



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA DE CAMPINAS**

DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

***“PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DE POLÍMEROS  
MODIFICADOS COM GRUPOS EMISSORES:  
POLIETILENOS RETICULADOS E  
POLI(METACRILATO DE METILA)”***

Tatiana Duque Martins

Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars

**Campinas**

**Outubro de 2006**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA  
DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

*Martins, Tatiana Duque.*

M366p *Propriedades fotofísicas de polímeros modificados com grupos emissores: polietilenos reticulados e poli(metacrilato de metila) / Tatiana Duque Martins. -- Campinas, SP: [s.n], 2006.*

Orientadora: Teresa Dib Zambon Atvars.

Tese - Universidade Estadual de Campinas,  
Instituto de Química.

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

**Título em inglês:** Photophysical properties of polymers modified with light-emitting groups: crosslinked polyethylenes and poly(methyl methacrylate)

**Palavras-chaves em inglês:** Fluorescence, PMMA, Polyethylene, Photophysical properties

**Área de concentração:** Físico-Química

**Titulação:** Doutor em Ciências

**Banca examinadora:** Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars (orientadora), Profa. Dra. Leni Campos Akcelrud, Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Junior, Profa. Dra. Ana Flávia Nogueira, Prof. Dr. Rogério Custódio.

**Data de defesa:** 02/10/2006

## ***Dedico***

*Este trabalho à minha mãe, Thalita, Tales e à minha avó in memoriam...*

*A verdade não precisa ser encontrada... ela vive dentro de cada coração, ao alcance de todas as mãos que tenham a habilidade de reconhecê-la e a sabedoria de não desperdiçá-la.*

## **AGRADEÇO**

- ✓ A Deus por colocar à minha frente pessoas leais e situações inusitadas...
- ✓ À minha família, Fátima, Gerson, Tales, Thalita, por todo o apoio e por cada momento especial que me proporcionaram;
- ✓ Ao Lucas por todos os dias que me tem dedicado e por estar sempre onde eu preciso;
- ✓ À professora Teresa, por sua constante e segura orientação e por sua inestimável amizade;
- ✓ Ao Walmir, à Sahori, ao Marcelão e ao Valter por tantos anos de amizade e convívio tão precioso;
- ✓ À Neife, Davison, Raquel, Cassiana, Bárbara, Rafael, Eduardo e Hueder pela amizade e por tornarem meus dias no *lab* mais agradáveis;
- ✓ Ao Nereu, Mestre, amigo, conselheiro, pela amizade, grande apoio e por me guiar quando eu mais precisei;
- ✓ Ao Marcus e à Renata pela especial amizade e dedicação;
- ✓ Ao Edvaldo, por tantos anos de sincera amizade e carinho e por contribuir tanto para a formação da pessoa que sou hoje;
- ✓ Ao Seu Oliver e Jener pela amizade e carinho;
- ✓ Ao Fontana por sua amizade e todo o auxílio que me prestou;
- ✓ Ao Prof. Weiss pela amizade, orientação e oportunidades que me concedeu;
- ✓ Ao Chuping pela inestimável amizade e companheirismo;
- ✓ À Inez, Kim, Charles, Michael e Dwayne, por terem sido minha família e meu suporte quando os meus não puderam estar comigo;
- ✓ A Jinqi, Xiao, Kefeng, Mathew, Urbashi pela agradável convivência;
- ✓ À Profa. Leni e à Joseane pela colaboração;
- ✓ À Cassiane, Goiano, And, André Potenza, Renata Pietri e Carlos pela amizade constante;
- ✓ Ao Plinio por ter-me feito crescer...
- ✓ Ao Mel...
- ✓ Ao Bon Jovi, The Beatles, Mr. Big, Creed, Pearl Jam, Pride, Elvis, MTV, Telecines;
- ✓ Ao CNPq e à CAPES pelo auxílio financeiro.

## **CURRICULUM VITAE**

### **TATIANA DUQUE MARTINS**

Rua : Dr. Shigeo Mori, 589      Cidade Universitária – Campinas/SP, CEP: 13083-760

Fone: (19)3289-0279 / (19)9107-0356

e-mail: [tati.duque@gmail.com](mailto:tati.duque@gmail.com)

Nascida em 24/02/1977

#### **FORMAÇÃO ACADÊMICA**

##### **DOCTORADO EM QUÍMICA – ÁREA DA FÍSICO-QUÍMICA**

UNICAMP –Campinas/SP-03/2002 –10/2006

##### **ESTÁGIO DE DOCTORADO NO EXTERIOR: GEORGETOWN UNIVERSITY – PROF. RICHARD WEISS**

WASHINGTON DC/EUA-07/2003-12/2003.

##### **MESTRADO EM QUÍMICA – ÁREA DE FÍSICO-QUÍMICA**

UNICAMP -01/1999 – 08/2001

##### **LICENCIADA E BACHAREL EM QUÍMICA**

UNICAMP-03/1995- 12/1998

#### **EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL**

##### **ESTÁGIO DOCENTE – FÍSICO-QUÍMICA EXPERIMENTAL, QUÍMICA GERAL EXPERIMENTAL E QUÍMICA INORGÂNICA EXPERIMENTAL**

UNICAMP – Programa de Estágio Docente- 01-07/2004, 01-07/2003 e 01-07/2000

#### **PUBLICAÇÕES E TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS**

✓      A.M. Machado, T.D. Martins, L.Y.A. Dávila, R. Giro, M.J. Caldas, T.D.Z. Atvars, L.C. Akcelrud, *Photoluminescence Studies of Phenantrene – Azomethyne Conjugated – Nanoconjugated Multiblock Copolymer*, - *Macromolecules*, 39 (9): 3398-3407, 2006.

✓      T.D. Martins, J.V. Gulmine, L. Akcelrud, R.G. Weiss, T.D.Z. Atvars, *Relaxation Processes in Crosslinked Low Density Polyethylenes by Fluorescence Spectroscopy*, *Polymer*, 47, 7414-7424, 2006.

- ✓ Deichmann, V.A.F., Noronha, P., Martins, T.D., Atvars, T.D.Z., Akcelrud, L., *Structural Control of Photoluminescence of Four Poly(urethane-urea-co-1,3,5-triazine)s: Synthesis and Characterization*, J. Luminescence, - aceito para publicação – 2006.
- ✓ T.D. Martins, S.B. Yamaki, E.A. Prado, T.D.Z. Atvars, “*Broadening of Fluorescence Spectra of Hydrocarbons in Ethylene-vinyl Acetate Copolymers and the Dynamics of the Glass Transition*”, Journal of Photochemistry and Photobiology A – Chemistry, 156, 91-103, 2003.
- ✓ INTER-AMERICAN PHOTOCHEMICAL SOCIETY – IAPS – T.D. Martins, T.D.Z. Atvars, *Miscibility of a PMMA-Cz/MEH-PPV Blend Studied By Fluorescence Spectroscopy Techniques*-Salvador/ BA – 06/2006
- ✓ XXITH IUPAC SYMPOSIUM ON PHOTOCHEMISTRY – T.D Martins, T. D. Z. Atvars, “*Fluorescence Spectroscopy applied to the Investigation of Relaxation Processes in Crosslinked Low Density Polyethylenes* “ - Quioto – Japão- 04/2006.
- ✓ VIII ELAFOT – ENCONTRO LATINO-AMERICANO DE FOTOQUÍMICA E FOTOBIOLOGIA – T.D. Martins, R.G. Weiss, T.D.Z. Atvars, “*Photophysics of Poly(methyl-methacrylate-co-9H-ethanol-carbazolyl-methacrylate): Temperature Dependent Fluorescence Spectra*” – La Plata – Argentina - 11/2004.
- ✓ VIII CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS (ABPol) - T.D. Martins, T.D.Z. Atvars, “*Processos de Relaxações e Miscibilidade em Blendas de PMMA-Cz/MEH-PPV*”, Águas de Lindóia –SP - 11/2005.
- ✓ VII CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS (ABPol) –T.D. Martins, T.D.Z. Atvars, “*Espectroscopia de Fluorescência Dinâmica e Estacionária para Investigação de Microambientes em Polímeros Semicristalinos*”, Belo Horizonte –MG - 11/2003.
- ✓ XIXTH IUPAC SYMPOSIUM ON PHOTOCHEMISTRY – T.D Martins, E.A.P. Prado, S. B., Yamaki, T. D. Z. Atvars, “*Spectral broadening of the fluorescence spectra of aromatic hydrocarbons and the dynamics of the glass transition of ethylene-vinyl acetate copolymers* “ Budapeste- Hungria – 07/2002.
- ✓ VI CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS –T.D. Martins, T.D.Z. Atvars, “*Relaxações em polímeros sólidos usando espectroscopia de fluorescência de hidrocarbonetos aromáticos* ”- Gramado-RS - 11/2001.
- ✓ V CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS – T.D.Z. Atvars, M. Talhavini, M. Christoff, S.B. Yamaki, W. Corradini, E.A. Prado, T.D. Martins, M.C.P. Cruz, A. P. Graff “*Alguns Processos Fotofísicos e Fotoquímicos Aplicados à Ciência de Polímeros*”. – Teresópolis-RJ – 09/1999.
- ✓ ENCONTRO LATINO AMERICANO DE FOTOQUÍMICA - ELAFOT “*Descrição de Alguns Processos Fotofísicos e Fotoquímicos Aplicados a Propriedades de Polímeros*” T.D.Z. Atvars, M. Talhavini, S.B. Yamaki, W. Corradini, E.A. Prado, T.D. Martins, M.C.P. Cruz, A. P. Graff – 1999.

## RESUMO

Sistemas constituídos de fluoróforos com características fotofísicas distintas, mas que têm em comum a alta sensibilidade às mudanças do meio imediatamente ao seu redor foram estudados neste trabalho. Fluoróforos usados como dopantes em materiais poliméricos têm sua resposta óptica grandemente influenciada pelas diferenças das propriedades locais do meio em que se encontram, informando sobre as características apenas da cavidade polimérica em que estão inseridas. Neste trabalho foram usados o pireno e um derivado de carbazol como sensores fluorescentes. O pireno foi ligado quimicamente a uma série de polietilenos de baixa densidade com graus de reticulação variável, com a finalidade de se determinar a influência da reticulação pode ter sobre os processos de relaxação sofridos pelo polímero. O derivado de carbazol foi quimicamente ligado ao poli(metacrilato de metila-co-ácido metacrílico) (PMMA-co-MAA) com a finalidade de se estudar os processos de relaxações do copolímero. Um blenda deste copolímero com o poli(2-metoxi-5-(2'-etil-hexiloxi)-1,4-fenilenovinileno), ou *MEH-PPV*. Combinando-se as técnicas de espectroscopia fotoestacionária com a espectroscopia com resolução temporal e a microscopia de fluorescência, informações sobre a miscibilidade da blenda e sobre o mecanismo pelo qual ocorre a transferência de energia entre os componentes das blendas foram obtidas.

## ***ABSTRACT***

Fluorescent systems with interesting photophysical properties were the aim of this work. Fluorescent molecules sorbed into polymeric matrices can act as local probes for any mechanical processes that occur leading to changes in the optical response of the probe. In this work pyrene and a carbazole derivative were employed as fluorescent sensor for relaxation processes of polymeric matrices. Pyrene was attached to a series of low density polyethylene with distinct crosslink amounts in order to verify the influence of the crosslink density in the occurrence of the mechanical relaxation processes. Carbazolyl groups were attached to a poly(methylmethacrylate) –co- (methacrylic acid) and the temperatures where its relaxation processes were determined. This modified copolymer were used as component of a blend with poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylenevinylene) (MEH-PPV). By using several fluorescence spectroscopy techniques as steady-state spectroscopy, time-resolved fluorescence spectroscopy and fluorescence microscopy, information about blend component miscibility and energy transfer mechanisms were obtained.

# ÍNDICE

<b>I. Introdução.....</b>	<b>1</b>
I.1. Processos fotofísicos.....	1
I.2. Probabilidade de transições.....	2
I.3. Regras de seleção.....	3
I.3.a. Regra de seleção de multiplicidade de spin .....	3
I.3.b. Regra de seleção de simetria .....	4
I.4. Processos radiativos.....	5
I.5. Processos não radiativos.....	7
I.6. Parâmetros da fluorescência .....	8
I.6.a. Decaimento de fluorescência.....	9
I.7. Processos bimoleculares .....	13
I.7.a. Formação de excímeros .....	13
I.7.b. Migração de energia .....	15
I.8. Efeito do meio.....	20
I.9. Efeito da temperatura .....	24
I.10. Aplicações da espectroscopia de fluorescência no estudo dos Processos de relaxações de polímeros.....	27
I.11. Sistemas luminescentes de interesse neste trabalho.....	32
I.11.a. Carbazol.....	32
I.11.b. MEH-PPV.....	35
I.12. Fluorescência e a miscibilidade de blendas .....	38
I.12.a. Mecanismos de separação de fases em Blendas poliméricas e dependência com a temperatura .....	40
<b>II. Objetivos.....</b>	<b>48</b>
<b>III. Procedimentos Experimentais .....</b>	<b>49</b>
III.1. Preparação das amostras.....	49
III.1.a. Pireno ligado covalentemente a polietileno de alto grau de reticulação (XLPE) .....	49
III.1.b. Preparação do 1-pirenocarboxialdeído-p-toluensulfonil-hidrazona .....	52
III.1.c. Preparação do 1-pirenil-diazometano .....	53
III.1.d. Dopagem dos filmes poliméricos .....	54
III.1.e. Irradiação .....	55
III.2. Preparação do Poli(metacrilato de metila-co-metacrilato de carbazóila)- PMMA-Cz.....	55
III.3. Blenda de PMMA-Cz/MEH-PPV.....	57
III.4. Métodos.....	58

<b>IV. Resultados e Discussão</b> .....	<b>62</b>
<i>IV.1. Polietileno reticulado</i> .....	62
IV.1.a. Caracterização .....	62
IV.1.b. Espectroscopia de fluorescência.....	68
IV.1.c. Efeito da temperatura .....	79
IV.1.d. Processos de relaxação .....	86
IV.1.e. Considerações.....	90
<i>IV.2. PMMA-Cz</i> .....	93
IV.2.a. Caracterização .....	93
IV.2.b. Propriedades fotofísicas do PMMA-Cz.....	95
IV.2.c. Efeito da Temperatura sobre a Luminescência Estacionária .....	111
IV.2.d. Processos de relaxação no PMMA-Cz.....	121
IV.2.e. Considerações.....	124
<i>IV.3. Blenda PMMA-Cz/MEH-PPV</i> .....	125
IV.3.a. Caracterização .....	125
IV.3.b. Propriedades fotofísicas da blenda de PMMA-Cz/MEH-PPV .....	126
IV.3.c. Tempos de decaimento da fluorescência da blenda de PMMA-Cz/MEH-PPV .....	136
IV.3.d. Miscibilidade da blenda de PMMA-Cz/MEH-PPV .....	148
IV.3.e. Efeito da estrutura dos copolímeros sobre a miscibilidade .....	156
IV.3.f. Processos de relaxação dos componentes na blenda de PMMA-Cz/MEH-PPV .....	157
IV.3.g. Considerações.....	159
<b>V. Conclusões</b> .....	<b>161</b>
<b>VI. Referências Bibliográficas</b> .....	<b>163</b>
<b>VII. Apêndice</b> .....	<b>179</b>

# I. INTRODUÇÃO

## I.1. Processos fotofísicos <sup>1,2</sup>

O processo físico resultante da excitação eletrônica de uma molécula por meio da incidência de radiação eletromagnética não ionizante, ou fótons, é o chamado *processo fotofísico*<sup>1</sup>. De acordo com o número de eventos e de grupos envolvidos na transição, os processos fotofísicos podem ser classificados como *unimoleculares* ou *bimoleculares*.

Os *processos unimoleculares* são aqueles que ocorrem em uma única molécula. São eles <sup>1</sup>:

- *Absorção radiativa*: absorção de um fóton, a molécula é enviada a um estado eletrônico de maior energia.
- *Luminescência*: a molécula passa de um estado eletrônico mais energético para outro menos energético por meio da emissão de um fóton.
- *Transições não-radiativas*: a molécula passa de um estado para outro, termicamente.

Os *processos bimoleculares* envolvem duas ou mais moléculas que interagem entre si. Quando envolve a interação entre duas moléculas da mesma espécie, é chamado de processo *bimolecular homopolar*. A interação entre duas ou mais moléculas de espécies diferentes caracteriza o processo *bimolecular heteropolar*. São eles <sup>1</sup>:

- *Processos de perturbação*: são o resultado da interação entre moléculas próximas que gera uma perturbação dos níveis energéticos dos estados eletrônicos excitados, modificando as propriedades fotofísicas da molécula.
- *Processos de transferência e migração de energia*: resulta da interação entre duas moléculas, uma em um estado eletrônico excitado e outra no estado

fundamental, levando à transferência da energia de excitação através de processos radiativos ou não-radiativos.

- *Formação de complexo entre duas moléculas não-excitadas*: interação de forma a criar uma nova estrutura com propriedades fotofísicas distintas das características das moléculas de origem.
- *Formação de complexos entre uma molécula excitada no estado singlete e outra não-excitada*: as moléculas envolvidas podem ser de uma mesma espécie, gerando o complexo que se denomina *excímero*, ou de espécies distintas para formarem o *exciplexo* com características fotofísicas próprias.

## **1.2. Probabilidade de Transições<sup>1,2</sup>**

A ocorrência da transição eletrônica depende de fatores como a quantidade de energia envolvida no processo, da densidade de radiação que incide sobre a molécula, do fator de probabilidade da ocorrência do processo de absorção e da similaridade da configuração nuclear entre os estados eletrônicos excitado e fundamental. A energia total ( $E_t$ ) de uma molécula no estado eletrônico fundamental ou no estado eletrônico excitado é dada pela soma das energias eletrônica ( $E_e$ ), vibracional ( $E_v$ ) e rotacional ( $E_r$ ) naquele estado<sup>1</sup>:

$$E_t = E_e + E_v + E_r \quad (1)$$

Cada nível eletrônico contém inúmeros subníveis de energia que são relacionados aos modos vibracionais da molécula. Em uma *transição vibrônica* são envolvidos *estados vibrônicos* que contêm energia eletrônica e vibracional, de forma que cada processo de absorção eletrônica fornece um sistema de bandas com diferentes valores de energia vibracional.

A probabilidade da ocorrência das transições é determinada pela semelhança entre a configuração nuclear da molécula no estado eletrônico excitado e no estado eletrônico fundamental, como assume o *Princípio de Franck-Condon*<sup>1,2,3</sup>. Como o tempo necessário para que ocorra a transição eletrônica é

muito pequeno comparado ao necessário para a movimentação do núcleo, a transição vibrônica mais provável é aquela que não envolve mudanças nas coordenadas nucleares. O *máximo de Franck-Condon* corresponde à máxima sobreposição entre as funções de onda dos estados vibracionais dos estados eletrônicos fundamental e excitado. O conjunto de bandas vibracionais de um sistema de bandas de absorção é chamado *envelope de Franck-Condon* e seu máximo corresponde ao máximo de Franck-Condon ou ao ponto de maior sobreposição entre os estados vibracionais envolvidos a transição.

Assim, a probabilidade de transição está limitada por regras de seleção que surgem de certas propriedades dos estados eletrônicos excitados, como a simetria dos estados envolvidos, a diferença de energia entre eles e a multiplicidade de spin.

### ***1.3. Regras de Seleção***

#### ***1.3.a. Regra de Seleção de Multiplicidade de Spin<sup>1,2</sup>***

Transições de dipolo elétrico entre estados eletrônicos de multiplicidade diferentes são proibidas porque são ortonormais, o que significa que a integral de sobreposição entre elas é nula e o momento de transição se extingue. Se as funções são idênticas, ou seja, têm a mesma multiplicidade de spin, elas se sobrepõem, e isso significa que transições entre estados de mesma multiplicidade de spin são permitidas. É importante notar que essa regra de seleção assume que não há interações spin-orbital, quando, na verdade os elétrons podem mudar seu spin, apesar de fazê-lo muito lentamente. Devido a isso, existem interações spin-orbital e spin-spin que permitem a ocorrência de transições entre estados de multiplicidades de spin diferentes, embora com probabilidade bastante pequena<sup>1</sup>. Qualitativamente, esse acoplamento spin-orbital pode ser entendido tomando-se o campo magnético criado por um elétron que gira em torno de um núcleo.

### ***1.3.b. Regra de Seleção de Simetria <sup>1</sup>***

Se uma molécula pertence a um grupo pontual, suas funções de estados eletrônicos, assim como os orbitais moleculares para a configuração de equilíbrio nuclear no estado eletrônico fundamental e as coordenadas  $x$ ,  $y$ ,  $z$  pertencem a representações irredutíveis deste grupo pontual e então, o integrando de cada componente da integral do momento de transição para a configuração de equilíbrio,  $\mathbf{M}(Q_{eq}^G)$ , pertence ao mesmo grupo pontual. Uma integral pode ser diferente de zero somente se a representação a qual pertence o integrando for totalmente simétrica ou contenha a representação totalmente simétrica. Assim, se o grupo pontual ao qual a molécula pertence contém apenas representações não degeneradas, *o momento de transição da transição de um único elétron na direção dos eixos de coordenadas é diferente de zero somente quando o produto direto das representações das funções eletrônicas nas situações inicial e final da transição pertencer à mesma representação aos quais os eixos de coordenadas pertencem* e esta é a regra de seleção.

Isto significa que transições de dipolo elétrico entre estados eletrônicos de mesma simetria são proibidas e essa regra de seleção de simetria influencia as probabilidades de transição entre diferentes estados eletrônicos. Em sistemas com centro de inversão ou centro-simétricos, os estados são divididos em aqueles que têm paridade "par" ( $u$ ) e aqueles de paridade "ímpar" ( $g$ ), dependendo se a função de onda eletrônica é simétrica ou anti-simétrica, com respeito à reflexão no centro de gravidade<sup>1</sup>. A regra de seleção de paridade, que nada mais é que um caso especial da regra de seleção de simetria proíbe transições de dipolo elétrico entre estados de mesma paridade. Geralmente, quanto maior a simetria de uma molécula, maior é o número de espécies de simetria possíveis e então, menor é a probabilidade de se encontrar estados excitados com representações que sejam compatíveis às representações às quais pertencem os eixos de coordenadas. Ainda, mesmo quando a transição é permitida por simetria, se a sobreposição

entre as funções de onda dos estados eletrônicos inicial e final for muito pequena, a transição é substancialmente proibida.

Quando a simetria de uma molécula muda periodicamente devido a alguma vibração que seja totalmente simétrica, a simetria de suas funções de onda também sofre mudanças periodicamente, já que, de acordo com a *Aproximação de Born-Oppenheimer*, os elétrons se adaptam rapidamente às movimentações dos núcleos e então uma transição que era proibida por simetria passa a ser permitida.

A regra de seleção de simetria é também quebrada por perturbações causadas por interações moleculares nos estados eletrônicos.

Levando-se em consideração a probabilidade de ocorrência das transições eletrônicas e respeitadas as regras de seleção, os diversos processos pelos quais podem ocorrer estas transições podem ser classificados de acordo com sua natureza. Assim, pode haver o processo de excitação molecular, que envolve a absorção, pela molécula, da energia fornecida pelo fóton e é essencialmente um processo radiativo e os processos que objetivam o seu retorno ao estado de equilíbrio, ou os processos de desativação que envolvem a perda da energia em excesso através de *processos radiativos, não-radiativos, fotoquímicos ou quimiluminescentes*.

#### ***1.4. Processos Radiativos<sup>1,3</sup>***

Como mencionado anteriormente, a excitação da molécula orgânica que se dá por meio da absorção de fótons é um processo radiativo (**item 1.2**). Também os são os processos que envolvem a emissão de radiação quando uma molécula passa de um estado excitado *un* para outro de menor energia *lm* e podem ocorrer de forma espontânea ou induzida.

Em moléculas orgânicas, a emissão espontânea pode se dar de duas maneiras, dependendo dos estados eletrônicos envolvidos na transição:

- *Fluorescência*: quando ocorre entre estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin e geralmente envolve processos que partem do estado eletrônico excitado singlete  $S_1$  de menor energia para o estado eletrônico fundamental  $S_0$ . A fluorescência ocorre primariamente a partir do nível vibracional  $v=0$  do estado eletrônico  $S_1$ . Essa condição é geralmente válida para moléculas em meio condensado, por exemplo, em solução, mas não é necessariamente verdadeira quando na fase de vapor, na qual moléculas não podem perder sua energia vibracional em excesso através de colisões. A fluorescência da maioria das moléculas orgânicas tem um tempo de decaimento bastante curto, da ordem de  $10^{-9}$  a  $10^{-6}$  s.

A estrutura vibracional do espectro eletrônico de fluorescência, assim como o de absorção, é determinada pelo fator de Franck-Condon. Se os espectros da molécula exibem estrutura vibracional na fase gasosa, essa estrutura normalmente é alargada em solução, e a mudança do meio pode modificar o espaçamento vibracional, portanto, a forma do envelope de Franck-Condon.

- *Fosforescência*: quando envolve estados eletrônicos de multiplicidade de spin diferentes cuja transição parte do estado excitado tripleto  $T_1$  para o estado fundamental  $S_0$ . O tempo de decaimento é longo, atingindo valores que variam de  $10^{-6}$  a 10s para a maioria dos compostos orgânicos. Se não há distorção de geometria na molécula, os espectros de fosforescência apresentam estrutura vibrônica similar à dos espectros de fluorescência, com um espaçamento das bandas vibrônicas correspondente aos níveis vibracionais do estado eletrônico fundamental  $S_0$ .

A fosforescência é uma transição proibida por multiplicidade de spin e ocorre devido a interações do tipo *spin-orbital* entre os estados de multiplicidade de spin diferentes.

Como se sabe, os espectros de absorção e de fluorescência muitas vezes são imagens especulares um do outro, quando sob a condição de que não haja mudança na geometria molecular quando esta passa do estado eletrônico

fundamental para o excitado e, portanto, podem ser comparados tomando-se as expressões de probabilidade de transições para a absorção vibrônica.

### ***1.5. Processos Não-radiativos***<sup>3</sup>

Os processos não-radiativos para perda da energia absorvida pela molécula ocorrem geralmente com a liberação de calor. A intensidade da energia liberada depende dos níveis energéticos envolvidos no processo considerado e podem ser classificados:

- *Relaxação vibracional*: ocorre a partir de um nível vibracional superior para outro de menor energia, pertencente a um mesmo estado eletrônico. Embora não envolva estados de energia semelhantes, a diferença energética entre estados vibracionais é suficientemente pequena para que a energia em excesso seja perdida como energia térmica.
- *Conversão interna*: é um processo isoenergético que ocorre entre estados eletrônicos diferentes e de mesma multiplicidade de spin. A probabilidade de transição depende do fator de densidade de estados ( $4\pi^2 \rho_E/h$ ) e do fator de *Franck-Condon*, assim, quanto menor for a separação de energia entre os estados envolvidos na conversão interna, de tal forma que haja um aspecto quase-contínuo dos estados vibracionais do estado origem, isoenergéticos aos pertencentes ao estado destino, maior é a eficiência do processo.
- *Cruzamento intersistemas*: é também um processo isoenergético, mas é relativo à conversão intramolecular entre estados de diferentes multiplicidades de spin e é a responsável pela possibilidade da ocorrência de fosforescência em certas moléculas<sup>1</sup>. Ocorre sempre que a diferença de energia entre os estados de multiplicidade diferentes for pequena e que os estados vibracionais envolvidos forem isoenergéticos e sua eficiência depende do fator de Franck-Condon.

O rendimento quântico da luminescência de moléculas orgânicas é dado pela razão entre o número de moléculas que sofreram desativação somente por emissão luminescente e o número dos fótons que foram absorvidos num dado tempo pelas moléculas envolvidas e, portanto, os processos não-radiativos podem levar a uma diminuição do rendimento quântico de luminescência de certas moléculas.

Estes processos radiativos e não-radiativos são competitivos e a diferença de energia entre os estados envolvidos na transição e o fator de Franck-Condon para cada um deles são os fatores determinantes para a ocorrência de um ou outro.

## I. 6. Parâmetros da Fluorescência

Dois tipos de condições de excitação, o fotoestacionário e o transiente, são considerados quando se estuda os processos fotofísicos. O primeiro corresponde à excitação ocasionada pela absorção da luz com certa intensidade, promovendo os elétrons do estado eletrônico fundamental para um estado eletrônico excitado, com energia ressonante à energia absorvida <sup>1</sup>. A excitação transiente corresponde ao processo de excitação que ocorre a  $t=0$ , quando luz de duração muito curta é absorvida pela molécula, levando-a a um estado eletrônico de maior energia. Considerando-se uma solução diluída de concentração  $[^1M]$ , o processo de excitação ocorre com a promoção do fluoróforo ao primeiro estado eletrônico excitado  $S_1$ , rendendo a espécie excitada na concentração  $[^1M^*]$ . Esta espécie pode ser desativada por emissão radiativa da fluorescência, que ocorre na taxa de  $k_{FM}$ , ou por processos não radiativos, por supressão interna, com velocidade  $k_{IM}$ .

A velocidade de excitação é dada por:

$$\frac{d[^1M^*]}{dt} = I_0 - (k_{FM} + k_{IM})[^1M^*] \quad (2)$$

Em condições fotoestacionárias,  $d[{}^1M^*]/dt = 0$ , a taxa da emissão de fluorescência passa a ser  $k_{FM}[{}^1M^*]$  e a eficiência quântica  $q_{FM}$  do processo é:

$$q_{FM} = \frac{k_{FM}[{}^1M^*]}{I_0} = \frac{k_{FM}}{k_{FM} + k_{IM}} \quad (3)$$

A condição transiente corresponde à situação em que a excitação se dá a  $t=0$ , por um pulso de luz de muito curta duração, produzindo uma concentração inicial  $[{}^1M^*]_0$  de moléculas excitadas. Dessa maneira, tem-se:

$$\frac{d[{}^1M^*]}{dt} = -(k_{FM} + k_{IM})[{}^1M^*] \quad (4)$$

A função de resposta fluorescente é:

$$i_M(t) = k_{FM}[{}^1M^*]/[M] = k_{FM}e^{-k_M t} = k_{FM}e^{-t/\tau_M} \quad (5)$$

Em que:

$$\tau_M = 1/k_M = 1/(k_{FM} + k_{IM}) \quad (6)$$

e é definido como o *tempo de vida da fluorescência molecular*.

Estas equações apresentaram os parâmetros de fluorescência e, de acordo com a eq.3, estes parâmetros básicos se relacionam da seguinte forma:

$$q_{FM} = \frac{k_{FM}}{k_{FM} + k_{LM}} = \frac{\tau_M}{\tau_{FM}} = \int_0^{\infty} F(\nu) d\nu \quad (7)$$

Em que  $\tau_{FM}$  é o tempo de decaimento radiativo.

### **1.6.a. Decaimento de Fluorescência<sup>1,2</sup>**

O tempo de decaimento radiativo,  $\tau_{FM}$ , é definido como o recíproco da probabilidade da transição radiativa,  $k_{FM}$ :

$$\tau_{FM} = 1/k_{FM} \quad (8)$$

Nos casos em que não há uma interação muito importante entre as moléculas do solvente e o fluoróforo, seus espectros de absorção e de

fluorescência não são dependentes da natureza do solvente, a não ser por um efeito sobre o deslocamento e resolução vibracional espectrais que não podem ser completamente eliminados. Assim, um modo de se obter o tempo de decaimento de fluorescência de um determinado fluoróforo quando em diferentes solventes é através da relação:

$$k_{FM} = 1/\tau_{FM} = n^2 /(\tau_{FM})_0 = n^2 / (k_{FM})_0 \quad (9)$$

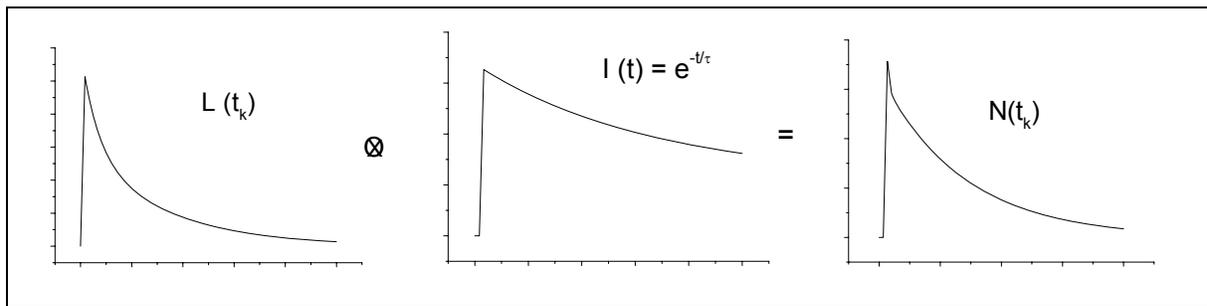
Em que  $n^2$  é o índice de refração do solvente considerado.

Informações sobre o estado eletrônico excitado do qual parte a fluorescência também podem ser obtidas pelo registro do tempo de decaimento da fluorescência, já que muitas vezes o processo de excitação leva o composto a um nível de energia que é próximo à energia fornecida pela fonte de luz.

