) na região do ultravioleta. Como foi comprovada a existência da última forma [58], concluiu-se que existe nessas condições um equilíbrio químico de dissociação entre as espécies quinonóide (2), lactônica (3) e, provavelmente, a forma monoaniônica (5). Os espectros eletrônicos de emissão apresentaram uma banda assimétrica com máximo em ~520nm, atribuída, provavelmente, a um equilíbrio entre as formas neutra quinonóide (2) e monoaniônica (5) do corante. Como nas soluções aquosas diluídas, não se verificou a emissão característica da forma lactônica (3) em solventes apróticos com máximo em 410nm.

3.1.2- Considerações Gerais sobre o Comportamento Fotofísico da Fluoresceína em Matrizes Poliméricas de PVAc:

Segundo estudos anteriores [58], a fluoresceína (~0,1% em massa) dissolvida em PVAc apresenta uma banda eletrônica de absorção com comprimento de onda do máximo situado em 275nm com estrutura vibrônica pouco resolvida, atribuída à forma lactônica (3) (figura 11.h). Deve-se enfatizar que o espectro eletrônico de absorção de um filme de PVAc puro, preparado nas mesmas condições experimentais apresenta uma banda larga e fraca centrada em 280nm e que foi atribuída à absorção de grupos carbonílicos presentes no PVAc. Portanto, a banda com máximo situado em 275nm observada nos espectros eletrônicos da fluoresceína em PVAc é, inequivocamente, devida à absorção da forma lactônica (3) do corante.

O espectro eletrônico de emissão da fluoresceína apresenta uma banda com comprimento de onda do máximo situado em 490nm (região do azul). Observou-se um deslocamento espectral de cerca de 15nm para a região do vermelho, em relação aos espectros do corante em soluções concentradas de solventes apróticos, atribuídos à forma neutra anfo-íon (4) [58]. O espectro eletrônico de emissão de um filme de PVAc puro apresenta uma banda larga, estruturada vibronicamente com comprimento de

onda dos máximos em ~360nm e ~370nm, atribuídos, provavelmente, aos grupos carbonílicos dos grupos acetato presentes na macromolécula.

Entretanto, no presente trabalho, não foi possível a obtenção do espectro eletrônico de emissão discutido acima, pois o espectrofluorímetro utilizado dispunha de uma lâmpada de xenônio, cuja intensidade não foi suficiente para promover, no estado eletrônico excitado, a conversão da lactona (3) no anfo-íon. (4), que emite na região do azul. Embora se dispusesse de um espectrofluorímetro modulado já descrito anteriormente [58] e que utiliza uma lâmpada de mercúrio de 200W (alta pressão), cuja intensidade é maior, não foi possível selecionar adequadamente a banda de emissão do mercúrio, apropriada para a excitação, que se superpunha à banda de emissão do corante na região do azul, que foi observada a olho nu.

O espectro eletrônico de emissão de um filme de PVAc contendo ~ 0,1% em massa de fluoresceína (figura 12.h) apresenta duas regiões distintas. A primeira situada na região do ultravioleta, também observada no filme puro, foi atribuída à emissão do polímero. Na região do visível, pode-se observar uma banda fraca com comprimento de onda do máximo situado em ~555nm, que pode ser devida a algum tipo de cristal do corante, presente em uma concentração baixa, uma vez que não se observa nenhuma absorção mais intensa na região do visível. Deve-se ressaltar que a banda com comprimento de onda do máximo centrado em 510nm, que aparece nesse e em todos os espectros eletrônicos de emissão com intensidades diferentes, corresponde ao espalhamento de segunda ordem do espalhamento Rayleigh (elástico) de primeira ordem da banda de excitação centrada em 255nm.

Diante da possibilidade de cristalização do corante no polímero, realizou-se um estudo preliminar dos espectros eletrônicos de emissão ($\lambda_{EXC}=470nm$) da fluoresceína em PVAc nas seguintes porcentagens em massa do corante: 0,03; 0,06; 0,08; 0,1, 0,2 e 0,5% (figura 13), verificando-se que o perfil da banda em 555nm não se modifica, comprovando a presença de cristais. Supõe-se que nos filmes mais diluídos (0,03 a 0,1%) a intensidade dessa banda é menor, porque há uma maior concentração da molécula isolada do corante, cuja emissão não é detectada por problemas experimentais, como já foi discutido acima, e

nos filmes mais concentrados (0,2 a 0,5%), há uma concentração maior de cristais com conseqüente intensidade de emissão maior.

Deve-se enfatizar a importância de bandas eletrônicas de emissão em regiões distintas, do polímero (UV) e do corante (visível), pois esta característica será útil na análise dos espectros eletrônicos de emissão das duas fases presentes em cada uma das blendas poliméricas estudadas.

3.1.3- Considerações Gerais sobre o Comportamento Fotofísico da Fluoresceína em Matrizes Poliméricas de PVA:

Os espectros eletrônicos de absorção da fluoresceína em PVA (124.000-186.000) com graus de hidrólise de 99% e 98-99%, apresentam bandas com perfis muito similares com comprimentos dos máximos centrados em 501nm. Os espectros eletrônicos de emissão apresentam os máximos em comprimentos de onda situados em 532nm. Segundo estudos anteriores [58], há um equilíbrio químico entre as formas quinonóide (2) e monoaniônica (5) no estado eletrônico fundamental, enquanto que no estado eletrônico excitado, a forma monoaniônica (5) sofre uma reação protolítica e se transforma na forma dianiônica (6), responsável pela emissão.

O espectro eletrônico de absorção de um filme de PVA (87-89% hidrolisado) sem fluoresceína apresenta uma banda larga, não estruturada vibronicamente e muito fraca com comprimento de onda do máximo centrado em 280nm. O espectro eletrônico de emissão apresenta uma banda larga e muito fraca com máximo em 360nm. Ibraev et al. [65] atribuíram essa banda de absorção na região de 240-400nm aos grupos carbonílicos contidos no polímero. Esses pesquisadores observaram ainda, uma banda de emissão de fosforescência na região 400 a 550nm atribuída ao PVA. Mieloszyk et al. [66] também observaram bandas eletrônicas de absorção e de emissão de fosforescência em regiões similares àquelas citadas. Segundo esses pesquisadores, o comprimento de onda do máximo da banda eletrônica de fosforescência se desloca para a região do vermelho, à medida que aumenta o comprimento de onda de excitação. Atribuíram, ainda, o espectro eletrônico de absorção a três cromóforos diferentes presentes na cadeia polimérica. Esses cromóforos com fórmula empírica - $(CH=CH)_n-CO-$ e com valores de n entre 1 e 3 seriam responsáveis pela

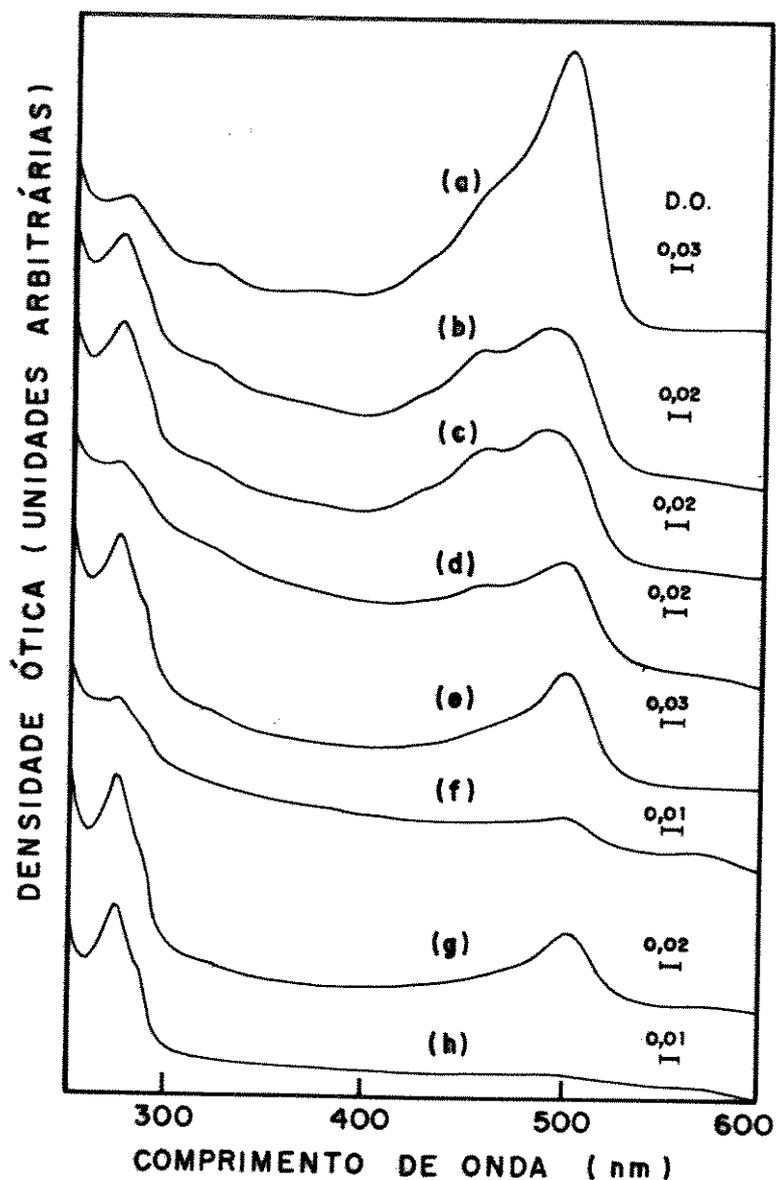


Figura 11- Espectros eletrônicos de absorção da fluoresceína (0,1% em massa) dissolvida em filmes de: (a) PVA; (h) PVAc e blendas de PVA/PVAc nas seguintes composições: (b) 9:1 (am.1); (c) 9:1 (am.2); (d) 1:1 (f.m.); (e) 1:1 (f.M.); (f) 1:9 (f.m.); (g) 1:9 (f.M.). Am.1, am.2, f.m., f.M. indicam, respectivamente, amostra 1, amostra 2, fase menos espessa e fase mais espessa. A densidade ótica (D.O.) é mostrada em cada um dos espectros.

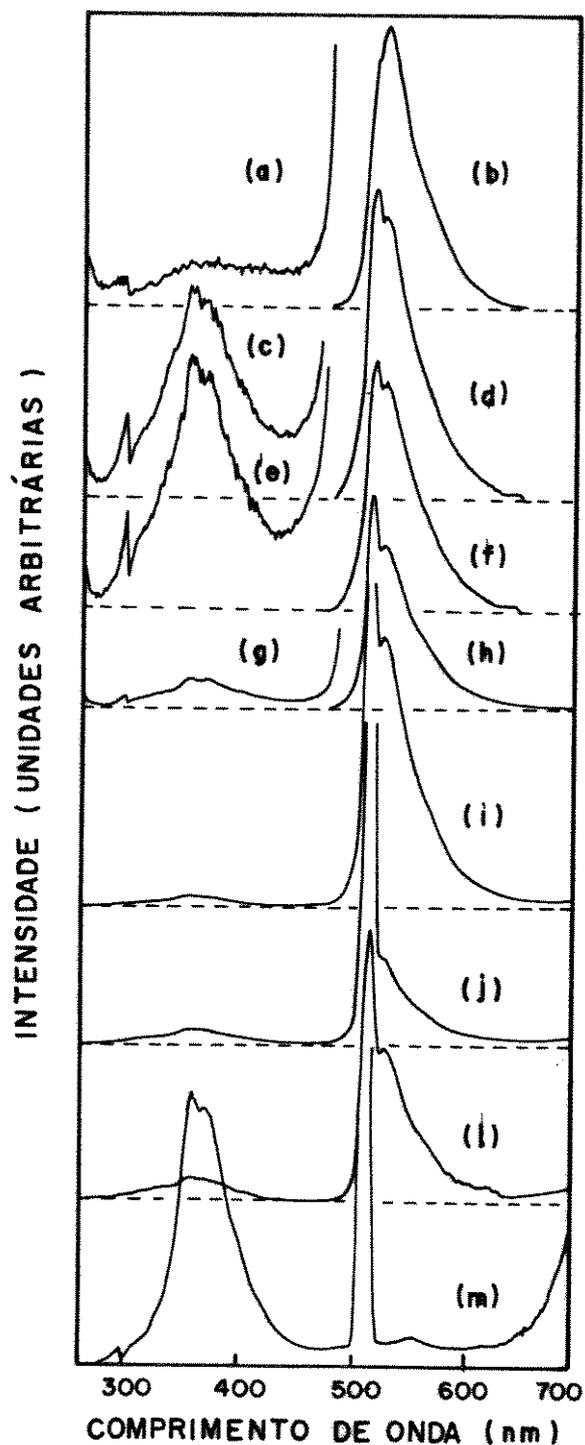


Figura 12: Espectros eletrônicos de emissão ($\lambda_{\text{EXC}}=255\text{nm}$) da fluoresceína (0,1% em massa) dissolvida em filmes de: (a) PVA (0,5x - 1,0V); (b) PVA (0,6x - 2,0V); (m) PVAc (1x - 2,0V) e blends de PVA/PVAc nas seguintes composições: 9:1 - am.1, (c) (0,01x - 1,0V), (d) (1,0x - 1,0V); 9:1 - am.2, (e) (0,01x - 1,0V), (f) (1,0x - 1,0V); 1:1 - f.m., (g) (10,0x - 1,0V), (h) (14,8x - 2,0V); (i) 1:1 - f.M. (14,8x - 1,0V); (j) 1:9 - f.m. (0,1x - 5,0V); (l) 1:9 - f.M. (1,0x - 1,0V). Am.1, am.2, f.m., f.M. indicam, respectivamente, amostra 1, amostra 2, fase menos espessa e fase mais espessa. Os números entre parênteses indicam o fator de multiplicação e o fundo de escala, respectivamente.

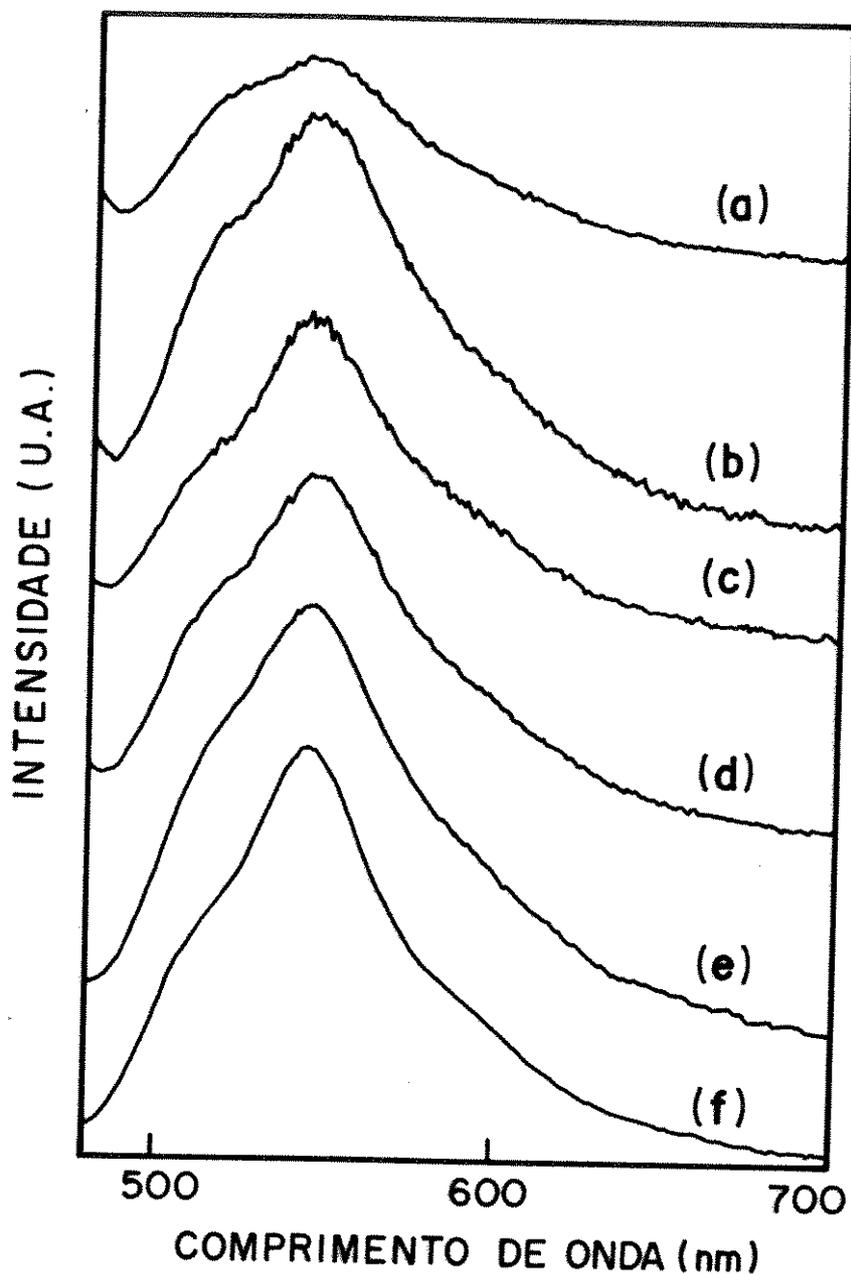


Figura 13- Espectros eletrônicos de emissão ($\lambda_{\text{EXC}}=470\text{nm}$) da fluoresceína (0,1% em massa) dissolvida em filmes de PVAc nas seguintes porcentagens em massa: (a) 0,03% (5,0V); (b) 0,06% (2,0V); (c) 0,08% (2,0V); (d) 0,1% (5,0V); (e) 0,2% (1,0V); (f) 0,5% (1,0V). O número entre parênteses indica o fundo de escala. Todos os espectros apresentam fator de multiplicação 1.

absorção na região do ultravioleta e para $n > 3$, na região do visível. Verificaram, também, uma banda eletrônica de emissão de fluorescência na região de 400 a 600nm com comprimento de onda do máximo centrado em 450nm. No entanto, nenhum dos dois artigos discute a presença de uma banda de emissão de fluorescência com comprimento de onda do máximo em 360nm, como foi observado nesse trabalho. Como já foi discutido no item 3.1.2, conclui-se que essa banda seja devida à emissão de grupos carbonílicos.

A fluoresceína em filmes de PVA (124.00-186.000) (87-89% hidrolisado) apresenta um espectro eletrônico de absorção (figura 11.a) composto por duas bandas: uma larga, mais intensa em 500nm e uma outra pouco intensa situada em 277nm. Esta última banda foi observada em soluções diluídas de solventes apróticos e próticos e atribuída à forma lactônica (3) da fluoresceína, podendo-se supor que, no estado eletrônico fundamental, há um equilíbrio químico entre as formas neutras da molécula (lactônica (3) e quinonóide (2)), além do monoânion (5). O espectro eletrônico de emissão (figura 12.a) apresenta uma banda com comprimento de onda do máximo situado em 527nm e deslocado 5nm para a região do azul, quando comparada com os espectros de emissão em amostras de PVA com maior grau de hidrólise. Supõe-se que, neste caso, as espécies presentes no estado eletrônico excitado, e que emitem são as formas quinonóide (2) e monoaniônica (5) da fluoresceína. O aumento relativo do número de grupos acetato na amostra de PVA (87-89% hidrolisado), faz com que não seja possível a estabilização da forma dianiônica (6) no estado eletrônico excitado. Como já foi discutido, esses grupos acetato são responsáveis pela emissão fraca observada em ~ 360nm.

Deve-se enfatizar, portanto, que a fluoresceína apresenta equilíbrios iônicos de dissociação distintos quando dissolvida nos homopolímeros PVA e PVAc, tanto no estado eletrônico fundamental, como no estado excitado. Esse comportamento fotofísico está ligado à presença de grupos hidrofílicos (grupos hidroxílicos) e grupos hidrofóbicos (grupos acetato) presentes na matriz polimérica. Na tabela 3.2 estão listados os valores dos comprimentos de onda correspondentes aos máximos das bandas de absorção e de emissão para a fluoresceína dissolvida em etanol, PVAc e PVA (com graus de hidrólise diferentes). Estão também

indicadas as espécies em equilíbrio presentes em cada caso. Deve-se ressaltar que os filmes dos polímeros contendo fluoresceína são coesos, transparentes e apresentam uma distribuição homogênea do corante em uma escala visual. O filme de PVA contendo fluoresceína apresenta uma emissão verde, muito intensa, enquanto que o filme de PVAc apresenta uma emissão verde muito fraca.

Tabela 3.2- Comprimentos de onda dos máximos das bandas eletrônicas de absorção (λ_{ABS}) e emissão (λ_{EM}) da fluoresceína em etanol ($\sim 10^{-5}\text{M}$), PVAc e PVA (com graus de hidrólise diferentes) ($\sim 0,1\%$ em massa):

	λ_{ABS} (nm)	Formas (estado fundamental) *	λ_{EM} (nm)	Formas (estado excitado) *
etanol	277,480/450	2,3,5	515	2,5
PVAc	275	3	-	-
PVA-99%	501	2,5	532	6
PVA-98-99%	501	2,5	532	6
PVA-87-89%	501	2,3,5	527	2,5

* 2, 3, 5, 6, representam, respectivamente, as seguintes formas da fluoresceína: lactônica, quinonóide, monoaniônica e dianiônica.

As blendas poliméricas de PVA/PVAc foram preparadas na forma de filmes por evaporação de solventes, a partir de uma solução depositada sob um substrato de polietileno de baixa densidade. Esses filmes são heterogêneos em consequência do processo de separação de fase e apresentam uma distribuição não uniforme do corante.

Na tentativa de se estimar qualitativamente a composição relativa de cada uma das fases, discutir-se-á os resultados obtidos a partir das seguintes técnicas espectroscópicas para cada uma das composições (9:1, 1:1, 1:9):

(a) espectroscopia eletrônica de absorção - identificação das espécies do corante presentes no estado eletrônico fundamental;

(b) espectroscopia eletrônica de emissão - identificação das espécies do corante presentes no estado eletrônico excitado, uma vez que

os equilíbrios iônicos de dissociação da fluoresceína nos dois estados eletrônicos dependem fortemente do solvente, no caso, a matriz polimérica;

(c) microscopia ótica de fluorescência - estudo da distribuição e mapeamento do corante nas amostras, através da emissão de fluorescência do mesmo;

(d) espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR) - identificação das bandas vibracionais dos diferentes grupos existentes.

Nesse caso, amostras de cada uma das fases serão analisadas, sendo que na seleção dessas, procurou-se obter aquelas que seriam mais representativas do seu todo.

3.2- Comportamento Fotofísico da Fluoresceína em Blendas Poliméricas de PVA/PVAc:

Há dois artigos citados na literatura sobre blendas poliméricas de PVA/PVAc e foram escritos por Basha et al. [67,68]. Esses pesquisadores prepararam blendas de PVA/PVAc através da mistura física dos dois polímeros, seguida pela prensagem por cerca de dois minutos sob uma pressão de $1,2 \text{ GNm}^{-2}$ a temperatura ambiente. Estudaram essas blendas em várias composições através das técnicas de condutividade elétrica e despolarização estimulada termicamente de corrente (TSDC).