Na atualidade, a maioria das medidas com resolução temporal tem sido realizada usando a técnica conhecida como *Time-correlated Single Photon Counting (TCSPC)*, que se baseia na contagem dos fótons que são emitidos pela amostra excitada, com correlação temporal em relação ao pulso da lâmpada de excitação. No procedimento, a amostra é repetidamente excitada por uma fonte de luz pulsada, geralmente um *laser* ou então uma *lâmpada pulsada*<sup>2</sup>. Uma fotomultiplicadora de alta velocidade captura o sinal proveniente do pulso, o que inicia uma rampa de voltagem que é relacionada à intensidade do sinal captado. A rampa é desligada quando o primeiro fóton proveniente da fluorescência da amostra é detectado. Um pulso de saída, cuja voltagem é proporcional ao intervalo de tempo entre os sinais inicial e final, é criado. Um analisador multicanal converte esta rampa de voltagem em canais com divisões em unidade de tempo e, após uma série de contagens, o analisador cria um histograma de probabilidade que relaciona contagens *versus* tempo decorrido. Os dados são confiáveis quando se acumula mais de dez mil contagens no canal do pico. Como não se pode detectar mais de um fóton a cada 100 pulsos de luz, o histograma obtido representa a intensidade do decaimento da amostra<sup>2</sup>.

A intensidade do decaimento que é obtida experimentalmente é, na verdade, uma convolução com a função do pulso de excitação. A função da

resposta do impulso,  $I(t)$ , é o que se observa com a função  $\delta$  para a excitação e com uma função  $\delta$  para a resposta do instrumento. No entanto, este sistema não existe e a maioria das respostas fornecidas pelo instrumento tem largura de vários nanossegundos. A *figura 1* apresenta a convolução da função de resposta do impulso  $I(t)$  de uma determinada amostra com a curva fornecida pelo pulso da lâmpada,  $L(t_k)$ , para fornecer o dado obtido,  $N(t_k)$



**Figura 1:** Representação da convolução das funções do sinal da lâmpada e da função da resposta do impulso para gerar a curva de decaimento experimental.

Considerando-se o pulso da lâmpada como sendo o resultado da soma de uma série de funções  $\delta$  com diferentes amplitudes, cada uma dessas funções  $\delta$  excita uma resposta de impulso da amostra, com uma intensidade proporcional à altura da função  $\delta$  (*figura 1*). A função obtida experimentalmente,  $N(t_k)$  é a soma de todos estes decaimentos exponenciais, com diferentes amplitudes e tempos.

A convolução pode ser escrita matematicamente:

$$I_k(t) = L(t_k)I(t - t_k)\Delta t \quad (t > t_k) \quad (10)$$

O termo  $(t - t_k)$  é necessário porque a resposta do impulso se inicia a  $t = t_k$ , já que a emissão não existe antes do processo de excitação. A curva de decaimento obtida experimentalmente é resultado da soma das respostas dos impulsos, criados por todas as funções  $\delta$  do pulso de excitação que ocorrem até  $t_k$ ,

$$N(t_k) = \sum_{t=0}^{t-t_k} L(t_k)I(t - t_k)\Delta t \quad (11)$$

Esta relação pode ser escrita como uma integral, a  $\Delta t$  muito pequenos. O que é importante deste tratamento é notar que novas intensidades de decaimento são criadas na amostra desde que não haja uma intensidade diferente de *zero*.

Os dados de tempos de decaimento de fluorescência são moderadamente complexos e geralmente não podem ser avaliados usando métodos gráficos. Os métodos matemáticos mais empregados incluem a análise não-linear de mínimos quadrados, transformação de Laplace <sup>5</sup>, o método do máximo de entropia <sup>6</sup>, entre outros métodos analíticos.

Em qualquer análise de mínimos quadrados, primeiramente se define um modelo que descreva os dados a serem tratados. O objetivo é obter os parâmetros que são capazes de vincular os dados do decaimento com um decaimento calculado teoricamente. A equivalência entre estas curvas é obtida, minimizando-se a parâmetro de correspondência  $\chi^2$ , que é descrito pela expressão:

$$\chi^2 = \sum_{k=1}^n \frac{1}{\sigma_k^2} [N(t_k) - N_c(t_k)]^2 = \sum_{k=1}^n \frac{[N(t_k) - N_c(t_k)]^2}{N(t_k)} \quad (12)$$

Com  $n$  sendo o número de canais usados na análise e  $\sigma_k^2$  sendo o desvio padrão de cada ponto.

O valor de  $\chi^2$  é a soma dos desvios-padrão entre os valores medidos ( $N(t_k)$ ) e os valores esperados ( $N_c(t_k)$ ). Este parâmetro é dependente do número de pontos que são analisados e por isso não é conveniente avaliá-los. Usa-se então, o valor reduzido de  $\chi^2$  que é obtido da relação:

$$\chi_R^2 = \chi^2 / (n - p) \quad (13)$$

Em que  $n$  é o número de pontos,  $p$  é o número de parâmetros flutuantes e a diferença entre eles representa o grau de liberdade. Se apenas erros aleatórios contribuem com  $\chi_R^2$ , então seu valor deve estar próximo à unidade. Isto porque o  $\chi^2$  médio por número de pontos deve estar em torno de 1 e geralmente o número de pontos ( $n$ ) é muito maior que o número de parâmetros ( $p$ ).

Valores de  $\chi_R^2$  acima de 1,2 são considerados significativos. Valores menores que 1,2 devem ser interpretados com atenção, avaliando-se as

características do sistema. Em geral, para erros sistemáticos, o valor de  $\chi^2_R$  não decresce significativamente quando se usa um modelo mais complexo e isso reflete a baixa qualidade dos dados.

## ***1.7 Processos Bimoleculares***

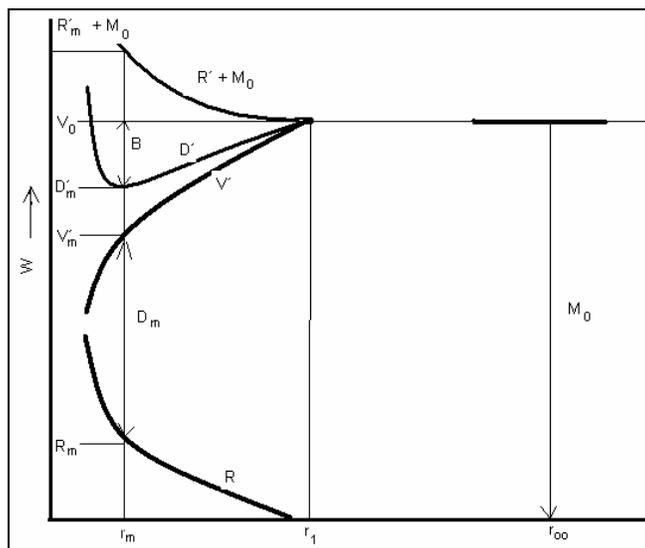
### ***1.7.a Formação de Excímeros <sup>1</sup>***

A formação de excímeros e sua emissão de fluorescência são processos comuns à maioria dos hidrocarbonetos aromáticos. Sua formação em soluções é um processo controlado pelo processo de colisão, que por sua vez é controlado por difusão. De modo geral, acredita-se que duas moléculas se aproximam para formar uma espécie de configuração similar a um sanduíche, simétrica e eclipsada, com os planos moleculares e eixos paralelos a cada uma e perpendicular à linha que cruza seus centros.

Considerando-se um sistema em que há dois grupos aromáticos separados por um segmento alifático, o espectro de absorção molecular é idêntico àquele obtido para os grupos individuais e não conectados pela cadeia alifática, o que mostra que cada grupo é excitado separadamente a partir do seu estado eletrônico fundamental  $^1M$  para o seu primeiro estado eletrônico excitado,  $^1M^*$ . Dependendo da velocidade da difusão molecular e quando a conformação estérica da cadeia molecular é tal que o grupo aromático excitado não pode se aproximar de um outro que não tenha sido excitado,  $^1M^*$  emite sua fluorescência característica, que é aproximadamente a imagem especular do espectro de absorção. Por outro lado, se durante o tempo de vida da espécie excitada  $^1M^*$ , esta se move em direção a um grupo vizinho  $^1M$  não excitado, um *excímero intramolecular* pode se formar. Neste caso, obtém-se um espectro de fluorescência sem estrutura vibrônica e com menor energia que aquela obtida para a molécula não-associada. A fluorescência de excímeros intramoleculares é observada em materiais poliméricos, embora não se possam distinguir as

interações entre os grupos excitados e não-excitados quando na mesma cadeia ou em cadeias distintas. Nestes sistemas, em que a mobilidade das espécies é restrita, o excímero na configuração ótima, o sanduíche, nem sempre é a dominante e muitas vezes se observa a formação de excímeros em diversas conformações.

O diagrama de energia na figura 2 que representa um par de moléculas paralelas  $^1M^*$  e  $^1M$  como uma função da distância intermolecular  $r$ . A  $r = \infty$ , não há interação entre moléculas e  $^1M^*$  tem a energia  $M_0$  correspondente à da emissão de fluorescência (0,0). A distâncias menores existe um potencial de repulsão  $R(r)$  entre duas moléculas não-excitadas, devido a forças de Van der Waals e há um potencial de repulsão  $R'(r)$  semelhante entre  $^1M^*$  e  $^1M$ . Como as coordenadas nucleares e eletrônicas de ambas as moléculas são idênticas, nos estados eletrônicos excitado e fundamental, sem considerar a nova configuração da nuvem eletrônica de  $^1M^*$ ,  $R'(r)$  pode ser igualado a  $R(r)$ . Há também um potencial de interação atrativo do excímero  $V'(r)$ , originado de um estado excitado molecular. A energia do excímero  $D'(r)$  é resultante de  $V'(r)$  e  $R'(r)$ .



**Figura 2:** Diagrama esquemático da energia potencial ( $W$ ) de um par de moléculas que interagem para formar um excímero<sup>1</sup>.

$D'(r)$  forma um potencial com um mínimo de energia a  $r=r_M$ . A fluorescência do excímero corresponde às transições verticais que partem de  $D'(r)$  para  $R(r)$  e que têm sempre energia menor que fluorescência das espécies isoladas  $M_0$ .

### ***1.7.b Migração de Energia<sup>1,7</sup>***

Se um receptor de elétrons A, como um ácido de Lewis, por exemplo, é adicionado a uma solução de hidrocarbonetos aromáticos, que é um doador de elétrons D, uma nova banda de absorção, que não é característica nem de A nem de D, é comumente observada. Esta transição é conhecida como a absorção de transferência de carga e é atribuída a um complexo de transferência de carga que se forma entre as moléculas do doador e do receptor.

O termo transferência de energia é usado para descrever a transferência da energia de excitação eletrônica de uma molécula aromática para outra de espécie diferente. Transferência de energia entre moléculas similares é descrita como migração de energia. Estes processos são geralmente intermoleculares, ou seja, ocorrem entre moléculas que estão afastadas umas das outras, mas processos análogos intramoleculares podem ocorrer entre grupos diferentes presentes na mesma molécula, como a migração da energia de excitação entre segmentos que fazem parte de um mesmo polímero aromático.

A transferência ou migração de energia pode ocorrer por processos radiativos, envolvendo a emissão de um fóton pela molécula doadora e a sua subsequente absorção pela molécula receptora. Também ocorre através de mecanismos não-radiativos, devidos à interação entre as moléculas do doador e do receptor durante o tempo de vida do estado eletrônico excitado do doador, antes da emissão do fóton. Migração não-radiativa ou transferência devida a interações Coulômbicas (que envolve dipolos) ocorrem em moléculas afastadas umas das outras por distâncias maiores que o diâmetro molecular (6 Å), caracteristicamente entre 6 e 15 Å. Em soluções fluidas, interações colisionais devidas a trocas eletrônicas coulômbicas, ressonância de éxcitons e interações de

transferência de cargas, podem gerar excímeros ou exciplexos, cuja dissociação gera transferência de energia não-radiativa.

Os mecanismos principais de transferência de energia a partir de uma molécula doadora ( $^1M^*$  ou  $^3M^*$ ) para uma receptora ( $^1M$  ou  $^1Y$ , de natureza distinta) no estado fundamental singlete podem ser classificados da seguinte forma:

✓ *Migração radiativa:*



✓ *Transferência radiativa:*



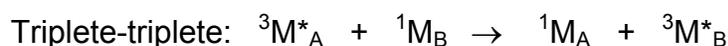
✓ *Migração colisional (formação e dissociação do excímero)*



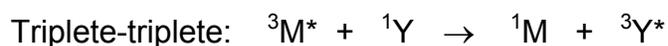
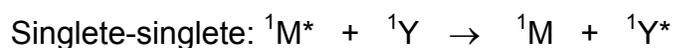
✓ *Transferência colisional: (formação e dissociação de exciplexos)*



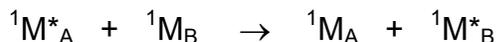
✓ *Migração não-radiativa: (interação de troca eletrônica)*



✓ *Transferência não-radiativa: (interação de troca eletrônica)*

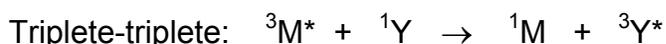
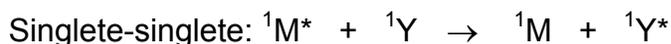


✓ *Migração não-radiativa*: devida a interações coulômbicas



O processo que envolve o estado excitado triplete é proibido devido ao pequeno momento de transição de  $S_0-T_1$ .

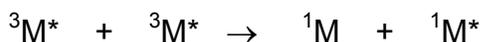
✓ *Transferência não-radiativa*: devida a interações Coulômbicas



A transferência envolvendo o estado triplete geralmente é insignificante, uma vez que o momento de transição  $S_0-T_1$  é pequeno.

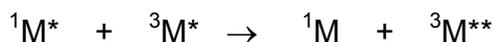
Quando a molécula receptora está no estado eletrônico fundamental (ou excitado) triplete, processos adicionais podem ocorrer.

✓ *Triplete + triplete*



${}^3M^* + {}^3M^* \rightarrow {}^1M + {}^3M^{**}$  (já que a absorção  ${}^3M^* \rightarrow {}^3M^{**}$  é permitida, ela pode ocorrer por meio da interação dipolo-dipolo)

✓ *Singlete + triplete*



Neste caso, como a interação entre o doador e o receptor é permitida, este processo pode ocorrer tanto radiativamente quanto por meio de interações dipolo-dipolo.

Estes processos podem ocorrer em meio polimérico, dependendo apenas dos fatores limitantes que regem a difusão do fluoróforo pelo material e o tempo de vida do estado excitado do fluoróforo doador.

A transferência de energia entre as espécies cromóforas ligadas ao polímero pode ocorrer principalmente com a formação do excímero e sua desativação radiativa, que consiste num processo de duas etapas: a emissão de um fóton por uma molécula ou complexo emissor, e a posterior absorção deste fóton por outra molécula ou sistema passível de excitação, sem que haja o contato entre eles, exigindo apenas a sobreposição entre os respectivos espectros de emissão e de absorção; bem como através de mecanismos não radiativos que envolvam uma única etapa, com a ocorrência simultânea da emissão da energia pelo doador e da absorção desta pelo receptor, como o descrito por Förster, e que depende de interações do tipo dipolo-dipolo ressonante entre as moléculas <sup>7</sup>. Neste processo, há a exigência de que haja uma interação entre doador e receptor, evidenciado pelas alterações no rendimento quântico e do tempo de vida da emissão do doador <sup>4</sup>. O mecanismo de Förster envolve a transferência de ressonância indutiva em que o processo de excitação cria um campo elétrico em torno do doador, gerado pelos movimentos de cargas sobre ele. Conforme um receptor, um segundo oscilador, se aproxima, este é induzido a oscilar e, se oscila com frequência adequada, a energia do doador  $h\nu$  é transferida. A máxima transferência de energia entre as espécies ocorre quando a frequência de oscilação do doador é semelhante à do receptor. Para ocorrer, é necessário, inicialmente, que as transições eletrônicas sofridas pelo receptor e pelo doador sejam permitidas e depois, que haja interações coulômbicas e de troca entre o receptor e o doador, sendo que o termo de maior importância para as interações de Coulomb é o de contribuição da interação dipolo-dipolo, que é dependente da distância inter-espécies por um fator de  $R^{-3}$ , o que leva a uma probabilidade de ocorrência da transferência energética proporcional ao quadrado da distância, ou  $R^{-6}$ . No caso de a transição eletrônica do receptor não ser permitida, o termo da interação dipolo-dipolo passa a ser muito pequena e então, passa-se a considerar

as interações dipolo-quadrupolo e mecanismos de troca que sejam mais importantes. Förster considera que para a transferência de energia ocorrer, deve haver um acoplamento entre as transições e entre o campo da radiação. A constante de velocidade,  $k_{DA}$ , para a transferência pode então ser descrita como:

$$k_{DA} = \frac{9000k^2 \ln 10}{128\pi^5 n^4 N_A \tau_{DA} r^6} \int \frac{F_D(\tilde{\nu}) \varepsilon_A(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}^4} d\tilde{\nu} \quad (14)$$

Com:  $k^2$  é o fator que descreve a orientação relativa dos dipolos do receptor e do doador;  $N_A$  é a constante de Avogadro;  $F_D$  é a intensidade de fluorescência corrigida do doador, com intensidade total normalizada;  $\varepsilon_A$  é o coeficiente de extinção molar do receptor, em  $\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ;  $\tau_{DA}$  é o tempo de vida da fluorescência do doador em presença do receptor;  $r$  é a distância de separação entre receptor e doador;  $n$  é o índice de refração do meio.

Quando a probabilidade de transferência de energia não radiativa é de 50%, uma distância de referência, chamada *distância característica ou raio de Förster*, é definida como sendo a distância em que a velocidade com que a transferência não radiativa ocorre,  $K_{DA}$ , é equivalente à velocidade com que o doador fluoresce, quando na ausência do receptor,  $\tau_D^{-1}$ . A relação entre essas constantes de velocidade passa a ser:

$$k_{DA} = \frac{1}{\tau_D} \left( \frac{R_0}{r} \right)^6 \quad (15)$$

quando  $R = R_0$ ,  $K_{DA} = 1/\tau_D$ .

Como o rendimento quântico da fluorescência do doador, na ausência do receptor, pode ser escrito como:

$$Q_D = \frac{\tau_D}{\tau_{DA}} \quad (16)$$

Então, o raio de Förster pode se escrito em termos do rendimento quântico:

$$R_0^6 = \frac{9000k^2 Q_D \ln 10}{128\pi^5 n^4 N_A} \int \frac{F_D(\tilde{\nu}) \varepsilon_A(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}^4} d\tilde{\nu} \quad (17)$$

Nos casos em que o doador possui um rendimento quântico de fluorescência grande, o receptor possui uma alta absorvidade molar e quando há uma grande sobreposição entre os espectros de fluorescência do doador e de absorção do receptor, o valor de  $R_0^6$  tende a ser grande. Ainda, pela *equação 15*, fica evidenciado que uma ligeira mudança, na ordem de poucos *Angstroms*, no valor de R causa uma grande variação no valor de  $\tau_{DA}$ .

Os métodos experimentais existentes para a determinação da transferência de energia não se baseiam no mecanismo pelo qual a transferência irá efetivamente ocorrer, mas apenas consideram a razão entre o número de moléculas receptoras que foram sensibilizadas, pelo número de moléculas doadoras que foram excitadas inicialmente. Assim, a transferência de energia pode ser determinada apenas considerando-se as características de emissão e de absorção das espécies envolvidas como rendimento quântico, intensidade de fluorescência, absorvidade molar e encontrar um fator de eficiência quântica. Para que estes tratamentos sejam válidos, faz-se uso das aproximações, na realidade razoáveis, de que o rendimento quântico e o coeficiente de absorvidade molar do doador não sofrem alteração quando está ligado covalentemente a um receptor.

## I.8 Efeito do Meio

Muitos dos estudos sobre os espectros de fluorescência e de absorção são realizados em solução. A espécie emissora, portanto, muitas vezes se encontra sob a influência das moléculas que compõem o meio em que a molécula está inserida. O espectro e os parâmetros fotofísicos observados são mais

características da molécula quando no solvente, que da molécula propriamente dita e são resultado de interações intermoleculares, entre o fluoróforo e as moléculas do solvente. Estas interações podem ser devidas à influência coletiva do meio que atua como um meio dielétrico, ou *interação universal*, e que depende apenas da constante dielétrica estática e do índice de refração do solvente, ou então pode apresentar características específicas, como a formação de ligações de hidrogênio, complexos e exciplexos, que são resultado das propriedades moleculares tanto do solvente como do fluoróforo <sup>1</sup>.

As mudanças espectrais devidas às interações universais são bem descritas em termos da Teoria de Onsager <sup>1,8</sup> para os dielétricos e o Princípio de Franck-Condon, porque se há uma variação na estrutura vibracional dos espectros de fluorescência e de absorção, deve haver uma mudança no envelope de Franck-Condon devida a modificações das superfícies de potenciais moleculares causadas pela solvatação destas moléculas.

A complexidade em se obter informações sobre os diversos mecanismos de deslocamento espectral dependentes da interação soluto-solvente se deve à enorme variedade de interações possíveis. A teoria sugere que existe um campo interno que polariza a molécula quando em um dielétrico, devido às interações com o ambiente. O campo que age sobre a molécula inserida num dielétrico polarizado, pode se decompor em um *campo de cavidade G*, dado pela forma da molécula e proporcional à intensidade do campo externo, e em um *campo reacional R*, que é proporcional ao momento elétrico total e depende da orientação instantânea da molécula <sup>8</sup>. Considerando-se as interações universais, comuns aos mais variados tipos de soluções, a separação de energia entre a banda de menor energia do espectro de absorção e a do espectro de emissão da molécula no solvente, ou o deslocamento Stokes entre os espectros de absorção e emissão, pode ser descrito pela *Equação de Lippert*<sup>1,2</sup>.

Esta equação é o resultado de um modelo em que a molécula é tomada como um dipolo em um meio contínuo e com constante dielétrica uniforme, e,

numa primeira aproximação, essa diferença de energia seria uma propriedade do índice de refração ( $n$ ) e da constante dielétrica ( $\varepsilon$ ) do solvente <sup>2</sup>:

$$\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F = \frac{2}{hc} \left( \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) \frac{(\mu_E - \mu_G)^2}{a^3} + cte \quad (18)$$

Nesta equação  $\bar{\nu}_A$  e  $\bar{\nu}_F$  são os números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) dos máximos dos espectros de absorção e de emissão, respectivamente,  $h$  é a constante de Planck,  $c$  é a velocidade da luz,  $a$  é o raio da cavidade na qual se encontra o fluoróforo,  $\mu_E$  e  $\mu_G$  são os momentos dipolares dos estados excitado e fundamental, respectivamente.

Variações em  $n$  e em  $\varepsilon$  afetam o deslocamento Stokes dos espectros. Como  $n$  depende do movimento de elétrons nas moléculas de solvente, que ocorre no instante em que luz é absorvida pelo sistema, um valor maior de  $n$  leva a uma maior perda de energia, enquanto que um aumento em  $\varepsilon$  resulta em diferenças maiores entre  $\bar{\nu}_A$  e  $\bar{\nu}_F$ , já que esse parâmetro é uma propriedade estática, dependente tanto dos movimentos eletrônicos, quanto dos moleculares. Isso significa que um aumento no índice de refração ( $n$ ) permite a ambos, os estados excitado e fundamental, se estabilizarem instantaneamente, através de movimentos eletrônicos que ocorrem nas moléculas de solvente. Essa redistribuição eletrônica resulta na diminuição da energia de separação entre os estados eletrônicos excitado e fundamental e por isso muitos fluoróforos apresentam espectros de absorção e de emissão deslocados para comprimentos de onda maiores, quando numa solução. O aumento no valor da constante dielétrica também leva à estabilização dos estados fundamental e excitado, no entanto, a diminuição da energia do estado eletrônico excitado só ocorre após a reorientação dos dipolos do solvente, já que requer, além da redistribuição eletrônica, movimentação da molécula do solvente inteira. Portanto, esse processo também é dependente do tempo.

De acordo com a Equação de Lippert, o índice de refração e a redistribuição eletrônica têm um pequeno efeito no *Deslocamento Stokes*

resultante, porque somente a reorientação do solvente causa um substancial deslocamento Stokes, já que a redistribuição de elétrons ocorre instantaneamente e tanto o estado fundamental quanto o excitado estão igualmente estabilizados neste processo.

Na ausência de efeitos do meio, pode-se esperar que a diferença entre  $\bar{\nu}_A$  e  $\bar{\nu}_F$  seja constante para moléculas complexas que sofrem relaxação vibracional. Assim, a forma derivada da *equação de Lippert* (eq. 18) que permite um melhor entendimento das interações responsáveis pelos efeitos gerais do solvente é:

$$\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F = \frac{-2}{hca^3}(\mu_E - \mu_G)(\mu_G \Delta f - \mu_E \Delta f) + cte = \frac{2\Delta f}{hca^3}(\mu_E - \mu_G)^2 + cte \quad (19)$$

onde  $\Delta f$  é a *polarizabilidade de orientação* e é dada por:

$$\Delta f = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (20)$$

A partir da magnitude de  $\Delta f$  pode-se prever a magnitude do deslocamento espectral em um ou outro solvente.

Experimentalmente, se observa que quando o solvente é apolar, suas moléculas não podem sofrer uma reorientação de dipolo ao redor do estado excitado do fluoróforo, o deslocamento Stokes  $\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F$  é pequeno e os máximos de excitação e de emissão não são coincidentes. Isso ocorre porque geralmente a excitação envolve níveis vibracionais mais elevados do estado eletrônico excitado e sua energia é rapidamente dissipada em solventes fluidos. A emissão ocorre para estados vibracionais excitados do estado eletrônico fundamental com energia sempre menor que a absorção e, portanto, os espectros de absorção e de emissão são geralmente deslocados um do outro por uma quantidade de energia equivalente à energia vibracional.

Em solventes polares, o deslocamento Stokes é sempre maior que em solventes apolares devido à sua polarizabilidade.

Desvios do comportamento previsto pela equação de Lippert indicam a ocorrência de interações específicas entre o fluoróforo e o solvente.

A sensibilidade do fluoróforo à polaridade de um solvente pode ser estimada através da construção de uma curva que mostra a diferença  $\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F$  versus a polarizabilidade de orientação ( $\Delta f$ ) (eq.20). Os fluoróforos mais sensíveis são aqueles que apresentam as maiores mudanças no momento de dipolo com a excitação<sup>2</sup>. Uma curva de  $\Delta f$  versus  $(\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F)$ , quando fornece uma reta, indica deslocamentos espectrais devidos somente a efeitos gerais do solvente. Quando há um desvio da linearidade, dominam os efeitos das interações específicas entre o fluoróforo e as moléculas de solvente que o solvatam, em que as interações específicas afetam a diferença de energia entre os estados eletrônicos fundamental e excitado.

### ***1.9. Efeito da Temperatura***

A temperatura do sistema tem grande influência na resposta óptica do fluoróforo. O mais evidente efeito sobre os espectros de fluorescência é a diminuição da intensidade da fluorescência conforme a temperatura do sistema aumenta. Como este é um efeito cujas origens são diversas, ou seja, depende de propriedades intrínsecas à constituição eletrônica da molécula, bem como a propriedades do meio em que se encontra e do modo como se dão as interações intermoleculares, é necessário compreender como se dão os processos de desativação radiativa e não-radiativa da molécula excitada, as características e as formas de interação dominantes no sistema e os processos de relaxação sofridos pelo solvente quando a temperatura é aumentada.

De modo geral, a temperaturas baixas, o solvente se torna viscoso e o tempo da reorientação das moléculas de solvente ao redor do fluoróforo aumenta. No instante da excitação, a molécula se encontra em um estado de Franck-Condon específico, em equilíbrio com o solvente. A baixas temperaturas, numa situação em que o solvente relaxa com uma velocidade  $k_S$ , esta relaxação ocorre a uma taxa muito menor que a ocorrência da emissão, pela molécula, da energia

armazenada durante a excitação. Esta emissão ocorre a partir de um estado não-relaxado de Franck-Condon. No entanto, se a relaxação do solvente é muito mais rápida que a emissão do fluoróforo, a emissão será observada a partir de um estado relaxado. O espectro de fluorescência resultante em cada uma das situações será distinto. No caso de a emissão ocorrer na situação em que o solvente se mantém rígido e a cavidade onde se encontra a molécula fluorescente não se reorganiza para acomodar a molécula excitada, a transição eletrônica ocorrerá a partir de um estado não relaxado ou um estado de maior energia, produzindo um espectro mais estreito e deslocado para comprimento de onda menores. Quando a fluorescência ocorre mais lentamente que a reorientação das moléculas de solvente ao redor da molécula excitada, energia de excitação é transferida por vários processos não radiativos, para a cavidade e a molécula atinge um estado relaxado de onde parte a emissão. O espectro resultante neste caso será deslocado para comprimentos de onda maiores, já que energia é transferida para o meio, levando a molécula a um estado de menor energia. A uma temperatura intermediária, em que o processo de relaxação do solvente e o de emissão do fluoróforo estão na mesma ordem de grandeza, ambos os processos ocorrem ao mesmo tempo e o espectro de fluorescência que se observa é frequentemente um espectro intermediário e mais alargado por conter contribuições dos estados relaxado e não relaxado<sup>2</sup>.

Também a intensidade de fluorescência é dependente da temperatura do sistema. A luminescência total de um certo cromóforo é determinada por diversos processos radiativos e não radiativos (**Seção 1.1.**) que ocorrem dependente ou independentemente da temperatura do sistema. Se a emissão de fluorescência, processo radiativo que parte do estado singlete S, é determinada por uma constante de velocidade  $k_{sr}$ , o rendimento quântico é dado pela relação<sup>6</sup>:

$$\phi_F = I_{sr} / (k_{sr} + k_{snr} + k_{st} + k_{st}^T + k_{snr}^T) \quad (21)$$

Em que:  $k_{sr}$  é a constante de velocidade para a desativação radiativa do estado singlete, independente da temperatura;  $k_{snr}$  é a constante de velocidade para a desativação não radiativa do estado singlete, independente da temperatura;  $k_{snr}^T$  é a constante de velocidade para a desativação radiativa do estado singlete, dependente da temperatura;  $k_{st}$  é a constante de velocidade para a desativação radiativa do estado triplete, independente da temperatura;  $k_{st}^T$  é a constante de velocidade para a desativação radiativa do estado triplete, dependente da temperatura.

A intensidade de fluorescência é dada, portanto, por:

$$I_F = k_1 I_0 \phi_F \quad (22)$$

Onde:  $I_0$  é a intensidade da luz de excitação e  $k_1$  é uma constante de proporcionalidade. Em temperaturas baixas, os processos dependentes da temperatura são pouco importantes e a  $I_{F0}$  é dada em função apenas dos processos independentes da temperatura:

$$I_{F0} = k_1 I_0 k_{sr} / (k_{sr} + k_{snr} + k_{st}) \quad (23)$$

E uma relação que determine a perda de intensidade da fluorescência com o aumento da temperatura é obtida <sup>9</sup>:

$$(I_{F0} / I_F) - 1 = (k_{snr}^T + k_{st}^T) / (k_{sr} + k_{snr} + k_{st}) \quad (24)$$

Assumindo-se que  $k_{snr}$  e  $k_{st}^T$  são determinadas pela relação de Arrhenius para a energia de ativação de um processo,  $A \exp(-E_a/RT)$ , a construção de um gráfico de  $\ln(I_{F0}/I_F) - 1$  vs  $1/T$  fornecerá uma linha reta se:

- $k_{snr}^T$  ou  $k_{st}^T$  são insignificantes ou
- as energias de ativação ( $E_a$ ) para cada processo forem iguais.

Desta maneira, a energia de ativação para os processos não radiativos, dependentes da temperatura, que sejam realmente relevantes, pode ser encontrada no coeficiente angular da curva obtida. Se, no entanto,  $k_{snr}^T$  e  $k_{st}^T$  são ambos relevantes e possuem distintos valores de energia de ativação, então a curva obtida apresentará uma curvatura diferente.

Em trabalhos no grupo de pesquisa<sup>10-20</sup>, essa relação tem-se mostrado uma ferramenta bastante útil para a determinação das temperaturas onde ocorrem os processos de relaxação dos materiais poliméricos.

### ***1.10. Aplicações da Espectroscopia de Fluorescência no Estudo dos Processos de Relaxações de Polímeros***

Os chamados processos de relaxação que ocorrem em matrizes poliméricas consistem em transições determinadas por movimentações de porções ou *segmentos* de cadeia e, portanto, são influenciadas por fatores como a temperatura do sistema e por propriedades de interações inter e intramoleculares. Assim, fatores como a história térmica, a pressão e presença de aditivos ou impurezas também são importantes. Estas transições podem ser estudadas principalmente por métodos calorimétricos como a calorimetria diferencial de varredura, dilatometria e a análise dinâmico-mecânica, que são métodos que fornecem informações sobre as temperaturas de relaxação, baseadas na variação de volume do material com o aumento da temperatura ou do fluxo de calor, quando a temperatura de início de um processo de relaxação é atingida. Técnicas como a Ressonância Magnética Nuclear Multidimensional, aplicada ao estado sólido, fornecem informações sobre a geometria de segmentos bastante curtos, num dado espaço de tempo, compreendido entre milissegundos e segundos e, portanto, pode informar sobre a dinâmica dos polímeros<sup>21</sup>, mas informações sobre a dinâmica das cadeias poliméricas podem ser estudadas também através de técnicas dielétricas<sup>22,23</sup>, espectroscopia mecânica<sup>24</sup> e espalhamento de luz dinâmico<sup>25,26</sup>.

Os processos de relaxação dos polietilenos são bem conhecidos e apesar de controvérsias sobre suas atribuições, existem três processos principais, que ocorrem em faixas de temperaturas bem definidas, os processos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , apesar de que muitos trabalhos relatam a existência de sub-processos  $\alpha'$ ,  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  e  $\gamma_3$ , numa tentativa de explicar a amplitude das faixas de temperaturas designadas para cada transição<sup>27-33</sup>.

As relaxações  $\gamma$ , relacionadas a movimentações de segmentos de cadeia de curto comprimento, ocorrem na faixa de temperatura de 110 a 160 K. Nesta faixa, a relaxação  $\gamma_1$ , nos casos em que é considerada, é pouco evidente, ocorrendo a 110 K e está relacionada aos movimentos de segmentos curtos existentes na fase amorfa. A relaxação  $\gamma_2$ , que ocorre a 160 K, está relacionada aos movimentos dos segmentos sobre as lamelas cristalinas e, portanto, é sensível ao grau de cristalinidade do polímero. A relaxação  $\gamma_3$  é a mais controversa, mas geralmente é relacionada a movimentos de cílios que se encontram sobre as lamelas e é observada a 190 K<sup>27,28,29,30</sup>.

A relaxação  $\beta$  ocorre na faixa de temperatura de 240 a 280 K e o mecanismo pelo qual ocorre ainda é controverso. Muitos autores acreditam ser esta relaxação relacionada à transição vítrea ( $T_g$ ) do polietileno<sup>25</sup>, por ser de intensidade maior nos polietilenos de baixa densidade, que possuem maior quantidade de material amorfo em sua composição<sup>30</sup>. O estudo baseado na relaxação de volume aplicado ao polietileno, realizado por Davies<sup>31</sup> evidenciou uma recuperação estrutural do polietileno durante seu envelhecimento físico, a uma temperatura de 235K, pertencente à faixa de temperatura relacionada à relaxação  $\beta$ . Este comportamento é semelhante ao de sistemas vítreos recozidos abaixo de sua  $T_g$ . Dessa forma, a relaxação  $\beta$  estaria relacionada a movimentos de cadeias da fase amorfa ou interlamelar. No entanto, existem aqueles que acreditam ser a relaxação  $\beta$  independente da  $T_g$ , pelo fato de que as temperaturas observadas para a ocorrência da  $T_\beta$  tanto em polietileno de baixa como de alta densidade são iguais<sup>26</sup>. Neste caso, a relaxação estaria relacionada à movimentos

de ramificações de cadeia, que podem existir também em regiões interfaciais, o que justificaria o fato de a transição ser influenciada por fenômenos de fusão e recristalização, sem que tenha relação efetiva com a transição vítrea<sup>32</sup>

Com respeito à natureza das relaxações  $\alpha$  e  $\alpha'$ , também há grande controvérsia. Elas ocorrem a temperatura mais elevadas e são devidas às deformações das macromoléculas nas regiões interfaciais causadas por movimentações das cadeias no interior da fase cristalina. Portanto, ocorre a uma temperatura ligeiramente abaixo da temperatura de fusão<sup>33</sup> Há ainda os que afirmam ser esta relaxação relacionada a movimentos da fase amorfa, mas que necessitam de deslocamentos dos cristalitos para ocorrerem<sup>30</sup>. Em qualquer um dos casos, fica claro que as relaxações de natureza  $\alpha$  ocorrem na presença de uma fase cristalina.

Em polímeros amorfos, as relaxações  $\alpha$  estão relacionadas à dinâmica cooperativa dos segmentos da cadeia principal no estado viscoelástico com os movimentos da cadeia principal que são congelados a temperaturas abaixo da  $T_g$ . Também, os movimentos que envolvem os grupos laterais afetam a  $T_g$ .

Os metacrilatos apresentam relaxações secundárias que envolvem movimentos de grupos laterais e que se referem à relaxação  $\beta$ . As rotações de cadeia principal, que ocorrem a temperaturas mais elevadas, são responsáveis pelas relaxações  $\alpha$  observadas para esses materiais. A faixa de temperatura em que essas relaxações são detectadas varia com a composição polimérica e para o PMMA, a  $T_\alpha$  surge de 320 a 350 K e é tida como sendo análoga à  $T_g$  deste material. Para muitos metacrilatos de n-álquila, essas duas relaxações,  $\alpha$  e  $\beta$ , aparecem acopladas como por exemplo, no poli(metacrilato de metila), que tem os movimentos de rotação dos grupos laterais ésteres e metila acoplados a movimentos da cadeia principal, como revelados por técnicas de RMN e relaxação dielétrica.<sup>34,35</sup>

A relaxação  $\beta$ , que é registrada em torno de 220 a 240 K<sup>10</sup>, é um processo que tem sido bastante estudado nos polimetacrilatos por ser a responsável pelas

notáveis propriedades mecânicas que essa classe de material apresenta acima da temperatura ambiente até a sua  $T_g$ , que ocorre por volta de 370 K<sup>35</sup>. Ela é responsável por uma dissipação de energia que atua diretamente nas propriedades mecânicas dos polímeros. É atribuída a rotações de 180° dos grupos laterais do tipo éster, que são restringidos pelos movimentos da cadeia principal. Dessa forma, a rotação dos grupos laterais, sejam eles de polaridade bastante alta, como os grupos ésteres, ou de polaridade baixa, como os grupamentos metila adjacentes à cadeia principal e que são mais exteriores, é o evento que mais contribui para a relaxação. O que ocorre, muitas vezes, é que a rotação dos grupos laterais volumosos se dá sem que haja um impedimento estérico e a rotação nem sempre leva ao retorno do grupo à posição inicial, já que os grupos laterais são assimétricos<sup>15,21</sup>. Este acoplamento da relaxação  $\beta$  com a  $T_g$  é muitas vezes explicado como sendo devido à geometria assimétrica dos grupos laterais ésteres, que após a rotação de 180° sofre alguns efeitos estéricos que somente são sanados com a movimentação ampla das cadeias principais<sup>21</sup>.

Ainda há a relaxação  $\gamma$ , que é geralmente atribuída à movimentação do grupos  $\alpha$ -metila ligados à cadeia principal<sup>10</sup>. Ela ocorre a baixas temperaturas, na faixa de 140 a 160 K e é sensível à presença de impurezas ou sondas para o poli(metil-metacrilato). Em especial, relaxações muito discretas, que ocorrem a muito baixas temperaturas, entre 80 e 90 K, designadas como relaxações  $\delta$ , envolvem a rotação dos grupos metila terminais do grupo éster<sup>36</sup>.

A espectroscopia de fluorescência tem sido usada no grupo de pesquisas como um método de se determinar a temperatura de ocorrência das relaxações poliméricas. Sua principal vantagem está na sua alta sensibilidade, além de se constituir uma técnica não destrutiva de análise. Não apenas informações sobre os processos de relaxação são obtidas através da técnica, como também informações sobre alterações de volume livre, polaridade da matriz, difusibilidade do cromóforo no interior do polímero e, portanto, informações sobre tamanhos e formas de microcavidades poliméricas e microviscosidade. Informações de mesma natureza podem ser obtidas para a superfície polimérica, tornando o estudo da

estrutura polimérica muito mais completo <sup>11,12</sup>. Também informações sobre o comportamento térmico e a miscibilidade de blendas podem ser obtidas, com a variação da técnica <sup>37</sup>.

Empregando as técnicas espectroscópicas, os processos de relaxação podem ser determinados através do acompanhamento da variação da intensidade de emissão com o aumento da temperatura, baseando-se no tratamento de *Arrhenius*<sup>9</sup>. Assim, se a intensidade de fluorescência diminui segundo um mesmo mecanismo, com uma única energia de ativação, a construção de um *gráfico de Arrhenius*, relacionando a intensidade da fluorescência de uma amostra polimérica fixa, com excitação efetuada de maneira constante e espectros de fluorescência obtidos a diferentes temperaturas, deveria fornecer uma linha reta, com apenas um valor para o coeficiente angular. Como foi demonstrado no decorrer dos anos<sup>10,18-20,36,38-40</sup>, o resultado que se obtém deste tratamento é bastante diferente: uma curva com mudanças de inflexões em pontos determinados. Mais: mesmo quando o composto emissor de luz que está inserido no material polimérico é diferente, as mudanças nos pontos de inflexão ocorrem sempre às mesmas faixas de temperatura. Isso indica que<sup>9,10,18-20,36,38-40</sup>.

- A desativação de fluorescência também está ocorrendo por mecanismos outros, que não apenas unimoleculares, indicando que há uma interação entre a molécula fluorescente e o meio polimérico;

- As movimentações das cadeias poliméricas têm amplitude suficiente para que a resposta óptica do cromóforo nela dissolvido seja afetada;

- Conforme o sistema atinge temperaturas em que processos de relaxação poliméricos mais importantes começam a ocorrer, a intensidade de fluorescência sofre uma queda mais importante, levando a uma mudança na inflexão da curva;

- Os cromóforos são sensíveis às mudanças sofridas pelo meio em que estão inseridas.

Este método será empregado na análise dos dados espectroscópicos obtidos para os diferentes materiais poliméricos estudados neste trabalho.

## ***I.11. Sistemas Luminescentes de Interesse Neste Trabalho***

### ***I.11.a. Carbazol***

O carbazol e seus derivados constituem uma classe de aminas aromáticas de baixo potencial de ionização e que acabam por formar rapidamente complexos de transferência de carga quando associados a compostos que se comportam como receptores de elétrons <sup>41</sup>. São formados por dois grupos fenila fundidos a um anel de cinco membros contendo um átomo de nitrogênio ao centro. É uma estrutura com alto grau de conjugação e as transições eletrônicas que são características ocorrem entre os orbitais  $\pi$ ,  $\pi^*$ . Suas propriedades fotofísicas e fotoquímicas são bastante estudadas devido ao seu importante papel como cromóforo em sistemas poliméricos, como o poli(vinilcarbazol), que apresenta descarga fotoinduzida <sup>32</sup>.

No espectro eletrônico de absorção dessa classe de compostos apresenta resolução espectral e picos estruturados. De acordo com Johnson <sup>42</sup>, a banda vibrônica de absorção com máximo a 345 nm é designada, na notação de Platt <sup>43</sup>, como  ${}^1L_b \leftarrow {}^1A$  e é relativa à promoção do elétron do estado eletrônico fundamental para o estado eletrônico excitado de menor energia e representa a transição (0,0). O pico a 295 nm é atribuído à transição  ${}^1L_a \leftarrow {}^1A$ , que se refere à transição a partir do estado fundamental para o segundo estado eletrônico

excitado. Para este espectros, os osciladores da absorção se encontram no plano do sistema de anéis e perpendiculares um ao outro (*Esquema 1*)<sup>44</sup>. A transição  $^1L_b \leftarrow ^1A$  é polarizada ao longo do eixo z, que atravessa o anel pirrol, no átomo de N e a transição  $^1L_a \leftarrow ^1A$  é polarizada ao longo do eixo y, perpendicular ao eixo z, pertencente ao plano da molécula. A emissão de fluorescência para o carbazol corresponde à transição  $^1A \leftarrow ^1L_b$  e é referente à transição (0,0)<sup>44</sup>. Há uma forte sobreposição dos espectros de absorção e de fluorescência e os momentos de transição da emissão e da absorção são paralelos<sup>44</sup>. O espectro de fluorescência também é vibronicamente estruturado, com os demais picos ou ombros mais importantes surgindo a 370 e 390 nm.

Derivados bi-cromofóricos do carbazol exibem uma emissão bastante larga e deslocada para comprimentos de onda maiores (região do vermelho) quando em solventes polares, devido à formação de estados de transferência de carga intramoleculares onde o processo da transferência ocorre a partir do carbazol para os substituintes.

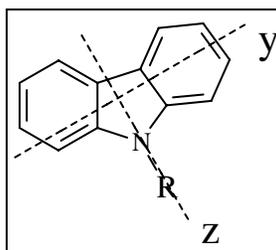
O carbazol, quando em solução ou em meio rígido, em concentração suficientemente alta tem a possibilidade de formar complexos, tanto no estado fundamental, como os dímeros, quanto quando sob excitação, para formar excímeros e outros complexos de transferência de carga. Estas são características que de certa forma apontam contra seu emprego em processos de fotocondução. No entanto, sua capacidade de transportar buracos o torna de bastante interessante do ponto de vista fotoelétrico e por isso é necessário se conhecer sua fotofísica. Muitos estudos têm sido realizados sobre o carbazol, seus derivados e polímeros que contêm carbazol como parte da unidade repetitiva. Em vários trabalhos, encontrou-se que o carbazol pode formar diferentes tipos de excímeros, sendo que até o momento, somente o excímero na conformação sanduíche e outro em que os anéis estão parcialmente sobrepostos, puderam ser atribuídos<sup>45-50</sup>.

O tempo de decaimento de fluorescência do carbazol quando isolado e em meio apolar e degasado, está em torno de 15 ns e é geralmente monoexponencial<sup>51</sup>. No entanto, devido à sua grande capacidade de formar

excímeros, muitas vezes se obtém curvas bi-exponenciais ou multi-exponenciais para o decaimento da fluorescência. Assim, as medidas de decaimento de fluorescência são de grande importância para a investigação da cinética de formação e desativação dos diversos tipos de excímeros intramoleculares que se podem formar em duplos carbazóis<sup>42,52</sup> ou intermoleculares, como por exemplo, quando as unidades carbazol são integrantes de longas cadeias poliméricas ou oligômeros<sup>51</sup>. Em sistemas poliméricos contendo unidades carbazol, pode-se distinguir até três tempos de decaimentos que correspondem a três espécies emissoras existentes no material. Um tempo de decaimento geralmente importante, que é relativo à fluorescência das unidades isoladas e que vale em torno de 15 ns, outro bastante curto, de 2 ns, relativo à emissão de fluorescência proveniente de uma espécie excimérica de mais alta energia e que é descrita como sendo uma estrutura que apresenta apenas um anel aromático de cada grupo formador do excímero eclipsado e um terceiro, variável, assumindo valores que vão desde 5 até 30 ns, que é relativo à existência do excímero na conformação sanduíche<sup>53-55</sup>.

Além da fluorescência, também se observa a emissão de fosforescência para o carbazol e derivados, o que indica que a fluorescência da unidade carbazol também pode ser grandemente desativada por processos não radiativos que envolvam o cruzamento intersistemas<sup>56-59</sup>.

**Esquema 1:** Estrutura molecular da unidade carbazol.



Os processos de cruzamento intersistemas  $S_1-T_1$  e  $S_0-T_1$  em aminas aromáticas, como os derivados de carbazol, são processos bastante sensíveis às mudanças de geometria molecular<sup>60-62</sup>. A geometria destes compostos passa de não-planar para planar e isto afeta diretamente a constante de velocidade dos processos de cruzamento intersistemas e de emissão de fosforescência, diminuindo-as drasticamente, enquanto que a constante de velocidade da emissão de fluorescência é apenas levemente alterada<sup>63</sup>.

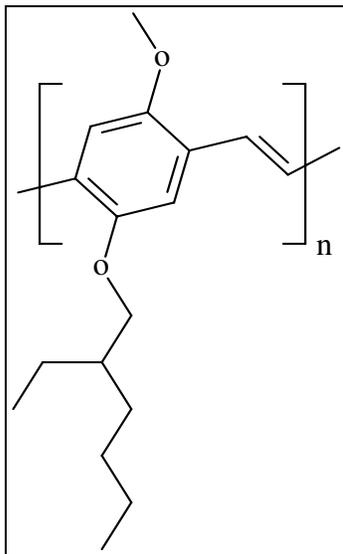
O tempo de decaimento de fosforescência para o carbazol e derivados é bastante alto, atingindo duração maiores que  $1\text{ s}$ <sup>64</sup>, o que sugere que a natureza a transição para o estado eletrônico excitado triplete de mais baixa energia também tem caráter  $\pi, \pi^*$ . No trabalho aqui apresentado, um copolímero de poli(metacrilato de metila)-co-(metacrilato de carbazóila) (*PMMA-Cz*) tem sua fotofísica estudada por métodos espectroscópicos. A formação de excímeros e complexos de transferência de energia e suas propriedades ópticas são estudadas para o polímero puro e quando parte de uma blenda com o poli(2-metoxi-5-(2'-etil-hexiloxi)-1,4-fenilenovinileno) (*MEH-PPV*), polímero de alta conjugação e que apresenta propriedades eletroluminescentes.

### ***1.11.b. MEH-PPV***

O poli(2-metoxi-5-(2'-etil-hexiloxi)-1,4-fenilenovinileno), ou *MEH-PPV*, é um polímero derivado do poli(fenilenovinileno) (PPV), altamente conjugado, semicristalino, com longos comprimentos de conjugação efetiva e baixo grau de cristalinidade<sup>20,34</sup>. As propriedades ópticas e elétricas desse tipo de material são devidas a essas propriedades de conjugação. Nos materiais poliméricos, não há o conceito de um estado eletrônico localizado. Os estados eletrônicos dos inúmeros átomos que compõem a macromolécula acabam por se misturar, dando origem a estados eletrônicos pertencentes ao sistema, estendidos por sobre os átomos que compõem a rede, o que leva à quebra da degenerescência e à formação de algo que pode ser visto como um intervalo contínuo de níveis de energia, formando o

que se denomina *bandas*<sup>65-69</sup>. O *esquema 2* apresenta a estrutura molecular do MEH-PPV.

**Esquema 2:** Estrutura molecular do MEH-PPV.



Portanto, cada banda representa um número bastante grande de estados eletrônicos que podem participar de transições eletrônicas. Para polímeros orgânicos com propriedades eletroluminescentes, a exemplo da nomenclatura usual à teoria dos fenômenos de condução e transporte de carga em condutores e semi-condutores, se trata os níveis de energia mais energéticos ocupados por *banda de valência*, e os estados eletrônicos de mais baixa energia, desocupados, *banda de condução*. A separação energética entre essas bandas, que representa

uma região não acessível aos elétrons, é designada por *gap* e sua magnitude determina a natureza condutora do material. O valor deste *gap* pode ser modulado nos semicondutores orgânicos através de modificações em sua estrutura molecular como adição de grupos laterais, com o que é o caso do MEH-PPV. A existência dos longos grupos laterais leva a uma variação do espectro de emissão com relação ao seu precursor, o PPV, que deixa de emitir fluorescência na região do azul para emitir comprimentos de onda mais longos, na região do vermelho. De modo geral, o processo da luminescência nesses materiais é explicado em termos da promoção do elétron da banda de valência para a banda de condução, produzindo o estado excitado. Quando promovido para a banda de condução, o elétron deixa uma vacância na banda de valência que, em oposição à sua natureza, tem carga positiva e é chamado *buraco*. Estas cargas interagem entre si de maneira coulômbica, movendo-se livremente pelas respectivas bandas e até que se recombinem para gerar a luminescência, são chamadas de *éxcitons*. Estes estados excitônicos têm tempo de vida bastante curto e são aniquilados por meio de vários processos competitivos entre si, processos radiativos e não radiativos, cuja importância relativa depende principalmente da estrutura molecular do polímero. Quanto mais longo o comprimento de conjugação, menor é a diferença energética entre as bandas de valência e de condução, menor a separação entre o estado eletrônico excitado ( $S_1$ ) e o fundamental ( $S_0$ )<sup>69</sup>.

O processo de eletroluminescência ocorre similarmente ao processo de luminescência, a não ser pelo fato de o meio de promoção do elétron à banda de condução ser distinto daquele que envolve a absorção, pelo polímero, de um fóton externo. Dessa maneira, o estudo da fotofísica do MEH-PPV é bastante importante para avaliar seu potencial eletroluminescente.

A fluorescência do MEH-PPV pode ser observada como uma banda alargada, centrada a 560 nm, resultante do acoplamento vibrônico entre as transições envolvendo os diversos modos vibracionais associados ao MEH-PPV. No entanto, as bandas vibrônicas (0,0) e (0,1) podem ser resolvidas e sua separação característica é em torno de  $1400\text{ cm}^{-1}$ <sup>70</sup>. O deslocamento espectral e o

surgimento de uma segunda banda, também alargada, centrada a 605 nm são resultado do efeito da agregação das cadeias poliméricas quando em solução concentrada ou quando na forma de filmes. A relação entre as intensidades dessas bandas é dependente da temperatura do sistema, já que sua variação promove mudanças de conformação e movimentos de cadeia que levam a uma resposta óptica diferente. Essas mudanças de conformação acabam por favorecer (ou desfavorecer) a formação dos agregados ou excímeros, que possuem características de emissão bastante particulares<sup>71-74</sup>. O filme preparado a partir de uma solução também pode apresentar uma resposta óptica distinta quando se utiliza um solvente diferente, uma vez que as interações macromolécula-solvente podem levar a um empacotamento de cadeia distinto.

Em muitos casos, este polímero é usado como parte integrante de blendas poliméricas, no intuito de se conseguir materiais com propriedades mecânicas e ópticas especiais. Neste trabalho, o MEH-PPV é usado como um dos componentes de uma blenda binária de *PMMA-Cz/ MEH-PPV* e tem suas propriedades ópticas e suas características de doador de energia estudadas.

## ***1.12. Fluorescência e a Miscibilidade de Blendas***

Desde que introduzida por Frank<sup>75</sup>, a espectroscopia de fluorescência aplicada ao estudo da miscibilidade de blendas poliméricas tem-se mostrado um método bastante vantajoso por diversos fatores, entre eles, a alta sensibilidade que permite determinar o grau de miscibilidade de blendas contendo quantidades tão baixas quanto 0,5% em massa de um dos componentes, a facilidade do acompanhamento espectroscópico da formação de excímeros que permite a determinação do grau da interpenetração de cadeias nos ambientes segregados e, portanto, também permite obter informações sobre os mecanismos de separação de fases dependentes do tempo e da temperatura<sup>75-82</sup>. Os métodos de avaliação da miscibilidade se baseiam principalmente na formação de complexos de transferência de energia, radiativa, como os excímeros e exciplexos, e não-

radiativas, que ocorrem segundo o mecanismo de Förster <sup>7</sup>, já que ambos necessitam que os cromóforos estejam a uma distância mínima uns dos outros, caracterizando a interpenetração de cadeia e, portanto, a miscibilidade da blenda.

Quando se liga quimicamente um cromóforo à cadeia polimérica, fixa-se o cromóforo numa região do polímero em que a formação de excímeros e de complexos de transferência de carga se torna mais provável. Esta região é a que se chama de *sítios formadores de excímeros*. Apesar da existência desses sítios pré-formados, a ocorrência dos excímeros é controlada por diversos fatores, entre eles a temperatura do sistema, que pode ativar e desativar os excímeros, seja por promover ou inibir movimentos de cadeias, seja por influenciar a velocidade dos processos de desativação radiativa e não radiativa do cromóforo; a natureza do solvente utilizado e características da estrutura polimérica, como a massa molar e taticidade. No entanto, em se tratando de matrizes poliméricas, essas aproximações nem sempre são válidas, uma vez que os sítios em que os receptores se ligam nos polímeros são bastante heterogêneos, em termos da concentração do doador presente, causando variações no rendimento quântico dos doadores locais, de forma que não seja representativo do total, além de que efeitos estéricos também podem alterar o rendimento quântico <sup>83</sup>. Independente da forma como se dá, a transferência de energia ocorre, causando a diminuição do tempo de vida do estado excitado do doador e, portanto, medidas de tempo de vida de fluorescência dos sistemas fornecem as informações sobre a eficiência da transferência de energia. A determinação da transferência de energia se baseia então na dependência da população do estado excitado do doador com o tempo:

$$E_{DA}(t) = e^{-t/\tau_{DA}} \tau_{DA} \quad (25)$$

Em que  $\tau_{DA}$  é a modificação no tempo de vida induzida pela transferência de energia ao receptor. No entanto, quando em um meio heterogêneo como uma matriz polimérica,  $\tau_{DA}$  pode sofrer alterações, devido às interações com o meio. Assim, considerando a fração molar de  $x$  receptores ligados covalentemente,  $E_{DA}(t)$  é descrita como:

$$E_{DA}^x \propto \int e^{-t/\tau_D} \tau_{DA}^x dt \quad (26)$$

E aqui,  $\tau_{DA}$  não possui uma forma funcional pré-determinada, podendo ser qualquer função que seja conveniente aos dados experimentais.

Da equação 26, pode-se obter a eficiência da transferência de energia:

$$\phi_t = 1 - (E_{DA}^x / E_{DA}^0) \quad (27)$$

Este método é válido, mas muitas vezes os valores de  $\phi$  obtidos ou a partir dos espectros de fluorescência ou a partir das curvas de decaimento são discordantes. Quando isso ocorre, a razão geralmente está no fato de que pode haver mais de uma espécie que sensibiliza o receptor e então uma função multi-exponencial é requerida<sup>84</sup> :

$$E_{DA} = \sum_{n=1}^N a_n e^{-t/\tau_d} \quad (28)$$

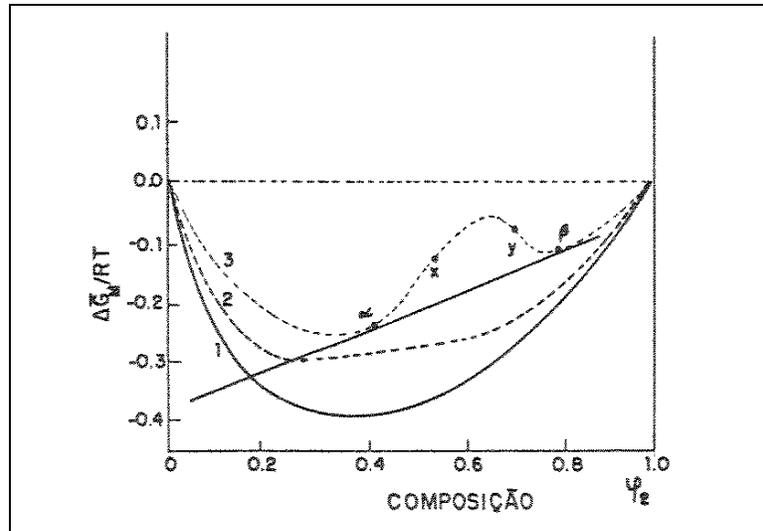
Em que o valor de  $a$  contém informações sobre a concentração inicial das espécies que podem ser modificadas pela constante de velocidade radiativa.

Na blenda de PMMA-Cz/MEH-PPV, objeto de estudo neste trabalho, a possibilidade de que haja a transferência de energia não-radiativa é muito grande, uma vez que os componentes são conhecidamente imiscíveis<sup>85</sup>, além de serem compostos fluorescentes, cujos espectros de absorção e de fluorescência apresentam uma região de sobreposição. Assim, espera-se que se há um processo de transferência de energia, este pode ocorrer através do mecanismo de Förster e esta possibilidade será investigada no decorrer da análise.

### ***1.12.a. Mecanismos de Separação de Fases em Blendas Poliméricas e Dependência com a Temperatura<sup>86,87</sup>***

Misturas de componentes de qualquer natureza podem ser descritas por digramas de fases construídos a partir da variação da energia livre do sistema em

função da composição. Para sistemas binários, estes diagramas podem ilustrar tanto as situações de completa miscibilidade como de imiscibilidade, além de permitir a previsão da ocorrência da separação de fases. O diagrama apresentado na *figura 3* exemplifica os diversos comportamentos que uma mistura binária pode assumir.



**Figura 3:** Diagrama de fases que relaciona  $\Delta G$  e composição para três situações: *curva 1*- mistura completamente miscível; *curva 2*- condição intermediária e *curva 3*- mistura parcialmente miscível. Os pontos *x* e *y* correspondem a pontos de inflexão na região de composição delimitada pelos pontos  $\alpha$  e  $\beta$ <sup>88</sup>.

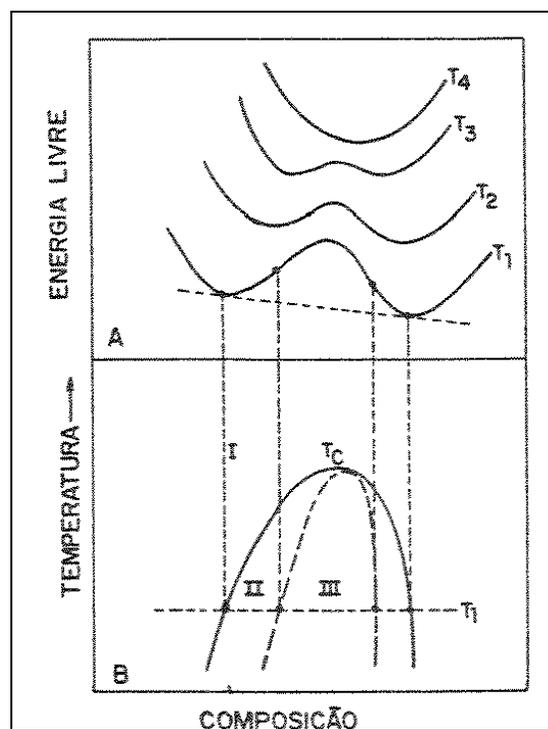
Pela *figura 3*, percebe-se que para que duas fases coexistam em equilíbrio num sistema, é necessário que o potencial químico de ambos componentes sejam equivalentes, independentemente da fase em que se encontram:

$$\mu_{\alpha} = \mu_{\beta} \quad (29)$$

Entre os pontos de inflexão (*figura 3*) *x* e *y* o sistema é considerado instável e sistemas com composição  $\alpha < \varphi_2 < x$  e  $y < \varphi_2 < \beta$  podem experimentar uma diminuição de energia se sofrerem uma separação de fases<sup>86</sup>.

A separação de fases de blendas poliméricas e sua dependência com fatores como a composição e a temperatura podem ser previstas por diversas teorias. Como as curvas de separação de fases geralmente relacionam a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) com a composição da amostra, elas são obtidas a temperaturas bem definidas e quando os pontos de inflexão são relacionados às temperaturas em que as curvas foram obtidas, fornecem uma curva de decomposição *spinodal* e os pontos tangente em comum fornecem uma curva que caracteriza a decomposição *Binodal*. A curva binodal separa as regiões heterogênea e homogênea e a curva spinodal separa a região heterogênea em região meta-estável e instável. Quando a separação de fases se inicia na região instável, o processo de decomposição será spinodal e quando ocorre a partir da região meta-estável, a decomposição seguirá um mecanismo de nucleação e crescimento<sup>86</sup>.

A *figura 4* apresenta a forma com a composição das misturas binárias varia com a variação da energia livre do sistema e com a temperatura.



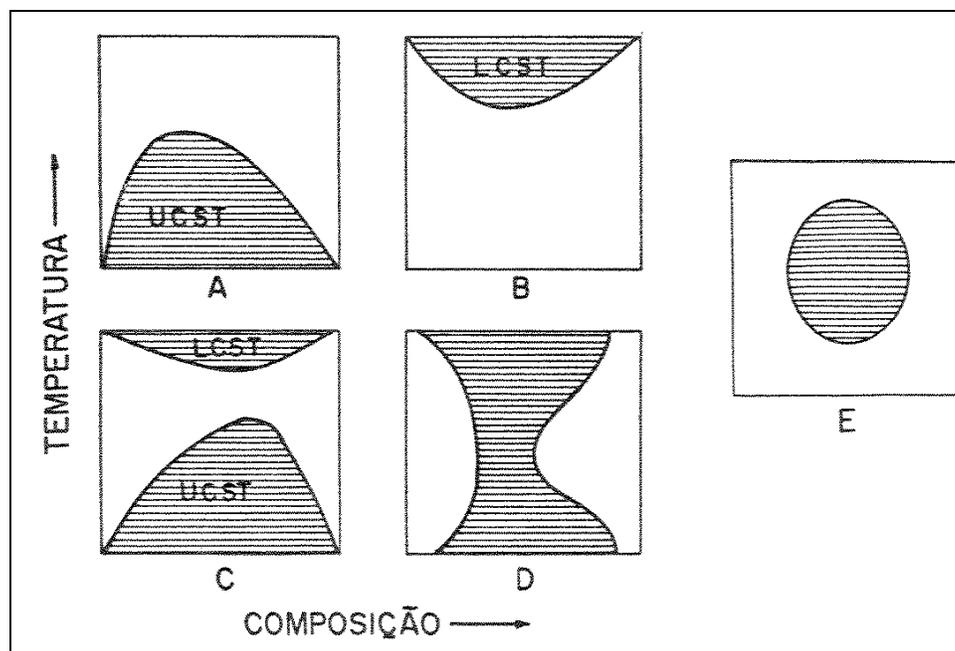
**Figura 4:** A) Curvas de  $\Delta G \times$  composição obtidas em temperaturas distintas e B) diagrama de fases que relaciona temperatura e composição, apresentando I: a região homogênea, II: a região meta-estável e III: a região instável do sistema binário hipotético<sup>89</sup>.

O mecanismo de separação de fases por nucleação e crescimento ocorre a partir da formação de núcleos bastante instáveis de uma fase dispersa, mas que apresentam a composição similar à de equilíbrio. A separação das fases ocorre com o crescimento destes núcleos, sem a alteração da composição.

A decomposição spinodal, por outro lado, ocorre com flutuação da composição de modo senoidal, com comprimento de onda bem definido. Ela ocorre em estágios. Em um primeiro estágio, a flutuação de composição é constante em todo o sistema, mas tem muito baixa amplitude. Em estágios intermediários, que são alcançados com o passar do tempo, a amplitude da flutuação aumenta, devido a fatores cinéticos e termodinâmicos, até que um último estágio em que já se observa a coalescência das fases e a formação de domínios de uma fase dispersa em outra. Cahn e Hilliard<sup>90</sup> descreveram a variação da energia livre nos estágios preliminares da decomposição spinodal e encontraram que nos estágios iniciais da decomposição, a composição não varia com o tempo. No entanto, se há a variação da composição, ela conduzirá, necessariamente, a uma heterogeneidade local do índice de refração do material, que pode ser obtida experimentalmente.