Não há, portanto, referências ao estudo de blendas poliméricas de PVA/PVAc preparadas por evaporação do solvente a partir de solução, utilizando-se as técnicas citadas nesse trabalho.

Além da blenda de PVA (87-89% hidrolisado)/PVAc discutida nesse trabalho, foram estudadas blendas de PVA (87-89% hidrolisado)/PVAc-B (PVAc - baixa massa molar) e PVA (72.000 - 82% hidrolisado)/PVAc contendo ou não fluoresceína nas mesmas composições. Pode-se verificar o mesmo tipo de separação de fase e conclui-se que a fluoresceína não influencia a morfologia das blendas, que depende, exclusivamente, da proporção relativa dos dois homopolímeros.

3.2.1- Blenda 9:1 - 0,1% em massa de fluoresceína:

3.2.1.a- Espectroscopia Eletrônica de Absorção:

O filme dessa blenda apresentou-se visualmente bastante heterogêneo, não apresentando uma separação de fase definida. Por essa razão não será utilizada a denominação sugerida no item 2.8, de fase mais e menos espessa. Foram retiradas duas amostras diferentes do mesmo, designadas por amostra 1 e amostra 2.

Pode-se observar que os espectros eletrônicos de absorção das amostras das duas fases (figuras 11.b,c) apresentam perfis e intensidades relativas muito similares, com comprimento de onda dos máximos situados em ~490nm, ~460nm e 275nm. Entretanto, constata-se uma inversão das intensidades relativas das bandas na região do visível e ultravioleta, quando se compara com o espectro eletrônico de absorção da fluoresceína dissolvida no filme do homopolímero PVA (figura 11.a). Essas mudanças de intensidades relativas indicam um deslocamento do equilíbrio químico de dissociação no sentido de formação das formas neutras, quinonóide (2) e lactônica (3), causado pelo aumento relativo da concentração de grupos acetato provenientes do PVAc, que aumentam consideravelmente a hidrofobicidade do meio.

Como os perfis dos espectros eletrônicos de absorção da fluoresceína são muito parecidos para as amostras das duas fases, não é possível a identificação da fase mais rica em um dos polímeros por este método.

3.2.1.b- Espectroscopia Eletrônica de Emissão:

Os espectros eletrônicos de emissão da fluoresceína dissolvida nas amostras das duas fases da blenda 9:1 apresentam bandas muito similares, tanto na região do visível (figuras 12.d,f), como na região do ultravioleta (figuras 12.c,e). Estes espectros eletrônicos de emissão de fluorescência foram obtidos a partir da excitação em 255nm, o que permite uma excitação simultânea do corante e do polímero. Foram também obtidos com resoluções diferentes, sendo que a parte referente à região

do ultravioleta, por apresentar emissões muito fracas, exigiu que se trabalhasse em condições de ganho muito alto.

A banda de emissão na região do visível apresenta intensidade máxima situada em ~525nm e foi atribuída no item 3.1.3 à emissão das formas quinonóide (2) e monoaniônica (5) da fluoresceína e a banda com máximo em ~360nm foi atribuída à emissão de grupos acetato do polímero.

Da mesma forma que os espectros eletrônicos de absorção, os espectros eletrônicos de fluorescência das amostras das duas fases são muito parecidos, não permitindo que se estabeleça uma relação qualitativa da composição destas fases.

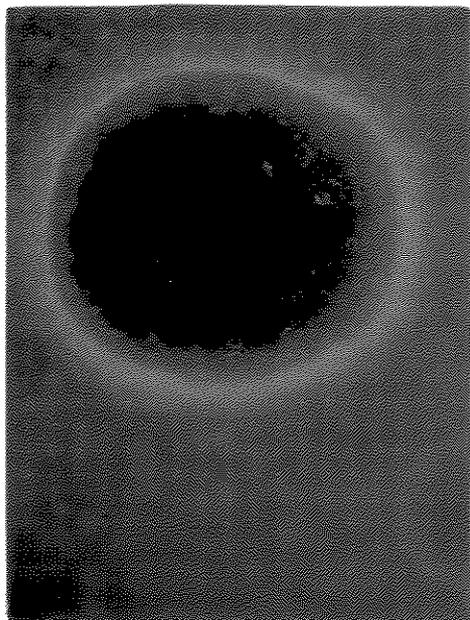
3.2.1.c- *Microscopia Ótica de Fluorescência:*

A análise das amostras de cada uma das fases através da microscopia ótica de fluorescência revela que as mesmas apresentam domínios morfológicamente muito semelhantes (figura 14), podendo-se observar :

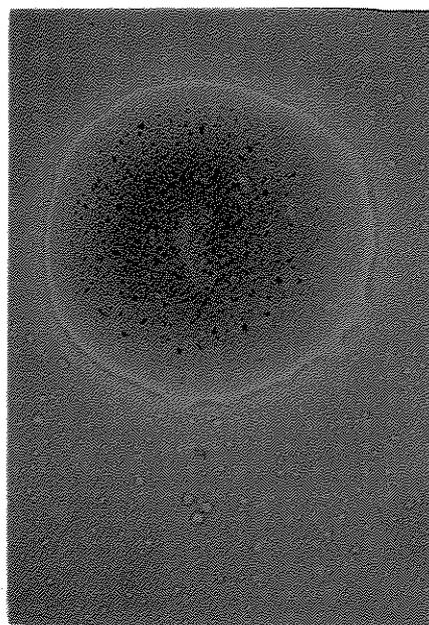
(a) domínios com dimensões e formatos variados com uma emissão fraca na parte central e uma emissão mais intensa nas interfaces. Um exemplo desses domínios é mostrado na fotomicrografia 14.a da amostra 1 que, neste caso, é arredondado, com um diâmetro de 750 μ m. Na fotomicrografia 14.b, obtida com luz branca transmitida, observa-se vesículas com tamanhos variados (< 30 μ m) muito similares àquelas observadas no estudo do processo de formação da blenda de PVA/PVAc - 1:1 (0,1% em massa de fluoresceína). Um exame detalhado das duas fotomicrografias indica que a centro do domínio é menos fluorescente (figura 14.a) e mais avermelhado (figura 14.b), em relação à parte mais homogênea da amostra. Isto sugere que a fase das amostras, que contém esse tipo de domínio deve ser mais rica em PVAc, uma vez que a fluoresceína é menos solúvel nesse do que em PVA. A tonalidade avermelhada da fotomicrografia indica uma cristalização do corante;

(b) domínios arredondados com dimensões variadas (cerca de 200 μ m) que emitem uniformemente e são observados na fotomicrografia 14.c da amostra 2. Na fotomicrografia 14.d da amostra 2, pode-se observar que esses estão superpostos às vesículas já mostradas na fotomicrografia 14.b. Como já foi discutido no item 2.8, quando há um aumento da

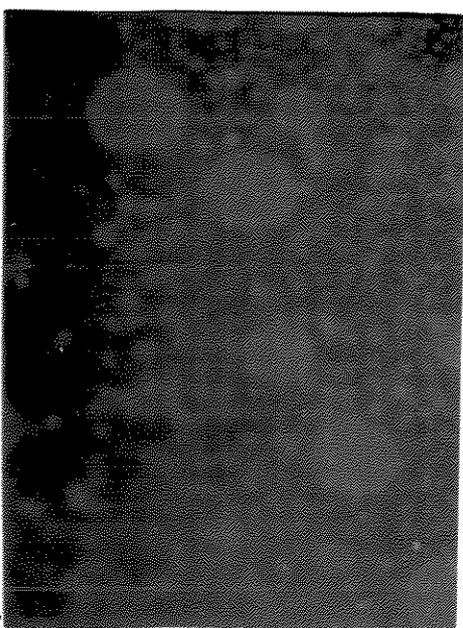
(a)



(b)



(c)



(d)

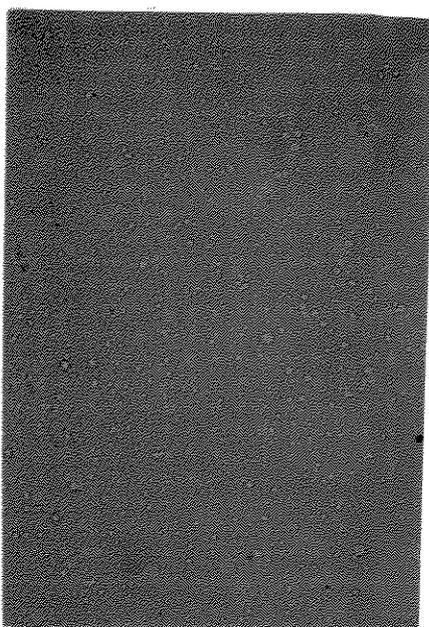


Figura 14- Fotomicrografias óticas de fluorescência de amostras da blenda de PVA/PVAc 9:1 contendo fluoresceína (0,1% em massa): (a) am.1 (lâmpada de xenônio); (b) am.1 (lâmpadas de xenônio e tungstênio-halogênio); (c) am.2 (lâmpada de xenônio); (d) am.2 (lâmpadas de xenônio e tungstênio-halogênio). Am.1 e am.2 indicam, respectivamente, amostra 1 e amostra 2. As lâmpadas de xenônio e tungstênio-halogênio estão, respectivamente, nas posições incidente e transmitida. Aumento: 100x. Escala: $100\mu\text{m}$.

viscosidade da solução, essas vesículas da fase transparente se depositam no fundo da placa e são recobertas por um filme coeso formado pelo polímero solúvel, que deve ser o PVA.

3.2.1.d- Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho:

O espectro de absorção na região do infravermelho do filme de PVAc (figura 15.a) apresenta dez bandas na região de 3500 a 600 cm^{-1} , cujos máximos serão mostrados na tabela 3.3, juntamente com os valores e atribuições apresentados na literatura. Deve-se ressaltar que a banda com máximo do número de onda situado em 2300 cm^{-1} , é devida à absorção do CO_2 , sendo observada em todos os espectros com intensidades relativas diferentes.

Tabela 3.3: Números de onda dos máximos (cm^{-1}) das bandas de absorção na região do infravermelho do homopolímero PVAc:

$\bar{\nu}$ (EXPERIMENTAL) (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ (LITERATURA) (cm^{-1})	ATRIBUIÇÃO *
2970	2950	$\nu_a(\text{CH}_2)$
	2962	$\nu_a(\text{CH}_3)$
2924	2923	$\nu_s(\text{CH}_2)$
	2932	$\nu_s(\text{CH}_3)$
1742	1750	$\nu(\text{C=O})$
1448	1445	$s(\text{CH}_2)$
1377	1380	$w(\text{CH}_3)$
1250	1250	$\nu(\text{CO-O})$
1123	1125	$\nu(\text{C-O-C}) + \nu(\text{C-C-C-})$
1023	1025	$\nu_s(\text{C-C-C})$
946	950	$r(\text{C-CH}_3)$
796	-	-
632	-	-

* ν , ν_s , ν_a , r , w e s são vibrações de estiramento, estiramento simétrico, estiramento antissimétrico, deformações de *rocking*, *wagging* e *scissoring*, respectivamente [69].

Os números de onda máximos dos espectro de absorção na região do infravermelho do homopolímero PVA (figura 15.b) são mostrados na tabela 3.4, assim como os valores e as atribuições encontrados na literatura.

Tabela 3.4: Números de onda dos máximos (em cm^{-1}) das bandas de absorção na região do infravermelho do homopolímero PVA.

$\bar{\nu}$ (EXPERIMENTAL) (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ (LITERATURA) (cm^{-1})	ATRIBUIÇÃO *	REFERÊNCIA
3336	3340	$\nu(\text{OH})$	70
2939	2945	$\nu_a(\text{CH}_2)$	70
2909	2910	$\nu_s(\text{CH}_2)$	70
1739	1750	$\nu(\text{C}=\text{O})$	69
1653	1640	$\nu(-\text{COO})$	49
1430	1430	$\delta(\text{CH}_2)$ ou superposição de $\delta(\text{CH}_2)$ e $\delta(\text{OH})$	70
1377	1376	$\delta(\text{CH}_3-\text{C})$ ou $w(\text{CH}_2)$ ou $\delta(\text{CH})$	70
	1380	$w(\text{CH}_3)$	69
1331	1325	$\delta(\text{CH}-\text{OH})$	70
1254	1250	$\nu(\text{C}-\text{O})$	69
1138	1141	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	70
1092	1093	$\nu(\text{C}-\text{O})$	70
1030	1025	$\nu_s(\text{C}-\text{C}-\text{C})$	69
953	949	$r(\text{C}-\text{CH}_3)$	69
923	913	$r(\text{CH}_2)$	70
850	849	$\nu(\text{C}-\text{C})$	70
606	610	$w(\text{OH})$	70

* ν , ν_s , ν_a , δ , r , w são vibrações de estiramento, estiramento simétrico, estiramento antissimétrico, deformação, *rocking* e *wagging*, respectivamente.

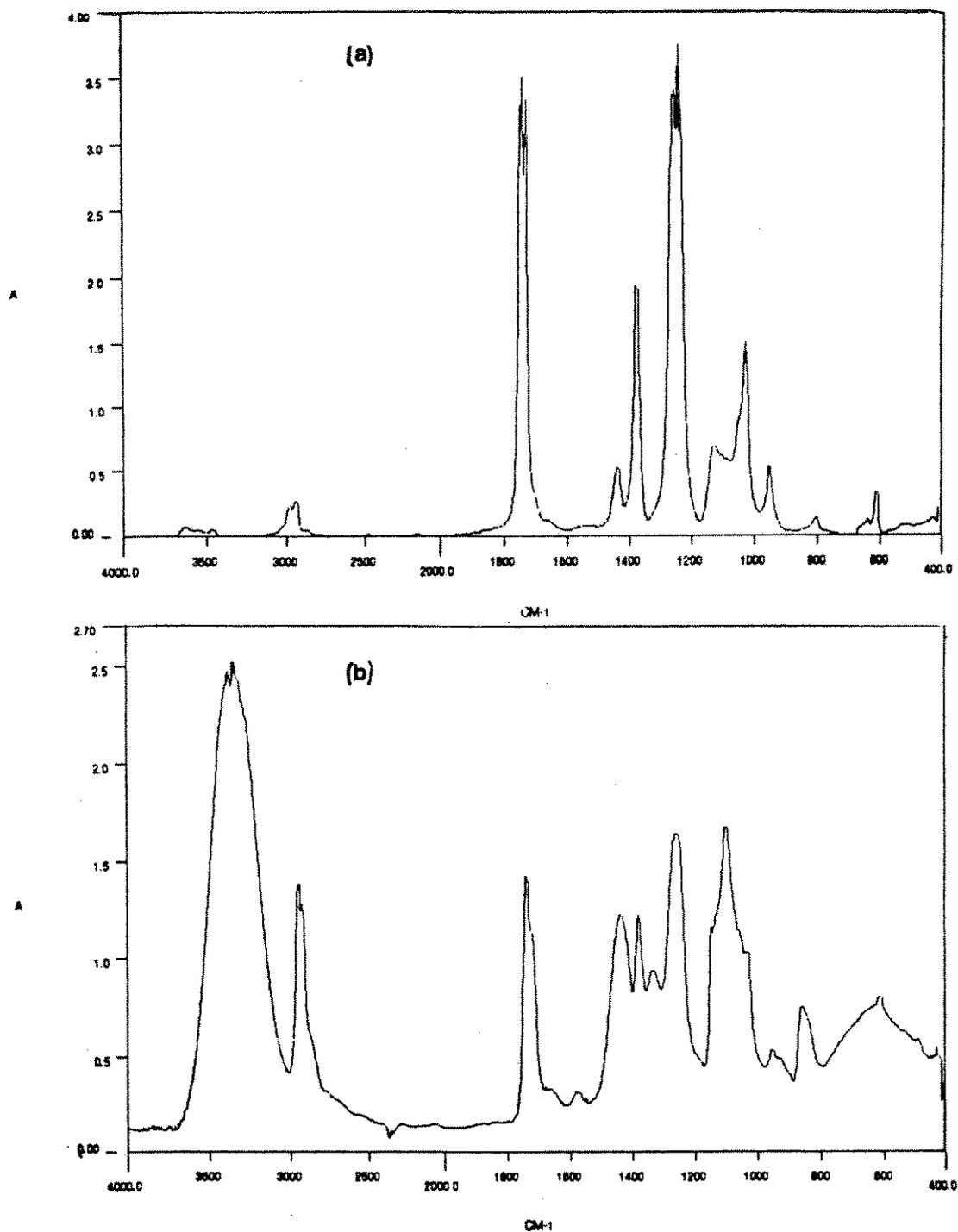


Figura 15: Espectros de absorção na região do infravermelho de filmes dos homopolímeros: (a) PVAc e (b) PVA. Resolução: 4cm^{-1} .

Wadekar et al. [49] e Wang e Fernandez [71] realizaram estimativas da taticidade do polímero através da razão de intensidades das bandas centradas em 923 e 850 cm^{-1} , atribuídas aos modos normais de vibração $\nu(\text{CH}_2)$ e $\nu(\text{C-C})$, respectivamente. A banda centrada em 923 cm^{-1} é específica para a sindiotaticidade, enquanto que a banda em 850 cm^{-1} é atribuída à isotaticidade do polímero. Um valor de razão de intensidade maior do que 0,30 indica, sindiotaticidade, enquanto que um valor menor do que 0,25 indica isotaticidade. Para um polímero atático o valor da razão se situa entre 0,25 e 0,30 [49]. Especificamente para o polímero utilizado, o valor da razão I_{923}/I_{850} é 0,56, o que indica um maior conteúdo sindiotático.

Segundo Tadokoro et al. [72,73], Peppas e Merrill [74], Deshpande e Thyagarajan [75], a banda com número de onda do máximo situado em 1138 cm^{-1} é atribuída a um modo normal de vibração que ocorre na fase cristalina do polímero, pois apresenta um aumento da intensidade quando do aumento da cristalinidade decorrente de um tratamento térmico. Krimm et al. [76] sugeriram que essa banda pode estar associada ao modo $\nu(\text{C-O-C})$ de uma porção da cadeia na qual ocorre uma ligação do tipo de hidrogênio intramolecular entre dois grupos -OH vizinhos e situados do mesmo lado do plano da cadeia principal.

Segundo Iwamoto et al. [77], a banda de absorção na região do infravermelho centrada em 1092 cm^{-1} é atribuída ao modo normal de vibração $\nu(\text{CO})$, em cadeias do PVA misturadas na fase cristalina.

Deve-se ressaltar que as bandas de absorção na região do infravermelho, cujos máximos se situam em: 953, 1030, 1254 e 1738 cm^{-1} são devidas ao modo normal de vibração característicos do homopolímero PVAc [69] e são observadas no espectro do PVA, devido ao seu grau de hidrólise parcial.

Moskala et al. [78] estudaram blendas de PVPh e PVAc e verificaram que os espectros de absorção na região do infravermelho apresentaram duas bandas com máximos situados em 1739 cm^{-1} e 1714 cm^{-1} , atribuindo as mesmas a grupos carbonílicos "livres", isto é, não-ligados por pontes de hidrogênio e ligados a grupos hidroxílicos do polímero PVPh, respectivamente. Por comparação com esse trabalho, supõe-se que há grupos carbonílicos no PVA não e ligados por pontes de hidrogênio, uma vez que se observa uma banda de absorção na região do infravermelho com

número de onda do máximo em 1738cm^{-1} , atribuída à vibração de estiramento CO de grupos carbonílicos e um ombro em 1715cm^{-1} .

Após a análise dos espectros de absorção na região do infravermelho de cada um dos componentes, PVA e PVAc, das blendas poliméricas, discutir-se-á os espectros obtidos de duas amostras da blenda de PVA/PVAc 9:1, que foi preparada, especificamente, para essa técnica (item 2.7).

O espectro de absorção na região do infravermelho da amostra 1 (figura 16.a) da blenda 9:1 apresenta o mesmo número de bandas observado no espectro do filme de PVA; no entanto, as bandas centradas em 1736 e 1248cm^{-1} (figura 15.b), atribuídas a modos normais de vibração do PVAc, apresentam intensidades relativas maiores em relação àquelas do PVA, indicando uma concentração relativa maior de grupos acetato nessa amostra.

A fim de se subtrair a contribuição do PVAc do espectro de absorção na região do infravermelho da amostra 1, (figura 16.b), realizou-se o cálculo de diferença espectral, utilizando-se o programa IRDM. Esse cálculo foi efetuado através da determinação de um fator, que multiplicando o espectro de absorção infravermelho do PVAc, reduziu a intensidade da banda de absorção da carbonila situada em 1736cm^{-1} do espectro da amostra 1. O resultado desse cálculo é mostrado na figura 16.c, podendo-se constatar que esse espectro é similar ao espectro de absorção na região do infravermelho do PVA (figura 15.b). O valor calculado do fator de multiplicação foi de 0,23.

Esse resultado indica que essa amostra da blenda 9:1 apresenta, predominantemente, domínios mais ricos em PVA.

Ao contrário da amostra 1, a amostra 2 (figura 17.a) apresenta um espectro de absorção na região do infravermelho muito similar ao espectro do PVAc (figura 15.a). No entanto, pode-se observar uma banda centrada em 3336cm^{-1} , atribuída ao modo normal de vibração de estiramento do grupo hidroxílico, proveniente do PVA (figura 17.b). Como consequência, realizou-se o cálculo da diferença espectral, subtraindo-se do espectro da amostra 2, o espectro do PVA, para redução da banda com máximo em 3336cm^{-1} . O fator de multiplicação calculado foi de 0,07. O espectro de absorção na região do infravermelho resultante (figura

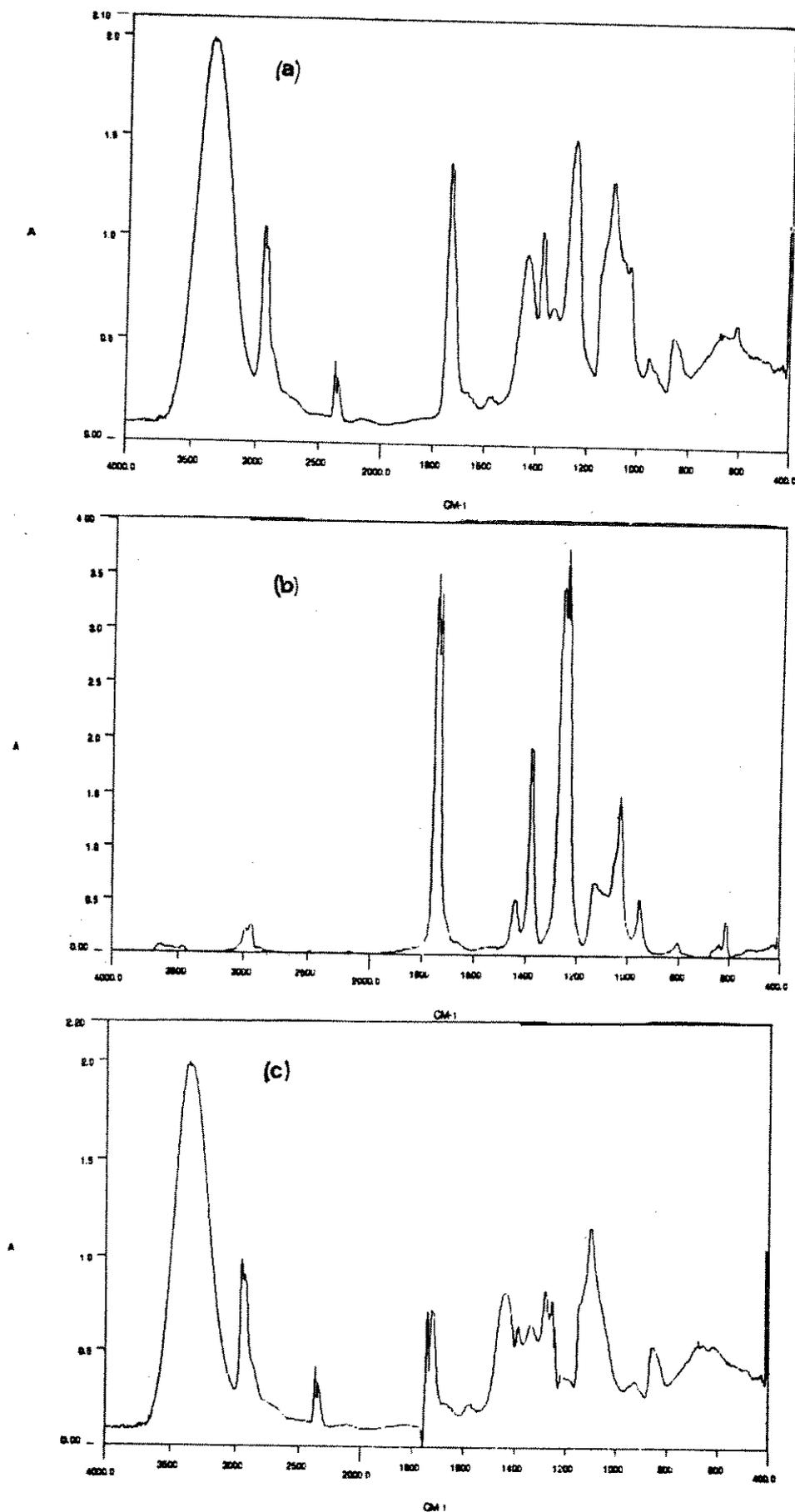


Figura 16: Espectros de absorção na região do infravermelho de filmes de: (a) amostra 1 (9:1); (b) PVAc; (c) resultado da diferença espectral (fator de multiplicação 0,23).

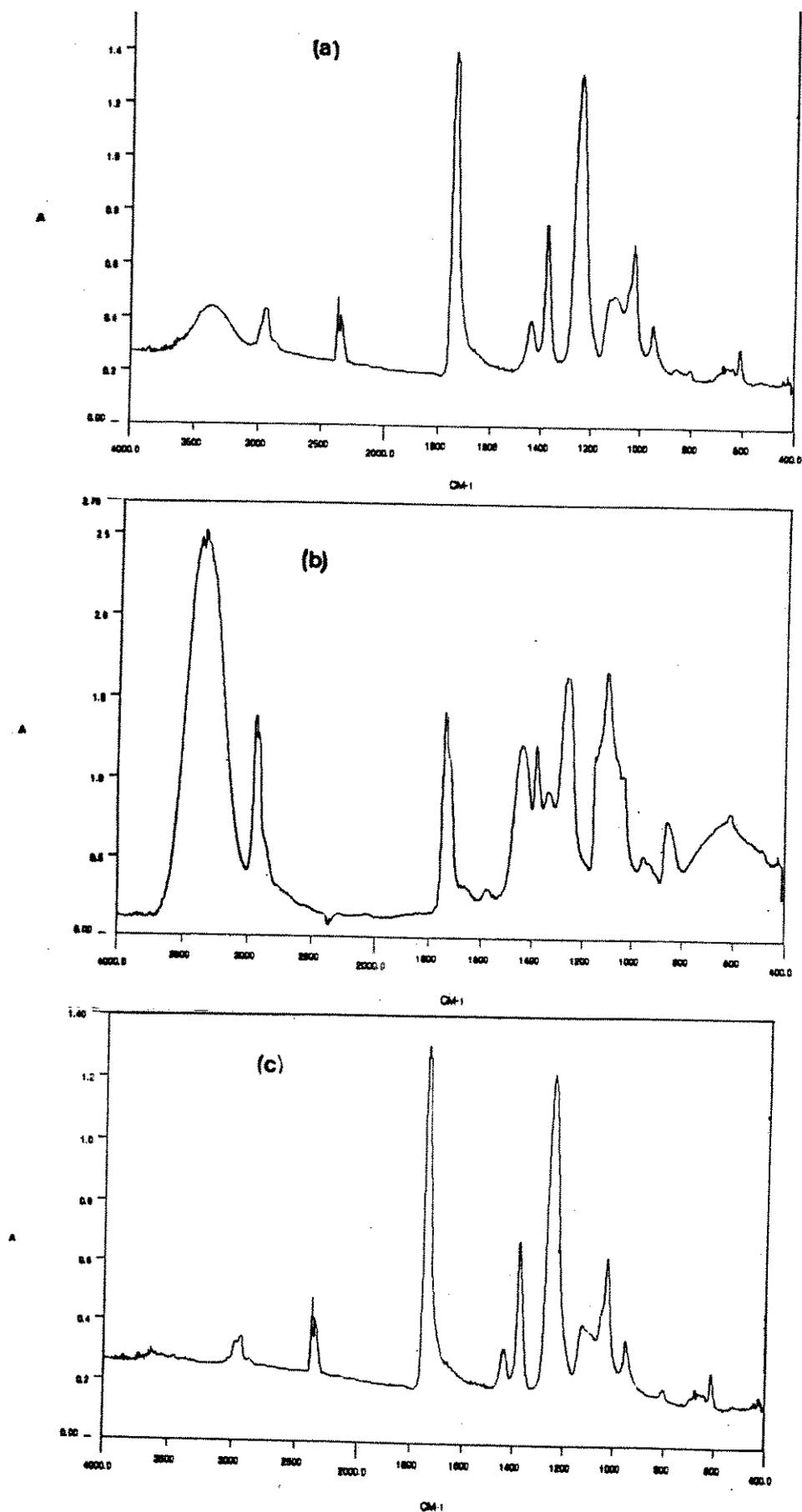


Figura 17: Espectros de absorção na região do infravermelho de filmes de: (a) amostra 2 (9:1); (b) PVA; (c) resultado da diferença espectral (fator de multiplicação 0,07)

17.c) é bastante similar ao espectro do PVAc, indicando que essa amostra é mais rica neste polímero.

Analisando-se a banda com máximo em $\sim 1740\text{cm}^{-1}$ nos espectros das duas amostras analisadas, não se verifica o ombro em $\sim 1715\text{cm}^{-1}$, podendo-se inferir que não há ligações do tipo pontes de hidrogênio com os grupos carbonílicos presentes nas duas amostras ou a concentração deles é muito pequena para ser detectada.

3.2.2- Blenda 1:1 - 0,1% em massa de fluoresceína.

3.2.2.a- Espectroscopia Eletrônica de Absorção:

As blendas de PVA/PVAc nessa composição são mais heterogêneas em relação à blenda de composição 9:1, podendo-se distinguir duas fases bastantes distintas. Amostras dessas duas fases foram analisadas.

O espectro eletrônico de absorção de uma amostra da fase menos espessa (figura 11.d) apresenta um conjunto de máximos situados em $\sim 499\text{nm}$, $\sim 460\text{nm}$ e $\sim 420\text{nm}$, podendo-se verificar uma redução das intensidades relativas desses últimos, quando comparadas com as figuras 11.b,c. Constata-se, também, que a banda em 275nm é pouco intensa. Considerando-se que, em relação à blenda 9:1, esta apresenta uma proporção relativa maior de grupos acetato, deve-se esperar um deslocamento do equilíbrio químico de dissociação da fluoresceína no sentido de formação das formas neutras, quinonóide (2) e lactônica (3).

No espectro eletrônico de absorção de uma amostra da fase mais espessa (figura 11.e), pode-se observar uma diminuição ainda maior das bandas centradas em 460nm e 420nm superpostas à banda com máximo em 499nm . A banda em 275nm apresenta uma melhor resolução vibrônica, o que parece refletir uma modificação na composição relativa das diferentes formas de dissociação da fluoresceína, em direção à forma lactônica (3).

Entretanto, devido à complexidade dos espectros eletrônicos de absorção, pode-se apenas sugerir que a fase mais espessa é mais rica em PVAc, por apresentar, aparentemente, uma concentração relativa maior da forma lactônica (3).

3.2.2.b- Espectroscopia Eletrônica de Emissão:

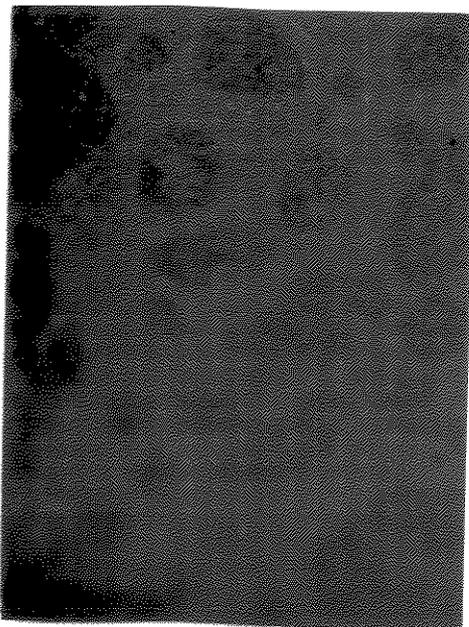
O espectro eletrônico de fluorescência de uma amostra da fase menos espessa apresenta a banda de emissão do polímero situada em ~360nm (figura 12.g) muito fraca em relação à banda de emissão do corante centrada em ~525nm (figura 12.h), atribuída às formas quinonóide (2) e monoaniônica (5). No entanto, é interessante observar que a banda de emissão do polímero nessa fase é mais intensa em relação à mesma banda no espectro da fluoresceína dissolvida no filme de PVA (figura 12.a), o que indica um aumento na concentração de grupos acetato.

No espectro eletrônico de emissão de uma amostra da fase mais espessa (figura 12.i), verifica-se que a banda de emissão do polímero apresenta um aumento considerável na intensidade de emissão em relação à emissão do corante. Isto significa que a concentração de grupos acetato é muito maior nessa fase em relação à outra. Pode-se concluir, portanto, que essa fase apresenta uma proporção relativa maior de PVAc, não descartando a possibilidade de existência de PVA, que é 87-89% hidrolisado e, conseqüentemente, contém grupos acetato. Como já se discutiu no item 2.8, a fase mais espessa se origina de um processo de separação líquido-sólido durante o processo de evaporação do solvente. É coerente que a fase mais espessa seja composta, preferencialmente, do polímero PVAc de massas moleculares maiores, uma vez que o mesmo é insolúvel em água, cuja concentração relativa sofre um aumento gradual durante a evaporação. Por outro lado, a fase menos espessa deve ser mais rica em grupos hidroxílicos.

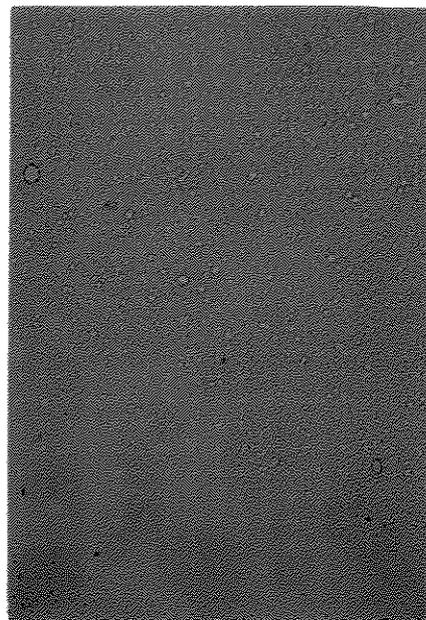
3.2.2.c- Microscopia Ótica Fluorescência:

A análise das fotomicrografias óticas de fluorescência revela que essa blenda apresenta uma separação de fase melhor definida em relação à blenda 9:1. A amostra da fase menos espessa (figuras 18.a,b) apresenta uma distribuição mais uniforme da fluoresceína e dos domínios, embora se observe regiões, onde a emissão é mais fraca e contendo vesículas que não emitem, como é constatado na parte inferior direita da fotomicrografia 18.a. Na fotomicrografia 18.b, pode-se verificar

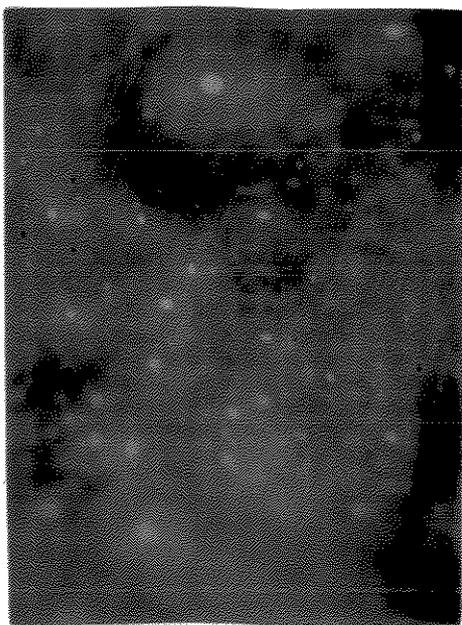
(a)



(b)



(c)



(d)



Figura 18- Fotomicrografias óticas de fluorescência de amostras de uma blenda de PVA/PVAc 1:1 contendo fluoresceína (0,1% em massa): (a) f.m. (lâmpada de xenônio); (b) f.m. (lâmpadas de xenônio e tungstênio-halogênio); (c) f.M. (lâmpada de xenônio); (d) f.M. (lâmpadas de xenônio e tungstênio-halogênio). F.m. e f.M. indicam, respectivamente, fase menos espessa e fase mais espessa. As lâmpadas de xenônio e tungstênio-halogênio estão, respectivamente, nas posições incidente e transmitida. Aumento: 100x. Escala: $100\mu\text{m}$.

vesículas similares àquelas já observadas na fotomicrografia 9.b, e que se difundiram na solução transparente durante o processo de evaporação do solvente (item 2.8). Supõe-se que as mesmas sejam mais ricas em grupos acetato.

Ao contrário do que se observa na amostra da fase menos espessa, a emissão do corante dissolvido na amostra da fase mais espessa não apresenta uma distribuição uniforme (figura 18.c), quer do corante, quer dos domínios. Pode-se verificar regiões que apresentam emissão mais intensa; regiões que, praticamente, não apresentam emissão e domínios arredondados de tamanhos variados com uma emissão mais intensa, que consistem em pontos isolados. Na fotomicrografia 18.d, é interessante constatar que as regiões correspondentes àquelas não fluorescentes, apresentam uma coloração alaranjada quando comparadas com a coloração total, que podem indicar a presença de fluoresceína cristalizada, estudada anteriormente [58] e que foi discutida no estudo do corante em PVAc (item 3.1.2). Na fotomicrografia 18.b (fase menos espessa) também são observadas regiões alaranjadas, que correspondem às regiões que emitem mais fracamente.

Pode-se indicar ainda que, embora não emitam, as vesículas observadas na amostra da fase menos espessa (figuras 9.b,d e 18.d) não apresentam essa coloração alaranjada descrita acima, o que indica que o corante não está presente nesses domínios.

Com base nos resultados obtidos a partir dos espectros eletrônicos de emissão e na análise das fotomicrografias obtidas para a fase mais espessa da blenda 1:1, pode-se apresentar algumas indicações:

- (a) as regiões que não emitem são mais ricas em grupos acetato;
- (b) as regiões que fluorescem mais intensamente, são constituídas por segmentos das macromoléculas contendo grupos acetato e hidroxílicos;
- (c) os domínios arredondados que apresentam emissão mais intensa são constituídos por segmentos das macromoléculas contendo grupos hidroxílicos.

3.2.2.d- Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho:

O espectro de absorção na região do infravermelho de uma amostra da fase menos espessa (figura 19.a) da blenda 1:1 apresenta as bandas com números de onda dos máximos centrados em 1736, 1244 e 1024 cm^{-1} , atribuídas a modos normais de vibração do PVAc, muito intensas em relação às bandas do PVA, indicando uma proporção relativa maior de grupos acetato nessa fase. A fim de se subtrair a contribuição do PVAc (figura 10.b) do espectro de absorção na região do infravermelho da amostra da fase menos espessa, realizou-se o cálculo de diferença espectral, obtendo-se o espectro de absorção na região do infravermelho mostrado na figura 19.c, com um fator de multiplicação de 0,28. Pode-se concluir, portanto, que essa amostra é mais rica em PVA, mas há domínios mais ricos em PVAc.

Analisando-se o espectro de absorção na região do infravermelho de amostra da fase mais espessa (figura 20.a), verifica-se que é muito similar ao espectro de absorção na região do infravermelho do PVAc. No entanto, a banda com número de onda do máximo centrado em 3.336 cm^{-1} , indica a presença de grupos hidroxilícos provenientes do PVA (figura 20.b). O resultado da diferença espectral, subtraindo-se o espectro de absorção na região do infravermelho do PVA, é mostrado na figura 20.c (fator de multiplicação 0,08), sendo muito semelhante ao espectro de absorção na região do infravermelho do PVAc. Isto indica que há uma proporção relativa maior de PVAc nessa fase, embora existam domínios contendo PVA. Esses resultados são coerentes com as análises dos espectros eletrônicos de absorção e de emissão, e com as fotomicrografias óticas de fluorescência das amostras das duas fases da blenda preparada inicialmente.

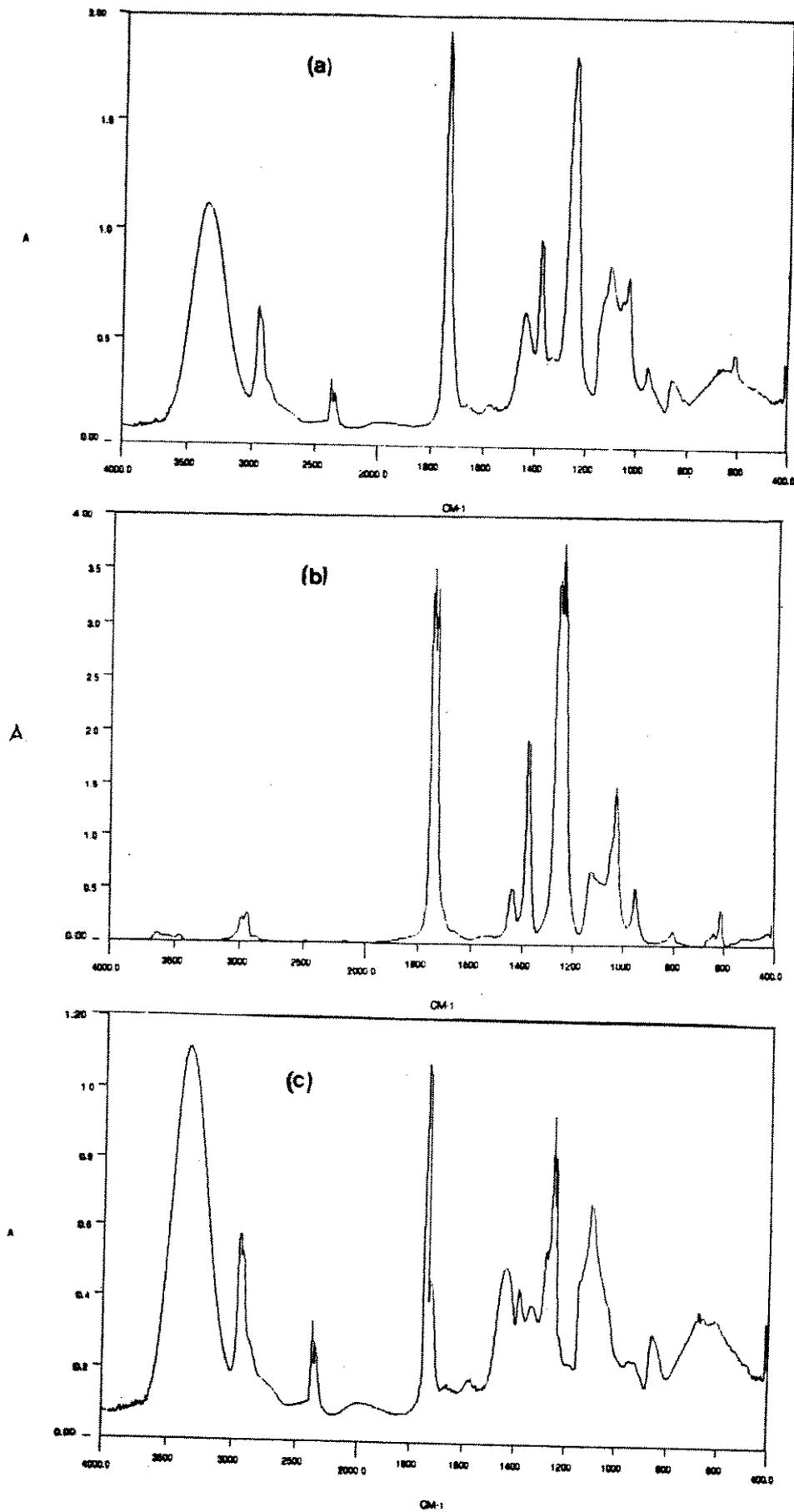


Figura 19: Espectros de absorção na região do infravermelho de filmes de: (a) fase menos espessa (f.m.) (1:1); (b) PVAc; (c) resultado da diferença espectral (fator de multiplicação 0,28).