Em misturas poliméricas, a variação da temperatura pode ser um fator bastante determinante para o processo de separação de fases. Misturas oligoméricas e sistemas que empregam moléculas menores geralmente separam fase quando há um abaixamento de temperatura. Neste caso os diagramas de fases que descrevem seu comportamento são conhecidos como UCST (Upper Critical Solution Temperature). São sistemas endotérmicos e, portanto, caracterizam-se por apresentarem uma entalpia de mistura positiva. No entanto, a maioria das misturas polímero-polímero, inclusive blendas de homopolímeros,

separam fase por um processo de aumento de temperatura e o diagrama de fases que o descreve é conhecido por LCST ( Lower Critical Solution Temperature). Há ainda sistemas que podem apresentar os dois diagramas de fases, embora este comportamento não seja comum, já que a variação da temperatura envolve a ocorrência de processos como a cristalização e o quando a temperatura de transição vítrea é alcançada, que modificam definitivamente a organização do material e inibem a obtenção de LCST e UCST para um mesmo sistema. A *figura 5* esquematiza os diferentes diagramas de fases que descrevem estes casos.



**Figura 5:** Diagramas de fases A) UCST; B) LCST;C) UCST e LCST para um mesmo sistema;D) e E) casos em que há a coalescência de UCST e LCST<sup>91</sup>.

O tratamento termodinâmico do comportamento de separação de fases para blendas poliméricas deriva da teoria de Flory-Huggins, originalmente desenvolvido para soluções poliméricas<sup>86</sup>.

Neste caso, assume que a única contribuição para a entropia de misturas é combinatória e aproximadamente

$$\Delta S_{mix} = -R(V_A + V_B) \left[ \frac{\phi_A}{\tilde{V}_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{\tilde{V}_B} \ln \phi_B \right] \quad (30)$$

para misturas de um volume  $V_A$  de um polímero A com outro  $V_B$  de um polímero B.  $\phi$  é a fração volumétrica de cada componente e  $\tilde{V}$  é o volume molar de cada um, que é diretamente relacionado à massa molar e à densidade. A relação de Flory-Huggins pode ser escrita como:

$$\Delta H_{mix} = (V_A + V_B) B \phi_A \phi_B \quad (31)$$

Onde B é a energia de interação para a mistura de segmentos dos dois componentes e pode ser escrita como um parâmetro  $\chi$ , como geralmente aparece na literatura de polímeros:

$$B / RT = \chi_A / \tilde{V}_A = \chi_B / \tilde{V}_B = \tilde{\chi}_{AB} \quad (32)$$

Disso, conclui-se que  $\Delta H_{mix}$  não depende da massa molar dos polímeros, enquanto que  $\Delta S_{mix}$  depende<sup>86</sup>. A entropia combinatória se torna cada vez menor, conforme as massas molares dos polímeros aumentam. Misturas endotérmicas ( $B > 0$ ) não favorecem a miscibilidade, então para a mistura, o fator entrópico deve ser grande o suficiente para fornecer uma energia livre negativa para a mistura, mas a uma dada massa molar, esta condição não pode mais ser satisfeita e ocorre a separação de fases. Para misturas exotérmicas ( $B < 0$ ), a teoria de Flory-Huggins prevê que todas as condições para a miscibilidade são satisfeitas, não importando a massa molar dos componentes<sup>86</sup>.

Quando a temperatura do sistema é variada e as massas molares dos componentes são mantidas constantes, uma temperatura crítica  $T_c$  pode ser definida. Quando B não depende da temperatura ou quando  $B/T$  é uma função decrescente, a função é do tipo UCST. Se  $B/T$  é uma função crescente com T na

$T_c$ , ocorre o comportamento LCST, mas somente se B aumentar mais rapidamente que T.

Assim, a teoria de Flory-Huggins prevê que dois polímeros são miscíveis quando são polímeros de baixa massa molar se a mistura for endotérmica. Quando  $B < 0$ , a miscibilidade completa ocorre para qualquer composição. A teoria não prevê o comportamento LCST que ocorre para muitas blendas poliméricas, a não ser que B seja tomado como sendo dependente da temperatura.

A teoria de Flory-Huggins não considera a natureza compressiva das mistura e assume que elas ocorrem sem variação no volume. Teorias que permitem esta compressão, as *equações de estado*, consideram a existência do volume livre, introduzindo contribuições entrópicas e entálpicas. O ponto xq interessante destas teorias é que são capazes de prever o comportamento LCST, apenas introduzindo um parâmetro de interação e por isso têm sido bastante usadas no estudo das blendas poliméricas<sup>86</sup>.

As interações entre os diferentes componentes da blenda são caracterizadas pelo produto de uma densidade de energia de interação,  $B_{AB}$  e da fração volumétrica desses componentes. O calor de mistura é dado por:

$$\Delta H_{mix} = (V_A + V_B) \sum_{i>j}^{blenda} B_{ij} \phi_i \phi_j - V_A \sum_{k>l}^A B_{kl} \phi'_k \phi'_l - V_B \sum_{m>n}^B B_{mn} \phi''_m \phi''_n \quad (33)$$

Em que  $\phi_i$  é a concentração de unidade i na blenda,  $\phi'_k$  a concentração de unidades k em A e  $\phi''_m$  é a concentração de m em B. Esta equação sofre alguns ajustes no caso de tratar de mistura de homopolímeros, em que  $B = B_{AB} = B_{12}$  e a mistura só será miscível no caso de  $B < 0$ ; ou de um copolímero com um homopolímero. Neste caso, o parâmetro de interação é dado por:

$$B = B_{13} \phi'_1 + B_{23} \phi'_2 - B_{12} \phi'_1 \phi'_2 \quad (34)$$

Em que  $\phi'_i$  descreve a composição da blenda e  $\phi'_1 + \phi'_2 = 1$ .

Esta relação descreve o caso de um copolímero miscível a um homopolímero, formado por duas unidades de homopolímeros que não seriam em nenhuma proporção miscíveis a este homopolímero. Nesta equação, se  $B_{12}$  é um número positivo grande o suficiente,  $B$  pode ser negativo em certa faixa de composição, geralmente chamada de janela de miscibilidade. A repulsão intracadeia pode ser uma força motriz para a miscibilidade mesmo quando não há interações específicas suficientemente fortes envolvidas <sup>86</sup>.

Quando há uma região em que os componentes se misturam exotermicamente, ocorre a produção de uma região de composições de copolímero somente se a condição a seguir é satisfeita:

$$B_{12} > \left[ \sqrt{B_{13}} + \sqrt{B_{23}} \right]^2 \quad (35)$$

Se os valores dos três  $B_{ij}$  forem negativos, condição em que todos os três pares binários, a equação informa que os copolímeros 1 e 2 serão imiscíveis ao polímero 3 em uma larga faixa de composição.

Se  $B_{13}$  e  $B_{12}$  forem positivos e  $B_{23}$  for negativo, os copolímeros serão miscíveis ao polímero 3 a altas massas molares. A miscibilidade é favorecida por uma interação intermolecular entre as unidades de 2 e 3 e a repulsão intramolecular entre 1 e 2.

Este é um método bastante poderoso para se construir copolímeros para que sejam miscíveis a outros polímeros <sup>86</sup>.

Este modelo será aplicado na análise da separação de fases da blenda de PMMA-Cz/ MEH-PPV, exemplo de um copolímero misturado a um homopolímero.

## II. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal empregar as diversas técnicas de espectroscopia de fluorescência na avaliação de algumas propriedades de três sistemas, polietilenos de baixa densidade e com graus de reticulação variados e contendo pireno quimicamente ligado à cadeias poliméricas, um copolímero PMMA-*co*-MAA contendo grupos carbazolila quimicamente ligados a ele e uma blenda deste copolímero modificado com MEH-PPV. O pireno foi ligado fotoquimicamente aos polietilenos numa forma de se identificar a influência da reticulação nos processos de relaxação sofridos pelo polímero. O derivado de carbazol foi ligado quimicamente ao poli(metacrilato de metila-*co*-ácido metacrílico) (PMMA-*co*-MAA) obtendo-se um material que, em princípio combinaria as desejáveis propriedades mecânicas dos poliacrilatos com as características eletroluminescentes do carbazol. Este fluoróforo foi adicionado à cadeia polimérica para atuar como sonda fluorescente e para o estudo dos processos de relaxação do copolímero.

A miscibilidade de uma blenda de (PMMA- *co* -MAA) contendo grupos carbazol ligados a ele e MEH-PPV será estudada morfologicamente e através de transferência não radiativa de energia ente o grupo carbazol e o MEH-PPV, já que este processo requer interpenetração de cadeias.

### **III. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS**

#### **III.1. Preparação das amostras**

##### **III.1.a. Pireno ligado covalentemente a polietileno de alto grau de reticulação (XLPE)**

Polietilenos de baixa densidade (LDPE), da Polietilenos S.A., com  $M_w = 135 \text{ kg mol}^{-1}$ , polidispersidade = 9, densidade =  $0,921 \text{ g cm}^{-3}$  e índice de fusão = 3.8 g/10 min, de acordo com dados fornecidos pelo fabricante, foram usados na forma de pó, na reação de reticulação. Receberam 0,50, 1,00 e 1,50 % m/m de peróxido de dicumila (DCP), previamente macerados e peneirado e a mistura foi moldada em uma prensa SHULZ, modelo PHS 15. As amostras no formato de discos de 11 cm de diâmetro eram separadas do molde de alumínio por folhas de acetato de celulose e a moldagem foi realizada usando-se uma carga de 4 ton, por um intervalo de tempo de 5, 10, 15 ou 20 min, a  $150^\circ \text{ C}$  <sup>92</sup>. Este procedimento foi realizado nos laboratórios do grupo de pesquisas LAPPS/UFPR, localizado em Curitiba/PR, pela estudante *Joseane V. Gulmine*, sob a orientação da Profa. Dra. Leni Akcelrud.

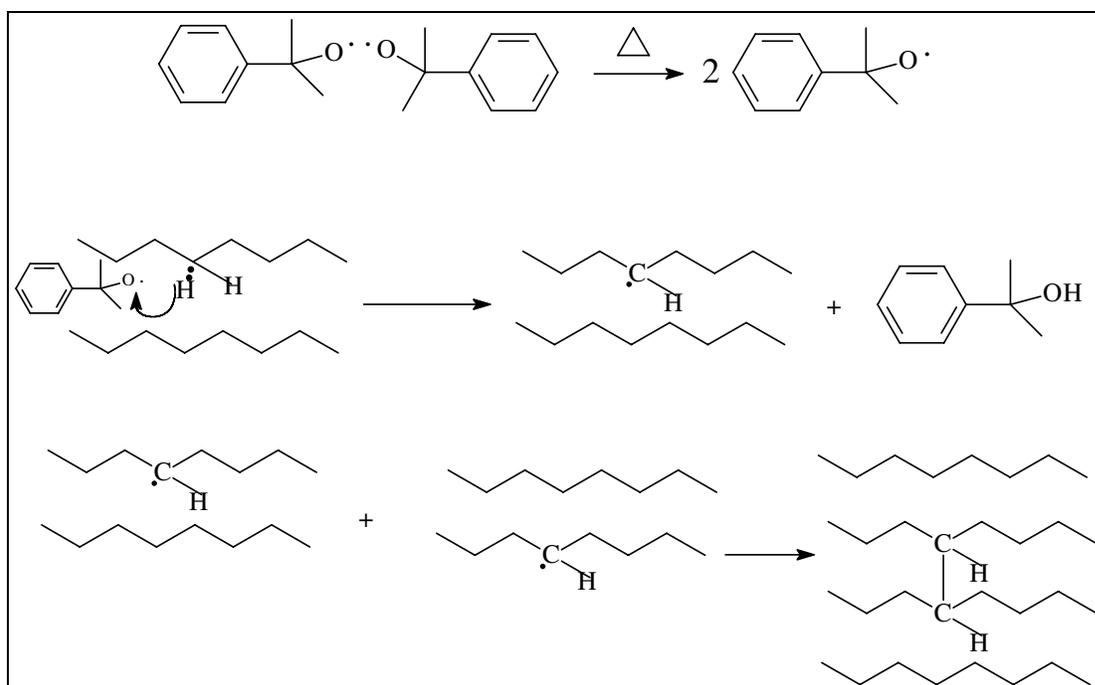
O grau de reticulação das amostras foi avaliado através de medidas do teor de gel em cada amostra de material reticulado. A determinação do teor de gel também foi realizada nos laboratórios do LAPPS/UFPR e para tanto, usou-se decalina (Vetec P.A.) como solvente. Cortes de aproximadamente 0,1 g de amostra foram colocados em um balão de fundo redondo de 100 mL, contendo 20 mL da decalina e conectado a um condensador. O sistema foi mantido sob refluxo a  $190^\circ \text{ C}$ , por 6 h. Após a secagem a um peso constante a  $70^\circ \text{ C}$ , as amostras extraídas tiveram sua massa determinada novamente e a fração de material reticulado foi calculada a partir das massas inicial e final do material. A massa

molar entre as reticulações foi obtido baseado nos testes de equilíbrio segundo procedimento descrito por Gulmine e colaboradores <sup>92</sup>.

Novamente, as espessuras dos filmes foram determinadas com o auxílio de um micrômetro digital MITUTOYO e os valores médios obtidos estão mostrados na tabela 1 (**seção IV.1.a, página 62**).<sup>92,93</sup>

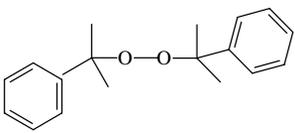
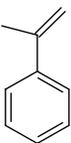
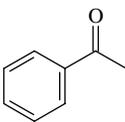
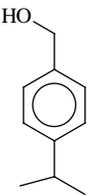
Para eliminar o DCP residual, pedaços do material reticulado foram imersos em *n*-heptano e clorofórmio e mantidos em refluxo por vários dias. O refluxo era pausado a cada 12 h para o acompanhamento da remoção do resíduo e o procedimento foi repetido por 14 dias. A remoção do resíduo foi acompanhada através dos espectros de absorção de luz e de emissão de fluorescência. O procedimento de reticulação está apresentado no *esquema 3*.

**Esquema 3:** Reação termo-ativada da reticulação do LDPE, usando peróxido de dicumila (DPC) como iniciador para a obtenção do XLPE.



Este procedimento pode gerar sub-produtos que podem permanecer no filme polimérico e que são eliminados após lavagem exaustiva do polímero com solvente sob refluxo, conforme descrito anteriormente. Estes sub-produtos estão mostrados no *esquema 4*.

**Esquema 4:** Subprodutos da degradação do peróxido de dicumila quando do processo de reticulação do PEBD.

Peróxido de dicumila	$\alpha$ -metil-estireno	Acetofenona	Cumil álcool
			

Após a remoção total do DCP, dos sub-produtos e dos solventes, as amostras foram mergulhadas em uma solução de 1-pirenil-diazometano em *n*-heptano  $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> <sup>13-18,38,39</sup> e mantidas no escuro, a baixa temperatura por 24 h. Os filmes foram lavados com éter para a remoção do reagente existente na superfície polimérica, secos sob fluxo de N<sub>2</sub> e selados em frascos de pirex sob vácuo, para então serem irradiados com o auxílio de uma lâmpada de média pressão de Hg *Hanovia*, acoplada a um filtro de radiação para  $\lambda_{exc} > 300$  nm por uma hora. Após a irradiação, o XLPE foi lavado com hexano e éter para a remoção de derivados de pireno que possivelmente se formam durante a irradiação e não são ligados quimicamente ao polímero. A remoção desses resíduos foi acompanhada através dos espectros de absorção.

Os espectros de absorção das amostras contendo o pirenila covalentemente ligados aos polietilenos reticulados foram usados para calcular a concentração na qual os grupos pirenila estão presentes em cada amostra. A 343 nm, o coeficiente de extinção molar do 1-etil-pireno em *n*-hexano é  $4,1 \times 10^4$  L

$\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$  e, portanto, a concentração estimada das amostras foi de  $1$  a  $5 \times 10^{-5} \text{mol kg}^{-1}$ .

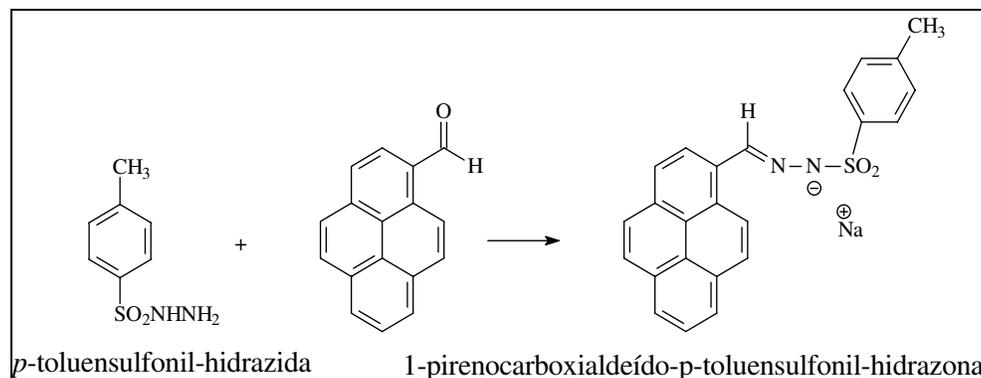
A espessura dos polímeros utilizados foi previamente medida com o auxílio de um micrômetro digital MITUTOYO.

Unidades de pireno foram covalentemente ligadas ao XLPE por meio da reação fotoquímica de um diazocomposto com o material polimérico, de forma que o pireno fosse ligado às cadeias poliméricas por um único ponto. Esse procedimento implica na preparação do diazocomposto, o 1-pirenil-diazometano, preparado a partir da pirólise da respectiva hidrazona, segundo o método proposto por Ceary<sup>94,95</sup> e usado imediatamente após seu preparo.

### ***III.1.b. Preparação do 1-pirenocarboxialdeído-p-toluensulfonil-hidrazona***

0,400 g (1,7 mmoles) de 1-pirenocarboxialdeído (99+%, Sigma-Aldrich Co.) foram parcialmente dissolvidos em 3 mL de metanol, obtendo-se uma solução de coloração verde escuro. À mistura, adicionou-se 4 mL de solução de p-toluensulfonil-hidrazida (1,8 mmoles) em metanol, com agitação constante e prontamente se obteve um sólido de coloração verde-amarelo. A este juntou-se 3 mL de metanol com o sistema sob agitação, à temperatura de  $40^{\circ}\text{C}$ , por 2 h. O produto foi filtrado, lavado com metanol e seco sob vácuo. Obteve-se 0,37g da hidrazona (rendimento de 53,4%). O *esquema 5* mostra a reação.

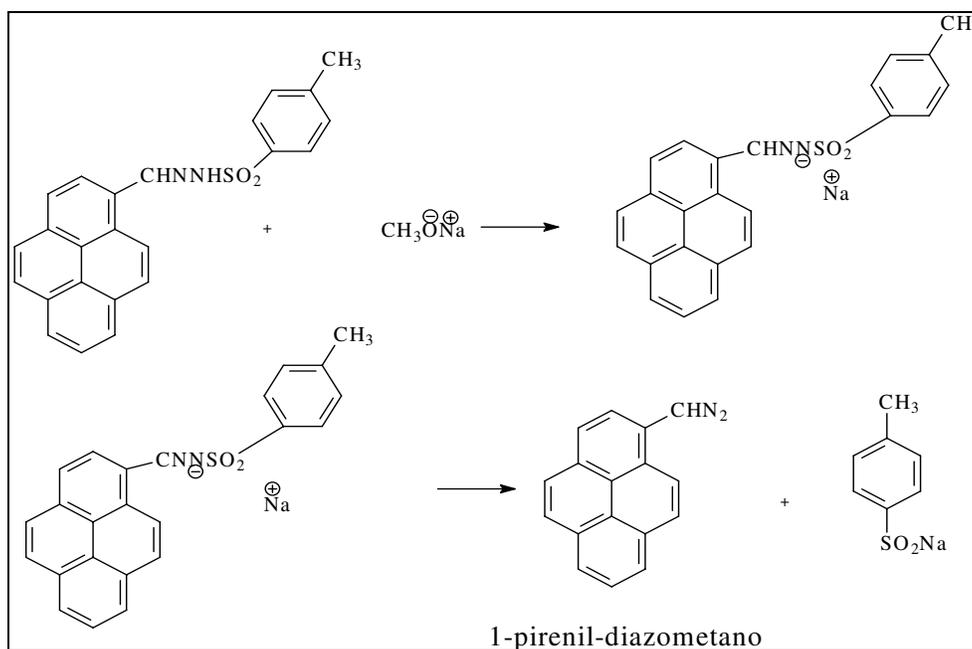
**Esquema 5:** Reação de obtenção do intermediário 1-pirenilcarboxialdeído-*p*-toluensulfonyl-hidrazona.



### III.1.c. Preparação do 1-pirenil-diazometano

Previamente preparou-se o metóxido de sódio ( $\text{CH}_3\text{Na}^+\text{O}^-$ ), dissolvendo-se 0,100g (1,4 mmoles) de sódio metálico em 25 mL (0,448 moles) de etileno glicol ( $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ ). Em banho-maria, à temperatura de 80-85 °C, adicionou-se 10 mL desta solução a 0,34 g (0,85 mmoles) da hidrazona obtida anteriormente e o sistema foi mantido a esta temperatura por 3 min, e então, rapidamente resfriado à temperatura ambiente, em banho de gelo. Obteve-se prontamente uma solução vermelha e, em seguida, um precipitado também de coloração vermelha. Procedeu-se a extração do produto, utilizando-se éter como solvente. Repetiu-se a extração por três vezes e juntaram-se os extratos. A solução foi lavada com solução saturada de NaCl e seca com  $\text{MgSO}_4$  anidro. O solvente foi eliminado e os 0,04 g (rendimento 19%) do 1-pirenil-diazometano obtidos foram armazenadas no freezer, ao abrigo da luz. O *esquema 6* ilustra a reação.

**Esquema 6:** Reação de obtenção do 1-pirenil-diazometano.



O produto foi caracterizado por espectroscopia de absorção e de fluorescência e são equivalentes aos obtidos por Silva <sup>95</sup> em sua caracterização fotofísica deste composto.

### **III.1.d. Dopagem dos filmes poliméricos**

Os filmes poliméricos protegidos da luz foram mergulhados por um período de 12 h numa solução  $10^{-4}$  mol  $\text{L}^{-1}$  do 1-pirenil-diazometano em n-heptano. Foram retirados da solução e mergulhados rapidamente em éter para a remoção do composto da superfície polimérica. Após a lavagem os filmes dopados foram secos em fluxo de  $\text{N}_{2(g)}$ .

Após a dopagem, foram obtidos vários espectros de absorção na região UV-Vis, em diversas regiões da amostra e, utilizando-se a espessura média, a densidade do material polimérico e a absorvância média, pôde-se calcular a quantidade de pireno em cada uma das amostras ( $\text{mol kg}^{-1}$ ).

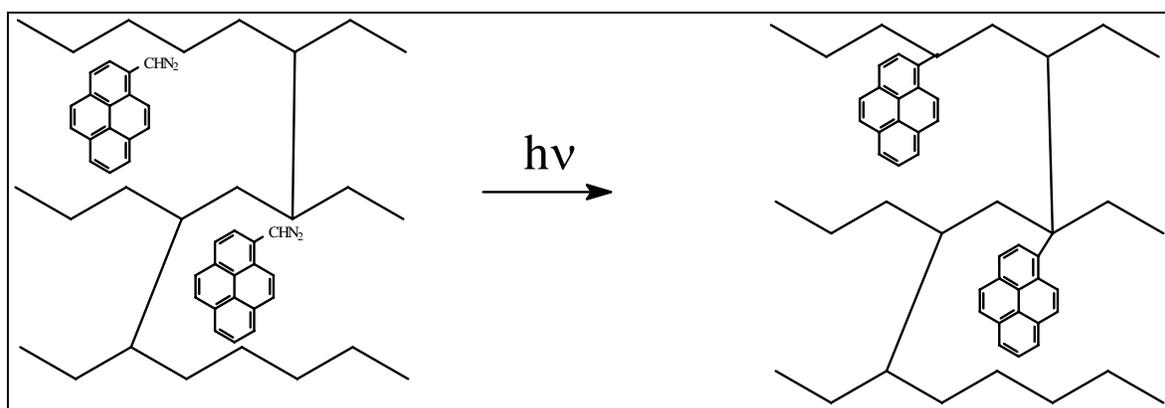
### III.1.e. Irradiação

As amostras foram acondicionadas em tubos de pirex sob vácuo de  $10^{-5}$  Torr por 2 h, para a completa remoção de  $O_{2(g)}$  do interior dos filmes. Em seguida, foram seladas e irradiadas por 3 min com uma lâmpada de arco de Hg, média pressão, com potência de 450 W, da marca Hanovia e emissão em  $\lambda = 365$  nm..

Após a irradiação, as amostras poliméricas foram exaustivamente lavadas em hexano e éter para a remoção de todo composto não ligado quimicamente à cadeia polimérica. A remoção foi monitorada através da obtenção de espectros de absorção da solução de descarte.

As amostras foram então secas novamente em fluxo de  $N_{2(g)}$ . O procedimento está mostrado no *esquema 7*.

**Esquema 7:** Dopagem e irradiação do derivado do 1-pirenil-diazometano para a ligação fotoquímica com a cadeia polimérica do XLPE.



### III.2. Preparação do Poli(metacrilato de metila)-co-(metacrilato de carbazoíla) - PMMA-Cz

A 2 g (0,058 mmoles) do poli(metacrilato de metila-co-ácido metacrílico) 1,0:0,016 (Sigma-Aldrich Chemical Co.  $M_n \sim 15$  kg mol $^{-1}$  e  $M_w \sim 34$  kg mol $^{-1}$ )

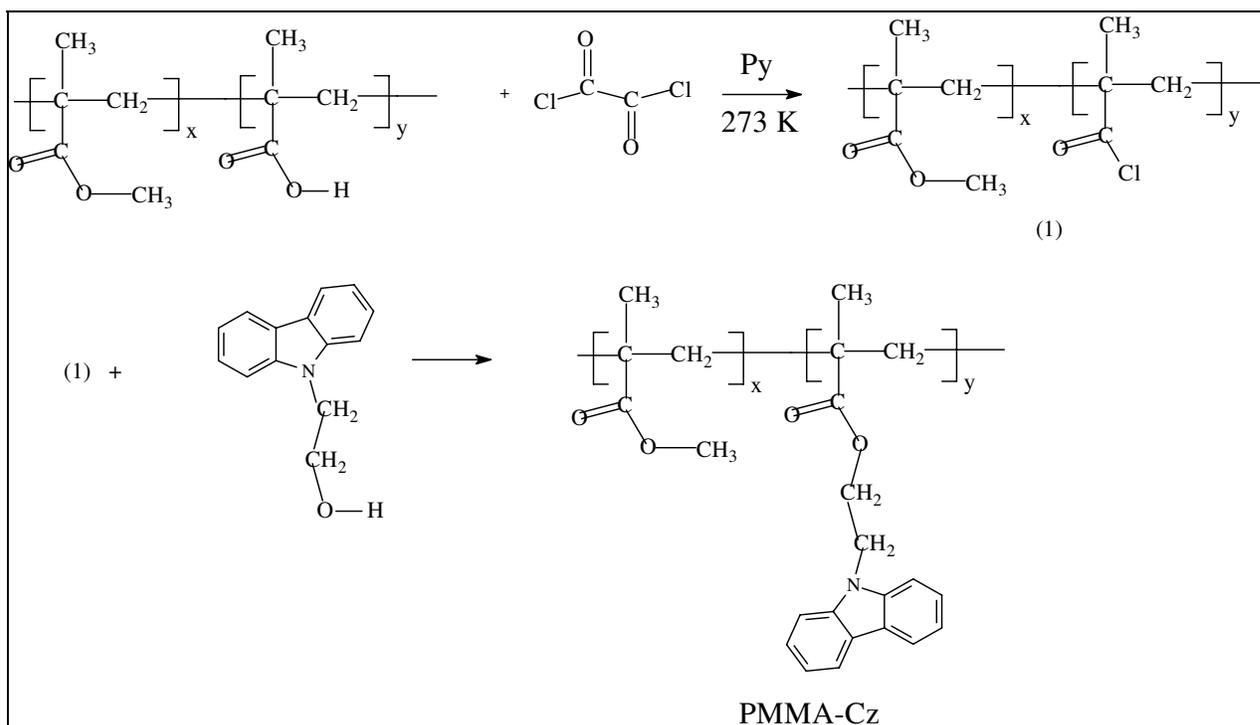
adicionou-se 0,5 mL (3,44 mmoles) de cloreto de oxalila 98% [(COCl)<sub>2</sub>] (Sigma-Aldrich), usando-se como solvente 15 mL de clorofórmio seco, na presença de 3 mL piridina (37,1 mmoles) previamente tratada com sódio metálico para eliminar qualquer traço de água. A piridina é adicionada à mistura reacional para estabilizar o carbocátion que se forma com a eliminação de um ânion Cl<sup>-</sup> do cloreto de oxalila, além de estabilizar o intermediário que irá formar o sub-produto ácido oxálico quando da obtenção do cloreto de ácido (intermediário 1 no esquema 8). O polímero previamente dissolvido no clorofórmio, recebeu a piridina e foi mantido em banho de gelo por 30 min para controlar a temperatura entre 0 e 5 °C. A adição dos 0,5 mL de (COCl)<sub>2</sub> foi realizada lentamente, numa atmosfera livre de umidade, com agitação vigorosa.

O sistema permaneceu sob agitação por um período de 4 h, até que atingisse a temperatura ambiente, conforme o banho fundia lentamente.

O solvente foi removido por destilação/evaporação, com o auxílio de uma trompa de vácuo selada com sulfato de cálcio (CaSO<sub>4</sub>), para evitar a entrada de umidade no sistema, obtendo-se um produto de coloração castanha. Ao produto concentrado adicionou-se mais 10 mL de solvente e 0,0341 g (0,161 mmoles) de 9H-carbazol-9-etanol (Sigma-Aldrich Chemical Co., 98%), e mantido em atmosfera livre de umidade, sob agitação constante e em temperatura ambiente, pelo período de 24 h. Novamente o solvente foi removido e o produto rapidamente lavado com uma solução concentrada de bicarbonato de sódio (Merk, PA) e a parte orgânica foi seca com a adição de MgSO<sub>4</sub> anidro (Merk, PA).

O produto final foi purificado solubilizando-se em clorofórmio a massa castanha obtida e re-precipitando o polímero em éter-etílico por 5 vezes consecutivas. Uma última re-precipitação foi realizada em metanol. O produto final foi seco sob vácuo dinâmico por um período de 6 horas. O *esquema 8* ilustra o processo de modificação do PMMA-co-MAA.

**Esquema 8:** Esquema da modificação química do PMMA-co-MAA com unidades de carbazolila. *Py* se refere à piridina e  $x = 0,016$  é a fração molar de carabazolila para cada mol de metacrilato,  $y = 1$ .



Um filme do polímero foi preparado por *casting* a partir da sua solução em clorofórmio, sendo depositado em uma placa de Petri previamente silanizada para evitar a adesão do filme na sua superfície. O sistema foi mantido sob vácuo dinâmico por 48 horas. A espessura média do filme obtido foi de  $163 (+/- 21)\ \mu\text{m}$  medida usando-se um micrômetro digital MITUTOYO.

### III.3. Blenda PMMA-Cz/ MEH-PPV

A blenda de PMMA-Cz/MEH-PPV 0,1% m/m foi preparada por *casting* a partir dos polímeros puros dissolvidos em clorofórmio (HPLC, Tedia). 0,5 g do

PMMA-Cz previamente obtido, foi dissolvido em 10 mL de clorofórmio e misturado a 0,0005 g de MEH-PPV. A solução depositada numa placa de vidro silanizada é mantida em estufa sob vácuo contínuo, por 72 h para formação e completa secagem do filme polimérico. O filme transparente assim obtido apresentava a coloração avermelhada e espessura de 54 (+/- 3)  $\mu\text{m}$ , medido em um micrômetro digital MITUTOYO.

### **III.4. Métodos**

Nesta seção, as técnicas empregadas para a análise e caracterização dos diversos materiais empregados neste estudo são descritas.

A caracterização do PMMA-Cz foi realizada, usando-se as técnicas de espectroscopia de Infravermelho, de absorção de radiação na região do UV/Vis e as técnicas de análise térmica como calorimetria dinâmica de varredura (DSC) e a análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA).

Os polietilenos reticulados foram caracterizados pelas técnicas de DSC, difração de raios-X e por técnicas de gravimetria para a determinação do grau de reticulação pelo método de inchamento no equilíbrio<sup>92</sup>.

As técnicas de espectroscopia de fluorescência em condições fotoestacionárias, com variação de temperatura e com resolução temporal foram empregadas no estudo dos diversos sistemas apresentados neste trabalho.

O PMMA-Cz e a blenda de PMMA-Cz/ MEH-PPV ainda foram estudadas por microscopia óptica de fluorescência e por microscopia eletrônica de varredura. Também pela espectroscopia de fosforescência, a temperatura ambiente e 77 K.

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho com um espectrofotômetro FTIR *Bomem B 100* na faixa espectral de 600 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$  foi usada para a caracterização do PMMA-co-MAA modificado com carbazolila (PMMA-Cz). Foram tomados 16 scans para a medida. Uma pequena quantidade do polímero foi dissolvida em clorofórmio e depositada em um cristal de  $\text{NaCl}_{(s)}$ , usado como suporte.

Os difratogramas de raios-X foram obtidos na faixa de  $2^{\circ} < 2\theta < 50^{\circ}$  num difratômetro de raios-X SHIMADZU-3A, que emprega uma fonte de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ), operando a 20 mA e 30 kV.

As temperaturas de transição vítrea e de fusão foram determinadas em um calorímetro diferencial de varredura (*DSC*) *Perkin Elmer DSC- 7 series*, ou em um instrumento *DuPont, modelo v2.2A 90*, calibrados com Índio. As amostras de PMMA-Cz foram analisadas na faixa de temperatura de 130 a 470 K e a taxa de aquecimento foi de 10 K/min. A taxa de resfriamento foi de 20 K/min e foi aplicada a partir da temperatura ambiente até 130 K e depois, a partir de 470 K até 130 K. As amostras de XLPE, inicialmente a temperatura ambiente, foram resfriadas a 150 K a uma velocidade de 20 K/min e então foram aquecidas a uma taxa de aquecimento de 10 K/min até a temperatura de 420 K. Foram registrados três ciclos de aquecimento e resfriamento.