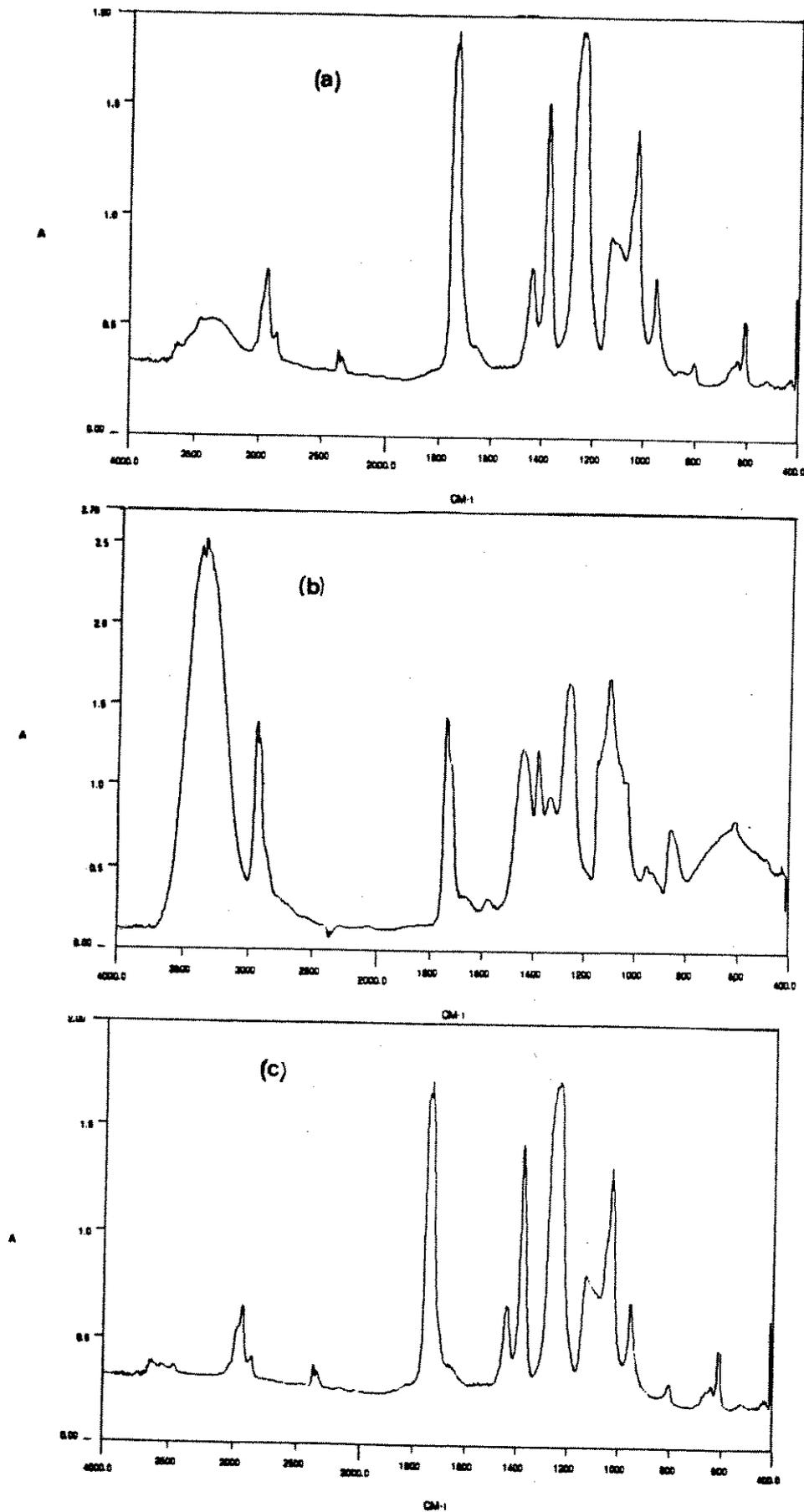


Figura 20: Espectros de absorção na região do infravermelho de filmes de: (a) fase mais espessa (f.M.) (1:1); (b) PVA; (c) resultado da diferença espectral (fator de multiplicação 0,08).

3.2.3- Blenda 1:9 - 0,1% em massa de fluoresceína:

3.2.3.a- Espectroscopia Eletrônica de Absorção:

O espectro eletrônico de absorção da fluoresceína dissolvida em amostras da fase menos espessa (figura 11.f) apresenta duas bandas situadas em ~500nm e 275nm. No entanto, tanto a banda de absorção na região do visível, como aquela no ultravioleta apresentam intensidades muito baixas, devido à espessura dessa fase, implicando em uma redução do caminho ótico. Por essa razão, é difícil proceder uma atribuição desse espectro.

O espectro eletrônico de absorção do corante dissolvido em amostras da fase mais espessa (figura 11.g) apresenta as mesmas características, no que se refere aos comprimentos de onda dos máximos e perfil das bandas, do espectro do corante em amostra da fase mais espessa da blenda 1:1 (figura 11.e). No entanto, pode-se observar que há uma alteração na razão das intensidades relativas das bandas situadas na região do visível e ultravioleta. A banda em 275nm apresenta intensidade relativa maior na amostra da fase mais espessa da blenda 1:9, quando comparada com a banda no espectro da amostra da fase mais espessa da blenda 1:1, indicando uma maior concentração da forma lactônica (3) na blenda 1:9. Esse resultado é coerente com o aumento da proporção relativa de PVAc na blenda, cuja hidrofobicidade favorece a estabilização da forma lactônica (3). Essa é uma forte evidência de que a fase mais espessa é mais rica em grupos acetato nas blendas de PVA/PVAc.

3.2.3.b- Espectroscopia Eletrônica de Emissão:

Da mesma forma que nas blendas com outras proporções, os espectros eletrônicos de emissão de amostras das duas fases apresentam duas bandas, a primeira situada na região do ultravioleta com máximo em ~360nm e a segunda na região do visível, centrada em 525nm (figuras 12.j,1).

Verifica-se, entretanto, que no espectro eletrônico da amostra da fase mais espessa (figura 12.1), a intensidade relativa da banda centrada em 360nm é maior em relação à banda equivalente no espectro do corante na fase menos espessa (figura 12.j). Desse modo, infere-se que a fase mais espessa é mais rica em grupos acetato. Observa-se ainda que, apesar da grande concentração de grupos acetato, a banda de emissão do corante (região do verde) é mais intensa quando comparada com a banda de emissão de grupos acetato do polímero (região do ultravioleta), diferentemente do que ocorre no espectro eletrônico de emissão do corante em PVAc puro, em que se constata uma emissão pouco intensa da fluoresceína cristalizada. Através da comparação desses dois resultados, infere-se a existência de grupos hidroxílicos do PVA, que favorecem a estabilização das formas quinonóide (2) e monoaniônica (5) da fluoresceína no estado eletrônico excitado na fase mais espessa da blenda 1:9.

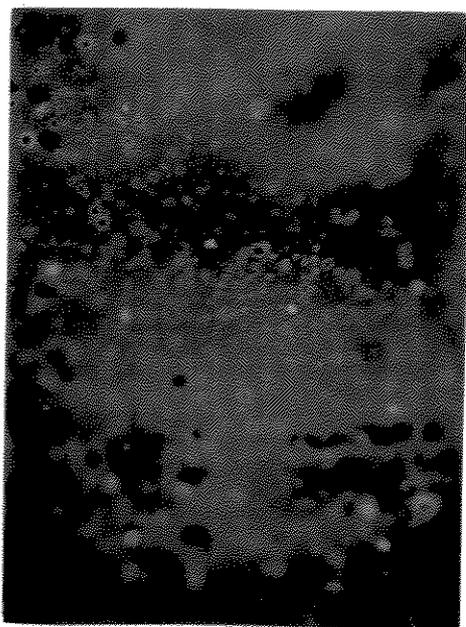
3.2.3.c- Microscopia Ótica de Fluorescência:

Analisando-se as fotomicrografias da blenda 1:9, pode-se observar que a mesma apresenta morfologia similar àquela da blenda 1:1, isto é, existem duas fases distintas, para as quais foram analisadas diversas amostras.

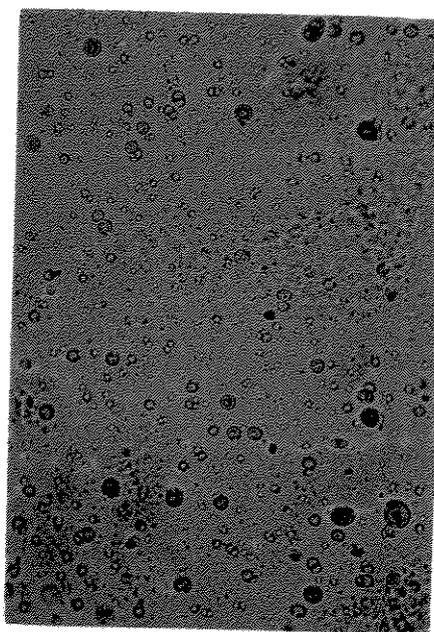
A amostra da fase menos espessa (figuras 21.a,b) apresenta uma distribuição do corante mais uniforme, podendo-se ainda observar vesículas que não emitem em seu interior, mas fluorescem intensamente nas interfaces. Os resultados da espectroscopia de fluorescência mostraram que a emissão do polímero é mais fraca nessa fase, conclui-se, portanto, que essa fase é mais rica em grupos hidroxílicos, o que explica a emissão mais homogênea da amostra. Como o interior das vesículas é mais rico em grupos acetato, há um favorecimento da difusão do corante para as interfaces, onde a concentração de grupos hidroxílicos é maior. O resultado efetivo desse processo é uma intensificação da emissão verde.

A amostra da fase mais espessa (figuras 21.c,d) apresenta regiões não fluorescentes, regiões onde há uma melhor distribuição do corante e

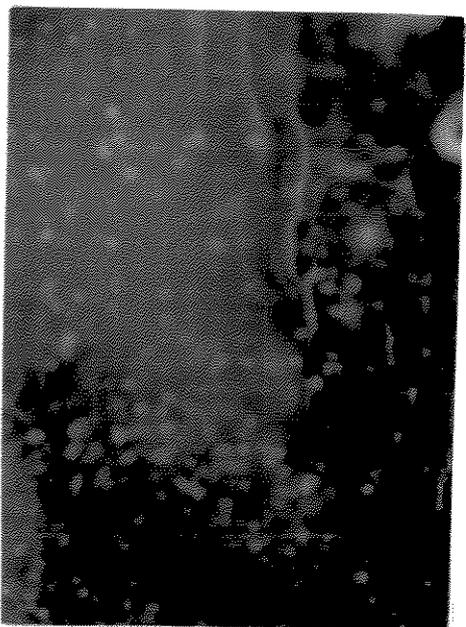
(a)



(b)



(c)



(d)

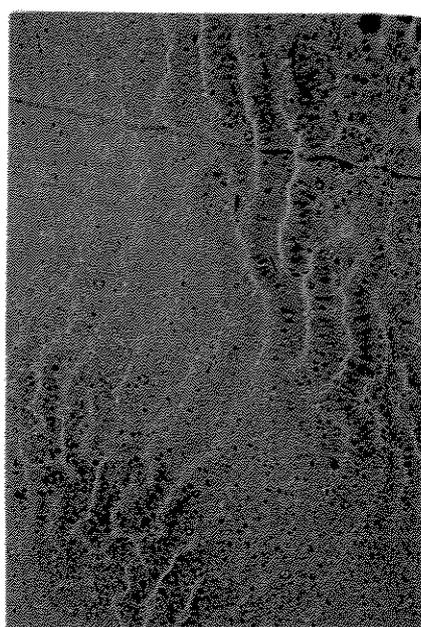


Figura 21- Fotomicrografias óticas de fluorescência de amostras de uma blenda de PVA/PVAc 1:9 contendo fluoresceína (0,1% em massa): (a) f.m. (lâmpada de xenônio); (b) f.m. (lâmpadas de xenônio e tungstênio-halogênio); (c) f.M. (lâmpada de xenônio); (d) f.M. (lâmpadas de xenônio e tungstênio-halogênio). F.m. e f.M. indicam, respectivamente, fase menos espessa e fase mais espessa. As lâmpadas de xenônio e tungstênio-halogênio estão, respectivamente, nas posições incidente e transmitida. Aumento: 100x. Escala: $100\mu\text{m}$.

domínios de formatos e dimensões variados, que apresentam emissão mais intensa. Na fotomicrografia 21.d, pode-se observar claramente o relevo dessa fase, que apresenta uma superfície bastante rugosa.

Baseando-se nos resultados obtidos até o momento, pode-se concluir que, nessa fase, existe um gradiente de concentração de grupos acetato e hidroxílicos. As regiões não fluorescentes devem conter uma concentração alta de grupos acetato, que favorecem a estabilização da forma lactônica (3) da fluoresceína, que não emite. Nas regiões que apresentam uma emissão verde mais uniforme, deve haver uma miscibilidade maior dos dois homopolímeros PVA e PVAc, favorecendo a emissão das formas, quinonóide (2) e monoaniônica (5), na região do verde. Os domínios que apresentam emissão mais intensa devem ser mais ricos em grupos hidroxílicos do PVA e devem estabilizar com mais eficiência a forma monoaniônica (5) do corante, no estado eletrônico excitado. Supõe-se que esses domínios foram ocluídos quando da precipitação do PVAc, durante o processo de evaporação do solvente.

Dos resultados analisados, pode-se enumerar as seguintes conclusões:

1- os espectros eletrônicos de absorção da fluoresceína são bastante complexos, quer pelo número de bandas presentes, devido ao grande número de estados eletrônicos envolvidos, quer pela existência de mais de uma forma de dissociação presente do corante. Pode-se, entretanto, verificar mudanças nas intensidades relativas das bandas de absorção;

2- os espectros eletrônicos de emissão apresentam as bandas de emissão do corante (região do verde) e do polímero (região do ultravioleta) bastante definidas, permitindo uma análise química dos sítios de adsorção;

3-as fotomicrografias óticas de fluorescência permitem a discriminação de domínios mais ricos em PVA (fluorescência verde) e ricos em PVAc (não fluorescentes) através da análise da distribuição do corante.

Considerando-se, ainda, que os dois homopolímeros apresentam interações específicas diferentes com as formas de dissociação da fluoresceína, pode-se concluir que esse corante pode ser utilizado para mapear os diferentes sítios em blendas poliméricas. Entretanto, no caso

dessas blendas, o mapeamento das regiões mais ricas em grupos acetato somente pode ser realizado através da ausência de emissão, uma vez que pode ocorrer: estabilização da forma lactônica (3); cristalização da fluoresceína ou difusão da mesma para regiões mais ricas em grupos hidroxílicos.

Visando discriminar melhor os domínios de PVAc, utilizou-se o antraceno como sonda luminescente, pois consiste de uma molécula apolar e, portanto, se dissolve em matrizes menos hidrofílicas, como o PVAc. Além disso, apresenta um rendimento quântico de emissão de fluorescência alto e emite na região do azul (380-480nm), diferentemente da fluoresceína.

3.2.3.d- Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho:

O espectro de absorção na região do infravermelho de uma amostra da fase menos espessa (figura 22.a) é semelhante ao espectro de absorção na região do infravermelho do PVAc, exceto por duas diferenças. Pode-se constatar que a banda com número de onda do máximo situado em $\sim 1250\text{cm}^{-1}$, passa a ser um dublete com números de onda máximos em 1230 cm^{-1} e 1276cm^{-1} . O mesmo é verificado na banda com número de onda do máximo situado em $\sim 1740\text{ cm}^{-1}$, que passa a apresentar dois picos com números de onda dos máximos centrados em 1730 e 1761 cm^{-1} . Como as duas bandas são devidas aos modos normais de vibração, $\nu(\text{CO-O})$ e $\nu(\text{C=O})$, respectivamente, infere-se a presença de grupos acetatos não ligados e ligados por pontes de hidrogênio a grupos hidroxílicos do PVA, cuja existência é evidenciada pela banda com número de onda do máximo centrado em 3.336cm^{-1} .

O espectro de absorção na região do infravermelho resultante da diferença espectral é mostrado na figura 22.c (fator de multiplicação 0,56) e foi obtido pela subtração do espectro de absorção na região do infravermelho do PVAc (figura 22.b). Pode-se observar que o primeiro é muito similar ao espectro original (figura 22.a), o que indica uma concentração relativa alta de PVAc na amostra da fase menos espessa.

Analisando-se o espectro de absorção na região do infravermelho de uma amostra da fase mais espessa (figura 23.a) da blenda 1:9, verifica-

se que apresenta o mesmo número de bandas observado no espectro de absorção na região do infravermelho do PVAc, com exceção da banda com número de onda do máximo centrado em 3336 cm^{-1} , atribuída ao modo normal de vibração $\nu(\text{OH})$ de grupos hidroxílicos do PVA. Nesse caso, não se verificam os desdobramentos das bandas com números de onda dos máximos centrados em ~ 1250 e $\sim 1740\text{ cm}^{-1}$. O espectro de absorção na região do infravermelho resultante da diferença espectral é mostrado na figura 23.c e foi obtido pela subtração do espectro de absorção na região do infravermelho do PVA (figura 23.b), com um fator de multiplicação de 0,04, indicando uma predominância de PVAc nessa amostra.

Conclui-se, portanto, que a fase mais espessa da blenda 1:9 é mais rica em PVAc, enquanto que a fase menos espessa é constituída pelos dois homopolímeros. Nessa fase ocorre a formação de pontes de hidrogênio entre os grupos hidroxílicos do PVA e os grupos carbonílicos do PVAc, favorecendo a miscibilidade parcial dos dois homopolímeros.

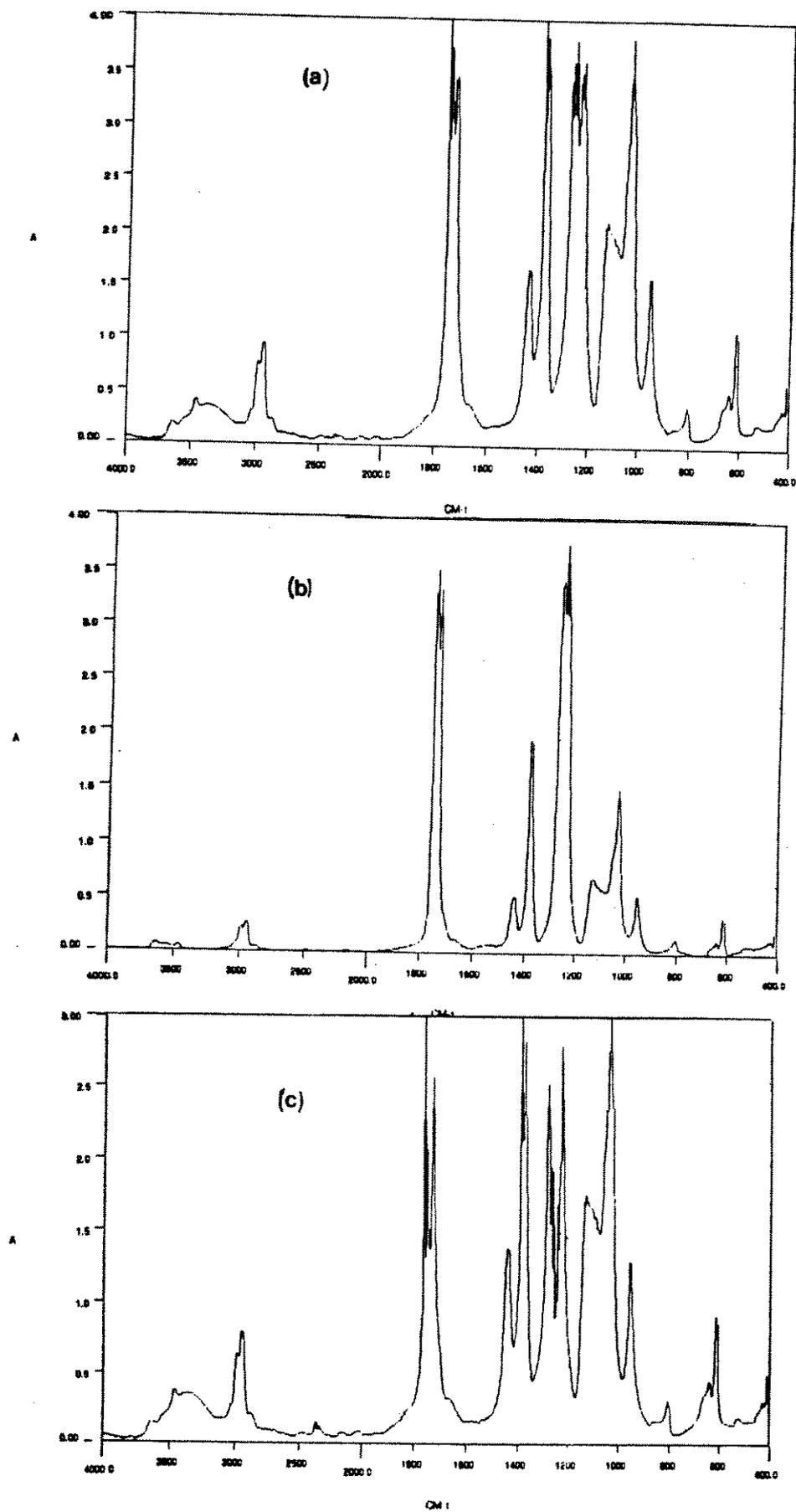


Figura 22: Espectros de absorção na região do infravermelho de filmes de: (a) fase menos espessa (f.m.) (1:9); (b) PVAc; (c) resultado da diferença espectral (fator de multiplicação 0,56).

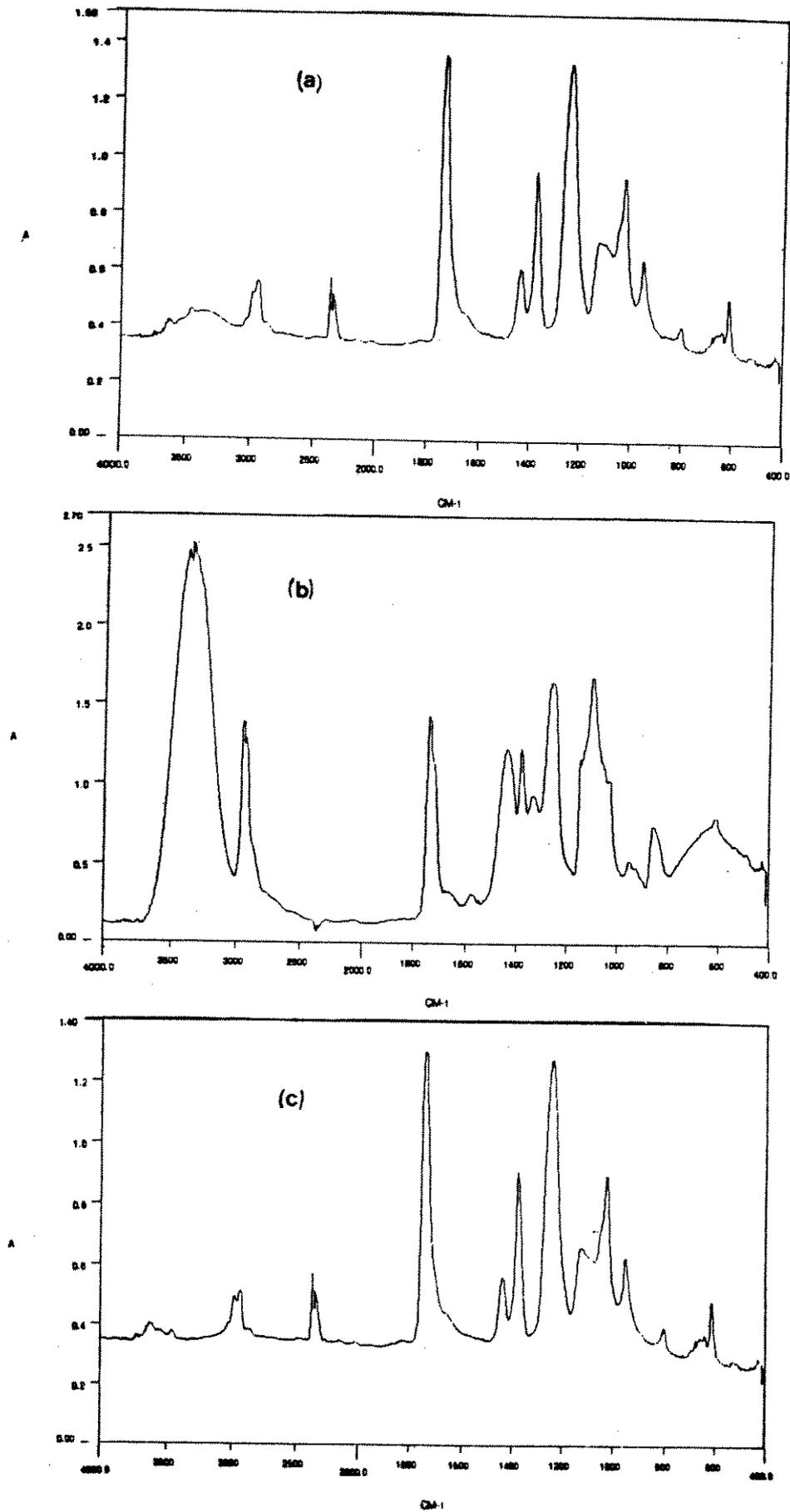


Figura 23: Espectros de absorção na região do infravermelho de filmes de: (a) fase mais espessa (f.M.) (1:9); (b) PVA; (c) resultado da diferença espectral (fator de multiplicação 0,04).

3.3- Comportamento Fotofísico do Antraceno:

A molécula do antraceno pertence ao grupo pontual D_{2h} , possui seis estados eletrônicos excitados do tipo π e apresenta duas transições eletrônicas na região do ultravioleta no espectro de absorção, sendo a de menor energia centrada em 380nm (${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$), cujo momento de transição é polarizado perpendicularmente ao eixo principal da molécula. A outra banda eletrônica de absorção apresenta um comprimento de onda máximo em 260nm e está associada à transição (${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{3u}$), polarizada ao longo do eixo principal da molécula [79].

O espectro eletrônico de fluorescência do antraceno é composto por uma série de bandas vibrônicas, cujas intensidades relativas dependem fortemente do meio e da temperatura. O componente vibrônico que fornece as bandas mais intensas corresponde ao modo normal de vibração em $\approx 1400\text{cm}^{-1}$, isto é, uma frequência da vibração totalmente simétrica [79].

Como o antraceno apresenta um espectro eletrônico de absorção com efeito solvatocrômico pouco importante, as blendas de PVA/PVAc foram estudadas apenas por espectroscopia eletrônica de emissão e microscopia óptica de fluorescência. É importante se destacar também que o antraceno é muito pouco solúvel em PVA, mesmo nas amostras hidrolisadas parcialmente. Essa solubilidade baixa do antraceno em PVA pode provocar a formação de cristais de antraceno em forma de agulha de até cerca de $150\mu\text{m}$ de comprimento, em filmes de PVA na mesma composição porcentual em massa utilizada no PVAc. No caso dos filmes de PVAc, observa-se uma distribuição visualmente uniforme do antraceno. Os espectros eletrônicos de fluorescência do antraceno em PVA e PVAc estão mostrados nas figuras 24.a e h, respectivamente.

3.4- Comportamento Fotofísico do Antraceno em Blendas Poliméricas de PVA/PVAc:

3.4.1- Blenda 9:1 - 0,1% em massa de antraceno:

3.4.1.a- *Espectroscopia Eletrônica de Emissão:*

O filme dessa blenda apresenta regiões distintas, porém com espessuras similares. A primeira região é mais homogênea e transparente, enquanto que a segunda é mais heterogênea e translúcida. Foram retiradas amostras de cada uma das fases, para os diversos estudos apresentados.

Comparando-se os espectros eletrônicos de emissão do antraceno nas duas amostras (figuras 24.b,c), pode-se constatar que as razões da intensidade da banda 0-0 (380nm) pela intensidade da banda 0-1 (401nm) (I_{380}/I_{401}) são 0,97 e 0,70 para as amostras homogênea e heterogênea, respectivamente. O fato dessa razão ser menor para a amostra heterogênea indica a ocorrência de um processo de auto-absorção, por aumento da concentração local de antraceno. Tomando-se como referências os espectros de fluorescência do antraceno em PVA (figura 24.a) e em PVAc (figura 24.h), pode-se propor que a fase mais homogênea é mais rica em PVA e a fase mais heterogênea é mais rica em PVAc. Esses resultados também são consistentes com as possibilidades de interações mais fortes entre PVAc e antraceno, em relação a PVA e antraceno, matriz em que o mesmo apresenta baixa solubilidade.

3.4.1.b- *Microscopia Ótica de Fluorescência:*

A análise da fotomicrografia 25.a revela que a amostra da fase mais homogênea apresenta uma emissão mais fraca do antraceno, sendo que as regiões mais fluorescentes não apresentam contornos definidos. Esse comportamento é bastante similar ao observado nas fotomicrografias 14.a,b, para a blenda de PVA/PVAc 9:1 contendo fluoresceína.

Nas fotomicrografias 25.c,d da amostra da fase mais heterogênea, verifica-se a existência de domínios arredondados de dimensões que variam de 10 a 200 μm e que apresentam uma emissão intensa na região do

azul. Este tipo de morfologia é muito similar ao que foi observado nas fotomicrografias 14.a,b, para a blenda de PVA/PVAc 9:1 contendo fluoresceína. Deve-se destacar ainda, que enquanto a fluoresceína ocupa, predominantemente, as regiões externas dos domínios, o antraceno se concentra na região interna, permitindo dessa forma que se proponha que o interior desses domínios sejam mais ricos em grupos acetato.

Pode-se concluir, portanto, que as fotomicrografias óticas de fluorescência confirmam os resultados obtidos através da espectroscopia eletrônica de emissão, indicando que a amostra da fase mais heterogênea contém domínios mais ricos em PVAc, enquanto que a amostra da fase mais homogênea é mais rica em PVA.

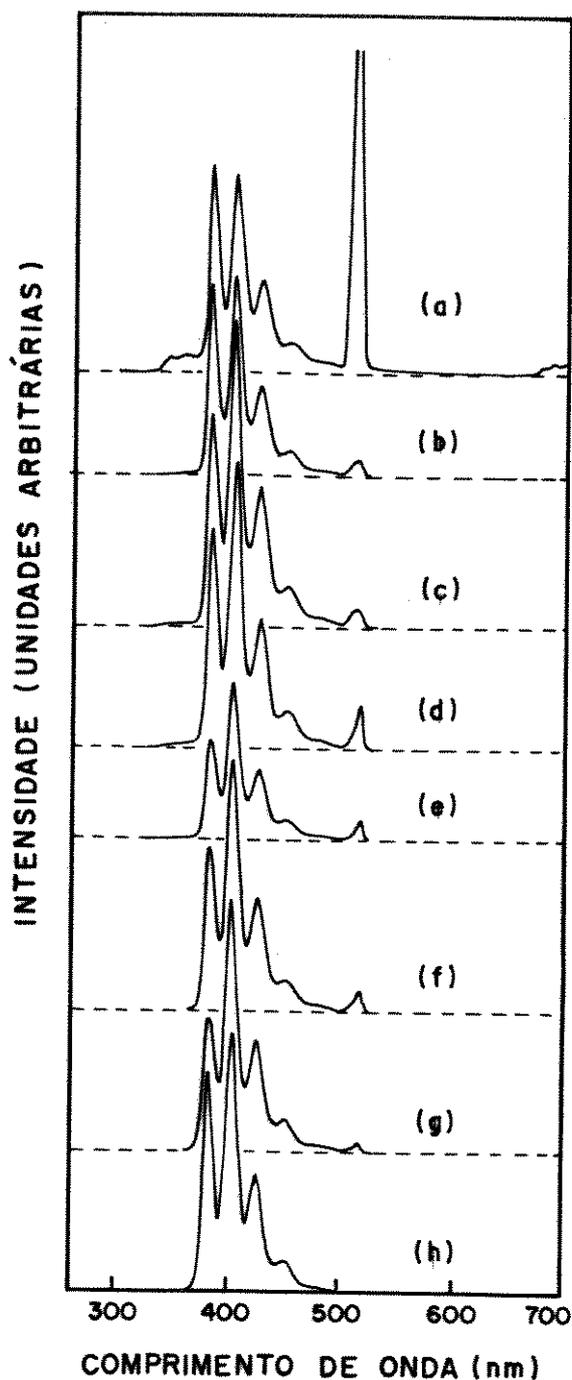
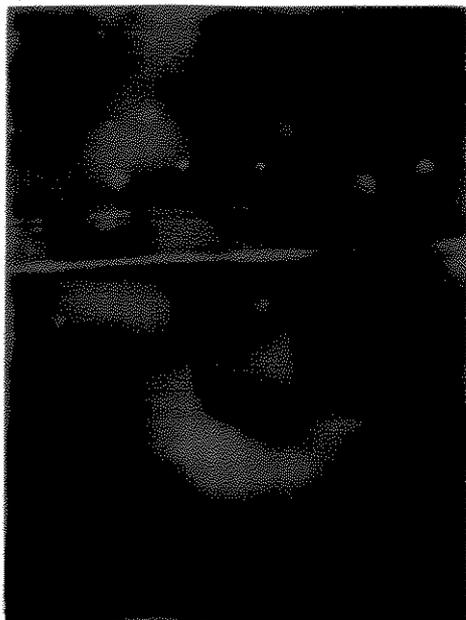
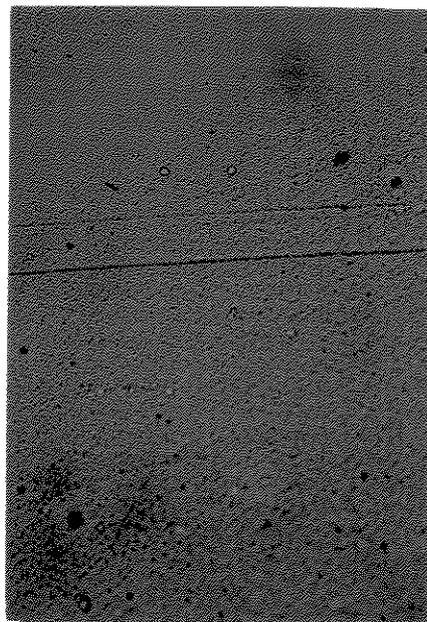


Figura 24- Espectros eletrônicos de emissão ($\lambda_{exc}=255nm$) do antraceno (0,1% em massa) em filmes de: (a) PVA (0,1x - 5,0V); (h) PVAc (1,0x - 5,0V) e blendas poliméricas de PVA/PVAc nas seguintes composições: 9:1, (b) am.1 (mais homogênea) (1,0x - 5,0V); (c) am.2 (mais heterogênea) (1,0x - 5,0V); 1:1, (d) f.m. (4,3x - 2,0V); (e) f.M. (4,3x - 2,0V); 1:9, (f) f.m. e f.M. (4,3x - 2,0V); (g) f.M. (1,0x - 5,0V). Am.1, am.2, f.m. e f.M. indicam, respectivamente, amostra 1, amostra 2, fase menos espessa e fase mais espessa. Os valores entre parênteses indicam o fator de multiplicação e o fundo de escala de cada um dos espectros.

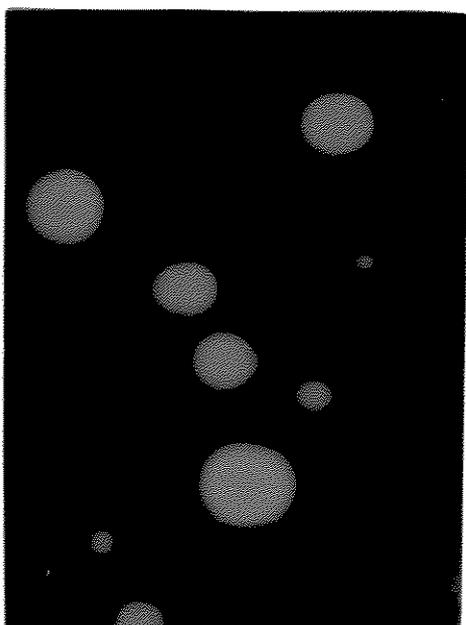
(a)



(b)



(c)



(d)

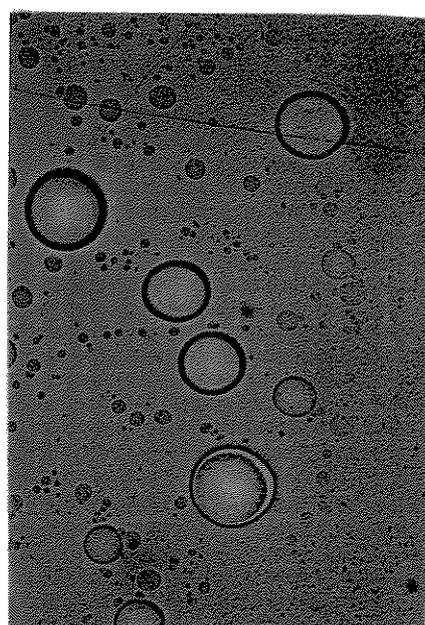


Figura 25- Fotomicrografias óticas de fluorescência de amostras de uma blenda de PVA/PVAc 9:1 contendo antraceno (0,1% em massa): (a) am.1 (mais homogênea) (lâmpada de xenônio); (b) am.1 (mais homogênea) (lâmpadas de xenônio e tungstênio-halogênio); (c) am.2 (mais heterogênea) (lâmpada de xenônio); (d) am.2 (mais heterogênea) (lâmpadas de xenônio e tungstênio-halogênio). Am.1 e am.2 indicam, respectivamente, amostra 1 e amostra 2. As lâmpadas de xenônio e tungstênio-halogênio estão, respectivamente, nas posições incidente e transmitida. Aumento 100x. Escala: 100 μ m.

3.4.2- Blenda 1:1 - 0,1% em massa de antraceno.

3.4.2.a- Espectroscopia Eletrônica de Emissão:

A blenda nesta composição, contendo antraceno apresenta uma separação de fase semelhante à que foi descrita para as blendas poliméricas de PVA/PVAc contendo fluoresceína, isto é, duas fases com morfologia e espessura distintas.

Os espectros eletrônicos de emissão do antraceno de amostras da fase menos (figura 24.d) e mais espessa (figura 24.e) apresentam valor de I_{380}/I_{401} de 0,77 e 0,64, respectivamente. Como o processo de auto-absorção é mais eficiente na fase mais espessa e indica uma concentração maior de antraceno, supõe-se que essa fase seja mais rica em grupos acetato, segundo indicado anteriormente, enquanto que a outra fase seria mais rica em grupos hidroxílicos.

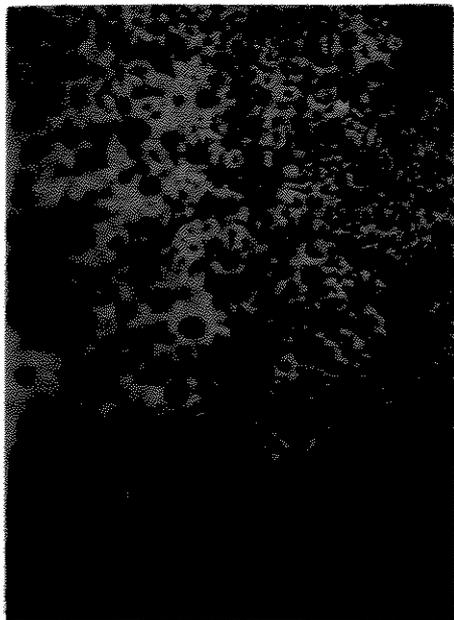
3.4.2.b- Microscopia Ótica de Fluorescência:

As fotomicrografias das amostras das duas fases das blendas de PVA/PVAc 1:1 evidenciam um sistema bastante heterogêneo, composto por uma fase mais espessa, mais rugosa e heterogênea (figuras 26.c, d) e uma fase menos espessa (figuras 26.a, b). Se essas micrografias forem comparadas com aquelas para as amostras contendo fluoresceína (figuras 18.c, d e 18.a, b, respectivamente), fica evidente que a morfologia é mais heterogênea em ambos os casos. Dessa observação conclui-se que o antraceno, uma molécula sem grupos polares, influenciou de modo significativo a morfologia do sistema.

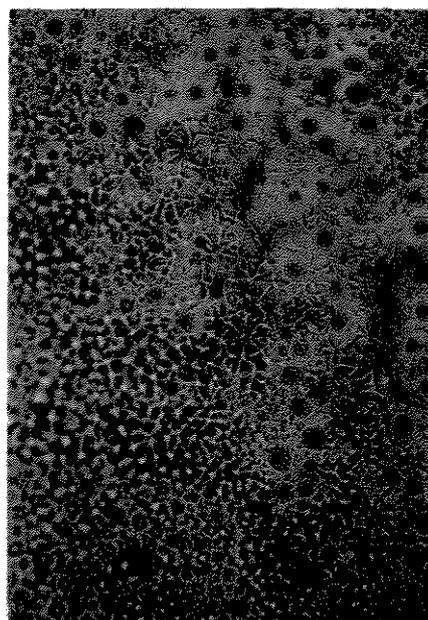
A amostra da fase menos espessa (figuras 26.a, b) apresenta domínios fluorescentes (e portanto contendo antraceno) e domínios não fluorescentes, pequenos (dimensões aproximadas de 50 μ m), depositados sobre um filme contínuo fluorescente e devem ser formados, predominantemente, por PVA.

As fotomicrografias (figuras 26.c, d) da amostra da fase mais espessa, revelam a presença de regiões que apresentam emissão muito intensa na região do azul e regiões não-fluorescentes. As dimensões dessas regiões são proporcionalmente maiores do que as das

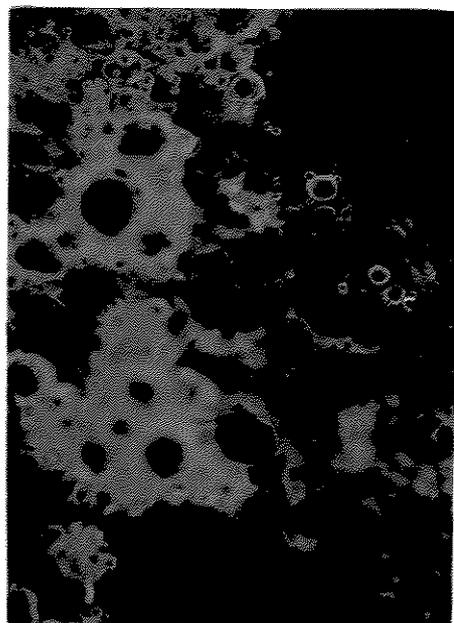
(a)



(b)



(c)



(d)

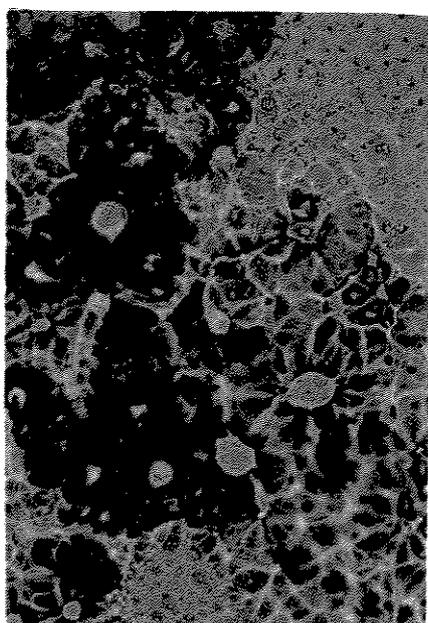


Figura 26- Fotomicrografias óticas de fluorescência de amostras de uma blenda de PVA/PVAc 1:1 contendo antraceno (0,1% em massa): (a) f.m. (lâmpada de xenônio); (b) f.m. (lâmpadas de xenônio e tungstênio-halogênio); (c) f.M. (lâmpada de xenônio); (d) f.M. (lâmpadas de xenônio e tungstênio-halogênio). f.m. e f.M. indicam, respectivamente, fase menos espessa e fase mais espessa. As lâmpadas de xenônio e tungstênio-halogênio estão, respectivamente, nas posições incidente e transmitida. Aumento 100x. Escala: $100\mu\text{m}$.

fotomicrografias 26.a,b, indicando uma separação de fase maior e uma coalescência dos domínios hidrofóbicos contendo antraceno. Considerando-se que a emissão do antraceno nessa fase é intensa, refletindo uma maior concentração do mesmo, e com base nos espectros eletrônicos de emissão, concluiu-se que haja, nessa fase, uma concentração maior de grupos acetato do PVAc. Nas regiões não-fluorescentes, infere-se que predominam os grupos hidroxílicos do PVA, cuja polaridade não favorece a dissolução do antraceno.

É interessante notar ainda que, enquanto os domínios arredondados da fase menos espessa da blenda de PVA/PVAc 1:1 contendo fluoresceína são aparentemente hidrofóbicos, no caso da blenda contendo antraceno, estes domínios são aparentemente hidrofílicos e, portanto, pouco fluorescentes.

3.4.3- Blenda 1:9 - 0,1% em massa de antraceno:

3.4.3.a- Espectroscopia Eletrônica de Emissão:

As amostras da blenda de PVA/PVAc 1:9 contendo antraceno também apresentam uma mudança significativa de morfologia quando comparadas com as amostras contendo fluoresceína. Nesse caso, apesar de se observar a existência de duas fases (uma mais espessa e uma menos), como anteriormente, as dimensões da fase menos espessa diminuíram significativamente. Por essa razão não foi possível a obtenção dos espectros eletrônicos de emissão dessa fase isolada, como anteriormente.

O espectro eletrônico de emissão de uma amostra contendo a fase menos espessa dispersa na fase mais espessa apresenta uma razão I_{380}/I_{401} igual a 0,64, enquanto que para a outra amostra contendo, predominantemente a fase mais espessa, esta razão tem valor de 0,52. Apesar de não ter sido possível a análise de cada uma das fases isoladamente, os valores das razões I_{380}/I_{401} indicam que há uma maior concentração de antraceno na fase mais espessa, reforçando a conclusão de que a mesma é mais rica em grupos acetato. Há indicações, portanto, que o antraceno influencia o processo de separação de fase da blenda de

PVA/PVAc na composição de 1:9, da mesma forma observada na blenda de composição 1:1.

A tabela 3.5 mostra as intensidades relativas das bandas eletrônicas de emissão do antraceno 0-0 e 0-1, cujos comprimentos de onda dos máximos se situam em 380 e 401nm, respectivamente, e a razão das intensidades relativas das bandas citadas (I_{380}/I_{401}).

Tabela 3.5- Intensidades relativas (u.a.) das bandas eletrônicas de emissão do antraceno 0-0 e 0-1 com comprimentos de onda dos máximos em 380 e 401nm e a razão (I_{380}/I_{401}):

AMOSTRA *	I_{380} (u.a.)	I_{401} (u.a.)	I_{380}/I_{401}
PVA	3,24	3,14	1,05
9:1 - am.1	3,05	3,12	0,97
9:1 - am.2	3,40	4,85	0,70
1:1 - f.m.	3,50	4,55	0,77
1:1 - f.M.	1,59	2,49	0,64
1:9 - f.m e f.M.	2,60	4,06	0,64
1:9 - f.M.	2,10	4,00	0,52
PVAc	3,52	4,13	0,85

* am.1 ,am.2, f.m. e f.M. indicam, respectivamente, amostra 1, amostra 2, fase menos espessa e fase mais espessa.

3.4.3.b- Microscopia Ótica de Fluorescência:

As fotomicrografias de amostras das blends 1:9 contendo antraceno revelam uma morfologia bastante diferente das amostras contendo fluoresceína. O filme formado é muito mais heterogêneo (os domínios são maiores e sua distribuição é mais irregular), as dimensões de fase menos espessa são pequenas, o que gera uma grande dificuldade para o isolamento de amostras representativas dessa fase. Consequentemente, mostra-se nas figuras 27.a,b as fotomicrografias de uma região que contem a fase menos espessa (não fluorescente) e mais espessa (fluorescência intensa).