A análise térmica dinâmico-mecânica dos XLPEs foi realizada em um analisador Dinâmico-mecânico *Rheometric Scientific DMTA-V*, operando com uma oscilação de 1 Hz, com uma taxa de aquecimento de 3 K/min, de 160 a 460 K.

Espectros de absorção UV/Vis foram obtidos em um espectrofotômetro de feixe duplo *Perkin-Elmer Lambda-6 spectrometer*.

Espectros de fluorescência em condições fotoestacionárias foram obtidos em um espectrofluorímetro *ISS-PCI*, operando com uma lâmpada de arco de Xe de 300 W de potência. Para soluções, usou-se uma cubeta de quartzo, de caminho óptico de 1 cm e as amostras na forma de filme foram mantidas em um portas-amostra construído no próprio laboratório. As medidas de fluorescência com resolução temporal foram realizadas em um espectrofluorímetro com contagem de fótons, *Edinburgh Analytical nF900 Time-Correlated Single Photon Counting*, operando com uma lâmpada pulsada de hidrogênio, com uma taxa de repetição de 40 kHz. A resposta do instrumento foi determinada usando-se um espalhador à base de silício, o *Ludox® (DuPont)*. Os dados foram analisados através do método de séries exponenciais (ESM)<sup>96</sup>. O método usa um conjunto de valores para tempos de decaimento de fluorescência que são ajustados livremente

para que se obtenha a fração com que cada decaimento exponencial contribui para a curva total ( $B_i$ ). Para isso realiza a deconvolução dos sinais do pulso da lâmpada e da amostra e, através de rotinas não-lineares de mínimos quadrados, como o algoritmo de Marquardt, fornece os tempos de decaimento envolvidos que compõem a curva quando se obtém um valor reduzido para o parâmetro  $\chi^2$ . O tratamento é realizado pelo *software* fornecido pelo fabricante do equipamento. As amostras em solução foram saturadas com  $N_{2(g)}$  99% puro, instantes antes da obtenção dos espectros e as amostras na forma de filmes foram seladas, à vácuo, em tubos de quartzo e alinhadas em um ângulo de  $45^\circ$  com relação à radiação incidente e a emissão resultante foi detectada a partir da parte posterior da amostra, o *back face*.

As medidas de fosforescência foram realizadas no laboratório do Prof. Dr. Frank H. Quina, no Instituto de Química da USP – São Paulo, num espectrofluorímetro *F-4500 Hitachi* com uma lâmpada pulsada de Xe. As amostras foram mantidas em um tubo de quartzo, com atmosfera de argônio e foram alinhadas também a  $45^\circ$  com relação à radiação incidente. A luminescência resultante foi detectada também no *back face*.

Espectros de emissão em várias temperaturas foram obtidos usando-se um espectrofluorímetro modular, composto por lentes e um monocromador de 50 cm de caminho óptico com controlador, *SPEX*, acoplado a um criostato *APD* e a uma fotomultiplicadora como coletor do sinal<sup>97</sup>. Neste equipamento, os espectros de fluorescência são obtidos na faixa de temperatura de 20 a 410 K, registrando-se um espectro a cada 10 K, enquanto as amostras na forma de filmes são mantidas no porta-amostra entre duas janelas de quartzo e mantidas no criostato sob vácuo dinâmico.

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada em um microscópio *JEOL JSM-6360-LV*, com voltagem de ativação de 20 kV. As amostras foram colocadas em um porta-amostra metálico e receberam uma cobertura de finas camadas de ouro, até uma espessura de 100 Å. Foram obtidas micrografias da superfície da blenda e de sua fratura criogênica. As micrografias ópticas de

fluorescência foram registradas em um microscópio invertido *Leica DM IRB* que usa uma lâmpada de mercúrio de alta pressão (*HBO- 100W*) para a excitação na faixa de comprimentos de onda de 330 a 380 nm, selecionada por um conjunto de filtros ópticos. Usa também uma lâmpada de halogênio de 12 V e 100 W para o contraste. A imagem da emissão fluorescente foi separada do feixe de excitação por um espelho dicróico que transmite apenas os comprimentos de onda acima de 400 nm. Nestas análises foram usadas as objetivas de magnificação de 100 X e 200 X e as imagens foram obtidas por uma câmera digital *Samsung SDC-311 ND* e processadas pelo *software Linksys v. 2.38*, que acompanha o microscópio. A temperatura foi controlada por meio da utilização do aparato que contém a amostra e consiste em uma câmara de aquecimento cujo prato apresenta um orifício que permite a focalização da imagem no microscópio. Ela possui conectores para receber um fluxo de agentes resfriantes e, deste modo, a amostra pode ser resfriada até  $-196^{\circ}\text{C}$ , quando o agente resfriante empregado for  $\text{N}_2$  (l) e aquecida a  $600^{\circ}\text{C}$ . Um termopar localizado sob o prato permite a determinação da temperatura do sistema. O controle de aquecimento e resfriamento é também realizado pelo *software Linksys v. 2.38*.

## **IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **IV.1. POLIETILENO RETICULADO**

#### **IV.1.a. Caracterização**

A caracterização dos polietilenos usados neste trabalho foi realizada através das técnicas de difração de raios-X, de análise térmica e de remoção, por solvente, do material não reticulado. O teor de gel, obtido através da remoção da porção não-reticulada por meio de solvente, neste caso, a decalina, informa sobre o grau de reticulação. A massa molar entre os pontos de reticulação foi obtida por Gulmine e colaboradores<sup>92</sup>, sob a supervisão da Profa. Dra. Leni Akcelrud.

Os termogramas obtidos em três ciclos consecutivos de aquecimento e resfriamento (*figuras 6 e 7*), mostram a temperatura de fusão como sendo aquela em que ocorre o maior fluxo de energia. A temperatura de fusão é independente do número de ciclos e do grau de reticulação. Através da entalpia de fusão, pode-se determinar a cristalinidade do material, considerando-se que a entalpia de fusão do polietileno 100% cristalino é  $286 \text{ kJ g}^{-1}$ <sup>98</sup> (*tabela 1*). Por eles, nota-se que o grau de reticulação não causa variação na cristalinidade.

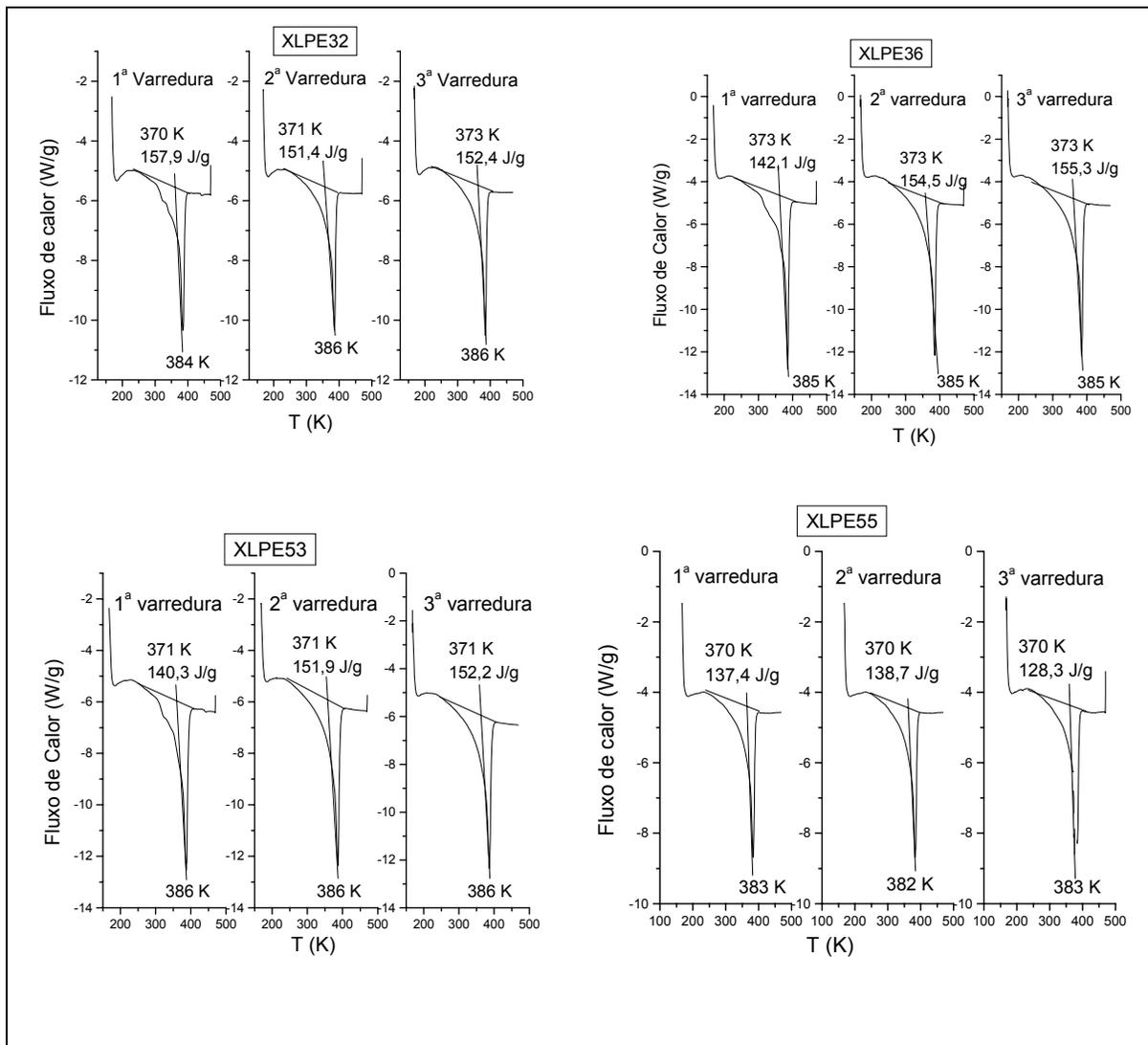
Difratogramas de raios-X também informam sobre a cristalinidade do material, da relação entre a área total e a área relativa à porção cristalina.

$$W(\%) = \frac{\text{área}_{\text{cristalina}}}{\text{área}_{\text{total}}} \times 100 \quad (36)$$

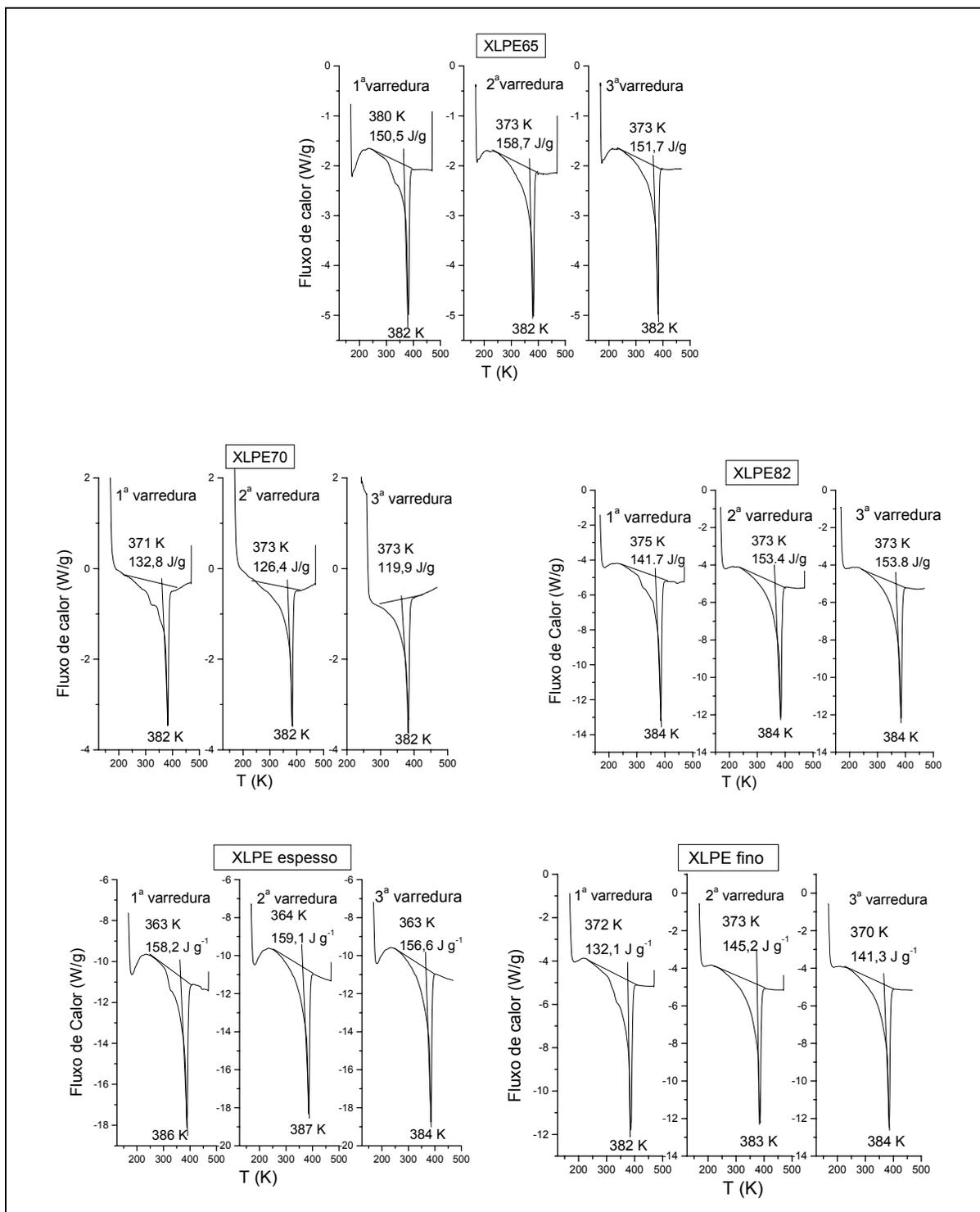
**Tabela 1:** Condições experimentais e propriedades físicas das amostras polietileno reticulado.

<b>Amostra**</b>	<b>DCP (%)</b>	<b><math>t_{proc.}</math> (min)</b>	<b><math>W_{DSC}</math> (%)</b>	<b><math>T_m</math> (K)</b>	<b>w/w (%)</b>	<b><math>W_{XR}</math> (%)</b>	<b><math>M_c</math> (<math>g\ mol^{-1}</math>)</b>	<b>L (<math>\mu m</math>)</b>
LDPE <sub>fino</sub>	-	-	49	384	-	48	-	105
LDPE <sub>esp</sub>	-	-	54	386	-	-	-	953
XLPE32	1,25	5	53	386	32	46	$1,71 \times 10^5$	106
XLPE36	0,50	10	54	385	36	47	$1,25 \times 10^5$	954
XLPE53	1,00	10	53	386	53	45	$7,65 \times 10^4$	929
XLPE55	1,25	10	48	382	55	45	$5,62 \times 10^4$	102
XLPE65	1,25	15	53	382	65	43	$2,58 \times 10^4$	65
XLPE70	1,25	20	44	382	70	46	$1,37 \times 10^4$	36
XLPE82	1,50	10	54	383	82	46	$6,99 \times 10^3$	957

\* Temperatura de processamento é 150 °C. DCP = proporção de peróxido de dicumila adicionado ao filme polimérico para a reticulação;  $t_{proc.}$  é o tempo de processamento do filme, sob aquecimento e na presença de DCP;  $W_{DSC}$  (%) grau de cristalinidade obtido a partir de entalpia de fusão obtida pelos termogramas de DSC;  $T_m$  a partir das curvas de DSC; w/w (%) é o teor de gel;  $W_{(XR)}$  (%) é a cristalinidade obtida a partir da difração de raios-X (equação 36);  $M_c$  = massa molar média entre os pontos de reticulação; L = espessura dos filmes; \*\* A nomenclatura empregada para identificar as amostras é composta pela designação do polietileno de baixa densidade reticulado, XLPE, seguido do numeral indicador do grau de reticulação.

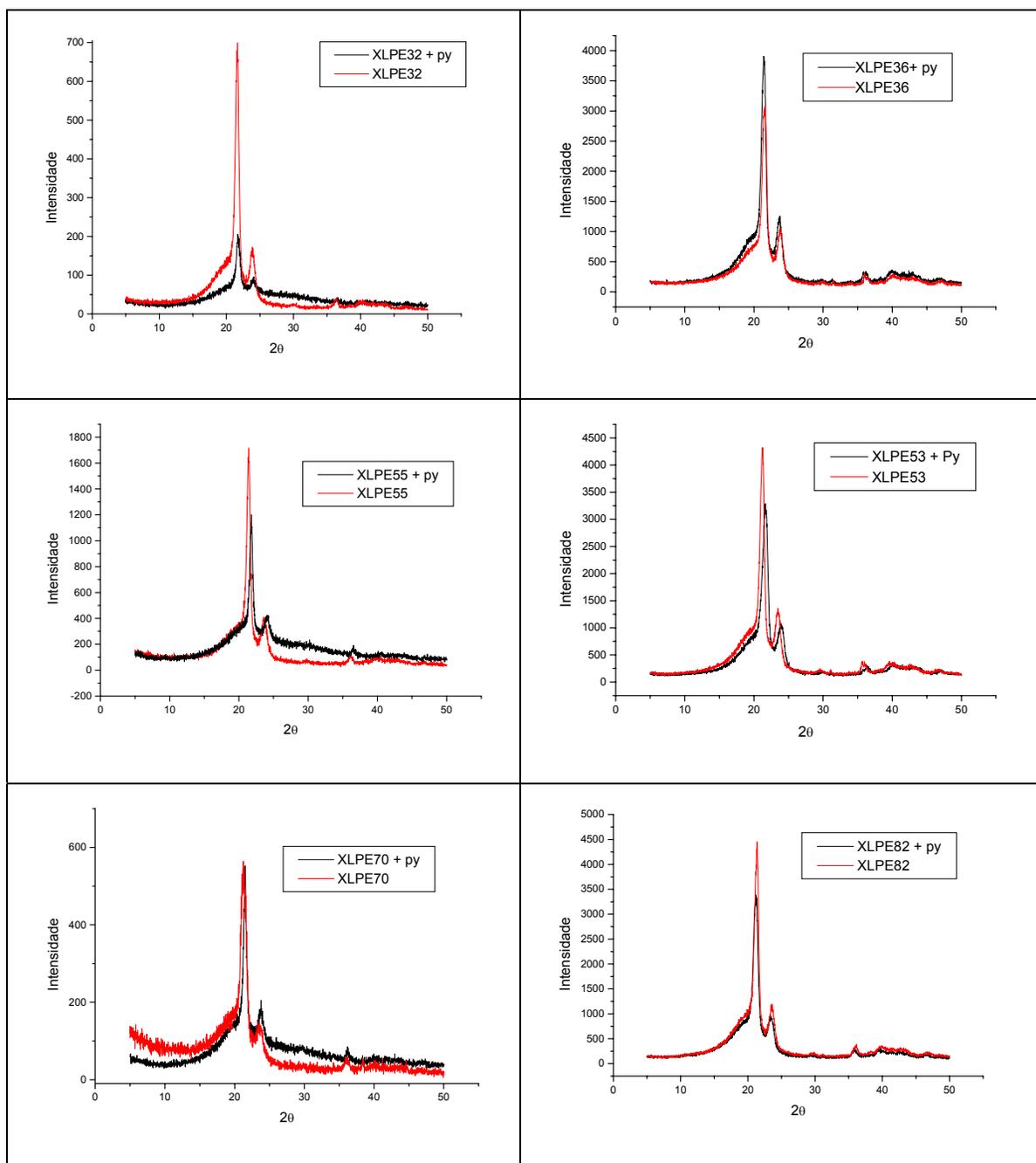


**Figura 6:** Termogramas obtidos para os polietilenos reticulados XLPE32, XLPE36, XLPE53 e XLPE55. Três ciclos de aquecimento a uma taxa de 10 °C/min.



**Figura 7:** Termogramas obtidos para os polietilenos reticulados XLPE65, XLPE70 e XLPE82 e para os polietilenos precursores de espessuras distintas. Três ciclos de aquecimento a uma taxa de 10 °C/min.

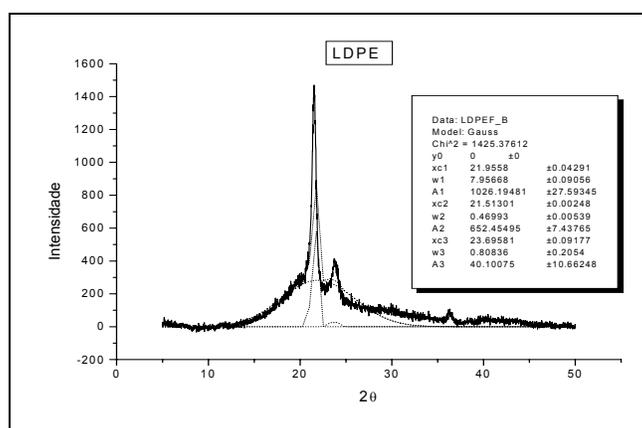
Os difratogramas foram obtidos para as amostras contendo pireno fotoquimicamente ligado e amostras livres de pireno para determinar o efeito do processo fotoquímico no grau de cristalinidade do material ou no arranjo dos seus cristais. A *figura 8* apresenta os difratogramas agrupados por grau de reticulação.



**Figura 8:** Difratogramas de raios-X obtidos para os polietilenos reticulados, com e sem pireno covalentemente ligado às cadeias poliméricas.

Os difratogramas de raios-X apresentam os dois picos e o halo amorpho característicos dos polietilenos. Os picos mantêm a posição e a intensidade relativas após o processo fotoquímico da adição de pireno, indicando que este não altera a estrutura cristalina do material, o grau de cristalinidade e é indicação de que o pireno deve se ligar a cadeias do polietileno pertencentes à região amorfa ou interfacial, exatamente como se observa quando o fluoróforo é simplesmente sorvido em materiais poliméricos<sup>18,19,40,99</sup>.

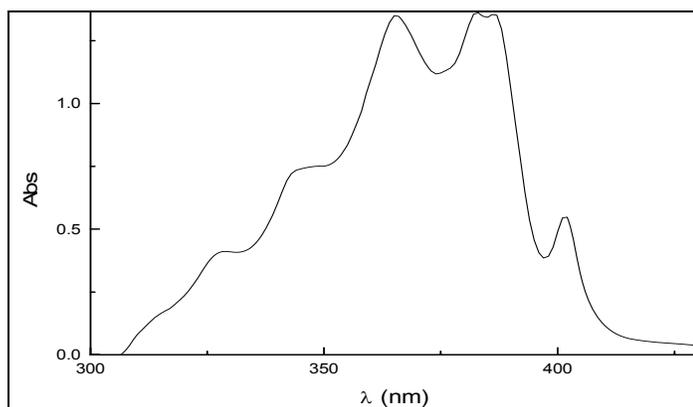
A irradiação de amostras poliméricas muitas vezes pode levar a uma variação do grau de cristalinidade. O bombardeamento com um feixe de elétrons de energia suficientemente elevada pode levar a um rearranjo dos cristalitos dentro do material, no entanto, o bombardeamento com feixe de elétrons de baixa energia não altera os cristais<sup>100</sup>. A *figura 9* apresenta o difratograma de raios-X obtido para o LDPE antes do processo de reticulação e o resultado da deconvolução da difração das áreas dos picos cristalinos e da área amorfa usado para se obter o grau de cristalinidade da amostra.



**Figura 9:** Difratograma de raios-X obtidos para o polietileno de baixa densidade antes do processo de reticulação.

### IV.1.b. Espectroscopia de Fluorescência

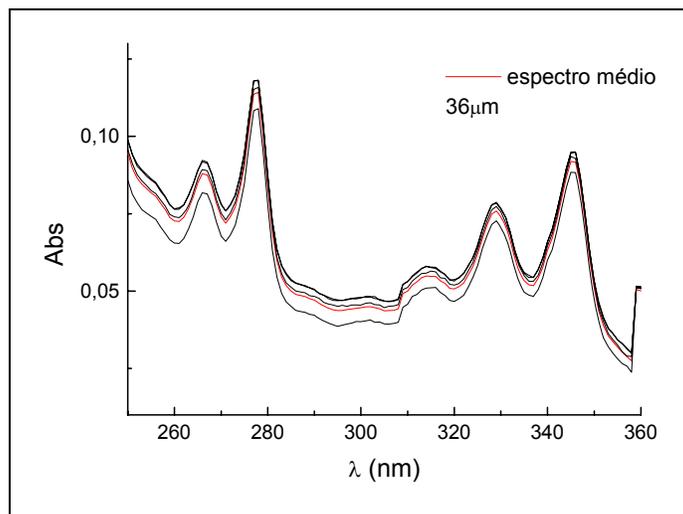
Os filmes de polietileno foram dopados com solução do derivado fluorescente do pireno, o 1-pirenil-diazometano, que foi preparado e analisado por espectroscopia de absorção em solução  $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  para a confirmação da obtenção do produto desejado (*figura 10*).



**Figura 10:** Espectro de absorção do 1-pirenil-diazometano em n-heptano, na concentração de  $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

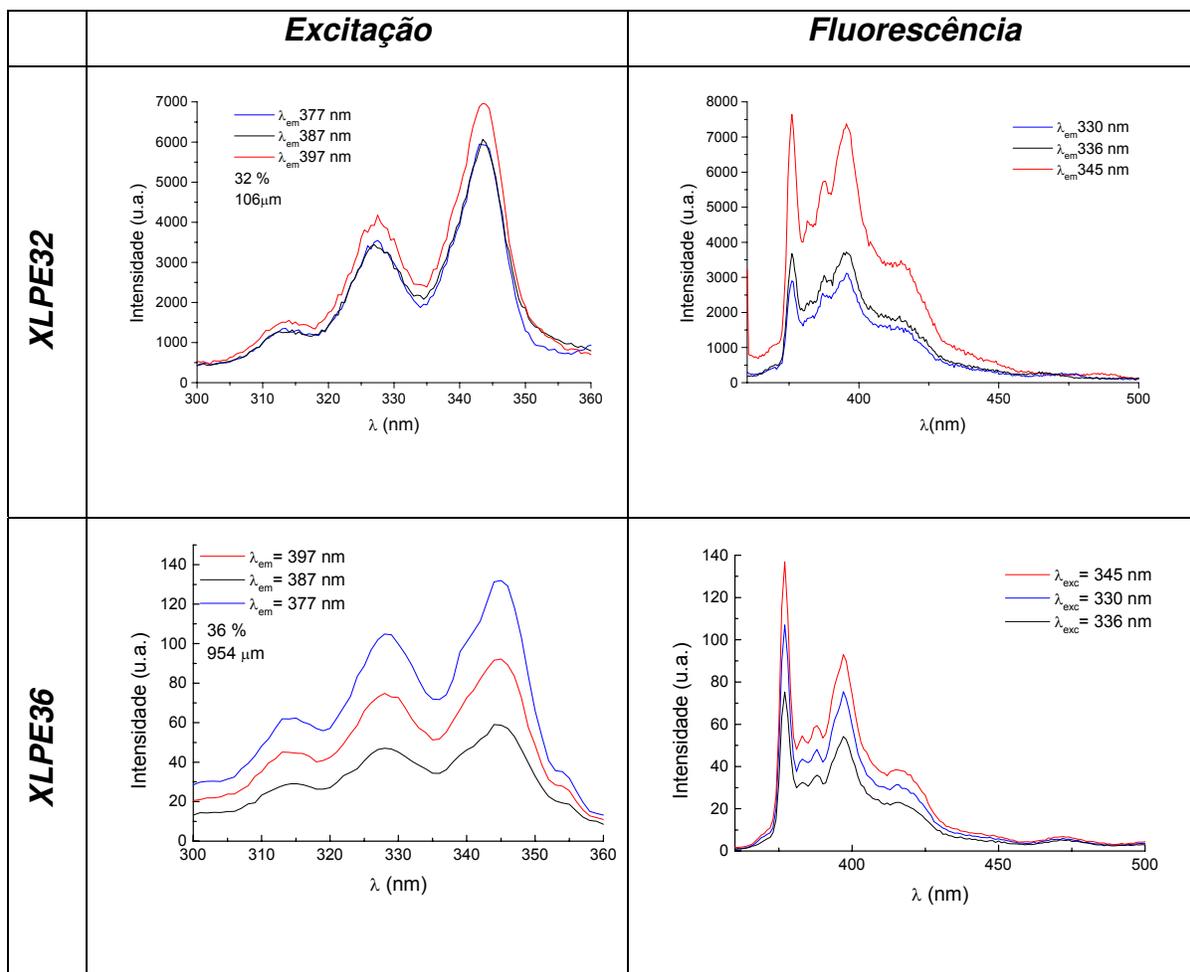
A irradiação do polímero dopado com 1-pirenil-diazometano leva à obtenção da amostra contendo o pireno covalentemente ligado por um único ponto. A amostra então, apresenta as características fluorescentes do pireno monossustituído.

A concentração de grupos pirenila ligados ao material, em  $\text{mol kg}^{-1}$ , é obtida através das medidas de absorvância em 345 nm, máximo de absorção característico do grupo pirenila monossustituído, para o qual o coeficiente de extinção molar é  $41.117 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  <sup>101, 102</sup> e do valor da densidade do material, que é  $\rho = 0,927 \text{ g cm}^{-3}$  à temperatura ambiente. O espectro de absorção é tomado em diversos pontos do filme polimérico e um espectro de intensidade média é utilizado para o cálculo da concentração. Os espectros de absorção para a amostra XLPE70 estão na *figura 11*.

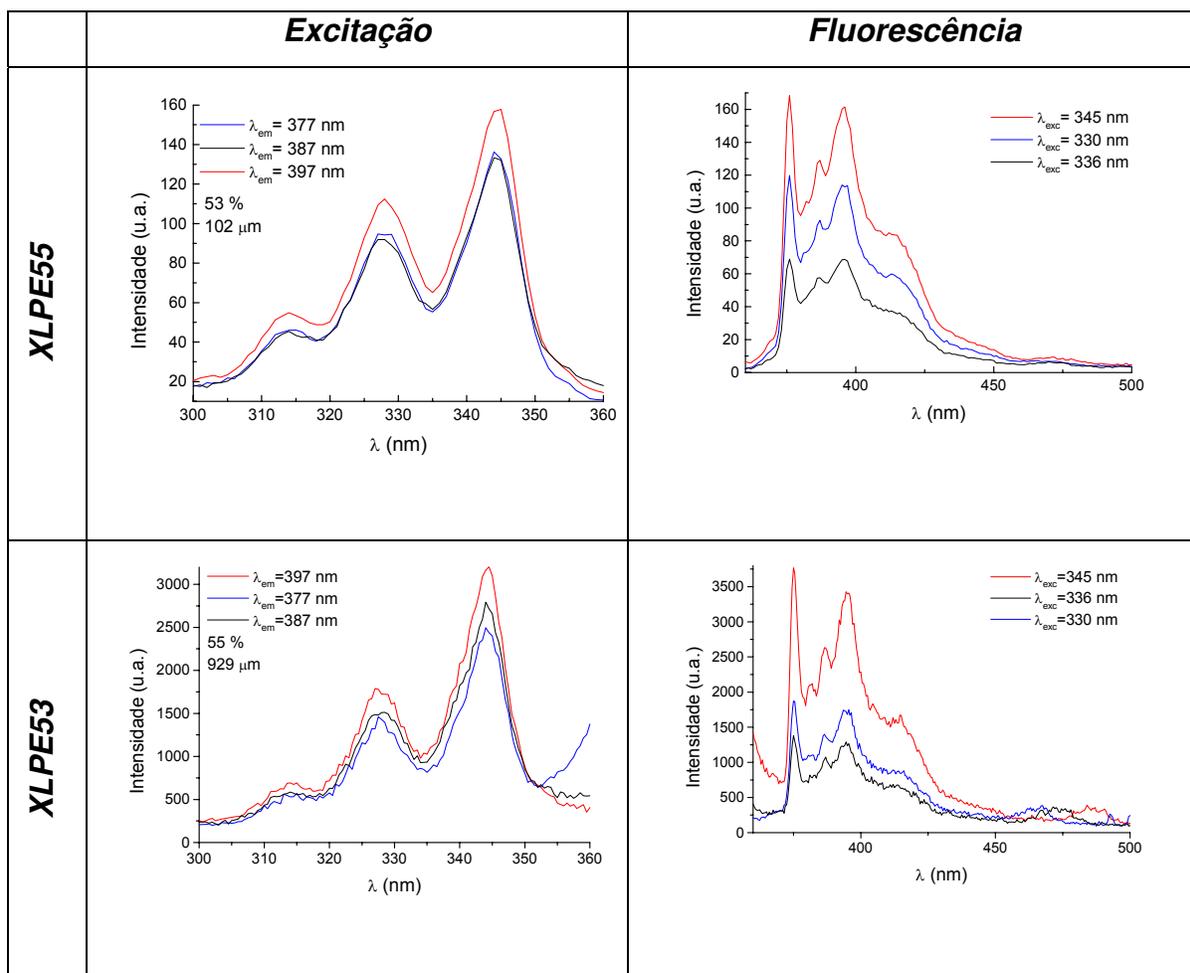


**Figura 11:** Espectros de absorção obtidos do filme de XLPE70 contendo grupos pirenila covalentemente ligado, após irradiação do filme dopado com 1-pirenil-diazometano.