Pode-se verificar que a fase menos espessa é menos fluorescente (parte superior da foto) quando comparada com a fase mais espessa, cuja emissão é azulada (parte inferior da foto). Observa-se, ainda, um gradiente de concentração do corante, quando se aumenta a espessura. Essa fotomicrografia mostra claramente a existência de uma distribuição do antraceno dependente da concentração relativa de grupos acetato.

Essas fotomicrografias mostram ainda, que à medida que aumenta a intensidade de fluorescência e, portanto, a concentração relativa de grupos acetato, aumentam a dimensão e a distribuição de tamanhos dos domínios, indicando uma fase mais heterogênea. Nota-se, também, que enquanto na região intermediária da amostra, o interior dos domínios não é fluorescente (região mais hidrofílica); no caso da região fluorescente, os domínios apresentam emissão mais intensa na região do azul.

As fotomicrografias da fase mais espessa (figuras 27.c,d) evidenciam a mesma tendência anterior, revelando a formação de um filme fluorescente, homogêneo e de domínios arredondados, de dimensões variadas e com distribuição heterogênea. Esses domínios são fortemente fluorescentes indicando uma maior hidrofobicidade. A região mais coesa mostra também que existe uma região não fluorescente, que deve ser mais rica em PVA. Essas fotomicrografias parecem indicar também um gradiente de concentração de PVA, nas direções transversais.

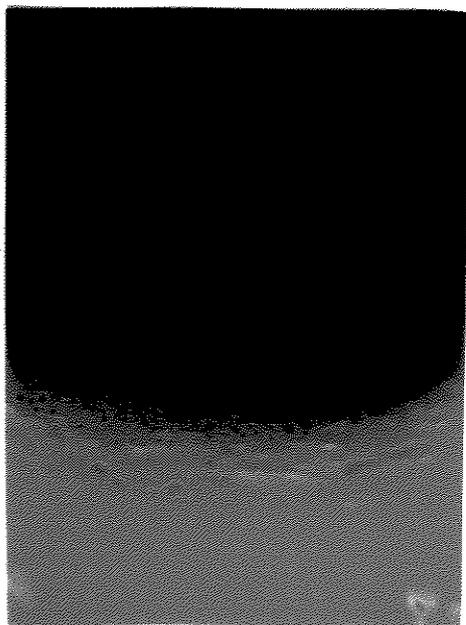
A partir dos estudos de microscopia de fluorescência e de espectroscopia de fluorescência das blendas de PVA/PVAc contendo antraceno, chega-se a algumas conclusões:

1- o antraceno altera, significativamente, a morfologia das blendas de PVA/PVAc nas três proporções relativas (9:1, 1:1 e 1:9), e portanto influencia o processo de separação de fase;

2- o antraceno se dissolve, preferencialmente, em domínios mais ricos em grupos acetato, podendo-se mapear os mesmos através da emissão intensa na região do azul;

3- a diminuição da relação de intensidades das bandas I_{380}/I_{401} revela um aumento da concentração local de antraceno e permite a identificação de domínios mais hidrofóbicos, mais ricos em PVAc.

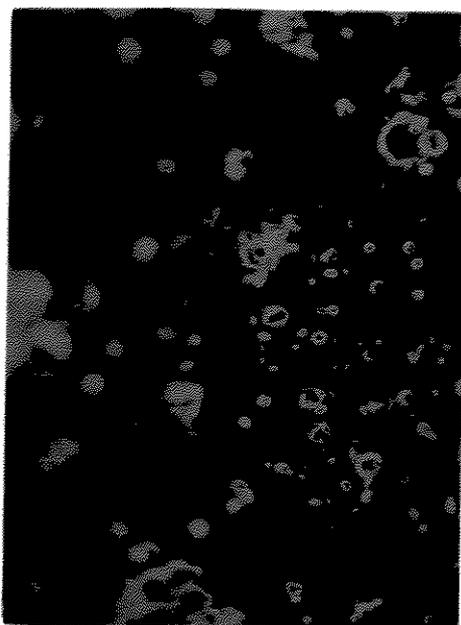
(a)



(b)



(c)



(d)

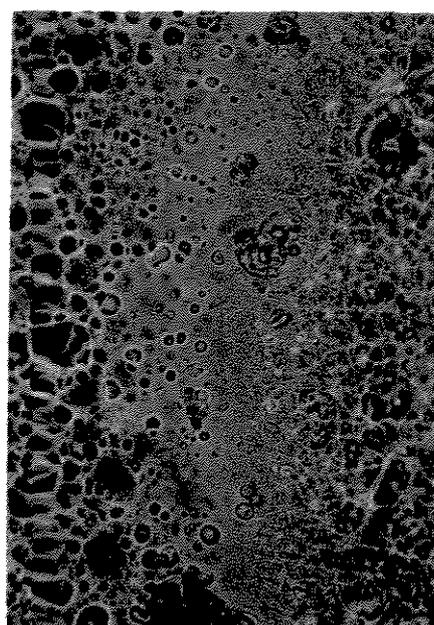


Figura 27- Fotomicrografias óticas de fluorescência de amostras de uma blenda de PVA/PVAc 1:9 contendo antraceno (0,1% em massa): (a) f.m. e f.M. (lâmpada de xenônio); (b) f.m. e f.M. (lâmpadas de xenônio e tungstênio-halogênio); (c) f.M. (lâmpada de xenônio); (d) f.M. (lâmpadas de xenônio e tungstênio-halogênio). f.m. e f.M. indicam, respectivamente, fase menos espessa e fase mais espessa. As lâmpadas de xenônio e tungstênio-halogênio estão, respectivamente, nas posições incidente e transmitida. Aumento 100x. Es cala: 100 μ m.

Considerando-se essas diferenças de morfologia produzidas pelas interações específicas entre polímeros e corantes, decidiu-se estudar as blendas preparadas com uma mistura dos corantes fluoresceína e antraceno, através das técnicas de espectroscopia eletrônica de fluorescência e microscopia ótica de fluorescência.

3.5- Comportamento Fotofísico dos Corantes Antraceno e Fluoresceína em Blendas Poliméricas de PVA/PVAc:

3.5.1- Blenda 9:1 - 0,1% em massa de antraceno e fluoresceína:

3.5.1.a- Espectroscopia Eletrônica de Emissão:

Na análise dos espectros eletrônicos de emissão dos corantes antraceno e fluoresceína dissolvidos nos homopolímeros PVA e PVAc, e nas blendas poliméricas serão consideradas duas razões de intensidade relativas das bandas de emissão. A primeira consiste na razão de I_{380}/I_{401} que fornece informações a respeito da existência ou não de auto-absorção no antraceno e a segunda consiste na razão I_{401}/I_{525} , que indica a variação das intensidades relativas das bandas de emissão do antraceno (401nm) e da fluoresceína (525nm).

O espectro eletrônico de emissão dos corantes em PVA (figura 28.a) revela que as razões I_{380}/I_{401} e I_{401}/I_{525} apresentam os seguintes valores 1,01 e 0,17, respectivamente, e indicam que não há o processo de auto-absorção da emissão do antraceno e que a intensidade de emissão da fluoresceína é alta.

Analisando-se os espectros eletrônicos de emissão dos corantes na blenda 9:1, verifica-se uma redução drástica na intensidade relativa das bandas de emissão da fluoresceína nas amostras das regiões do filme: mais homogênea (figura 28.b) ($I_{401}/I_{525} = 0,64$) e mais heterogênea (figura 28.c) ($I_{401}/I_{525} = 0,80$). Observa-se também, que na fase mais homogênea não há auto-absorção do antraceno ($I_{380}/I_{401} = 1,04$), enquanto que na fase mais heterogênea este processo é mais significativo ($I_{380}/I_{401} = 0,82$).

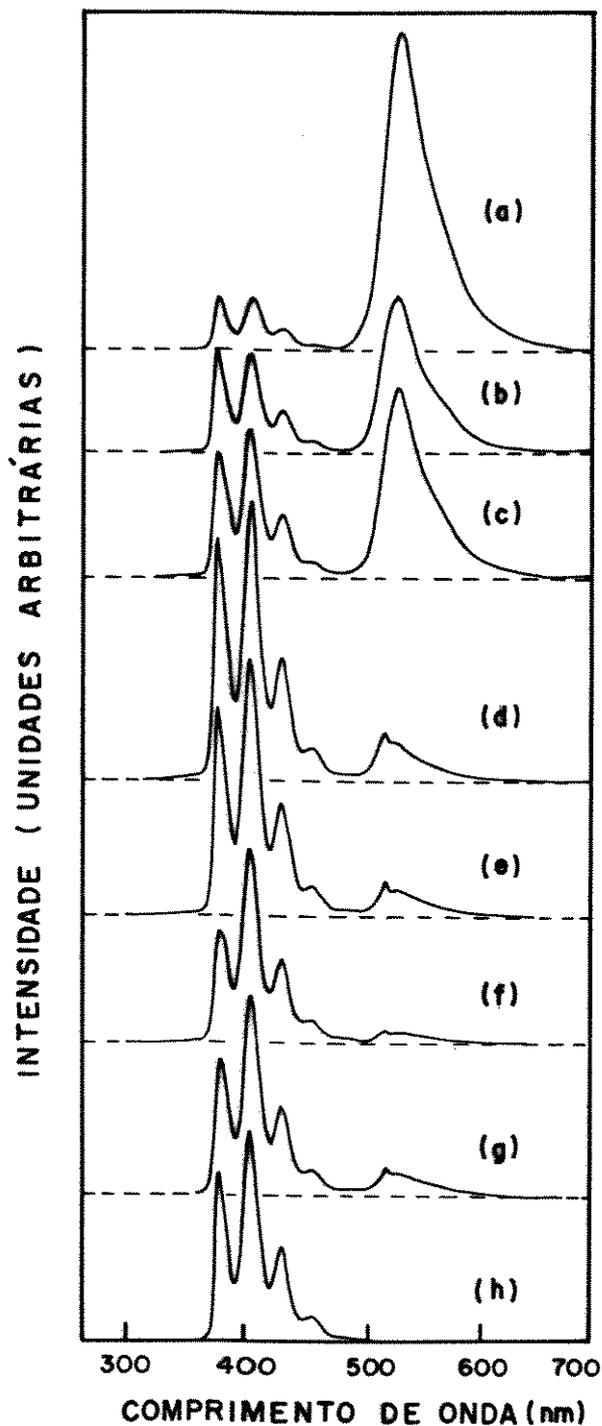


Figura 28- Espectros eletrônicos de emissão ($\lambda_{\text{EXC}}=255\text{nm}$) do antraceno e fluoresceína (0,1% em massa) em filmes de: (a) PVA ($1,0\times - 5,0\text{V}$); (h) PVAc ($4,3\times - 2,0\text{V}$) e blends poliméricas de PVA/PVAc nas seguintes composições: 9:1, (b) am.1 (mais homogênea) ($1,0\times - 5,0\text{V}$); (c) am.2 (mais heterogênea) ($1,0\times - 5,0\text{V}$); 1:1, (d) f.m. ($1,0\times - 5,0\text{V}$); (e) f.M. ($1,0\times - 5,0\text{V}$); 1:9, (f) f.m. e f.M. ($1,0\times - 5,0\text{V}$); (g) f.M. ($1,0\times - 5,0\text{V}$). Am.1, am.2, f.m. e f.M. indicam, respectivamente, amostra 1, amostra 2, fase menos espessa e fase mais espessa. Os valores entre parênteses indicam o fator de multiplicação e o fundo de escala de cada um dos espectros.

Há dois mecanismos a serem considerados para explicar a diminuição na intensidade de emissão da fluoresceína em presença de antraceno. Poder-se-ia considerar, primeiramente, um processo de supressão da emissão da fluoresceína por absorção do antraceno. Entretanto, como já foi discutido anteriormente, para esse processo ocorrer, a fluoresceína deveria emitir na região de absorção do antraceno (300-400nm), o que não é observado. O processo inverso seria possível, ou seja, supressão da emissão do antraceno (370nm-500nm) pela fluoresceína, que absorve, na região do visível, na faixa de 400-540nm e, neste caso, o resultado efetivo seria uma intensificação relativa da banda de emissão da fluoresceína, em detrimento da emissão do antraceno, o que também parece não ocorrer.

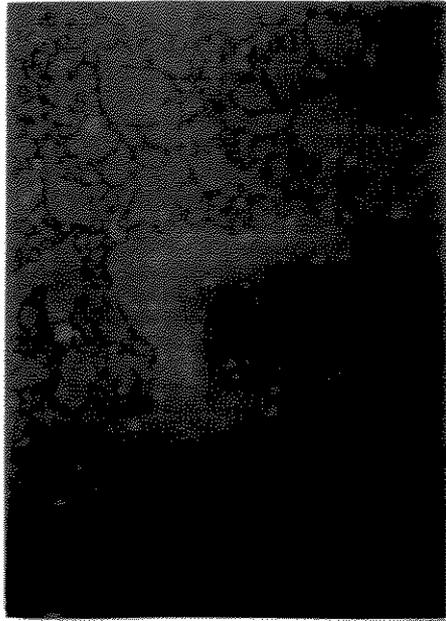
O outro mecanismo possível é o deslocamento do equilíbrio de dissociação da fluoresceína no sentido de formação da forma lactônica (3), que é estabilizada pelos grupos acetato do PVAc e pelas moléculas de antraceno presentes em solução. No estado eletrônico excitado, ocorre o deslocamento do equilíbrio de dissociação da forma lactônica (3) para a forma anfo-íon (4), que é responsável pela emissão na região do azul, que está superposta à banda de emissão do antraceno, que é mais intensa. Essa possibilidade é reforçada através da análise do espectro eletrônico de emissão em PVAc (figura 28.h), onde não mais se constata a emissão da fluoresceína na região do verde. Por outro lado, deve-se considerar que essa emissão da fluoresceína é muito fraca, contribuindo pouco para a intensidade de emissão na região do antraceno, o que praticamente não altera o formato das bandas vibrônicas.

Em relação ao processo de auto-absorção do antraceno, verifica-se que este é mais significativo na amostra da fase mais heterogênea, indicando uma concentração maior de grupos acetato nessa fase.

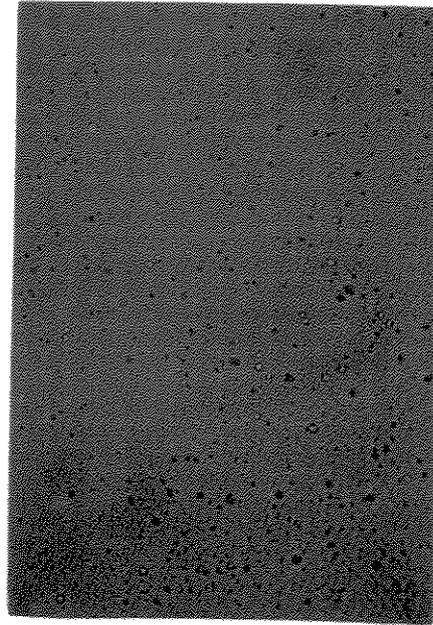
3.5.1.b- Microscopia Ótica de Fluorescência:

Uma análise das fotomicrografias da figura 29 revela que as morfologias das amostras das duas fases: mais homogênea (figuras 29.a,b) e mais heterogênea (figuras 29.c,d) são muito similares àquelas obtidas para a blenda de PVA/PVAc 9:1 contendo antraceno (figura 25).

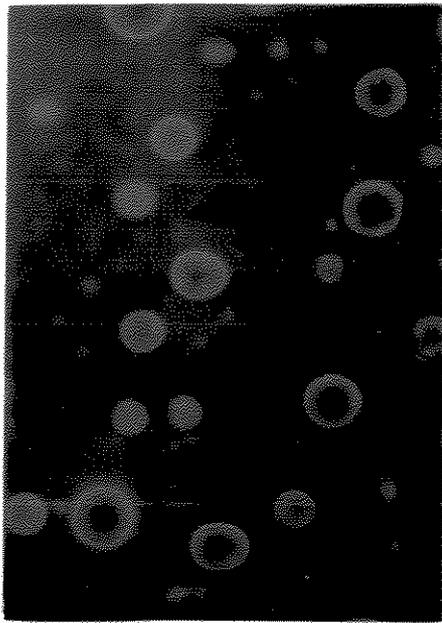
(a)



(b)



(c)



(d)

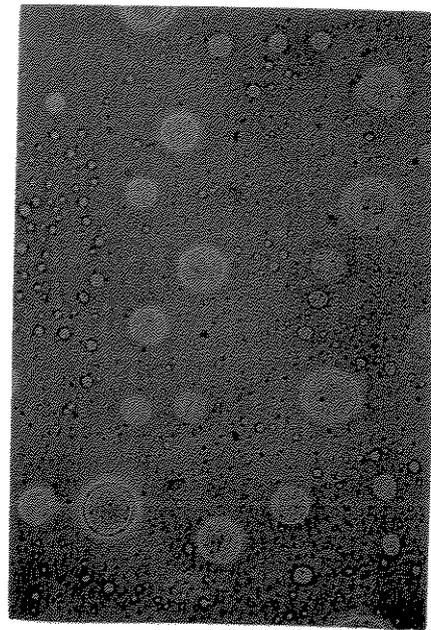


Figura 29- Fotomicrografias óticas de fluorescência de amostras de uma blenda de PVA/PVAc 9:1 contendo antraceno e fluoresceína (0,1% em massa): (a) am.1 (mais homogênea) (lâmpada de xenônio); (b) am.1 (mais homogênea) (lâmpadas de xenônio e tungstênio-halogênio); (c) am.2 (mais heterogênea) (lâmpada de xenônio); (d) am.2 (mais heterogênea) (lâmpadas de xenônio e tungstênio-halogênio). Am.1 e am.2 indicam, respectivamente, amostra 1 e amostra 2. As lâmpadas de xenônio e tungstênio-halogênio estão, respectivamente, nas posições incidente e transmitida. Aumento 100 \times . Escala: 100 μ m.

Essas fotomicrografias mostram a presença das duas amostras morfológicamente distintas, sendo uma mais homogênea com a fluoresceína distribuída mais uniformemente na fase contínua, constatando-se, ainda, a presença de um domínio com formato irregular, cuja emissão é azulada e indica a presença de antraceno. Na fotomicrografia 29.b, nota-se a existência de vesículas semelhantes àsquelas já descritas nas blendas contendo, separadamente, fluoresceína e antraceno na proporção relativa de 9:1. Por analogia com as conclusões anteriores, propõe-se que esta amostra seja mais rica em grupos hidroxílicos, mas há domínios com uma proporção relativa maior de grupos acetato, mapeados pela presença de antraceno.

3.5.2- Blenda 1:1 - 0,1% em massa de antraceno e fluoresceína:

3.5.2.a- Espectroscopia Eletrônica de Emissão:

Através da análise dos espectros eletrônicos de emissão dos corantes de amostras das fases menos espessa (figura 28.d) e mais espessa (figura 28.e), pode-se observar uma inversão nas intensidades relativas das bandas de emissão do antraceno e fluoresceína. A razão I_{401}/I_{525} apresenta um valor de 5,15 na amostra da fase menos espessa e 9,7 na amostra da fase mais espessa, o que, provavelmente, indica uma maior concentração de grupos hidroxílicos na fase menos espessa, que estabilizam as formas quinonóide (2) e monoaniônica (5) da fluoresceína. Por outro lado, deve-se considerar que, sendo a porcentagem em massa dos dois corantes aproximadamente a mesma em todas as blendas, uma redução significativa na intensidade de fluorescência e, inexistindo a transferência de energia da fluoresceína eletronicamente excitada para o antraceno, deve ser explicada pelo deslocamento do equilíbrio químico de dissociação na direção de espécies menos fluorescentes, o que é o caso da forma lactônica (3). Dessa forma, esse resultado é coerente com aqueles observados para as blendas contendo apenas fluoresceína e que mostraram que o aumento na concentração relativa dos grupos acetato produz uma maior concentração da forma lactônica (3).

3.5.2.b- Microscopia Ótica de Fluorescência:

Do mesmo modo que para a blenda de PVA/PVAc 1:1 contendo antraceno (figura 26), as fotomicrografias das duas fases da blenda contendo antraceno e fluoresceína (figura 30) são similares entre si, e apresentam uma morfologia muito diferente daquela obtida para a blenda contendo fluoresceína (figura 18). Esse resultado indica, novamente, que o antraceno influencia de modo muito mais significativo a morfologia do material em relação à fluoresceína.

A fotomicrografia 30.a de uma amostra da fase menos espessa apresenta uma fase contínua com uma emissão azulada e domínios arredondados com diâmetro médio de $50\mu\text{m}$ que emitem na região do verde. Baseando-se nos espectros eletrônicos de emissão dessa blenda, conclui-se que esses domínios são constituídos, predominantemente, de PVA, que contém fluoresceína nas formas quinonóide (2) e monoaniônica (5). Esse resultado confirma a proposta apresentada anteriormente para o caso da fase menos espessa da blenda PVA/PVAc 1:1 contendo antraceno, em que se observou a presença de domínios arredondados pouco fluorescentes (sem antraceno), os quais foram identificados como sendo PVA. De modo similar, a fase contínua apresenta, nos dois casos, fluorescência azulada, resultante de uma concentração maior de antraceno e que deve, dessa forma ser mais rica em PVAc.

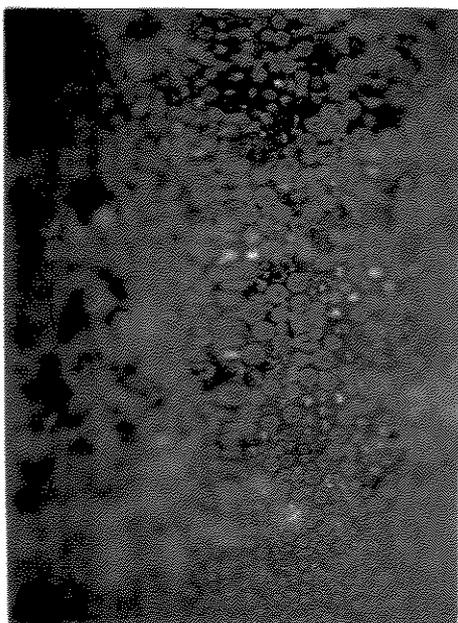
As fotomicrografias 30.c,d de uma amostra da fase mais espessa mostram vários tipos de domínios, com concentrações relativas de antraceno e fluoresceína, sendo em vários aspectos semelhantes ao que se observa na blenda contendo apenas antraceno (figuras 26.c,d):

(a) domínios com emissão na região do verde de tamanhos variados e que, segundo conclusões anteriores, devem ser mais ricos em PVA;

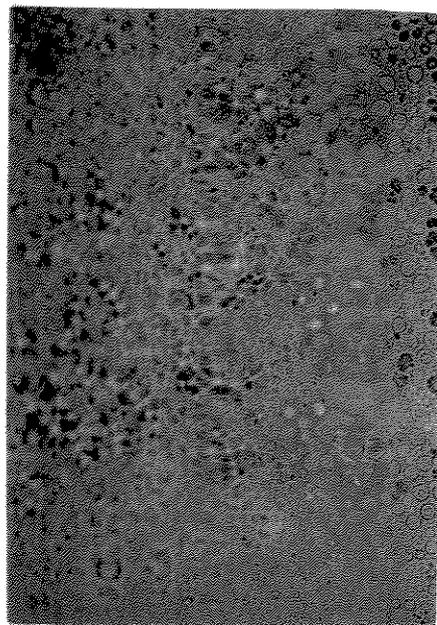
(b) domínios com emissão na região do verde, devido à fluoresceína, e que apresentam emissão azulada intensa nas interfaces, indicando, dessa forma, um gradiente de concentração do polímero PVAc, enquanto que a região central é mais rica em PVA;

(c) domínios que não apresentam emissão em seu interior e que apresentam interfaces emitindo intensamente na região do azul. No centro desses domínios (fotomicrografia 30.d), pode-se notar uma coloração

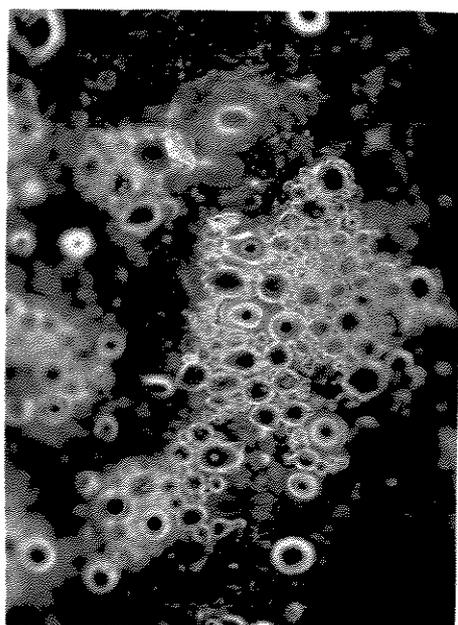
(a)



(b)



(c)



(d)

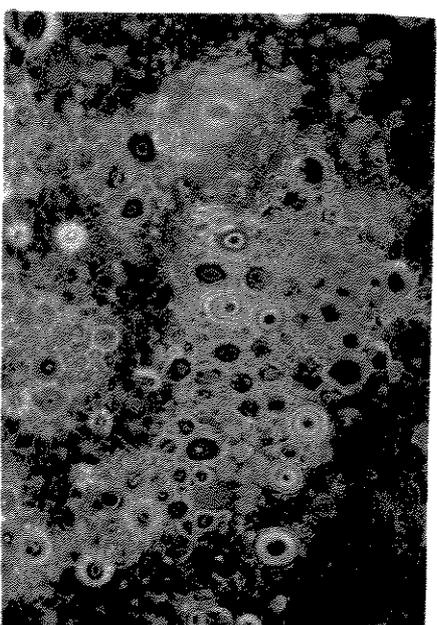


Figura 30- Fotomicrografias óticas de fluorescência de amostras de uma blenda de PVA/PVAc 1:1 contendo antraceno e fluoresceína (0,1% em massa): (a) f.m. (lâmpada de xenônio); (b) f.m. (lâmpadas de xenônio e tungstênio-halogênio); (c) f.M. (lâmpada de xenônio); (d) f.M. (lâmpadas de xenônio e tungstênio-halogênio). f.m. e f.M. indicam, respectivamente, fase menos espessa e fase mais espessa. As lâmpadas de xenônio e tungstênio-halogênio estão, respectivamente, nas posições incidente e transmitida. Aumento 100x. Escala: $100\mu\text{m}$.

alaranjada, característica de fluoresceína cristalizada. Os mesmos devem ser, portanto, mais ricos em PVAc e são equivalentes àquelas vesículas observadas em amostras das blendas de PVA/PVAc contendo fluoresceína;

(d) regiões que apresentam emissão azulada, característica do antraceno, e que devem ser mais ricas em PVAc. Essas regiões são extensas, indicando uma coalescência de vesículas em solução, e são similares aos domínios extensos, azuis, observados nas fotomicrografias 26.c,d.

3.5.3- Blenda 1:9 - 0,1% em massa de antraceno e fluoresceína:

3.5.3.a- Espectroscopia Eletrônica de Emissão:

Como já foi discutido na blenda 1:9 contendo antraceno, verifica-se que as dimensões da fase menos espessa sofrem uma redução drástica, impossibilitando a análise de uma amostra dessa fase isoladamente. Por essa razão, está se apresentando apenas o espectro eletrônico de emissão (figura 28.f) de uma amostra contendo as fases mais e menos espessas.

Os espectros eletrônicos de emissão de amostras contendo as duas fases e somente a fase mais espessa apresentam valores para a relação I_{401}/I_{525} de 19,06 e 8,80 e para a razão I_{380}/I_{401} os seguintes valores 0,58 e 0,68, respectivamente. Uma vez que esses últimos valores são próximos, conclui-se que a concentração de antraceno seja semelhante nas duas amostras e que, por ocorrer auto-absorção, a concentração local de antraceno também seja alta. Além disso, o fato da emissão da fluoresceína ser muito fraca indica que a mesma está, predominantemente, em uma forma pouco fluorescente na região do visível, coerentemente com resultados anteriores.

A tabela 3.6 mostra as intensidades relativas das bandas eletrônicas de emissão do antraceno com comprimentos de onda dos máximos centrados em 380, 401nm e da fluoresceína em 525nm, assim como as razões das intensidades relativas das bandas citadas, I_{380}/I_{401} e I_{401}/I_{525} .

Tabela 3.6- Intensidades relativas (u.a.) das bandas eletrônicas de emissão com comprimentos de onda dos máximos em 380, 401 e 525nm e razões I_{380}/I_{401} e I_{401}/I_{525} :

AMOSTRA *	I_{380} (u.a.)	I_{401} (u.a.)	I_{525} (u.a.)	I_{380}/I_{401}	I_{401}/I_{525}
PVA	0,85	0,83	5,0	1,01	0,17
9:1 - am.1	1,63	1,57	2,44	1,04	0,64
9:1 - am.2	1,96	2,38	2,99	0,82	0,80
1:1 - f.m.	3,83	4,43	0,60	0,86	5,15
1:1 - f.M.	3,29	4,06	0,42	0,81	9,70
1:9 - f.m. e f.M.	1,78	3,05	0,16	0,58	19,06
1:9 - f.M.	2,16	3,17	0,36	0,68	8,80
PVAc	4,64	5,76	-	0,81	-

* am.1 ,am.2, f.m. e f.M. indicam, respectivamente, amostra 1, amostra 2, fase menos espessa e fase mais espessa.

3.5.3.b- Microscopia Ótica de Fluorescência:

A fotomicrografia 31.a da amostra contendo as duas fases apresenta uma emissão azulada distribuída por toda a fase equivalente à mais espessa, e um domínio arredondado de cerca de $250\mu\text{m}$ emitindo na região do verde na parte central e na região do azul nas interfaces. Supõe-se que esse domínio seja mais rico em PVA, mas devido à concentração elevada de fluoresceína, relativamente ao conteúdo total de PVA, já se verifica cristalização do corante. Pode-se notar ainda outros domínios menores de formatos e tamanhos variados, que emitem na região do verde, indicando a presença de fluoresceína e, conseqüentemente, concentração alta de grupos hidroxílicos.

Na fotomicrografia 31.c da amostra da fase mais espessa, pode-se observar uma emissão azulada distribuída por toda a amostra, que deve ser mais rica em PVAc; domínios equivalentes àqueles observados na amostra anterior, fluorescentes na região do verde, devendo ser mais ricos em grupos hidroxílicos e domínios de cerca de $30\mu\text{m}$, que emitem

intensamente na região do azul e, conseqüentemente, devem apresentar uma proporção relativa maior de PVAc.

Comparando-se as fotomicrografias da blenda 1:9 contendo os dois corantes (figura 31) com as fotomicrografias da blenda 1:9 contendo apenas antraceno (figura 27), pode-se constatar o mesmo comportamento, isto é, há uma redução significativa nas dimensões da fase menos espessa, onde não se observa, praticamente, a emissão azulada do antraceno (figura 27.a), mas verifica-se a emissão na região do verde da fluoresceína (figura 31.a), indicando a presença de uma concentração relativa maior de grupos hidroxílicos do PVA. Ao contrário, a fase mais espessa da blenda 1:9 apresenta uma emissão intensa na região do azul (figuras 31.c e 27.c), o que indica que essa fase é mais rica em grupos acetato do PVAc, que são hidrofóbicos e dissolvem o antraceno, que é um corante apolar.

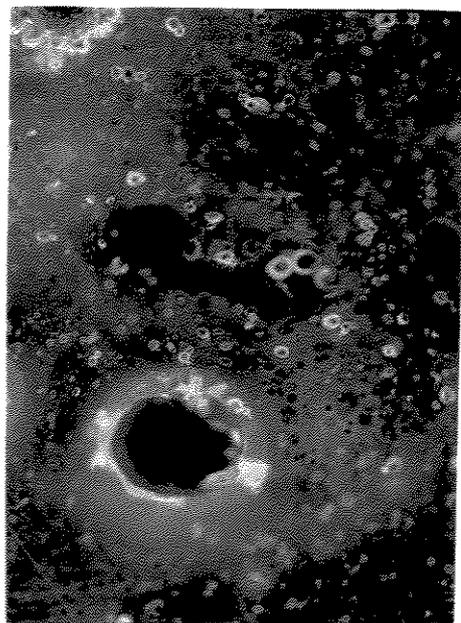
Entretanto, a morfologia da blenda 1:9 contendo apenas fluoresceína (figura 21) é bastante diferente, pois as fases mais e menos espessas podem ser analisadas isoladamente e é muito similar com aquela da blenda 1:1 contendo, também, apenas fluoresceína (figura 18). Como nas blendas nas duas composições citadas, a fase menos espessa consiste em uma fase contínua, uniforme, que emite na região do verde, contendo ainda vesículas que não apresentam emissão em seu interior, concluiu-se que a fase contínua é mais rica em grupos hidroxílicos do PVA e as vesículas são mais ricas em grupos acetato do PVAc, onde a fluoresceína não emite. A fase mais espessa das blendas nas duas composições é mais rica em grupos acetato do PVAc.

É importante enfatizar que na fase menos espessa das blendas 1:1 contendo apenas antraceno (figuras 26.c,d) e os dois corantes (figuras 30.c,d) simultaneamente, o comportamento é exatamente inverso àquele das blendas 1:1 (figuras 18.c,d) e 1:9 (figuras 21.c,d) contendo apenas fluoresceína. No primeiro caso, a fase contínua emite na região do azul e as vesículas emitem na região do verde, revelando a presença de antraceno e fluoresceína, respectivamente. Esses resultados reforçam as conclusões de que o antraceno influencia diretamente as interações polímeros-solventes, polímeros-corantes e corantes-solventes. O antraceno parece estabilizar as macromoléculas de PVAc de massa molecular menor em solução, modificando a energia interfacial. Ao

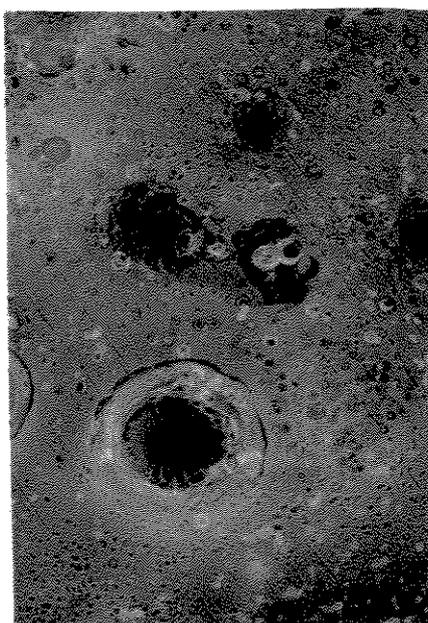
contrário, as macromoléculas de PVA tendem a formar estruturas similares às micelas, onde os grupos hidroxílicos (grupos hidrofílicos) se orientam para o interior das cavidades, favorecendo a presença das formas quinonóide (2) e monoaniônica (5) da fluoresceína, que emitem na região do verde. Conclui-se, portanto que a parte contínua da fase menos espessa é composta por PVAc e as vesículas são constituídas de PVA. Especificamente na blenda 1:9, infere-se que o antraceno favorece uma compatibilização dos dois homopolímeros, uma vez que as dimensões da fase menos espessa diminuem.

No caso das blendas 1:1 e 1:9 contendo apenas fluoresceína, como as formas mais polares (formas quinonóide (2) e monoaniônica (5)) estão presentes em solução e tornam o meio mais hidrofílico, a parte contínua da fase menos espessa é composta por PVA e as vesículas são compostas por PVAc (massa molecular menor), que é hidrofóbico. A fase mais espessa das duas blendas é mais rica em PVAc de massa molecular maior.

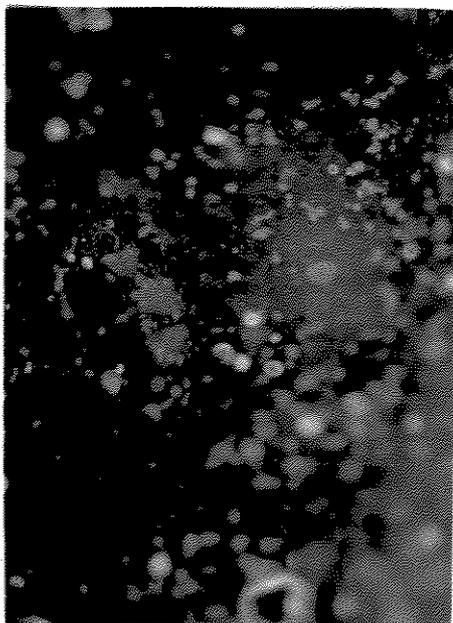
(a)



(b)



(c)



(d)

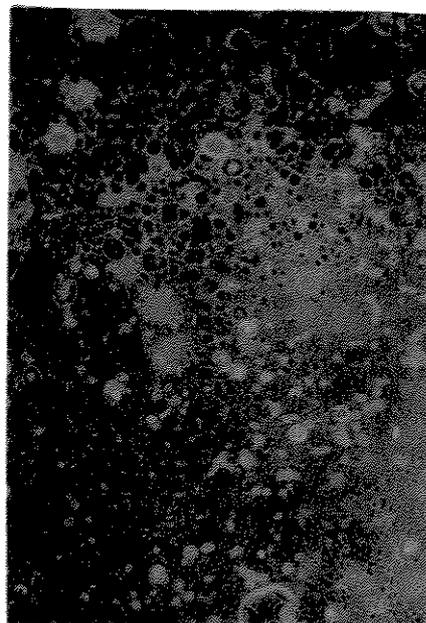


Figura 31- Fotomicrografias óticas de fluorescência de amostras de uma blenda de PVA/PVAc 1:9 contendo antraceno e fluoresceína (0,1% em massa): (a) f.m. e f.M. (lâmpada de xenônio); (b) f.m. e f.M. (lâmpadas de xenônio e tungstênio-halogênio); (c) f.M. (lâmpada de xenônio); (d) f.M. (lâmpadas de xenônio e tungstênio-halogênio). f.m. e f.M. indicam, respectivamente, fase menos espessa e fase mais espessa. As lâmpadas de xenônio e tungstênio-halogênio estão, respectivamente, nas posições incidente e transmitida. Aumento 100x. Escala: $100\mu\text{m}$.

3.6- Conclusões:

O estudo das blendas poliméricas de PVA/PVAc contendo fluoresceína nas três composições revelou que:

(1) a técnica de espectroscopia eletrônica de absorção é limitada quanto a sua aplicabilidade, para caracterizar as formas da fluoresceína presentes nas diversas fases, devido à complexidade dos espectros de absorção;

(2) a técnica de espectroscopia eletrônica de emissão permitiu uma análise química das diferentes fases presentes nas amostras, uma vez que foi possível separar claramente a emissão de grupos carbonílicos presentes nos dois homopolímeros componentes (região do ultravioleta), da emissão do corante (região do verde). Observou-se, também, que a emissão na região do ultravioleta é mais intensa para amostras mais ricas em PVAc;

(3) a técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho confirmou a análise realizada através da utilização da técnica citada acima. Apresentou nesses estudos, entretanto, o inconveniente de exigir amostras muito finas e cujas morfologias não são, necessariamente, iguais à das amostras mais espessas. Essa limitação pode não existir para sistemas, que tenham bandas com coeficientes de absorção menores;

(4) através da análise das fotomicrografias óticas de fluorescência, pode-se verificar domínios, não fluorescentes, mais ricos em PVAc e domínios que fluorescem na região do verde, mais ricos em PVA. Conclui-se, portanto, que é possível realizar uma discriminação química das fases das blendas poliméricas de PVA/PVAc, já que se conhece o tipo de emissão da fluoresceína nos dois homopolímeros estudados.

O estudo das blendas poliméricas de PVA/PVAc (9:1, 1:1, 1:9), contendo apenas antraceno, e fluoresceína e antraceno simultaneamente, revelou que o antraceno, devido a sua polaridade baixa, complementa as conclusões obtidas através da técnica de microscopia ótica de fluorescência, utilizando apenas fluoresceína, uma vez que permite o mapeamento das fases mais ricas em PVAc, nos quais a fluoresceína não emite e o antraceno emite na região do azul. Através da técnica de

espectroscopia eletrônica de emissão, pode-se, ainda, monitorar o aumento da concentração local de antraceno, pela diminuição da relação de intensidades relativas (I_{380}/I_{401}) das bandas com comprimentos de onda dos máximos centrados em 380 e 401nm, atribuídas às bandas 0-0 e 0-1, respectivamente. Entretanto, pode-se constatar que o antraceno altera significativamente, a morfologia das blendas de PVA/PVAc nas três proporções relativas e, portanto, influencia o processo de separação de fase. Esse comportamento é completamente diferente daquele observado com a fluoresceína, que não provoca modificações na morfologia das blendas quando essas são comparadas com as blendas sem corantes.

A partir das conclusões obtidas através dos estudos das blendas poliméricas contendo os dois corantes, isolado e simultaneamente, pode-se sugerir o modelo de separação de fase para este sistema:

As blendas apresentam pelo menos duas fases, fase mais espessa e fase menos espessa, originadas de um processo de separação líquido-sólido, durante o processo de evaporação dos solventes (etanol/água). A fase mais espessa é formada pela precipitação de frações de massa molecular maior do PVAc, devido a sua baixa solubilidade em água, solvente esse que tem a sua concentração relativa aumentada em um estágio adiantado da evaporação (cerca de 75% do volume). Na precipitação desse homopolímero, são ocluídas macromoléculas de PVA com massa molecular maior ou que apresentam uma miscibilidade parcial com as macromoléculas de PVAc. Nas blendas contendo fluoresceína, a fase menos espessa é composta por uma fase contínua de frações do PVA, que permanecem em solução até a secagem final e vesículas hidrofóbicas compostas por PVAc. Como a fluoresceína pode se dissociar em formas diferentes, em função das propriedades do meio, este corante praticamente não interfere na energia das superfícies de separação entre os domínios mais hidrofílicos (mais ricos em PVA) ou hidrofóbicos (mais ricos em PVAc). O antraceno, entretanto, que não apresenta essa característica, ao se localizar em uma interface, a torna necessariamente muito hidrofóbica, e repele os grupos hidrofílicos do PVA, que tendem a interagir entre si, formando um tipo de micela reversa. Consequentemente, o interior das vesículas passa a ser um meio mais hidrofílico, por ser mais rico em grupos hidroxila do PVA e se o sistema contiver fluoresceína a sua emissão será verde.

A técnica de microscopia ótica de fluorescência pode, portanto, neste caso fornecer informações qualitativas relevantes sobre a composição química dos diferentes domínios das fases das blendas de PVA/PVAc, bem como revelar indícios sobre o mecanismo de formação dessas fases, a partir da evaporação da mistura de solventes.

As diferentes técnicas utilizadas se mostraram complementares, e puderam mostrar que a miscibilidade desses homopolímeros depende da composição da blenda, parecendo ocorrer uma miscibilidade parcial nas amostras nas composições mais baixas.

3.7- Perspectivas Futuras:

(a) Estudo das relaxações poliméricas das blendas, utilizando as sondas luminescentes, antraceno e fluoresceína, com a finalidade de se estudar as alterações nas temperaturas de relaxações (incluindo a T_g) e com isto se aplicar critérios mais claros de miscibilidade dessas blendas. Parte desses estudos já vem sendo realizada pelo grupo de pesquisa.

(b) Preparação de blendas em composições mais baixas (0,5/9,5 e 9,5/0,5 ou menos), a fim de se estudar os limites de miscibilidade através da microscopia ótica de fluorescência, no sentido de se estabelecer limites para tamanhos de domínios que podem ser discriminados por essa técnica.

(c) Exploração de aspectos das mudanças morfológicas produzidas por corantes, no sentido de entendimento das forças de interação que definem a importância de agentes compatibilizantes para blendas poliméricas

3.8- Referências:

1. Frank, C.W., Gashgari, M.A. e Semerak, S.N., "Polymer Blend Thermodynamics: Flory Huggins Theory and its Applications to Excimer Fluorescence Studies" em "Photophysical and Photochemical Tools in Polymer Science", Winnik, M.A. (Ed.) - D. Reidel Publishing Company - Dordrecht - 523 (1986).
2. Frank, C.W. e Gashgari, M.A., "Excimer Fluorescence as a Molecular Probe of Polymer Blend Compatibility. 1- Blends of Poly(2-Vinylnaphthalene) with Poly(Alquil Methacrylates)", *Macromolecules* 12, 163 (1979).
3. Semerak, S.N. e Frank, C.W. "Excimer Fluorescence Probe of Blend Miscibility. 3- Effect of Molecular Weight of the Host Matrix", *Macromolecules* 14, 443 (1981).
4. Itagaki, H., Horie, K. e Mita, I. "Luminescent Probe Studies of the Microstructure and Mobility of Solid Polymers", *Prog. Polym. Sci.* 15, 361 (1990).
5. Semerak, S.N. e 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* 17, 1148 (1984).
6. Gashgari, M.A. e Frank, C.W. "Excimer Fluorescence as a Molecular Probe of Blend Miscibility. 4- Effect of Temperature in Solvent Casting", *Macromolecules* 14, 1558 (1981).
7. Frank, C.W. e Zin, W.C., "Morphology in Miscible and Immiscible Polymer Blends" em "ACS Symposium Serie 358 - Photophysics of Polymers", Hoyle, C.E. e Torkelson, J.M. - American Chemical Society - Washington - 18 (1987).
8. Fitzgibbon, P.D. e Frank, C.W., "Energy Migration in the Aromatic Vinyl Polymers. 1- A One-Dimensional Random Walk Model", *Macromolecules* 15, 733 (1982).
9. Gelles, R. e Frank, C.W., "Energy Migration in the Aromatic Vinyl Polymers. 2- Miscible Blends Of Polystyrene with Poly(Vinyl Methyl Ether)", *Macromolecules* 15, 741 (1982).