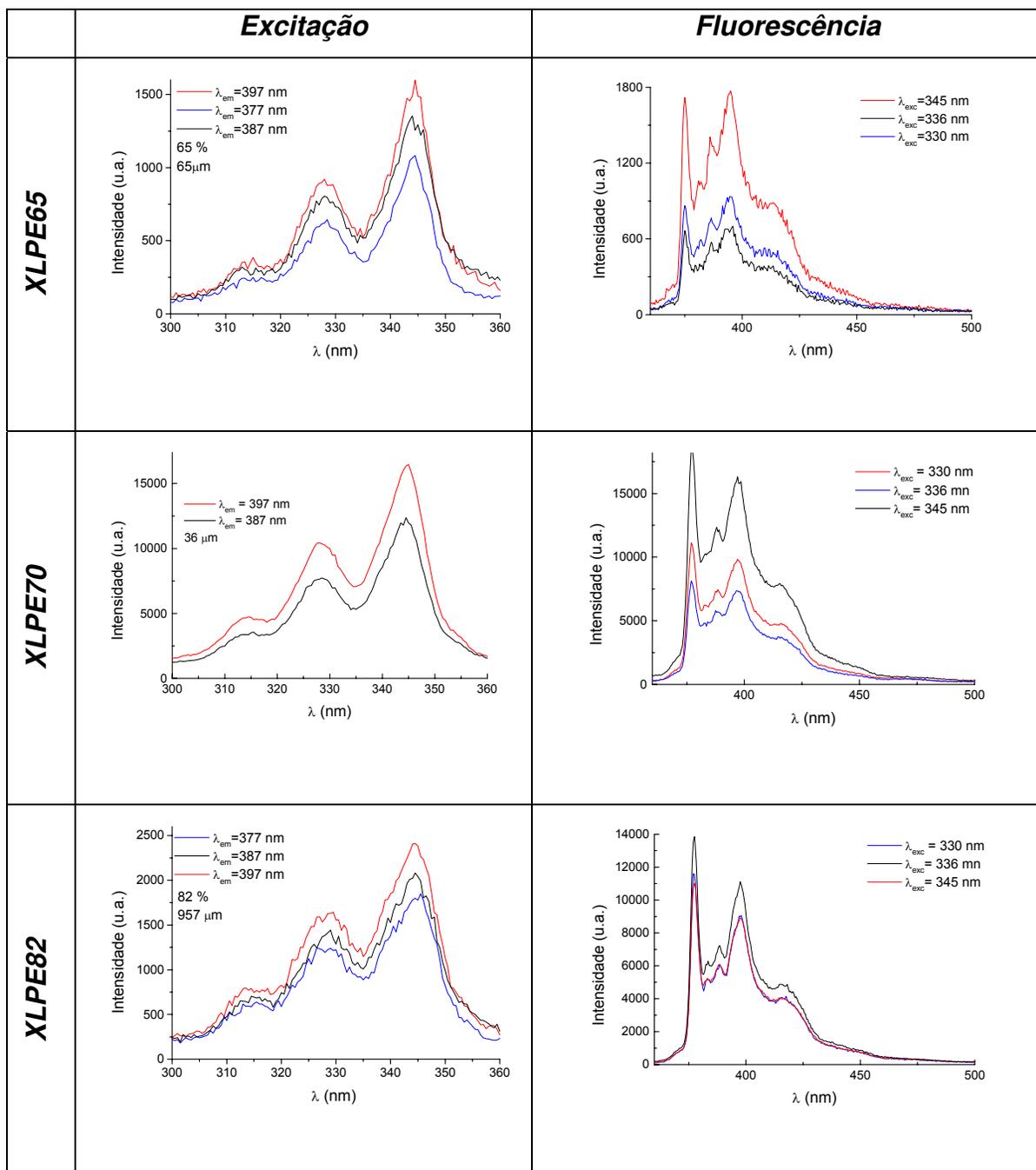
Foram obtidos os espectros de fluorescência das amostras, excitando-se no comprimento de onda do máximo de absorção característico do 1-etil-pireno, 345 nm (*figuras 12 a 14*).



**Figura 12:** Espectros de excitação e de fluorescência dos filmes de XLPE32 e XLPE36 contendo 1-etil-pireno covalentemente ligado, após a irradiação do precursor 1-pirenil-diazometano, em vários comprimentos de onda de excitação e emissão.



**Figura 13:** Espectros de excitação e de fluorescência dos filmes de XLPE53 e XLPE55 contendo 1-etil-pireno covalentemente ligado, após a irradiação do precursor 1-pirenil-diazometano, em vários comprimentos de onda de excitação e de fluorescência.



**Figura 14:** Espectros de excitação e de fluorescência dos filmes de XLPE65, XLPE70 e XLPE82 contendo 1-etil-pireno covalentemente ligado, após a irradiação do precursor 1-pirenil-diazometano, em vários comprimentos de onda de excitação e de fluorescência.

De modo geral, os espectros apresentam a estrutura vibrônica característica do pireno quando monossustituído,<sup>99,102</sup> com os picos máximos característicos a 377 nm, 387 nm e 397 nm. Não se observa emissão de fluorescência na região de 450 a 480 nm, característica da emissão de excímeros e outras espécies agregadas, indicando que as amostras contêm uma baixa concentração de pirenila. Quando comparados aos espectros de fluorescência normalmente obtidos para polietileno de baixa densidade contendo moléculas de pireno sorvidas, o 1-pirenila covalentemente ligado apresenta um espectro mais alargado. Este alargamento é resultado do acoplamento entre os modos de vibração do pirenila e da porção da cadeia a que está ligado, além do fato as moléculas fluorescentes se encontrarem ancoradas a cavidades que diferem umas das outras, o que produz um alargamento inhomogêneo<sup>36</sup>.

Para se verificar a existência de outras espécies fluorescentes ligadas aos polímeros, obteve-se os espectros de fluorescência, excitando-se as amostras em três comprimentos de onda diferentes, a saber, 330, 336 e 345 nm, os máximos das bandas do espectro de excitação. Destes, nota-se que a estrutura vibrônica dos espectros de fluorescência e a posição dos máximos de emissão são independentes do comprimento de onda utilizado para a excitação, indicando que há apenas a espécie 1-etil-pireno ligado às cadeias poliméricas e que não se trata de uma mistura de espécies ou isômeros. Também, pelos espectros de excitação verifica-se que não apresentam sinais de agregação, uma vez que os picos da excitação são bem resolvidos e independentes do comprimento de onda de emissão usado para a monitoração do espectro de excitação.

A obtenção de curvas de decaimento de fluorescência para as amostras pode informar sobre a existência de outras espécies que contribuem para a fluorescência total e sobre o efeito da densidade da reticulação na resposta óptica do pireno quando nos diferentes ambientes do material polimérico. Assim, curvas de decaimento de fluorescência foram obtidas para as amostras poliméricas, variando-se os comprimentos de onda de excitação do sistema os comprimentos de onda de emissão. As curvas de decaimento de fluorescência a temperatura

ambiente estão na *figura 16* e nas *figuras 1 a 6* do Apêndice (*seção VII*) e os dados estão nas *tabelas 3 a 5*.

**Tabela 3:** Tempos de decaimento de fluorescência (ns) do 1-pirenila nas amostras XLPE53, XLPE55 e XLPE65..

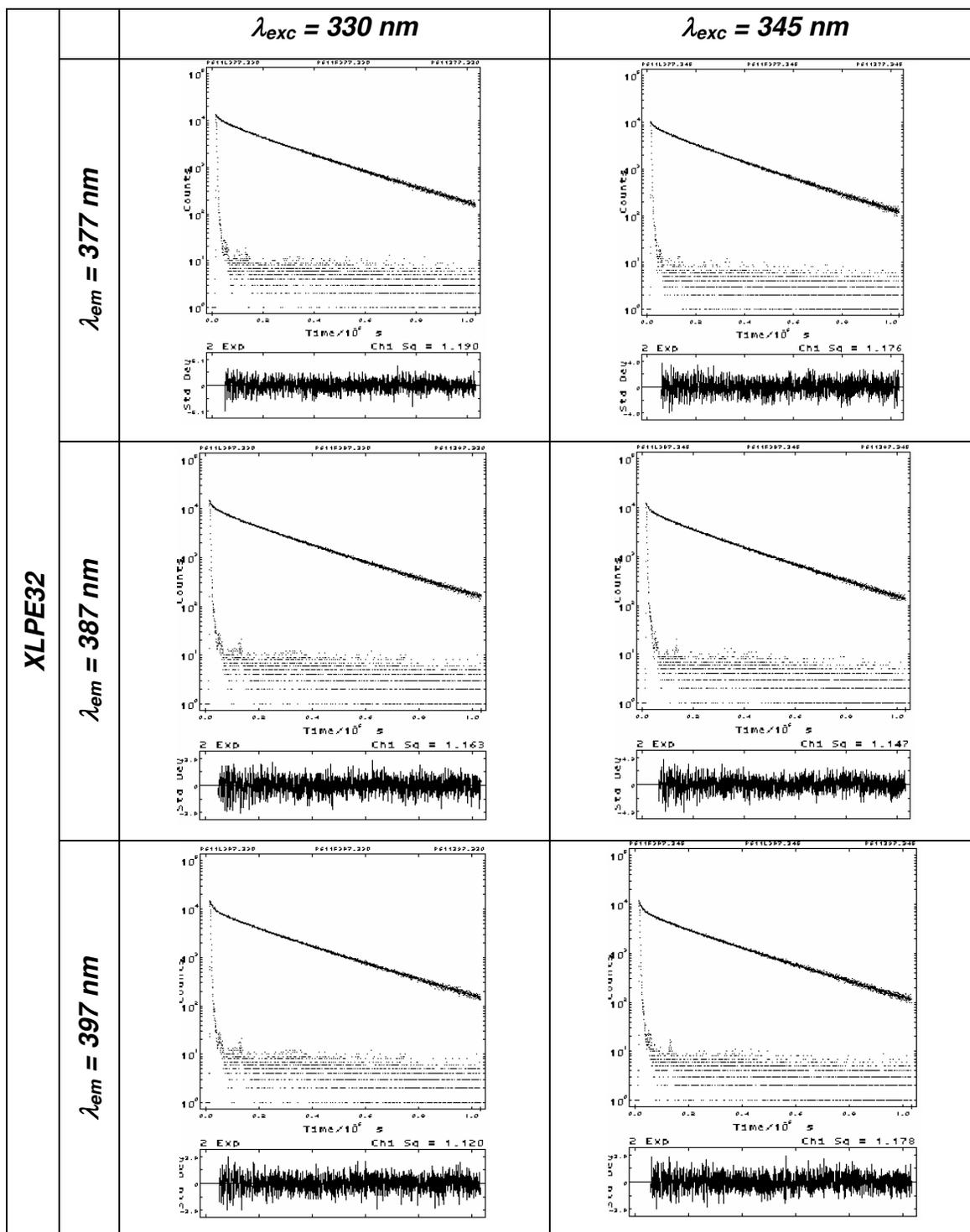
	$\lambda_{em}$ (nm)	$\lambda_{exc} = 330$ nm	$\lambda_{exc} = 345$ nm
<b>XLPE53</b> $4,70 \times 10^{-5}$ mol kg <sup>-1</sup>	<b>377</b>	$\tau_1 = 229$ (95,45%) $\tau_2 = 57$ (4,55%) $\chi^2 = 1,209$	$\tau_1 = 227$ (96,19%) $\tau_2 = 48$ (3,81%) $\chi^2 = 1,279$
	<b>387</b>	$\tau_1 = 227$ (95,05%) $\tau_2 = 38$ (4,95%) $\chi^2 = 1,147$	$\tau_1 = 219$ (95,14%) $\tau_2 = 38$ (5,86%) $\chi^2 = 1,137$
	<b>397</b>	$\tau_1 = 224$ (95,35%) $\tau_2 = 30$ (5,65%) $\chi^2 = 1,186$	$\tau_1 = 220$ (93,45%) $\tau_2 = 30$ (6,55%) $\chi^2 = 1,074$
<b>XLPE55</b> $1,32 \times 10^{-5}$ mol kg <sup>-1</sup>	<b>377</b>	$\tau_1 = 226$ (93,88%) $\tau_2 = 61$ (6,12%) $\chi^2 = 1,157$	$\tau_1 = 222$ (95,51%) $\tau_2 = 48$ (4,49%) $\chi^2 = 1,235$
	<b>387</b>	$\tau_1 = 228$ (94,50%) $\tau_2 = 43$ (5,50%) $\chi^2 = 1,139$	$\tau_1 = 220$ (94,58%) $\tau_2 = 42$ (5,42%) $\chi^2 = 1,181$
	<b>397</b>	$\tau_1 = 228$ (94,18%) $\tau_2 = 43$ (5,82%) $\chi^2 = 1,128$	$\tau_1 = 228$ (94,19%) $\tau_2 = 38$ (5,81%) $\chi^2 = 1,164$

**Tabela 4:** Tempos de decaimento de fluorescência (ns) de 1-pirenila nas amostras de polietileno reticulado XLPE65, XLPE70 e XLPE82.

	$\lambda_{em}$ (nm)	$\lambda_{exc} = 330$ nm	$\lambda_{exc} = 345$ nm
<b>XLPE65</b>	<b>377</b>	$\tau_1 = 225$ (95,37%) $\tau_2 = 42$ (4,63%) $\chi^2 = 1,188$	$\tau_1 = 212$ (96,76%) $\tau_2 = 28$ (3,24%) $\chi^2 = 1,174$
	<b>387</b>	$\tau_1 = 222$ (93,81%) $\tau_2 = 38$ (6,19%) $\chi^2 = 1,131$	$\tau_1 = 220$ (93,83%) $\tau_2 = 30$ (6,17%) $\chi^2 = 1,102$
	<b>397</b>	$\tau_1 = 222$ (93,48%) $\tau_2 = 31$ (6,52%) $\chi^2 = 1,005$	$\tau_1 = 219$ (93,17%) $\tau_2 = 32$ (6,83%) $\chi^2 = 1,159$
<b>XLPE70</b> $2,20 \times 10^{-5}$ mol kg <sup>-1</sup>	<b>377</b>	$\tau_1 = 232$ (95,75%) $\tau_2 = 45$ (4,25%) $\chi^2 = 1,089$	$\tau_1 = 224$ (97,37%) $\tau_2 = 29$ (2,63%) $\chi^2 = 1,091$
	<b>387</b>	$\tau_1 = 234$ (94,61%) $\tau_2 = 43$ (5,39%) $\chi^2 = 1,191$	$\tau_1 = 233$ (94,58%) $\tau_2 = 42$ (5,42%) $\chi^2 = 1,094$
	<b>397</b>	$\tau_1 = 235$ (92,86%) $\tau_2 = 34$ (7,14%) $\chi^2 = 1,134$	$\tau_1 = 234$ (92,94%) $\tau_2 = 37$ (7,06%) $\chi^2 = 1,091$
<b>XLPE82</b> $6,32 \times 10^{-5}$ mol kg <sup>-1</sup>	<b>377</b>	$\tau_1 = 218$ (94,28%) $\tau_2 = 55$ (5,72%) $\chi^2 = 1,137$	$\tau_1 = 211$ (95,71%) $\tau_2 = 49$ (4,29%) $\chi^2 = 1,168$
	<b>387</b>	$\tau_1 = 218$ (94,55%) $\tau_2 = 48$ (5,45%) $\chi^2 = 1,124$	$\tau_1 = 214$ (94,99%) $\tau_2 = 46$ (5,01%) $\chi^2 = 1,077$
	<b>397</b>	$\tau_1 = 219$ (95,71%) $\tau_2 = 40$ (5,22%) $\chi^2 = 1,097$	$\tau_1 = 217$ (94,65%) $\tau_2 = 43$ (5,35%) $\chi^2 = 1,067$

**Tabela 5:** Tempos de decaimento de fluorescência (ns) do 1-pirenila nas amostras XLPE32 e XLPE36.

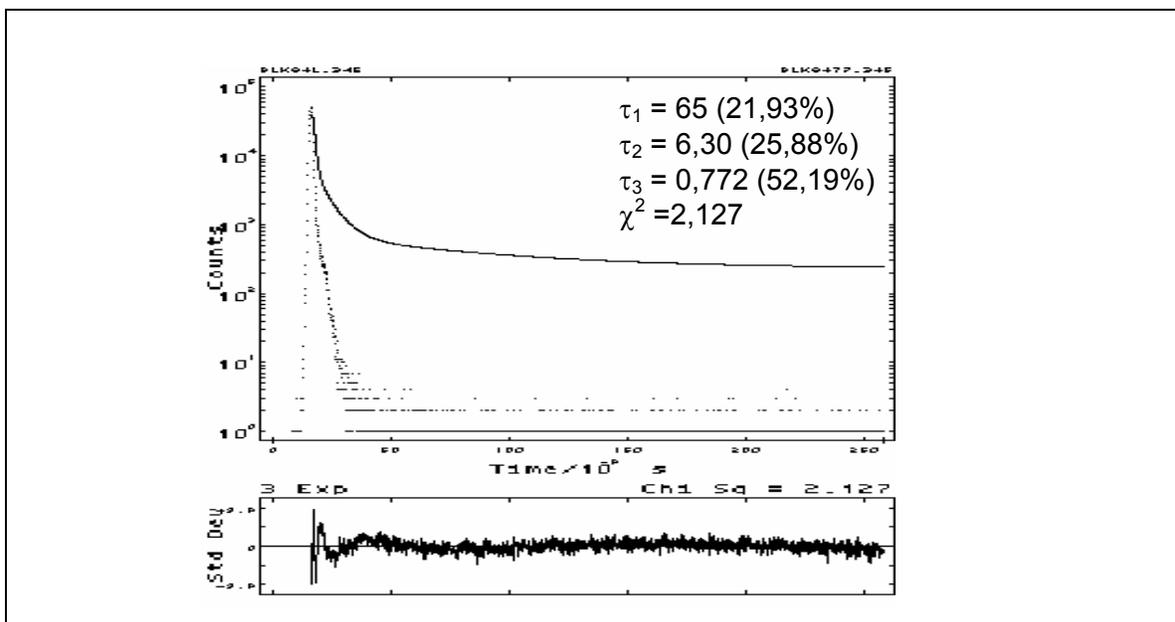
	$\lambda_{em} (nm)$	$\lambda_{exc} = 330 nm$	$\lambda_{exc} = 345 nm$
<b>XLPE36</b> $1,76 \times 10^6 mol kg^{-1}$	<b>377</b>	$\tau_1 = 177 (95,75\%)$ $\tau_2 = 45 (4,25\%)$ $\chi^2 = 1,089$	$\tau_1 = 183 (92,17\%)$ $\tau_2 = 58 (7,83\%)$ $\chi^2 = 1,285$
	<b>387</b>	$\tau_1 = 183 (91,50\%)$ $\tau_2 = 55 (8,50\%)$ $\chi^2 = 1,137$	$\tau_1 = 181 (92,57\%)$ $\tau_2 = 46 (7,43\%)$ $\chi^2 = 1,208$
	<b>397</b>	$\tau_1 = 181 (91,85\%)$ $\tau_2 = 44 (8,15\%)$ $\chi^2 = 1,119$	$\tau_1 = 180 (91,67\%)$ $\tau_2 = 39 (8,33\%)$ $\chi^2 = 1,186$
<b>XLPE32</b> $1,32 \times 10^5 mol kg^{-1}$	<b>377</b>	$\tau_1 = 225 (94,76\%)$ $\tau_2 = 59 (5,24\%)$ $\chi^2 = 1,190$	$\tau_1 = 226 (95,00\%)$ $\tau_2 = 51 (5,00\%)$ $\chi^2 = 1,176$
	<b>387</b>	$\tau_1 = 225 (95,06\%)$ $\tau_2 = 47 (4,94\%)$ $\chi^2 = 1,163$	$\tau_1 = 225 (95,39\%)$ $\tau_2 = 46 (4,61\%)$ $\chi^2 = 1,147$
	<b>397</b>	$\tau_1 = 227 (94,89\%)$ $\tau_2 = 48 (5,11\%)$ $\chi^2 = 1,120$	$\tau_1 = 229 (94,68\%)$ $\tau_2 = 46 (4,61\%)$ $\chi^2 = 1,178$



**Figura 16:** Curvas de decaimento de fluorescência do 1-pirenila  $2,12 \times 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$  em XLPE32 (teor de gel 32%, espessura  $106 \mu\text{m}$ ).

Observa-se pelos dados tabelados que os tempos de decaimento de fluorescência quando se monitora o processo de decaimento em diferentes comprimentos de onda de excitação e de emissão são bastantes próximos uns dos outros, indicando que este procedimento não promove a excitação de outra espécie dentro das cavidades poliméricas que não o 1-etil-pireno ligado. As curvas de decaimento são bi-exponenciais, com a componente principal contribuindo com mais de 90% da curva, estando entre 180 e 230 ns. Estes tempos de decaimento são relativamente mais curtos que os característicos do pireno quando apenas sorvido em matrizes poliméricas, que estão em torno de 300 ns<sup>11</sup> e são próximos aos valores característicos de derivados de 1-alkil-pireno<sup>102, 103</sup>.

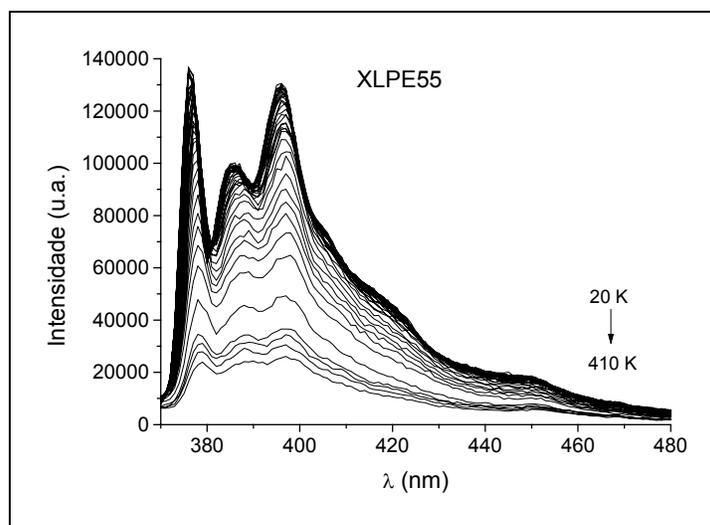
O tempo de decaimento mais curto está em torno de dezenas de nanossegundos, 50 ns, e sua participação na fluorescência total é menor que 10%. Sua origem pode ser a formação de espécies fracamente fluorescentes quando do processo de irradiação, na formação que um segundo derivado do pireno ou então a presença de uma pequena fração dos grupos pirenila com proximidade suficiente que permita a interação intermolecuar sem formar o excímero. No entanto, como se observa um decaimento de fluorescência de 60 ns para o filme reticulado livre de pireno (*figura 17*), assume-se que os tempos de decaimento desta ordem de grandeza são devidos a espécies copolimerizadas às cadeias do polietileno que não podem ser removidas pelas técnicas de lavagem ou entumescimento do material que foram adotadas neste trabalho. Este tempo de decaimento não foi relacionado à presença de excímeros porque não se observou a emissão característica de excímeros, em 450 nm, nos espectros de fluorescência em condições fotoestacionárias e, quando se monitora o decaimento da fluorescência a 450 nm, não se obteve sinal. Um estudo detalhado de dados de decaimento de fluorescência para as amostras evidencia a existência de uma única espécie fluorescente nas amostras do polímero reticulado está apresentado no **Apêndice (seção VII)**.



**Figura 17:** Curva de decaimento de fluorescência do XLPE82 livre de grupos pirenila.  $\lambda_{exc} = 345 \text{ nm}$  e  $\lambda_{em} = 377 \text{ nm}$ .

#### **IV.1. c. Efeito da Temperatura**

Espectros de fluorescência fotoestacionários foram obtidos para as amostras, na faixa de temperatura entre 20 e 410 K. Este experimento foi realizado para amostras com graus de reticulação diferentes e espessura semelhante e então, para uma amostra com espessura diferente, para que todas as variáveis fossem analisadas. Assim, os espectros foram obtidos para as amostras: XLPE36 (grau de reticulação de 36 % e espessura de 954  $\mu\text{m}$ ), XLPE53 (grau de reticulação de 50 % e espessura de 929  $\mu\text{m}$ ) e XLPE82 (grau de reticulação de 82 % e espessura 957  $\mu\text{m}$ ). Também se obteve os espectros de fluorescência com variação de temperatura para a amostra fina e de grau de reticulação intermediário XLPE55 (55 % e espessura de 102  $\mu\text{m}$ ). Os espectros obtidos estão na *figura 18* e na *figura 7 do Apêndice (Seção VII)*.



**Figura 18:** Espectros de fluorescência obtidos para o filme de XLPE55, na faixa de temperatura de 20 a 410 K.  $\lambda_{exc} = 345$  nm.

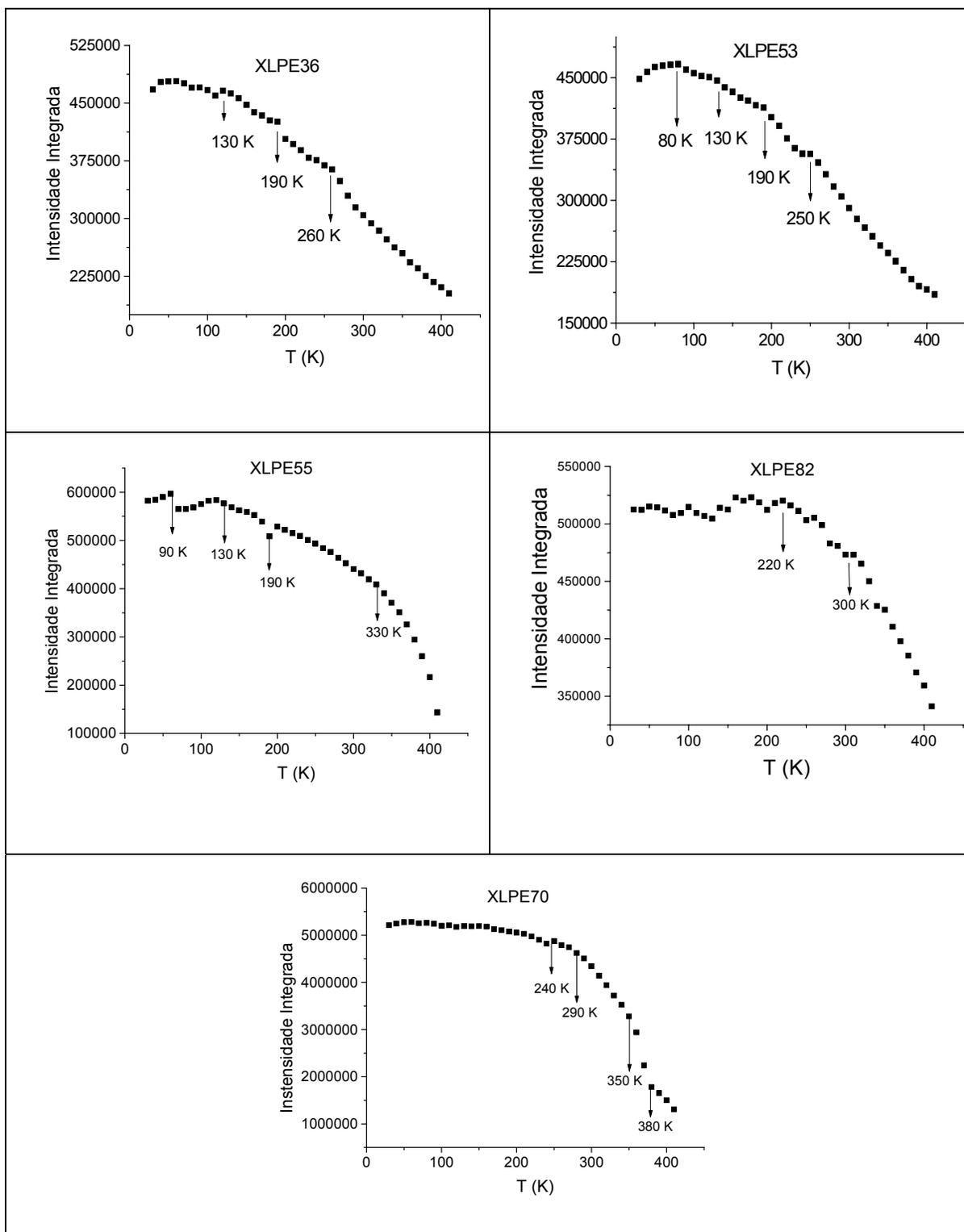
Os espectros de fluorescência obtidos em condições fotoestacionárias e com variação de temperatura foram obtidos em triplicata para garantir a reprodutibilidade dos dados. Observando-se os espectros, nota-se que conforme a temperatura do sistema aumenta, os espectros vão se tornando menos intensos e se tornam alargados. Os espectros obtidos para as amostras mais espessas apresentam uma menor resolução espectral, principalmente quando se analisa a banda vibrônica a 387 nm, que muitas vezes se apresenta pouco intensa e sobreposta a outras bandas adjacentes, mas que para as amostras menos espessas, se apresenta mais resolvida.

O aumento da temperatura de um sistema fluorescente qualquer leva a uma aceleração dos processos não-radiativos de desativação em detrimento dos processos radiativos e a intensidade de fluorescência que pode ser detectada diminui a temperaturas maiores. Para se determinar o efeito da temperatura sobre o sistema, uma curva de intensidade integrada de fluorescência *versus* temperatura é construída. Se o decréscimo da intensidade for relativo a apenas processos unimoleculares e não-radiativos, a curva deve decair monotônica e exponencialmente. Por outro lado, se há outros processos envolvidos, como o

favorecimento da desativação não-radiativa por processos inerentes à matriz, como movimentos de grupos e segmentos de cadeia cujos efeitos são transferidos ao estado eletrônico excitado da molécula fluorescente através de acoplamentos elétron-fônon, a curva obtida deve fornecer mais de um coeficiente angular <sup>1,2,104,105</sup>. Estes são responsáveis pelo que se identifica como o efeito natural da proximidade das moléculas da cavidade das moléculas fluorescentes <sup>18-20, 36, 56, 96, 99, 102, 106, 107, 110, 111</sup>.

As curvas de  $I_F$  *versus* temperatura podem fornecer as temperaturas de relaxação de um polímero. A temperatura é definida como sendo o ponto em que o processo de relaxação se inicia e corresponde ao início da mudança do coeficiente angular. Para representar um processo de relaxação, o novo coeficiente angular deve ser mantido por uma faixa de ao menos três outras temperaturas onde se registra o espectro. Este é um protocolo adotado no grupo de pesquisas para evitar dúvidas nas atribuições de processos de relaxação, eliminando o efeito de pequenas variações originadas de instabilidade instrumental. As curvas obtidas para as amostras analisadas estão mostradas na *figura 19*.

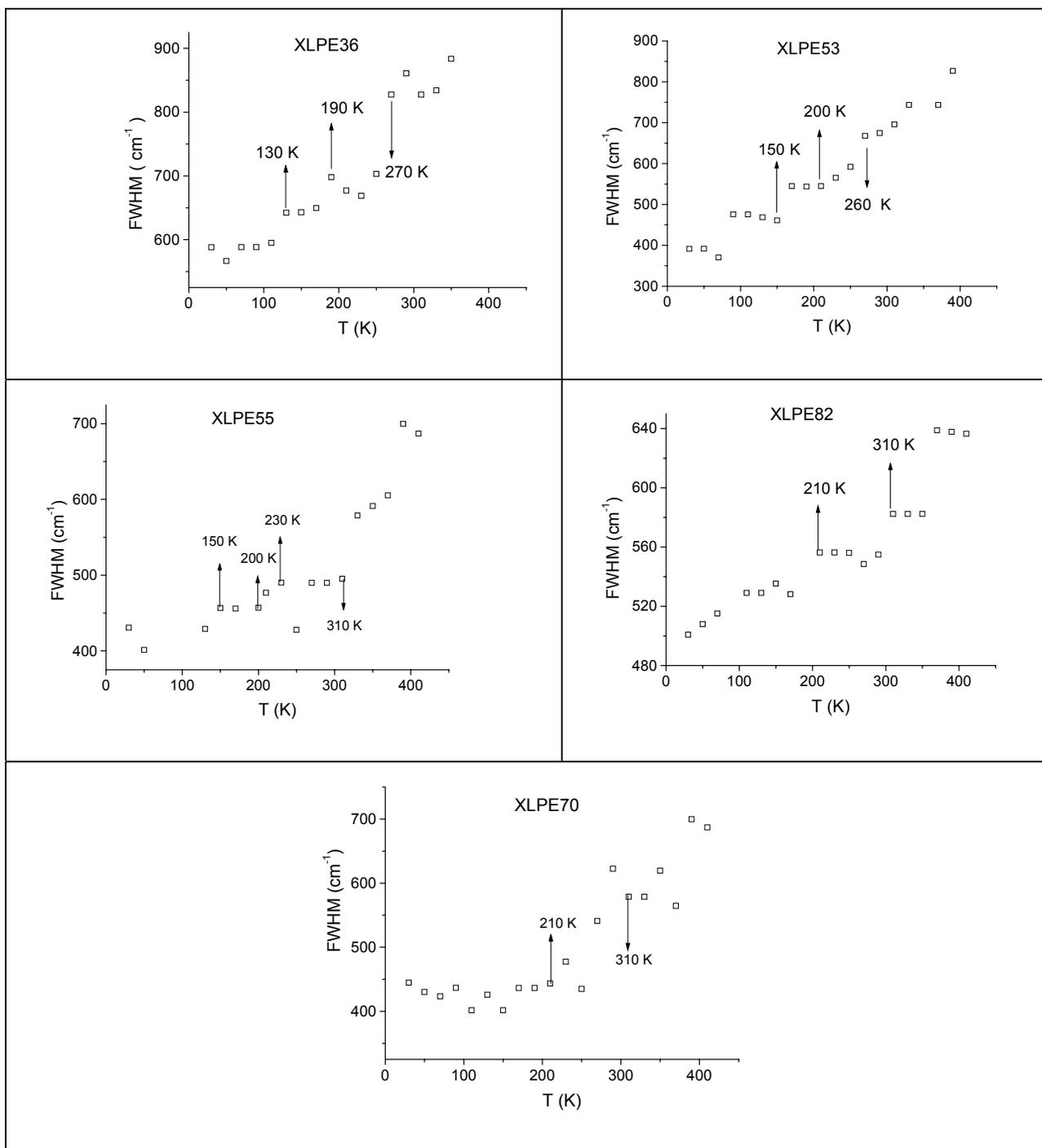
Como os espectros de fluorescência foram registrados a intervalos de temperatura de 10 K, os dados aqui mostrados não podem ser mais precisos de  $\pm 10$  K. As temperaturas em que há a mudança do coeficiente angular estão marcadas para cada uma das curvas. Como os processos de relaxação e movimentos de cadeia próximos ao fluoróforo são aditivos, cada processo que ocorre a temperaturas mais altas contém a contribuição dos processos que ocorrem a temperaturas mais baixas, o que leva a um coeficiente angular numericamente maior a altas temperaturas.