10. Gelles, R e Frank, C.W., "Energy Migration in the Aromatic Vinyl Polymers. 3- Three-Dimensional Migration in Polystyrene/Poly(Vinyl Methyl Ether)", *Macromolecules* 15, 747 (1982).
11. Gelles, R e Frank, C.W., "Phase Separation in Polystyrene/Poly(Vinyl Methyl Ether) Blends as Studied by Excimer Fluorescence", *Macromolecules* 15, 1486 (1982).
12. Gelles, R e Frank, C.W., "Effect of Molecular Weight on Polymer Blend Phase Separation Kinetics", *Macromolecules* 16, 1448 (1983).
13. Tsai, F.-J. e Torkelson, J.M., "Phase Separation of Oligomeric Polystyrene - Polybutadiene Blends as Studied by Excimer Fluorescence", *Macromolecules* 21, 1026 (1988).
14. Morawetz, H., "Characterization of the Interpenetration of Chain Molecules by Nonradiative Energy Transfer" em "Photophysical and Photochemical Tools in Polymer Science", Winnik, M.A. (Ed.) - D. Reidel Publishing Company - Dordrecht - 547 (1986).
15. Morawetz, H. e Amrani, F., "A New Method for the Study of Polymer Compatibility", *Macromolecules* 11, 281 (1978).
16. Amrani, F., Hung, J.M. e Morawetz, H., "Studies of Polymer Compatibility by Nonradiative Energy Transfer", *Macromolecules* 13, 649 (1980).
17. Mikes, F., Morawetz, H. e Dennis, K.S., "Characterization of Polymer Compatibility by Nonradiative Energy Transfer. Application to Binary Mixtures Containing Anionically Prepared Polystyrene, Anionically Prepared Poly(2,6-Dimethyl-1,4-Phenylene Ether)", *Macromolecules* 13, 969 (1980).
18. Mikes, F., Morawetz, H. e Dennis, K.S., "Characterization of Polymer Compatibility by Nonradiative Energy Transfer. Application to Binary Mixtures of Homopolymers and to Homopolymer-Block Copolymer Blends", *Macromolecules* 17, 60 (1984).
19. Thomas, J.W., Jr, Frank, C.W., Holden, D.A. e Guillet, J.E., "Fluorescence Studies of Polymer Blends. Effect of Host Matrix on Copolymers of 1-Naphthyl Alkyl Metacrylates and 9-Anthryl Methyl Methacrylate", *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* 20, 1749 (1982).
20. Chen, C.-T., Morawetz, H., "Characterization of Polymer Miscibility by Fluorescence Techniques. Blends of Styrene Copolymers Carrying

- Hydrogen Bond Donors with Polymethacrylates", *Macromolecules* 22, 159 (1989).
21. Albert, B., Jérôme, R., Teyssié, P., Smyth, G., Boyle, N.G. e McBrierty, J., "Investigation of Compatibility in Syndiotactic Poly (Methyl Methacrylate)/Poly(Vinyl Chloride) Blends", *Macromolecules* 18, 388 (1985).
22. Zhao, Y. e Prud'homme, R.E., "A Nonradiative Energy Transfer Fluorescence Study Blends of Poly(Vinyl Chloride) and Poly(Methyl Methacrylates) of Different Tacticities and Molecular Weights", *Macromolecules* 23, 713 (1990).
23. Zhao, Y. e Prud'homme, R.E., "A Nonradiative Energy Transfer of Miscible Polymer Blends. Influence of the Concentration of Fluorescent Chromophores in Labeled Polymers", *Macromolecules* 24, 2103 (1991).
24. Zhao, Y. Lévesque, J., Roberge, P.C. e Prud'homme, R.E., "A Study of Polymer Blends by Nonradiative Energy Transfer Fluorescence Spectroscopy", *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 27, 1955 (1989).
25. Ubrich, J.M., Larbi, F.B.C., Halary, J.L., Monnerie, L., Bauer, B.J. e Han, C.C., "Molecular Weight Effects on the Phase Diagram of Polystyrene - Poly(Vinyl Methyl Ether) Blends", *Macromolecules* 19, 810 (1986).
26. Halary, J.L. e Monnerie, L., "Fluorescence Quenching of Anthracene - Labelled Polystyrene by Poly(Vinyl Methyl Ether). A New Approach for the Analysis of Phase Separation Phenomena" em "Photophysical and Photochemical Tools in Polymer Science", Winnik, M.A. (Ed.) - D. Reidel Publishing Company - Dordrecht - 589 (1986).
27. Guillet, J.E., "Mass Diffusion in Solid" em "Photophysical and Photochemical Tools in Polymer Science", Winnik, M.A. (Ed.) - D. Reidel Publishing Company - Dordrecht - 467 (1986).
28. Sperling, L.H., "Introduction to Physical Polymer Science", John Wiley & Sons Inc. - New York - 247 (1986).
29. Atvars, T.D.Z., Bortolato, C.A., Dibbern-Brunelli, D. e Sabadini, E., "Study of Relaxation Processes in Solid Polyethylene Glycol 600 by Photoluminescence Technique", *J. Appl. Polym. Sci.* 49, 167 (1991).

30. Atvars, T.D.Z., Sabadini, E. e Martins-Franchetti, S.M., "Study of Secondary Relaxations of Polyethylene by Photoluminescence Technique", *Eur. Polym. J.* 29, 1259 (1993).
31. Martins-Franchetti, S.M. e Atvars, T.D.Z., "Photoluminescence Study of β Relaxation of Polyethylene Blends", *J. Appl. Polym. Sci.* - aceito para publicação. (1993).
32. Bortolato, C.A., Atvars, T.D.Z. e Dibbern-Brunelli, D. "Exciton Splitting of Fluorescein Disodium In Polyethylene Glycol 600", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* 59, 123 (1991).
33. Sabadini, E e Atvars, T.D.Z., "Estudo de Relaxações em Polímeros usando Sondas Luminescentes", *Química Nova* 12, 318 (1989).
34. Bokobza, L., "Investigation of Local Dynamics of Polymer Chains in the Bulk by the Excimer Fluorescence Technique", *Prog. Polym. Sci.* 15, 337 (1990).
35. Winnik, M.A., "Luminescence Techniques to Study the Morphology of Prototype Industrial Materials" em "Photophysical and Photochemical Tools in Polymer Science", Winnik, M.A. (Ed.) - D. Reidel Publishing Company - Dordrecht - 611 (1986).
36. Atvars, T.D.Z., Sabadini, E., Elias, C.A.B., Talhavini, M. e Martins-Franchetti, S.M., "Studies of Polymer Relaxation Processes using Luminescent Probes" em "Trends in Photochemistry and Photobiology", volume 3, Council of Scientific Research Integration, Índia, aceito para publicação (1993).
37. Elias, C.A.B., Talhavini, M. e Atvars, T.D.Z., "Estudo de Relaxações do Poliestireno através do Uso de Sondas Luminescentes", *Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros - São Paulo - Brasil - 1054* (1993).
38. Atvars, T.D.Z., Bortolato, C.A., Dibbern-Brunelli, D., "Electronic Absorption and Fluorescence Spectra of Xanthene Dyes in Polymers", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* 68, 41 (1992).
39. Kroschwitz, J.I. (Ed.), "Enycl. Polym. Sci. Eng.", John Wiley & Sons - New York - 17, 393 (1989).
40. Meyer, E.F., Jamieson, A.M., Simha, R., Palmen, J.H.M, Booiij, H.C. e Maurer, F.H.J., "Free Volume Changes in Poly(Vinyl Acetate) Measured by Fluorescence Spectroscopy", *Polymer* 31, 243 (1990).
41. de Oliveira, M.G., Tese de Doutorado, "Estudo de Propriedades de Polímeros através de Sondas Fotocromáticas" (1992).

42. Elias, C.A.B., Tese de Doutorado, em andamento.
43. Balliestri, A., Foti, A., Montando, G. e Scamporrino, E., "Evolution of Aromatic Compounds in Thermal Decomposition of Vinyl Polymers", *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 18, 1147 (1990).
44. Barton, A.F.M. (ed.), "CRC Handbook of Solubility Parameter and Other Cohesion Parameters", CRC Press - Flórida - IV-341 a 344, IV-357 (1985).
45. Mark, H.F., Othmer, D.F. Overberger, C.G. e Seaborg, G.T. (Ed.), "Encycl. Chem. Tech.", John Wiley & Sons - New York - 23, 710 (1983).
46. Kroschwitz, J.I. (Ed.), "Enycl. Polym. Sci. Eng.", John Wiley & Sons - New York - 17, 167 (1989).
47. Peppas, N.A., Hansen, P.J., "Crystallization Kinetics Of Poly(Vinyl Alcohol)", *J. Appl. Polym. Sci.* 27, 4787 (1982).
48. Hopfinger, A.J., Koehler, M.G., Pearlstein, R.A., Tripathy, S.K., "Molecular Modeling of Polymers. IV- Estimation of Glass Transition Temperatures", *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 26, 2007 (1988).
49. Wadekar, S.D., Mehta, H.U., Kulshreshtha, A.K., Deweltz, N.E. e Trivedi, J.J., "Evaluation of Crystallinity in Poly(Vinyl Alcohol) and its Oxidation Products by X-Ray Diffraction", *Indian J. Text. Res.* 7, 82 (1982).
50. Dibbern-Brunelli, D. e Atvars, T.D.Z., "Fluorescence Spectroscopy of Relaxation Process in Poli(vinyl acetate) and Poly(vinyl alcohol) Blends", em preparação (1994).
51. Yamaura, K. e Matsuzawa, S., "Properties of Syndiotacticity-Rich Poly(Vinyl Alcohol) Thin Film in Water. I-Effect of the Load on the Extension of Untreated Thin Film in Water", *J. Appl. Polym. Sci.* 29, 4009 (1984).
52. Ohgi, H. e Sato, T., "Properties of Highly Isotactic Poly(Vinyl Alcohol)", *Macromolecules* 26, 559 (1993).
53. Markuszewski, R. e Diehl, H., "The Infrared Spectra and Structures of the Three Solid Forms of Fluorescein and Related Compounds", *Talanta* 27, 937 (1980).
54. Matsumoto, M., Sakaguchi, T., Kimura, H., Doi, M., Minagawa, K., Matsuzawa, Y. e Yoshikawa, K., "Direct Observation of Brownian Motin of Macromolecules by Fluorescence Microscopy", *Pure & Appl. Chem.* 57, 1727 (1985).

55. Zanker, V. e Peter, W., "Die Prototropen Formen des Fluoresceins", *Chem. Ber.* 91, 572 (1958).
56. Martin, M.M. e Lindqvist, L., "The pH Dependence of Fluorescein Fluorescence", *J. Lum.* 10, 281 (1975).
57. Diehl, H. e Markuszewski, R., "Studies on Fluorescein. II- The Solubility and Acid Dissociation Constants of Fluorescein in Water Solution", *Talanta* 32, 159 (1985).
58. Dibbern, D. N., "Estudo Espectroscópico da Fluoresceína em Poli(álcool vinílico) e Poli(acetato de vinila)", Tese de Mestrado (1989).
59. Dibbern-Brunelli, D. e Atvars, T.D.Z., "Electronic Absorption and Fluorescence Spectra of Fluorescein in Aprotic Solvents", *Spec. Lett.* 23, 627 (1990).
60. Chen, S.-C., Nakamura, H. e Tamura, Z., "Supplemental Studies on Relationship between Structure and Spectrum of Fluorescein", *Chem. Pharm. Bull.* 27, 475 (1979).
61. Mchedlov-Petrosyan, N.O., "Ionization Constants of Fluorescein", *J. Anal. Chem. USSR* 34, 812 (1972).
62. Klein, U.K.A. e Hafner, F.A., "A New Dual Fluorescence with Rhodamine B Lactone", *Chem. Phys Lett.* 43, 141 (1976).
63. Abrosinova, N.V. e Stepanova, A.G., "Fluorescence of the Lactone of 5-Aminofluorescein", *Zh. Prikl. Spek.* 42, 590 (1985).
64. Martin, E., Pardo, A., Guijarro, M.S. e Fernandez-Alonso, J.I., "Photophysics Properties of Fluorescein in Alcoholic Medium for Different pH", *J. Mol. Struct.* 142, 197 (1986).
65. Ibraev N.K., Ketsle, G.A., Levshin, L.V., Soinikov, Y.A. e Yuzhakov, V.I., "Annihilation-Delayed Fluorescence of Eosin and Rhodamine 6G and Poly(vinyl alcohol) Films", *Zh. Prikl. Spek.* 36, 750 (1982).
66. Mieloszyk, J., Drabent, R. e Siódmiak, J., "Phosphorescence and Fluorescence of Poly(vinyl alcohol) Films", *J. Appl. Polym. Sci.* 34, 1577 (1987).
67. Basha, A.F. e Badawy, M.E., "Electrical Properties of PVA-PVAc Blends", *J. Polym. Mater.* 3, 235 (1986).
68. Basha, A.F., Amin, M., Osman, H. e Badawy, M.E., "Study of Thermal Currents in Vinyl Polymers. I- Effect of Blending", *Indian J. Phys.* 60A, 346 (1986).

69. Stokr, J. e Schneider, B., "Vibration Spectra of Poly(vinyl acetate) and Model Substances", *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* 28, 1947 (1963).
70. Tadokoro, H., "Infrared Studies of Polyvinyl Alcohol by Deuteration of its OH Groups", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 32, 1252 (1959).
71. Wang, H.-L. e Fernandez, J.E., "Blends of Polypyrrole and Poly(vinyl alcohol)", *Macromolecules* 26, 3336 (1993).
72. Tadokoro, H., Syûzô, S. e Nitta, I., "The Crystallinity of Solid High Polymers. I- The Crystallinity of Poly vinyl Alcohol Film", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 28, 559 (1955).
73. Tadokoro, H., "Crystallization-sensitive Band of Polyvinyl Alcohol", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 32, 1334 (1959).
74. Peppas, N.A. e Merrill, E.W., "Poly(vinyl alcohol) Hydrogels. Reinforcement of Radiation-Crosslinked Networks by Crystallization", *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 14, 441 (1976).
75. Deshpande, U.D. e Thyagarajan, G., "Polarized Infrared Transmission Study of Oriented Polyvinyl Alcohol (PVA) Films", *Indian J. Pure & Appl. Phys.* 22, 615 (1984).
76. Krimm, S., Liang, C.Y. e Sutherland, G.B.B.M., "Assignment of the OH In-Plane Deformation Frequency", *J. Chem. Phys.* 25, 778 (1956).
77. Iwamoto, R., Miiya, M. e Mima, S., "Determination of Crystallinity of Swollen Poly(Vinyl Alcohol) by Laser Raman Spectroscopy", *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* 17, 1507 (1979).
78. Moskala, E.J., Runt, J.R. e Coleman, M.M., "Poly(vinyl phenol) Blends with Poly(vinyl acetate) and Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers" em "Multicomponent Polymer Materials", Paul, D.R. e Sperling, L.H. (Editores) - *Advances in Chemistry Series 2*", Am. Chem. Soc., Washington DC, 77 (1986).
79. J.J. Dekkers, G. Ph. Hoornweg, C. Maclean e N.H. Velthorst, "Emission Spectra of Naphthalene, Anthracene and Naphtacene Oriented in Stretched Polyethylene and in Shpolskii Matrices", *Chem. Phys.* 5, 393 (1974).

APÊNDICE 1: Microscopia Ótica de Fluorescência:**1.1- Introdução:**

Quando uma amostra é introduzida em um microscópio ótico, as várias regiões da mesma interagem diferentemente com a iluminação e originam o contraste de imagem. Esta imagem pode resultar de vários efeitos como: difração, refração, reflexão, espalhamento, interferência, polarização, absorção e fluorescência, sendo que cada microscópio é desenhado para observar cada um desses efeitos. A microscopia com luz polarizada é a mais comumente aplicada ao estudo de polímeros [1].

Geralmente, a microscopia de absorção é realizada com amostras contendo substâncias coloridas, utilizando um microscópio ótico com luz visível normal. No entanto, este tipo de microscopia é limitado pelo foco, particularmente em aumentos maiores, o que resulta na necessidade de amostras menos espessas e somente as espécies absorventes com coeficientes de extinção altos produzirão um contraste satisfatório [1].

A vantagem principal da microscopia de absorção ultravioleta (UV) (230-400nm) é a existência de um número grande de compostos que absorvem nessa região e apresentam um coeficiente de absorção alto. Uma outra vantagem do microscópio de absorção UV é sua utilização para a microscopia ótica de fluorescência [1]. Neste caso, as substâncias que absorvem radiação na região do UV, emitem fluorescência na região do visível. A conversão das imagens UV para imagens no visível pode ser realizada através de fotografia, telas fluorescentes, detecção fotoeletrônica, recepção por televisor e conversores de imagem [2].

Billingham e Calvert [3] reportaram uma série de aplicações da microscopia UV ao estudo de polímeros: (a) estudos da rejeição de aditivos que absorvem UV, pelos esferulitos em crescimento durante a cristalização do polímero fundido, permitindo a determinação dos coeficientes de difusão dos aditivos; (b) medidas das razões de difusão em polímeros sólidos, utilizando compostos que absorvem UV; (c) estudo da morfologia de polímeros, uma vez que os aditivos que absorvem UV são concentrados na fase amorfa e indicam a sua distribuição; (d) estudos da

distribuição da degradação oxidativa em polímeros, através da reação dos produtos da oxidação com compostos que absorvem UV.

Weigmann [4] e Heilweil [5] utilizaram a técnica de microscopia ótica de fluorescência para investigar a distribuição de produtos lubrificantes, anti-estáticos, que são adicionados a fios, fibras e tecidos, para que forneçam proteção durante o processamento dos mesmos.

Billingham e Calvert [3] ainda investigaram a mistura e interpenetração de polímeros através da ligação covalente de moléculas fluorescentes, que emitem na região do visível, a um dos polímeros. Neste caso, foi utilizada a microscopia ótica de fluorescência.

Atvars et al. [6-10] têm realizado estudos de filmes de homopolímeros e blendas poliméricas, no que se refere à morfologia e presença de defeitos na superfície, através do uso de corantes fluorescentes (fluoresceína e antraceno) dissolvidos nas matrizes, utilizando a técnica de microscopia ótica de fluorescência. Esses estudos diferem dos estudos de Billingham e Calvert [3], pois não envolvem a ligação covalente de compostos fluorescentes, apresentando como característica principal, uma maior simplicidade do ponto de vista experimental.

1.2- Detalhes do Microscópio Ótico de Fluorescência:

O microscópio ótico de fluorescência utiliza, para selecionar a faixa de comprimento de onda de excitação, os seguintes componentes: dois filtros de vidro primários e uma cassete de ondas.

O cassete de ondas é composto por vários espelhos dicróticos, sendo cada um deles apropriado para selecionar uma determinada faixa de excitação. O espelho dicrótico consiste em um filtro de interferência multidielétrico especial, posicionado a um ângulo de 45° em relação ao feixe de luz incidente e tem a função de refletir a luz de comprimentos de onda menores e transmitir a luz de comprimentos de onda maiores. Conseqüentemente, o espelho dicrótico separa a luz fluorescente da radiação de excitação. Neste caso, o espelho dicrótico transmite somente comprimentos de onda acima de 410nm [2].

A iluminação utilizada foi do tipo epi. Neste tipo de iluminação, a radiação UV de excitação selecionada pelos filtros primários e espelho dicróico passa pela objetiva e incide sobre a amostra. A seguir, tanto a luz emitida pela amostra como o feixe de excitação refletido retornam à objetiva, que desempenha, também, a função de condensador [11]. 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. Por esta razão, pode-se observar, no campo de visão, uma imagem colorida, característica da emissão, contra um fundo escuro [2].

Portanto, na iluminação epi, a lâmpada de xenônio (feixe de excitação na região do ultravioleta) foi utilizada na posição incidente e a lâmpada de tungstênio-halogênio foi utilizada na posição transmitida.

Obteve-se fotomicrografias do mesmo campo de visão de dois modos diferentes. No primeiro, utilizou-se somente a lâmpada de xenônio incidente, resultando em uma fotomicrografia, onde se observa a emissão verde da fluoresceína, sobre um fundo escuro. Este tipo de fotomicrografia é importante para a análise da superfície da amostra. No segundo tipo de fotomicrografia, foram utilizadas as duas lâmpadas (xenônio e halogênio-tungstênio) e neste caso, o microscópio torna-se um microscópio ótico convencional, podendo-se observar a morfologia da amostra sobre um fundo claro, cuja cor pode variar, dependendo do filtro de vidro por onde passa a luz branca (transmitida). É possível distinguir, também, domínios da amostra que emitem mais intensamente. Este tipo de fotomicrografia permite que se analise toda a massa polimérica (*bulk*), bem como o seu relevo.

1.3- Referências:

1. Billingham, N.C. e Calvert, P.D., "Applications of Ultra-Violet Microscopy to Polymers" em "Developments in Polymer Characterization - 3", Dawkins, J.V. (Ed.) - Applied Science Publishers. - Ripple Road - England, 229 (1982).
2. Pluta, M., "Advanced Light Microscopy", Elsevier - Amsterdam - 2 (Specialized Methods) - 211 (1991).

3. Billingham, N.C. e Calvert, P.D., "Applications of Ultra-Violet Microscopy to Studies of the Oxidation and Stabilization of Polymers", *Pure & Appl. Chem.* 57, 1727(1985).
4. Weigmann, H.-D., "Analysis of Finish Distribution on Textile Substrates", *Text. Chem. Colorist* 23, 19(1991).
5. Heilweil, H.G., "Microfluorometry to Study the Distribution of Finishes on Fibers, Yarns and Fabrics", *Notes on Research*, 463, 1(1992).
6. Atvars, T.D.Z., Coltro, L. e Martins-Franchetti, S.M., "O Uso de Moléculas Fluorescentes Aplicado ao Estudo de Morfologia de Polímeros e Blendas", Livros de Resumo - 3º Encuentro Latinoamericano de Fotoquímica e Fotobiología - Mar Del Plata - Argentina - FE-12 (1991)
7. Atvars, T.D.Z., Dibbern-Brunelli, D. e Martins-Franchetti, S.M., "Studies of Polymers and Polymer Blends Microscopy", 14th IUPAC Symposium on Photochemistry - Leuven - Bélgica - Abstract P.99 (1992).
8. Atvars, T.D.Z., Dibbern-Brunelli, D. e Martins-Franchetti, S.M., "Morphological Studies of Polymers and Polymer Blends by Fluorescence Optical Microscopy", 3º Simpósio Latinoamericano de Polímeros - Caracas - Venezuela - 323-330 (1992).
9. Dibbern-Brunelli, D. e Atvars, T.D.Z., "Microscopia Ótica de Fluorescência de Blendas Poliméricas de Poli(Álcool Vinílico) e Poli(Acetato de Vinila)", Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros - São Paulo - Brasil - 1092 (1993).
10. Coltro, L. e Atvars, T.D.Z., "Determinação da Área Superficial de Filmes Poliméricos por Espectroscopia de Fluorescência", Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros - São Paulo - Brasil - 1014 (1993).
11. White, R.A., Kutz, K.J. e Wampler, J.E., "Fundamentals of Fluorescence Microscopy" em "Topics in Fluorescence Spectroscopy - 1", Lokowicz, J.R. (Ed.), Plenum Press - New York - 379(1991).