**Figura 19:** Curvas de  $I_F$  versus temperatura obtidas para as amostras de polietileno com graus de reticulação e espessuras distintas.

Nota-se que as temperaturas em que ocorrem os processos de relaxação são equivalentes para todas as amostras e são similares ao que se obtém para o polietileno de baixa densidade não reticulados<sup>18,19,40,99,102,107</sup>. No entanto, as amostras mais reticuladas apresentam um conjunto de dados um pouco diferente. Já que estes não permitem a discriminação dos processos de relaxação a temperaturas mais baixas.

Como também pelo DSC, não foi possível obter informações sobre as temperaturas em que ocorrem os processos de relaxação menos evidentes, obtendo-se apenas a temperatura da transição vítrea ( $T_g$ ) e da temperatura de fusão ( $T_m$ ), para que a ocorrência destes processos observados pelo tratamento de  $I_F \times T$  fossem confirmados, determinou-se a largura à meia-altura da banda vibrônica 0-0 (FWHM) que avalia a distribuição dos estados excitados de Franck-Condon que têm a energia afetada pela interação da molécula fluorescente com as moléculas do meio<sup>104, 105, 108</sup>. A FWHM da banda 0-0 ( $\lambda = 377$  nm) foi obtida na faixa de temperatura de 20 a 410 K, em intervalos de 10 K pelo processo de deconvolução da banda 0-0 e as bandas imediatamente vizinhas a ela, usando-se funções gaussianas fornecidas pelo *software* gráfico Microcal Origin 5.0 (*figura 20*).



**Figura 20:** Curvas de largura à meia-altura *versus* temperatura para uma variedade de polietilenos com graus de reticulação e espessuras diferentes.

Não foi possível obter dados acurados a temperaturas acima de 340 K porque os espectros são largos e de baixa intensidade. Em meio rígido, como o polimérico, o efeito do alargamento espectral é devido a acoplamentos entre os modos vibrônicos e rotacionais do estado eletrônico excitado do fluoróforo quando inserido em uma cavidade. Nesta cavidade, a molécula está sujeita à influência de uma nova distribuição de cargas que promove a re-organização das cadeias da cavidade em taxas que são próximas ao tempo de decaimento do estado excitado do fluoróforo (cerca de 1/200 ns, a temperatura ambiente, para grupos 1-pirenila). O alargamento espectral também pode ocorrer se a molécula fluorescente experimenta mais de um ambiente, em que sua relaxação ocorre em um período de tempo muito mais lento que o decaimento dos estado excitados<sup>108</sup>. Em ambos os casos, o espectro alargado que se observa nada mais é que um envelope de diversos espectros de fluorescência ligeiramente diferentes uns dos outros e que são dependentes da variação da temperatura porque o acoplamento elétron-fônon varia com as propriedades viscoelásticas da matriz<sup>36, 109</sup>.

Quando a temperatura é baixa, a largura da banda 0-0 é menor porque os processos de relaxação das cadeias poliméricas ocorrem muito mais lentamente que o decaimento dos estados excitados<sup>36</sup>. Conforme a temperatura aumenta e as taxas com que ocorrem os processos de relaxação se tornam comparáveis às do decaimento do estado excitado.

Dessa maneira, é de se esperar que, a exemplo do observado para as curvas de  $I_F \times T$ , a variação da largura à meia-altura com a temperatura, ocorra de modo não-monotônico e sofra uma mudança no coeficiente angular sempre que um processo inerente ao meio ocorrer. Novamente, a exemplo do que ocorre para a curva de  $I_F \times T$ , as temperaturas em que ocorrem as mudanças de coeficiente angular podem ser relacionadas aos processos de relaxação do meio e estes valores podem ser comparados aos obtidos do tratamento anterior para que as temperaturas de relaxação sejam confirmadas.

#### IV.1.d. Processos de Relaxação

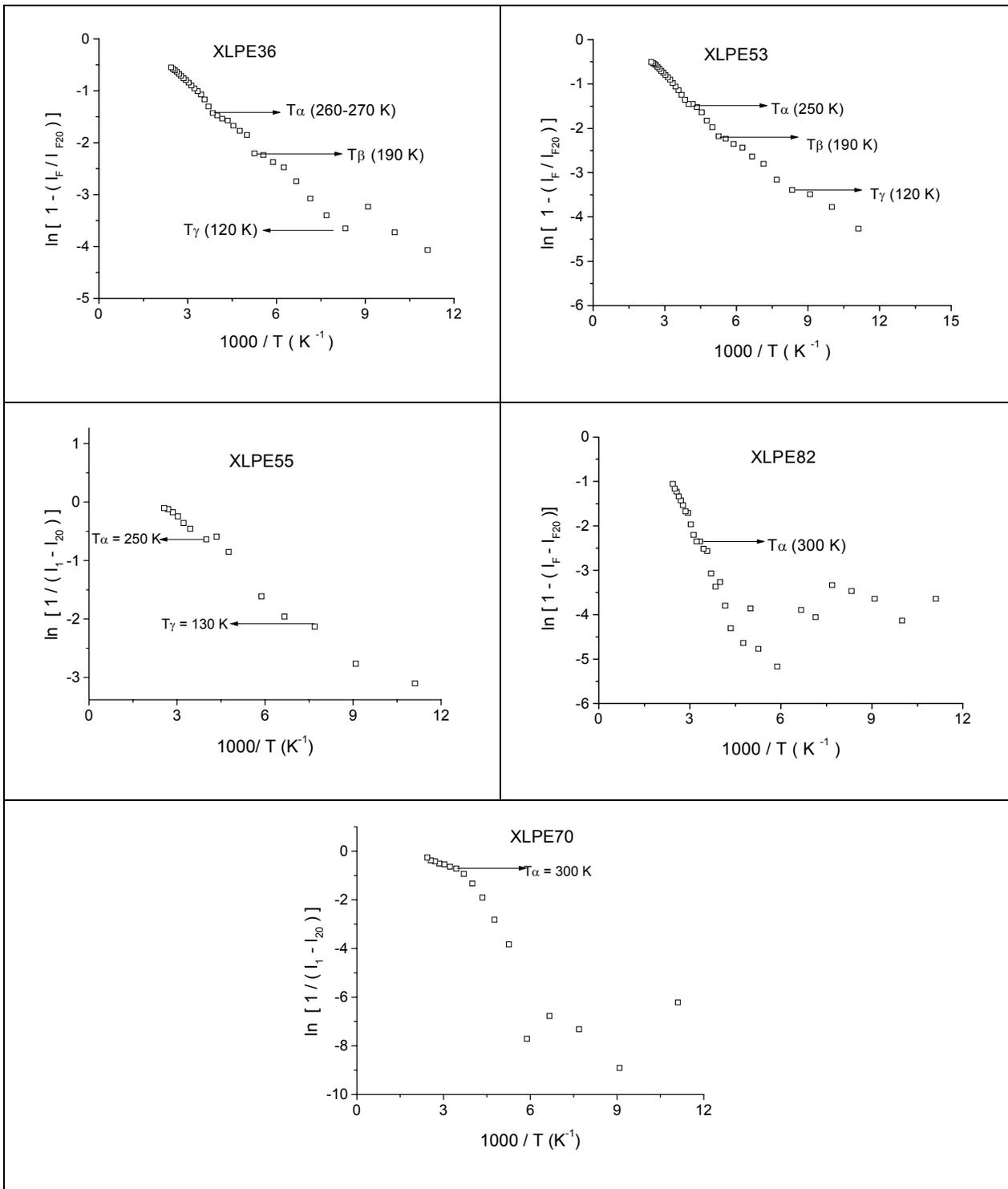
A partir das curvas de  $I_F \times T$  e das curvas de  $FWHM \times T$  pode-se determinar as temperaturas em que ocorrem os processos de relaxação dos polímeros. Para o polietileno reticulado há ao menos três processos bem definidos, evidenciados pelas mudanças do coeficiente angular das curvas nas *figuras 19 e 20*. Há um processo a cerca de 130 K, que corresponde à relaxação  $\gamma$ , de 190 a 220 K, que corresponde à relaxação  $\beta$  e de 240 a 270 K, onde ocorre a relaxação  $\alpha$ , quando em analogia ao observado para polietilenos<sup>102, 112</sup>.

A baixas temperaturas, os movimentos de segmentos curtos de cadeia são os responsáveis pela relaxação  $\gamma$ ; a 190 K, a relaxação  $\beta$  predomina e a altas temperaturas, acima de 240 K, movimentos que envolvem segmentos de cadeia da região interfacial passam a ser permitidos. Estes processos foram reconhecidos devido a estudos prévios para vários polietilenos<sup>18, 40, 102, 106, 107, 112, 113</sup>. No entanto, como também se verificam as variações em temperaturas similares nas curvas de  $FWHM \times T$ , as temperaturas de relaxação obtidas são confiáveis.

Apesar de reconhecidos para os polímeros com menores graus de reticulação, para as amostras XLPE70 e XLPE82, mais reticuladas, não foram observados os movimentos de cadeia que ocorrem a baixas temperaturas. Nas curvas da *figura 20* nota-se que a temperatura de ocorrência da relaxação  $\beta$  é um pouco mais elevada que para os menos reticulados, ocorrendo a 220-240 K para os primeiros e a 190 K para os últimos. Outra diferença está na ocorrência da relaxação  $\alpha$  a uma temperatura bastante elevada, em torno de 300 K e que nos demais polímeros aparece em torno de 260 K. Este aumento na faixa de temperatura em que ocorrem os processos de relaxação indica que a mobilidade nestes materiais mais reticulados é bastante reduzida, devido ao maior número de ponto de reticulação entre as cadeias poliméricas. A incapacidade de se detectar as variações a baixas temperaturas indica que os fluoróforos estão localizados em

cavidades que se mantêm rígidas mesmo a temperaturas tão altas quanto 190 K. Isto também pode indicar que os grupos 1-pirenila não estão ligados a pontos terminais das cadeias poliméricas ou a segmentos muito curtos que são responsáveis pelas relaxações- $\gamma^{100}$ . Quando ligados a polímeros menos reticulados, os grupos pirenila covalentemente ligados têm a capacidade de detectar os processos de menor amplitude, mesmo que não estejam ligados a pequenas ramificações ou pontos terminais. Nestes casos, isto é possível porque o menor grau de reticulação permite que o ambiente ao redor dos grupos eletronicamente excitados seja perturbado pelo acoplamento elétron-fônon nestes sistemas.

Os processos de relaxação também podem ser obtidos da construção de um gráfico do tipo Arrhenius que emprega a relação  $\ln(1 - I_F/I_{F0}) = A - E_a/RT$ .  $I_{F0}$  é tomada como a intensidade da fluorescência na temperatura de 0 K. Neste caso, é a intensidade à temperatura mais baixa que foi 20 K. Os gráficos obtidos para cada polímero estão mostrados na *figura 21*.



**Figura 21:** Gráficos de Arrhenius de  $\ln (1 - I_F / I_{F20})$  versus  $T^{-1}$  construídos a partir dos dados de  $I_F \times T$  para as amostras de polietileno reticulado.

Pela *figura 21*, observa-se que os pontos em que há a mudança de inflexão são concordantes com os pontos obtidos dos demais gráficos e as atribuições realizadas anteriormente são confirmadas. Novamente, não é possível determinar a temperatura em que ocorre a relaxação  $\gamma$  para os polímeros mais reticulados e observa-se a  $T_{\alpha}$  a uma temperatura mais elevada. As temperaturas onde ocorrem as relaxações para os polietilenos de menor grau de reticulação são facilmente observadas e concordantes com a atribuição anterior. Os dados de temperatura dos processos de relaxação obtidos pelos três tratamentos dos dados espectroscópicos estão resumidos na *tabela 6*

**Tabela 6:** Temperaturas dos processos de relaxações observados para as amostras de diferentes graus de reticulação.

<b>Temperaturas dos processos de relaxação (K)</b>					
	<b>XLPE36</b>	<b>XLPE53</b>	<b>XLPE55</b>	<b>XLPE70</b>	<b>XLPE82</b>
<b><math>\ln[1-(I_F/I_{20})]XT^{-1}</math></b>	$T_{\alpha}= 260$ $T_{\beta}=190$ $T_{\gamma}= 120$	$T_{\alpha}=250$ $T_{\beta}= 190$ $T_{\gamma}= 120$	$T_{\alpha}= 250$ $T_{\gamma}= 130$	$T_{\alpha} = 300$	$T_{\alpha}= 300$
<b><math>I_F X T</math></b>	$T_{\alpha}=260$ $T_{\beta}= 190$ $T_{\gamma}= 130$	$T_{\alpha}= 250$ $T_{\beta}= 190$ $T_{\gamma}= 130$	$T_{\alpha}= 330$ $T_{\beta}= 190$ $T_{\gamma}= 130$	$T_{\alpha}= 290$ $T_{\beta} = 240$	$T_{\alpha}= 300$ $T_{\beta}= 220$
<b><i>FWHM</i></b>	$T_{\alpha}=270$ $T_{\beta}= 190$ $T_{\gamma}= 130$	$T_{\alpha}= 260$ $T_{\beta}= 200$ $T_{\gamma}= 150$	$T_{\alpha}= 230$ $T_{\beta}= 200$ $T_{\gamma}= 150$	$T_{\alpha}= 310$ $T_{\beta} = 210$	$T_{\alpha}= 310$ $T_{\beta\beta}= 210$

#### **IV.1.e. Considerações**

Observa-se, a partir dos espectros e tratamentos gráficos apresentados nas figuras 19 a 21, que há um decréscimo da intensidade da fluorescência quando o sistema atinge a temperatura onde ocorre a  $T_{\gamma}$  e este efeito pode ser explicado pelo aumento nas constantes de velocidade dos processos não radiativos quando pequenos segmentos das cadeias poliméricas podem se mover. Esta temperatura é interpretada como o ponto em que o sistema deixa de ser totalmente congelado e ganha mobilidade. A temperaturas abaixo da  $T_{\gamma}$ , as transições radiativas dos grupos 1-pirenila eletronicamente excitados ocorrem a partir de estados vibrônicos não-relaxados de Franck-Condon, em que a organização das moléculas que formam a cavidade associada à transição eletrônica vertical é preservada, resultando em uma emissão de fluorescência que é mais estreita. A concordância entre as temperaturas em que há a mudança do coeficiente angular das curvas de  $I_F$  e FWHM nas *figuras 19 e 20* demonstra que a desativação não radiativa dos estados excitados e a relaxação das moléculas da cavidade poliméricas são fenômenos fisicamente correlatos.

Para que esta interpretação seja clara, é necessário se deter sobre a natureza dos dados fotofísicos.

As propriedades fotofísicas da maioria dos fluoróforos são fortemente perturbadas pelo ambiente imediatamente ao redor deles. Dessa maneira, os fluoróforos agem como sondas dos eventos que ocorrem em regiões vizinhas ao sítio em que a molécula se encontra quimicamente ligada. Movimentos isolados de cadeias poliméricas, causam uma perturbação nas propriedades fotofísicas e são detectados. Por outro lado, se os movimentos, mesmo que amplos, ocorrem em regiões muito afastadas do fluoróforo, não são capazes de influenciar a resposta óptica, a não ser que tenham a capacidade de se propagar, até que atinjam o sítio em que a molécula fluorescente se encontra. Os fluoróforos não têm a capacidade de se inserir nas regiões cristalinas e, portanto, não podem sentir os eventos que

ocorrem nesta região, mas os eventos muito menos bruscos como as relaxações  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  são detectadas.

Com estes conceitos em mente, pode-se agrupar os dados apresentados anteriormente de maneira a relacionar os efeitos com o grau de reticulação e a espessura das amostras.

Pela *figura 19*, o 1-pirenila é sensível aos processos de baixa temperatura quando o grau de reticulação é baixo, caso este em que a distância entre os pontos de interconexão das cadeias poliméricas é maior.

A baixa concentração de 1-pirenila nas amostras perturba pouco as propriedades do meio, como mostrado nos termogramas da análise calorimétrica de varredura e nos difratogramas de raios-X. A diferença entre as temperaturas em que ocorrem as relaxações dos polímero reticulados não pode ser reflexo de uma perturbação causada pela presença da sonda no meio, sendo devidas unicamente às mudanças de propriedade do material pelo processo de reticulação. Na verdade, a presença dos fluoróforos pode causar uma certa perturbação às cadeias locais, imediatamente ao redor do sítio em que o fluoróforo se encontra, o que poderia levar a uma diminuição da temperatura de ocorrência das relaxações. Mas, nas concentrações baixas em que estão presentes neste estudo, as variações nas temperaturas não seriam maiores que 10 K, a precisão com que se obtêm os dados nestes experimentos.

Como as concentrações de 1-pirenila em todas as amostras é bastante similar, a eficiência do processo de ancoramento do fluoróforo à cadeia polimérica é independente do grau de reticulação da amostra e da espessura. Pela observação dos espectros de fluorescência, excitação e pelos dados de tempo de decaimento, conclui-se que não há a formação de espécies agregadas.

A relaxação  $\gamma$  não pode ser detectada nos polímeros mais reticulados porque ou a movimentação de segmentos curtos está impedida ou então ela ocorre em regiões afastadas dos sítios que contêm os fluoróforos ancorados. Quando o polímero não é muito reticulado, os movimentos dos segmentos curtos são parcialmente acoplados aos movimentos das cadeia principal. No caso do

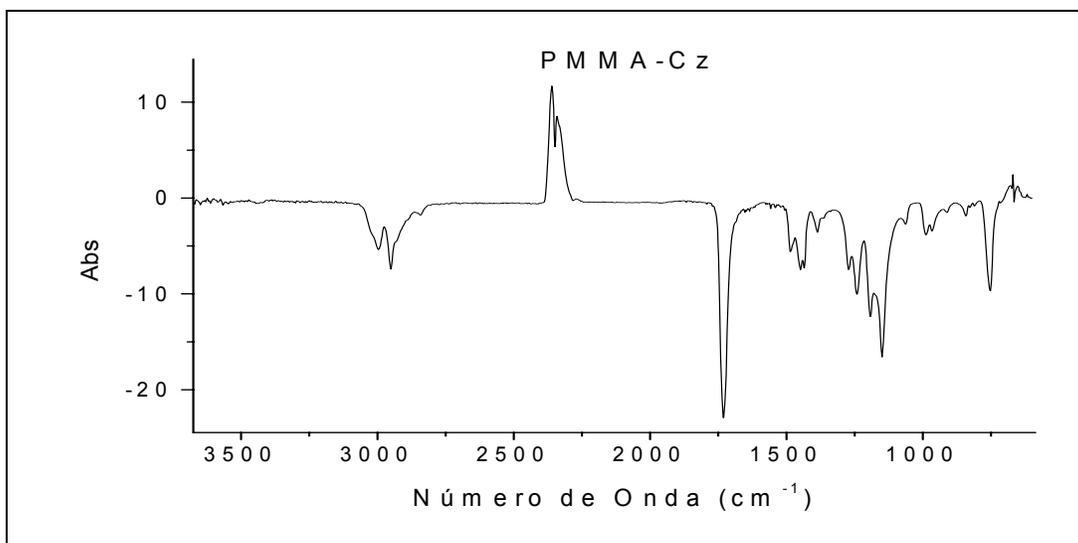
polímero muito reticulado, os movimentos de cadeias curtas não são mais acoplados aos da cadeia principal e não podem modificar a resposta óptica do fluoróforo.

As relaxações  $\alpha$  e  $\beta$  ocorrem em temperatura mais elevadas para as amostras com maior grau de reticulação, o que também é devido à restrição nos movimentos dos segmentos de cadeia impostos ao material pela reticulação.

## IV. 2. PMMA-Cz

### IV.2.a. Caracterização

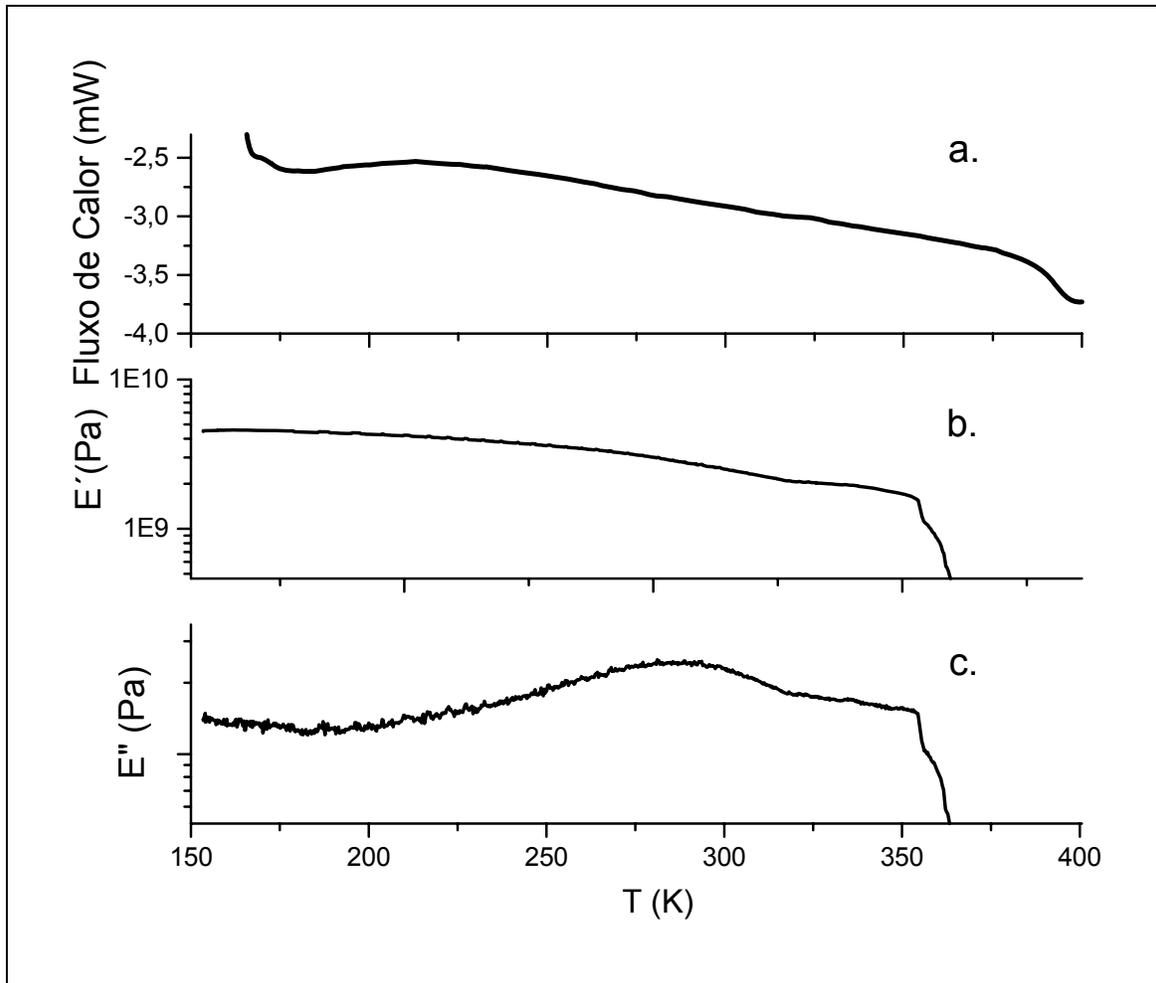
Os espectros de absorção no infra-Vermelho do PMMA-co-MAA e carbazol-9H-Etanol que são conhecidos<sup>114</sup>. O espectro do filme do PMMA-Cz (*figura 22*) apresenta algumas bandas de absorção comprovam que a reação de derivatização do copolímero foi bem sucedida como a diminuição da intensidade da banda a  $3200\text{ cm}^{-1}$  (estiramento O-H) até quase sua extinção; o surgimento da banda a  $1434\text{ cm}^{-1}$  (modo de estiramento C=N), que está também presente no espectro referência do carbazol-9H-etanol<sup>114,115</sup> ausente no copolímero precursor.



**Figura 22:** Espectro de absorção na região do infravermelho do filme de PMMA-Cz sobre pastilha de  $\text{NaCl}_{(s)}$ .

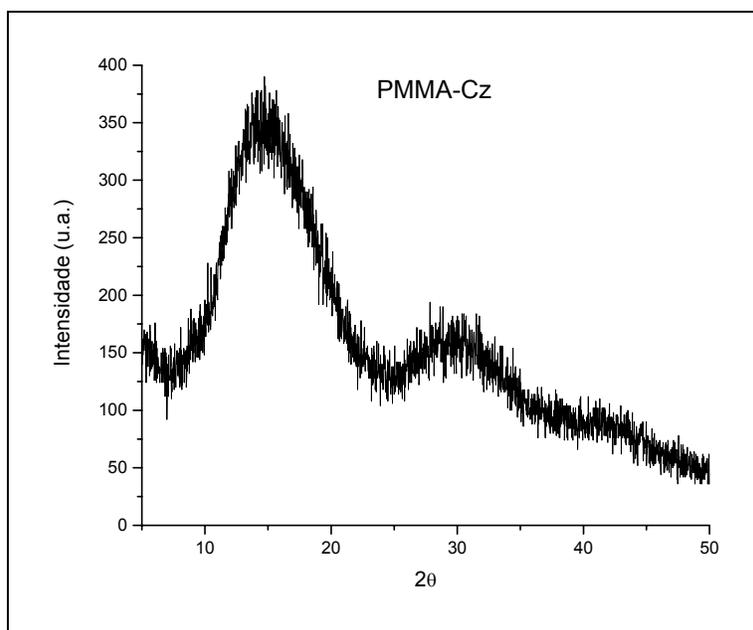
O termograma de DSC (*figura 23*), mostra a transição vítrea ( $T_g$ ) do material como sendo em torno de 390 K, um valor mais alto que o do PMMA ( $T_g \sim 370\text{K}$ )<sup>10, 35, 116</sup> e inferior ao do poli(ácido metacrílico) (PMAA), ( $T_g \sim 415\text{ K}$ )<sup>117</sup>. A análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA), através dos módulos de perda ( $E''$ ) e de

armazenamento ( $E'$ ), mostra a  $T_g$  a 350 K, uma relaxação secundária mais fraca entre 280 e 320 K. Estes processos já foram reportados para o PMMA.<sup>10,36, 118-122</sup>



**Figura 23:** a) Curva de DSC, obtida de 120 a 480 K (taxa de aquecimento de 10 K/min) e medidas de DMTA, obtidas a uma frequência de 1 Hz. Módulos de b) armazenamento ( $E'$ ) e c) de perda ( $E''$ ) versus temperatura para o filme de PMMA-Cz.

O difratograma de raios-X mostrado na *figura 24* é composto apenas de um halo amorfo, indicando que o PMMA-Cz não possui regiões cristalinas.



**Figura 24:** Difratoograma de Raios-X obtidos para o filme de PMMA-Cz.

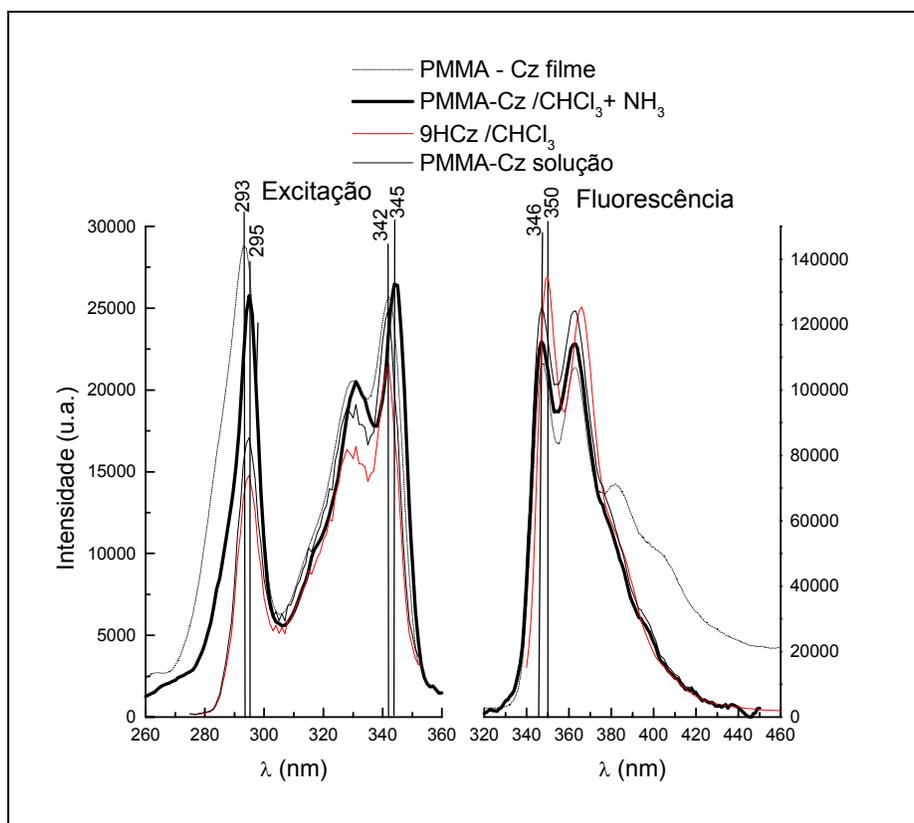
#### ***IV.2.b. Propriedades Fotofísicas do PMMA-Cz***

Estudos preliminares sobre a fotofísica do PMMA-Cz e sua caracterização foram realizados com o polímero em solução diluída e na forma de filme. Os espectros de excitação e de emissão da solução e do filme de PMMA-Cz foram comparados aos espectros característicos do precursor e composto modelo 9H-carbazol-9-etanol (9HCz), em solução diluída em clorofórmio.

Para se avaliar a existência de grupos ácidos pertencentes ao co-bloco de ácido metacrílico foi realizado um teste avaliando-se o perfil e o deslocamento espectrais do PMMA-Cz adicionando-se uma base orgânica, a piridina, em alíquotas de 0,1, 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 mL a 15 ml de solução 0,02 g L<sup>-1</sup> de PMMA-Cz em clorofórmio.

O carbazol possui sobre o átomo de N, um par de elétrons que tem a capacidade de formar ligações de hidrogênio inter e intramoleculares que acabam por levar a uma mudança de geometria molecular<sup>123,124</sup>. Esta propriedade leva à

formação de dímeros e complexos de transferência de carga e permite que a geometria molecular possa ser modulada pelas condições do meio em que a molécula se encontra e pela natureza do substituinte. Em meios com pH diferentes, a resposta óptica da molécula varia, levando a um deslocamento espectral para a região de maiores comprimentos de onda, em meios mais ácidos. No PMMA-Cz, a ligação éster do polímero ao carbazol se dá através do substituinte no átomo de N. Se no material, o derivado de carbazol não estiver covalentemente ligado à cadeia polimérica, mas apenas sorvido ou formando ligações mais fracas como pontes de hidrogênio com os grupos acídicos do ácido metacrílico do copolímero, a adição da piridina será capaz de causar o deslocamento espectral. Além disso, a emissão do carbazol sofre uma supressão quando em meio ácido <sup>125</sup> e a neutralização dos grupos ácidos pela piridina também levará a uma intensificação da fluorescência do carbazol. A *figura 25* mostra os espectros de excitação e de fluorescência do PMMA-Cz em solução antes e após a adição de piridina, comparados aos espectros do carbazol livre. O fato de as intensidades de fluorescência serem comparáveis e de não haver deslocamento espectral com a adição da base, é indicação de que o carbazol está ligado à cadeia polimérica e que não há grupos ácidos livres no polímero ou então sua quantidade é desprezível e não é suficiente para causar qualquer perturbação nas propriedades fotofísicas do carbazol, durante o tempo de duração do seu estado eletrônico excitado.

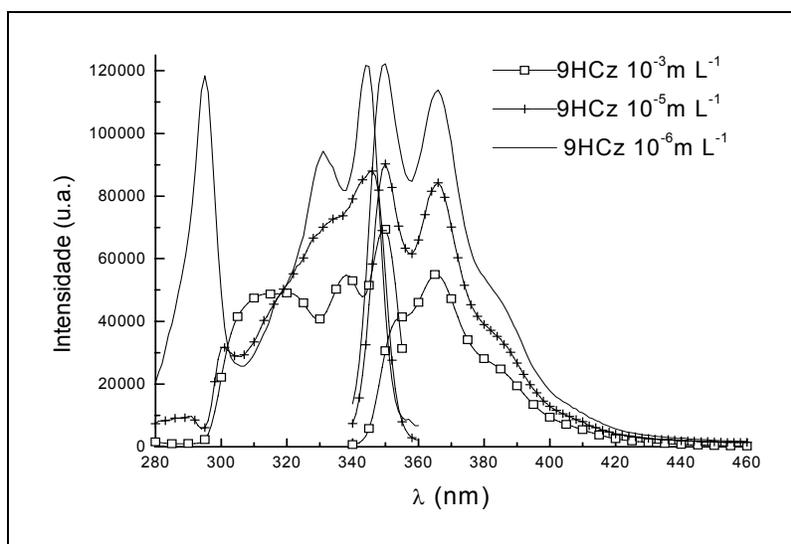


**Figura 25:** Espectros de excitação ( $\lambda_{em} = 360$  nm) e de fluorescência ( $\lambda_{exc} = 295$  nm) obtidos para o filme (---) e solução de PMMA-Cz ( $0,02 \text{ g L}^{-1}$ ) (—), antes e após a adição de piridina 99% (15,60 mL) (—) e do composto modelo 9HCz ( $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) (—).

A comparação dos espectros de excitação e de fluorescência do PMMA-Cz ( $0,02 \text{ g L}^{-1}$ ) e do 9 HCz ( $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) na solução de clorofórmio mostra que as estruturas vibracionais são similares, embora os espectros do composto modelo sejam alguns nanômetros deslocados para comprimentos de onda maiores. Verifica-se que os espectros de fluorescência e de excitação são imagens especulares uns dos outros. A banda de excitação de menor energia [a banda (0,0)] para o PMMA-Cz é centrada em 342 nm e a de emissão está a 347 nm. Para o 9HCz, o máximo de excitação se encontra a 344 nm e o de fluorescência, a 350 nm. O deslocamento Stokes, portanto, é pequeno, em torno de  $420 \text{ cm}^{-1}$ , indicando que não há uma mudança muito expressiva da geometria da molécula,

quando se procede a excitação. A progressão vibrônica para ambas as espécies é bastante similar, com valor em torno de  $1670$  a  $1690\text{ cm}^{-1}$ .

Nas amostras em solução, a fluorescência a  $420\text{ nm}$  se extingue por completo. Para o PMMA-Cz em filme, a emissão de fluorescência apresenta um ombro a  $395\text{ nm}$  e uma banda pouco intensa e sem estrutura vibrônica que se estende até  $500\text{ nm}$ . Essas observações são indicações de que o filme de PMMA-Cz forma ou dímeros no estado excitado ou dímeros pré-formados, devido à restrição de conformações que as cadeias poliméricas impõem às unidades carbazol ligadas a elas. No entanto, quando em solução, o PMMA-Cz não forma dímeros, indicando que a concentração dos grupos carbazol é suficientemente baixa para evitar a formação de excímeros. A proximidade dos máximos dos espectros de excitação e de emissão sugere que um efeito de auto-absorção com a conseqüente diminuição da intensidade da banda  $(0,0)$  de fluorescência. Para determinar o efeito da alta concentração, foram obtidos espectros da excitação e de fluorescência para a solução do composto modelo, na faixa de concentração de  $10^{-3}$  a  $10^{-6}\text{ mol L}^{-1}$ . Estes espectros estão mostrados na *figura 26*.



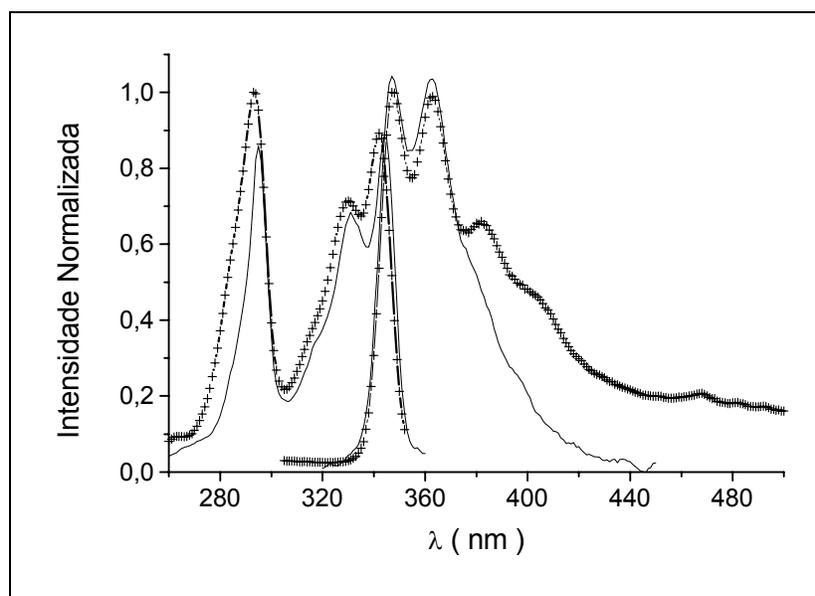
**Figura 26:** Espectros de excitação ( $\lambda_{em} = 350$  nm) e de fluorescência ( $\lambda_{exc} = 295$  nm) de 9HCz, em clorofórmio nas concentrações de:  $10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> (—),  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> (-+--+ -) e  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> (-□-□-), a temperatura ambiente.

A alta concentração causa a supressão da fluorescência total e redução na intensidade relativa da banda (0,0). O espectro de excitação também é afetado pela alta concentração, levando ao surgimento de uma banda desestruturada com centro em 310 nm. Conforme a concentração da solução é diminuída, a intensidade dos espectros registrados aumenta, a intensidade relativa da banda de fluorescência (0,0) também sofre um aumento, o espectro de excitação se torna mais estruturado e a banda larga na região de 310 nm deixa de existir, dando lugar a um vale que evidencia a formação, no estado eletrônico fundamental, de uma espécie agregada que pode ou não ter contribuição no espectro de fluorescência total da solução concentrada. Um leve alargamento da fluorescência a comprimentos de onda maiores do espectro da solução de alta concentração em comparação às soluções de menor concentração, sugere também a existência dessas espécies agregadas.

Com as informações obtidas pelo prévio estudo do polímero e do composto modelo em solução, um filme polimérico foi preparado por *casting* e empregado para a determinação das propriedades fotofísicas da unidade carbazol quando quimicamente ligada a uma matriz rígida.

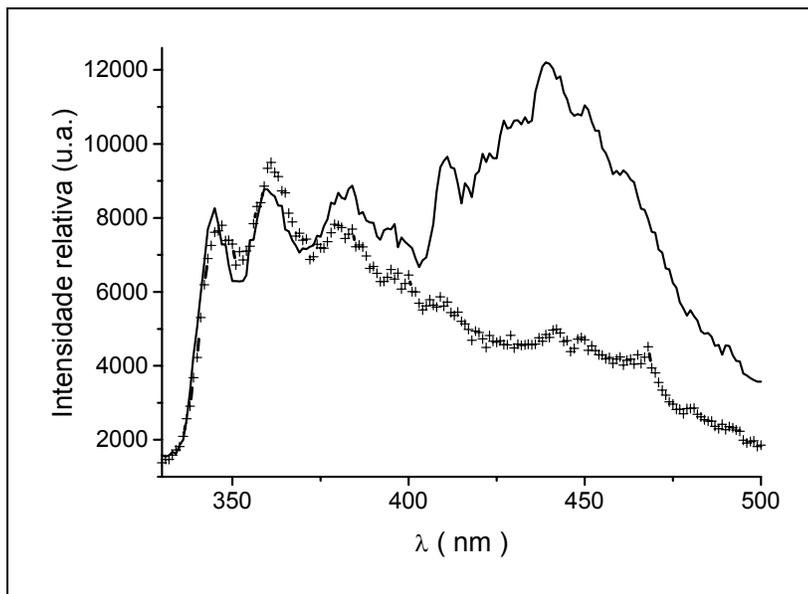
Obteve-se, então, os espectros de excitação e de fluorescência do filme de PMMA-Cz a temperatura ambiente e, novamente, estes são imagens especulares um do outro. Os espectros são deslocados em cerca de 3 nm para a direção dos comprimentos de onda de maior energia (região do azul), assim como o são os espectros obtidos para a solução do polímero dissolvido em clorofórmio, quando comparados aos espectros obtidos para o 9HCz. O deslocamento Stokes, no entanto, é ligeiramente menor, com um valor de 247 cm<sup>-1</sup>. Também apresentam estrutura vibrônica semelhante aos espectros obtidos em solução, embora um pouco mais alargados devido ao efeito do alargamento inhomogêneo<sup>108</sup> que se observa em ambientes rígidos, em que a emissão de fluorescência proveniente de

fluoróforos alocados em cavidades distintas contribuem de forma também distinta para o espectro de fluorescência total. Ainda, para o filme se observa a cauda da emissão que se estende à região do vermelho e que é atribuída à presença de alguns grupos agregados como excímeros e dímeros que se formam no estado eletrônico fundamental. Os espectros de excitação e de fluorescência do filme estão mostrados na *figura 27*.



**Figura 27:** Espectros de excitação ( $\lambda_{em} = 350$  nm) e de fluorescência ( $\lambda_{exc} = 295$  nm) do PMMA-Cz em solução (—) e em filme (+++), a temperatura ambiente.

Sabe-se que a variação da temperatura de um sistema rígido é responsável pela perturbação da resposta óptica do fluoróforo nele inserido, modificando as velocidades com que se dão os processos radiativos e não radiativos de desativação do estado eletrônico excitado. Espectros de excitação e de fluorescência foram obtidos para o filme de PMMA-Cz a temperatura ambiente e a 77 K, usando-se a amostra acondicionada sob vácuo e mergulhada em  $N_2(l)$ . Os espectros obtidos são comparados na *figura 28*.

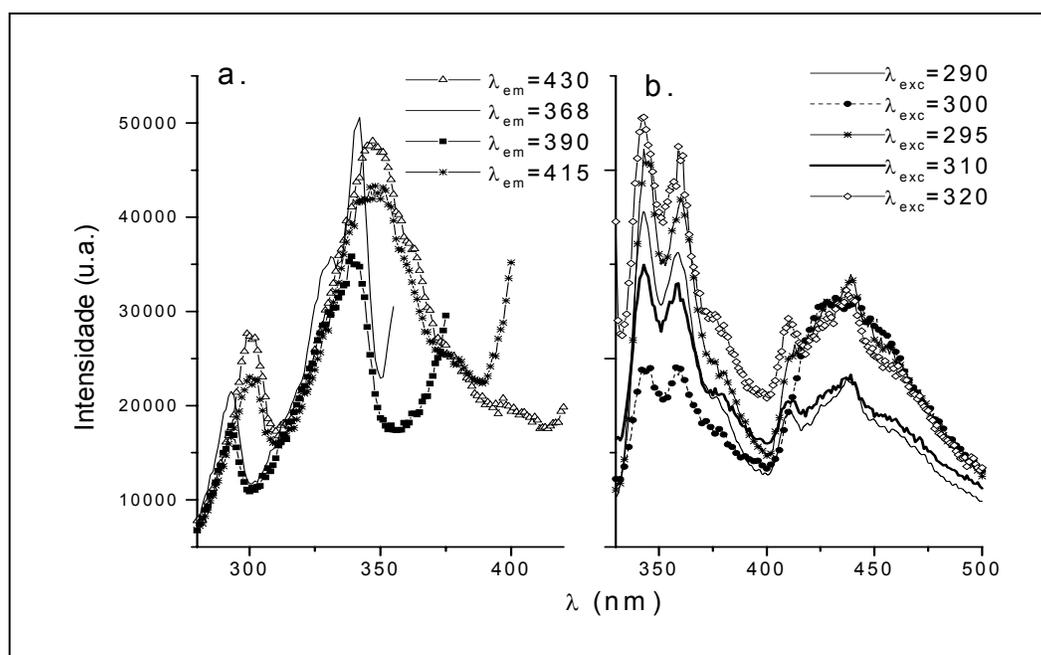


**Figura 28:** Espectros de fluorescência obtidos para o filme de PMMA-Cz a temperatura ambiente (++++) e a 77 K (—),  $\lambda_{exc} = 295$  nm.

Como descrito anteriormente, o espectro de fluorescência obtido a temperatura ambiente, apesar de apresentar a banda (0,0) a 347 nm e a mesma progressão vibrônica a 367 e 385 nm que existente quando em solução e que é relacionada à emissão característica do fluoróforo isolado, apresenta também uma banda de baixa intensidade, alargada e com baixa estrutura vibrônica que se estende de 390 nm a 480 nm. Esta banda se inteisifica a baixa temperatura; 77 K o espectro de emissão apresenta as bandas vibrônicas a 347 e a 367 nm provenientes do carbazol isolado com intensidade inferior à da banda na região do vermelho. Muitos trabalhos <sup>44,46,47,51-53,126-132</sup> têm discutido a atribuição desta emissão sendo provavelmente o resultado das contribuições da emissão de várias espécies como excímeros na conformação sanduíche, agregados formados no estado eletrônico fundamental e de fosforescência.

Para determinar a origem desta banda de emissão, foram obtidos os espectros de fosforescência e de luminescência, a temperatura ambiente e a 77 K e os espectros de fluorescência a 77 e a 170 K e a diferentes comprimentos de

onda de excitação, espectros de fluorescência foram tomados em condições fotoestacionárias, variando-se o comprimento de onda de excitação de 290 a 345 nm, com a amostra a temperatura controlada a 170 K por fluxo de  $N_{2(l)}$ . Os espectros de excitação foram obtidos monitorando-se os comprimentos de onda dos máximos dos picos existentes em toda a região de emissão do PMMA-Cz. Os espectros estão mostrados na *figura 29*.



**Figura 29:** Espectros de a) excitação e de b) fluorescência do PMMA-Cz em vários comprimentos de onda.

Quando se procede a excitação na região de menor energia ( $\lambda_{exc} = 320$ - $346$  nm), as unidades carbazol que se encontram isoladas no PMMA-Cz são excitadas preferencialmente e o pico de emissão a 347 nm se torna relativamente mais intenso que a emissão observada a 440 nm. Com a excitação na região de maior energia (290-295 nm), a intensidade da banda a 347 nm relativa à banda a 440 nm diminui, mas não expressivamente. No entanto, quando se procede a excitação a 300 nm, a intensidade da banda a 440 nm é grandemente aumentada, se tornando ainda mais intensa que a banda a 347 nm. Isso indica que a espécie

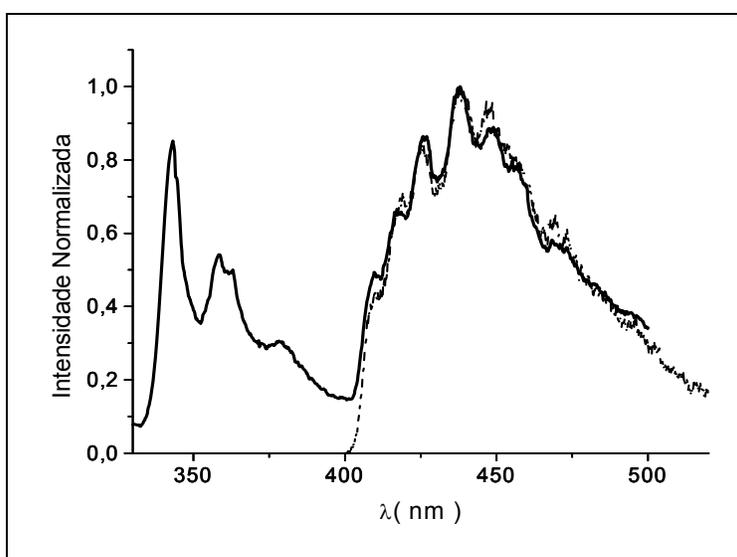
que emite na região do vermelho é favorecida pela excitação no pico a 300 nm, indicando que parte daquela emissão é devida à existência de agregados pré-formados no sistema. A comparação da forma dos espectros de excitação tomados nos diferentes picos de emissão evidencia a existência de agregados pré-formados, uma vez que a mudança da estrutura vibrônica é indicação da existência de espécies que são distintas umas das outras no estado eletrônico fundamental. Assim, observa-se que quando se obtém espectros de excitação, acompanhando-se os picos de emissão da região de 440 nm, eles são alargados e possuem uma banda de intensidade média com máximo a 300 nm. Na *tabela 7* estão as intensidades relativas das bandas a 347 e 440 nm ( $I_{347}/I_{440}$ ) tomadas para cada espectro com excitação de 295 a 320 nm e, com base nestes dados e no perfil dos espectros, nota-se que a excitação a 300 nm é seletiva às espécies agregadas e evidencia que sua emissão contribui parcialmente para a intensidade total da banda desestruturada a 440 nm. A variação da excitação leva a uma variação da intensidade do ombro a 380-390 nm e do vale entre 390-400 nm, indicando a existência de mais uma espécie emissora ou à presença de uma forma excimérica mais energética e, portanto, com conformação distinta daquela com emissão a 440 nm.

**Tabela 7:** Razão de intensidades ( $I_{347}/I_{440}$ ) da fluorescência do filme de PMMA-Cz filme a 170 K, medida em comprimentos de onda diferentes para a excitação.

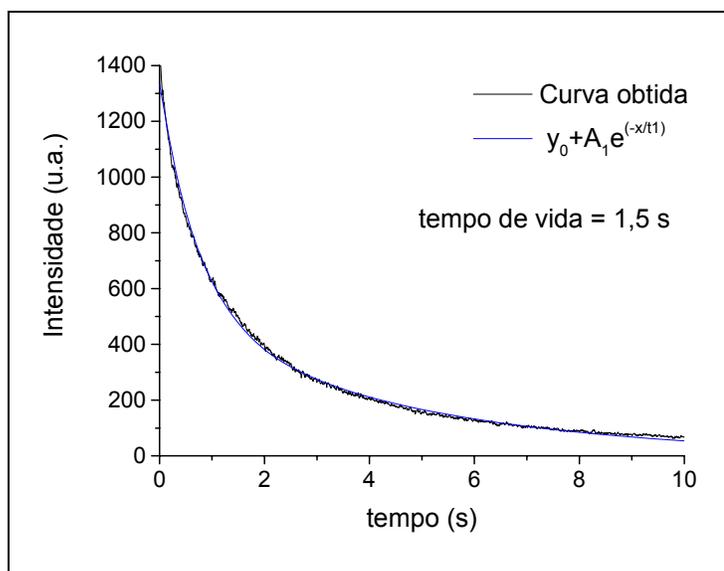
$\lambda_{exc}$ (nm)	295	<b>300</b>	310	320
$I_{347} / I_{440}$	1,41	<b>0,72</b>	1,64	1,67

A fosforescência do filme de PMMA-Cz foi medida a temperatura ambiente e a 77 K para se avaliar a sua importância na emissão total do sistema. A temperatura ambiente não se observa a emissão de fosforescência são mais eficientes. A emissão que se observa a esta temperatura, portanto, é devida unicamente à fluorescência das diversas espécies existentes no polímero.

A 77 K, no entanto, observa-se a emissão com alguma estrutura vibrônica, centrada a 440 nm e de intensidade média, que é relativa à fosforescência. A *figura 30* mostra a estrutura vibrônica do espectro de fosforescência comparado à do espectro de fluorescência, obtidos a 77 K. Uma curva monoexponencial de tempo de decaimento da fosforescência foi obtida e forneceu um valor de 1,5 s para o tempo de vida da fosforescência no material, a 77 K, valor que é próximo ao tempo de vida de fosforescência de espécies similares<sup>57, 133</sup>. A *figura 31* apresenta a curva de decaimento.



**Figura 30:** Espectro de fluorescência (—) obtidos em condições fotoestacionárias e com resolução temporal de milissegundos e (-----) ( $\times 10$ ) fosforescência para o filme de PMMA-Cz a 77 K ( $\lambda_{\text{exc}} = 295$  nm).

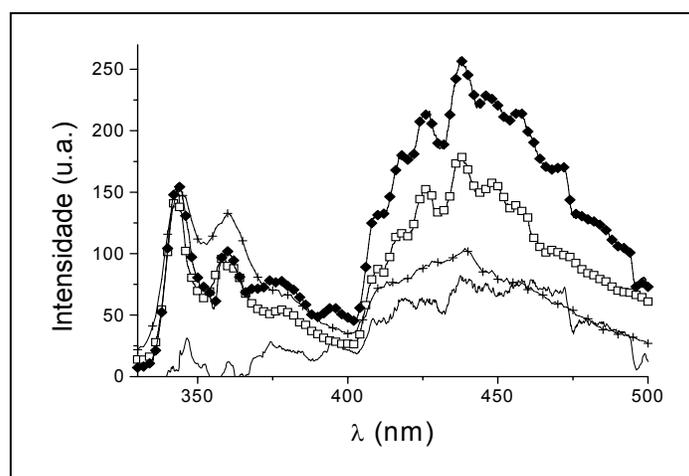


**Figura 31:** Curva de decaimento de fosforescência obtida para o filme de PMMA-Cz a 77 K,  $\lambda_{exc} = 300$  nm.

A partir dos espectros da luminescência total, da fosforescência e da fluorescência nas temperaturas de 77 K e 300 K (temperatura ambiente), é possível subtrair a contribuição do espectro de fosforescência do espectro de fluorescência a 77 K e assim, é possível determinar a intensidade real da fluorescência nesta região de emissão. Ainda, como a 170 K a emissão da fosforescência não deve mais existir, já que os processos não-radiativos de desativação dos estados triplete são mais eficientes que a emissão da fosforescência, a emissão que se observa entre 400 e 500 nm é devida unicamente à fluorescência. Dessa maneira, a subtração simples dos espectros pode fornecer informações quanto à forma e intensidade relativa da contribuição da fluorescência a 77 K. Subtraindo-se o espectro de fluorescência obtido a 77 K do espectro de luminescência total, que contém a contribuição da fluorescência sobreposta à fosforescência, obtém-se o espectro real da fluorescência.

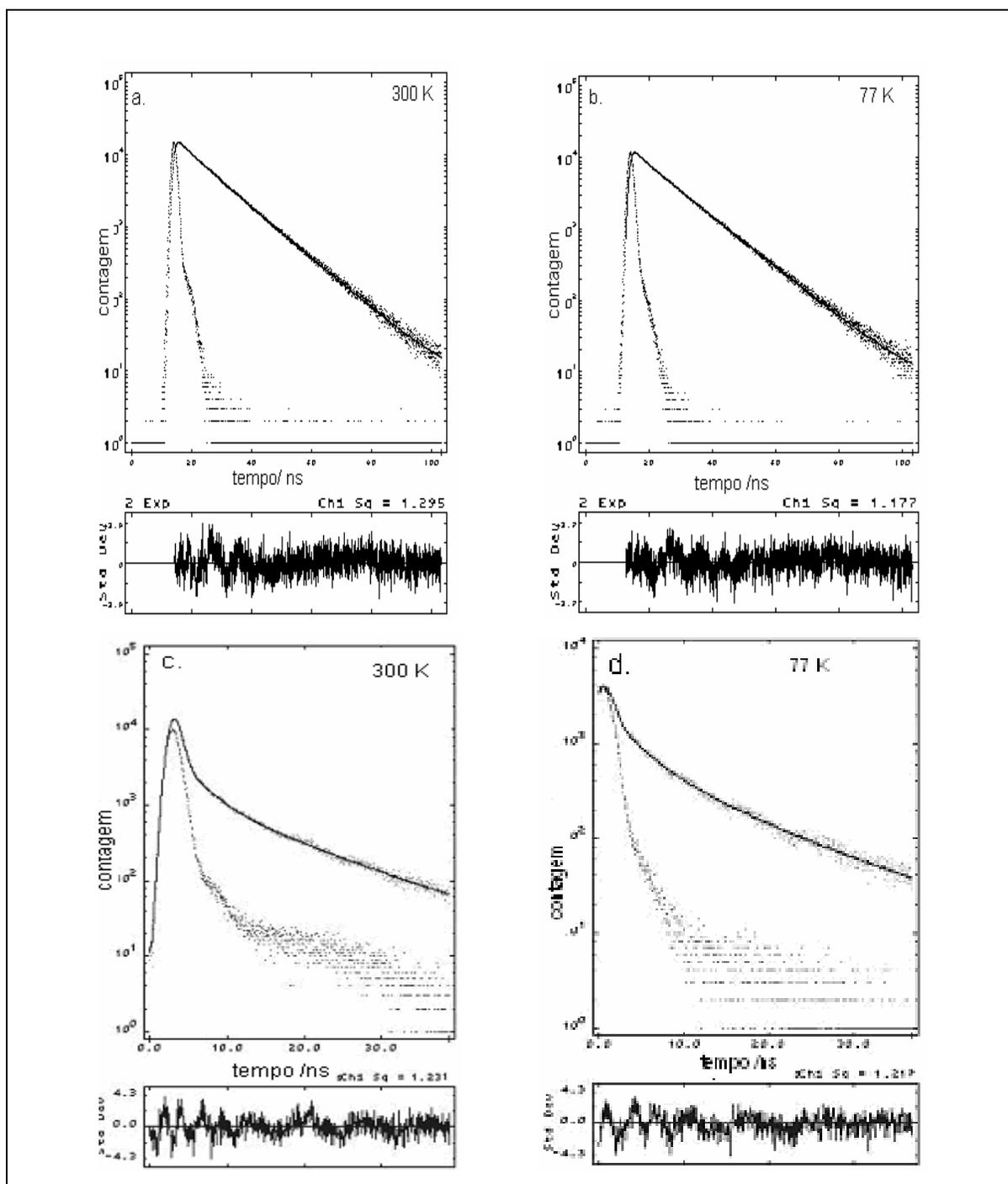
A *figura 32* apresenta o espectro de luminescência e o espectro resultante da subtração. Quando se subtrai o espectro de fluorescência obtido a 77 K do espectro de luminescência total, obtém-se um espectro que conserva a emissão

na região de 400 a 500 nm, mas sem a estrutura vibracional característica da emissão de fosforescência. Sua intensidade e forma desestruturada são coincidentes com as características da fluorescência registrada a uma temperatura tão alta como 170 K, o que indica que os espectros obtidos a temperaturas mais elevadas que 170 K não contêm a participação da fosforescência. Esta emissão contém, portanto, a contribuição da fluorescência do excímero e do dímero pré-formado, constatado à temperatura ambiente.



**Figura 32:** Espectros que contribuem para a luminescência total do PMMA-Cz e espectros resultantes da subtração: (-◆-) luminescência total, (-□-) fluorescência obtida a 77 K, (-+-) fluorescência obtida a 170 K, (—) fluorescência resultante.

As espécies que têm participação no espectro de fluorescência do PMMA-Cz, foram determinadas através da obtenção das curvas de decaimento de fluorescência na escala de nanossegundos, monitorando-se os comprimentos de onda relativos aos máximos de emissão a 350, 367 e 430 nm, a 77 K e a 300 K (*figura 34 e tabela 8*).



**Figura 33:** Curvas de decaimento de fluorescência do filme de PMMA-Cz, a 300 K e a 77 K. a. e b.;  $\lambda_{exc} = 295$  e  $\lambda_{em} = 350$  nm. c. e d.  $\lambda_{exc} = 345$  e  $\lambda_{em} = 440$  nm.

**Tabela 8:** Decaimento de fluorescência (ns) do filme de PMMA-Cz a 300 K e a 77 K, obtidos, monitorando-se os comprimentos de onda dos três máximos de fluorescência. Os valores em (%) correspondem à participação de cada tempo de decaimento para a curva total ( $\lambda_{exc} = 295$  nm). <sup>a</sup>  $\lambda_{exc} = 345$  nm.

$\lambda_{em}$ (nm)	Temperatura ambiente			77 K		
	$\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)	$\chi^2$	$\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)	$\chi^2$
350	12,2 (94%)	3,5 (6%)	1,295	12,2 (94%)	2,7 (6%)	1,177
367	13,3 (74 %)	7,4 (18%)	1,164	12,6 (86%)	3,6 (14%)	1,171
440 <sup>a</sup>	4,0 (100%)	-----	1,231	9,7 (27%)	2,1 (21%)	1,219

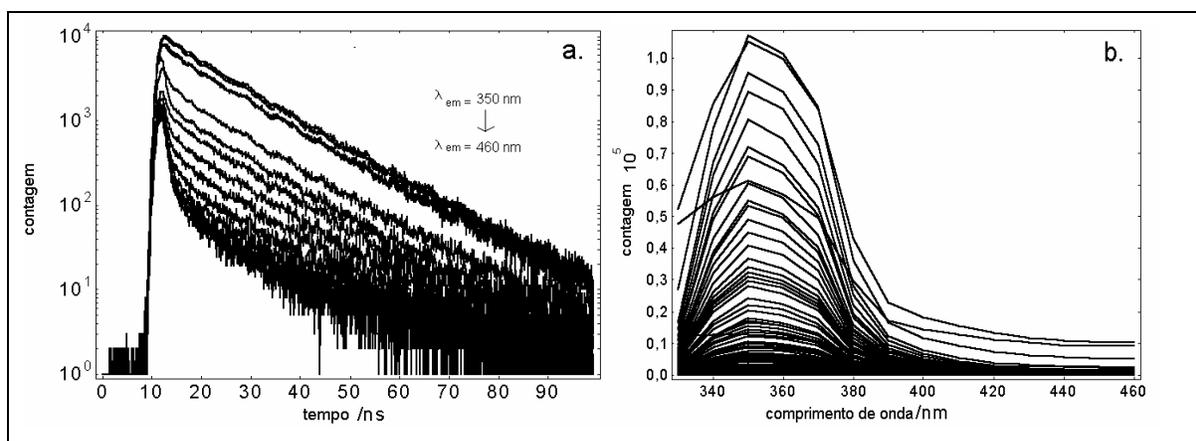
A partir desses dados e dos perfis das curvas de decaimento a temperatura ambiente, observa-se que quando o sistema é excitado em  $\lambda_{exc} = 295$  nm, os decaimentos com  $\lambda_{em} = 350$  nm, o máximo de emissão relativo às espécies isoladas, são bi-exponenciais, com um componente mais longo, em torno de 12 ns (94%) e um mais curto, de 3 a 4 ns, com amplitude bastante menor (~5%). O valor para o componente mais longo coincide com os obtidos para outros sistemas que possuem a unidade carbazol como emissor isolado, enquanto que o componente mais curto é resultado da supressão dinâmica sofrida por unidades de carbazol em presença de outras unidades carbazol <sup>44,127,134</sup>. Quando se monitora a emissão a  $\lambda_{em} = 367$  nm, novamente se obtém uma curva bi-exponencial com os mesmos tempos de decaimento de 12 e 4 ns. No entanto, a contribuição do tempo curto se torna três vezes mais importante (~15%). Isto indica que a emissão que ocorre a comprimentos de onda maiores é mais perturbada pela proximidade das unidades emissoras, o que sugere que pode haver uma outra espécie com emissão próxima a esta região. Estas curvas também foram obtidas a 77 K e, tanto os tempos de decaimento quanto suas contribuições não foram afetados pela variação da temperatura.

Os decaimentos de fluorescência das espécies agregadas foram obtidos excitando-se a amostra a  $\lambda_{exc} = 345$  nm e acompanhando-se a emissão de

fluorescência a  $\lambda_{em} = 440$  nm. Diferentemente das demais, a curva obtida a temperatura ambiente é monoexponencial, com um tempo de decaimento de 4 ns e se torna não-exponencial a 77 K, apresentando um tempo de decaimento em torno de 10 ns e outro mais curto, de 2 ns, além de outros ainda mais rápidos (tabela 8). Dessa forma, nota-se que há apenas uma espécie agregada que emite a 430 nm quando a temperatura ambiente e que há contribuições de várias espécies para a emissão de 430 nm a 77 K.

Neste experimento, a interferência da emissão de fosforescência não ocorre porque é realizado com resolução temporal de nanossegundos, quando a fosforescência ainda não está presente, já que ocorre na ordem de unidades de segundos.

Para uma análise mais completa das participações das diferentes espécies na curva de decaimento, obteve-se os espectros de fluorescência com resolução temporal (TIME RESOLVED EMISSION SPECTRA -TRES), a 77 K, registrando-se as curvas de decaimento na faixa espectral de  $\lambda_{em} = 340$  a 460 nm, ou seja, toda a região de emissão do PMMA-Cz, a intervalos de 10 nm. As curvas de decaimento e os respectivos espectros de fluorescência estão mostrados na figura 34.



**Figura 34:** a) Decaimentos de fluorescência ( $\lambda_{em} = 350$  a 460 nm, intervalo de 10 nm) e b) espectros de fluorescência com resolução temporal de nanossegundos do filme de PMMA-Cz a 77 K.  $\lambda_{exc} = 295$  nm.

Como o decaimento é multi-exponencial, estas curvas foram analisadas utilizando-se o método da *análise global* que combina dois ou mais experimentos que possuem parâmetros semelhantes <sup>2</sup>. As múltiplas curvas de decaimento são analisadas simultaneamente para obter os valores de tempo de vida e as respectivas participações de maneira que os tempos de decaimento sejam independentes do comprimento de onda de emissão, uma vez que cada espécie emissora deveria ter associado a ela um decaimento monoexponencial. A análise global forneceu curvas de decaimento monoexponenciais, com tempos de decaimento de 12 ns, para a região espectral de 350 a 370 nm e os espectros derivados destas curvas são similares aos espectros de fluorescência registrados para os grupos carbazolila isolados. A falta da resolução vibrônica se deve ao fato de os dados terem sido coletados com uma resolução de 10 nm. De 380 a 390 nm, as curvas de decaimento se mostram bi-exponenciais, com a contribuição maior de uma espécie que decai com 12 ns, mas contando com uma pequena contribuição, de cerca de 10 % de um decaimento curto de 4 ns. Na faixa de 410 a 440 nm, a contribuição deste tempo curto cresce para 20 % e para 40 % quando a 450 nm, comprimento de onda em que o decaimento se torna não-exponencial, indicando a participação de diversas espécies com tempos de decaimento distintos.

A variedade de espectros de luminescência e as curvas de decaimento obtidas em toda a faixa de emissão do PMMA-Cz, a temperatura ambiente e a 77 K, evidenciaram uma da fotofísica bastante complexa, mas levaram à conclusão de que existem ao menos quatro espécies distintas presentes:

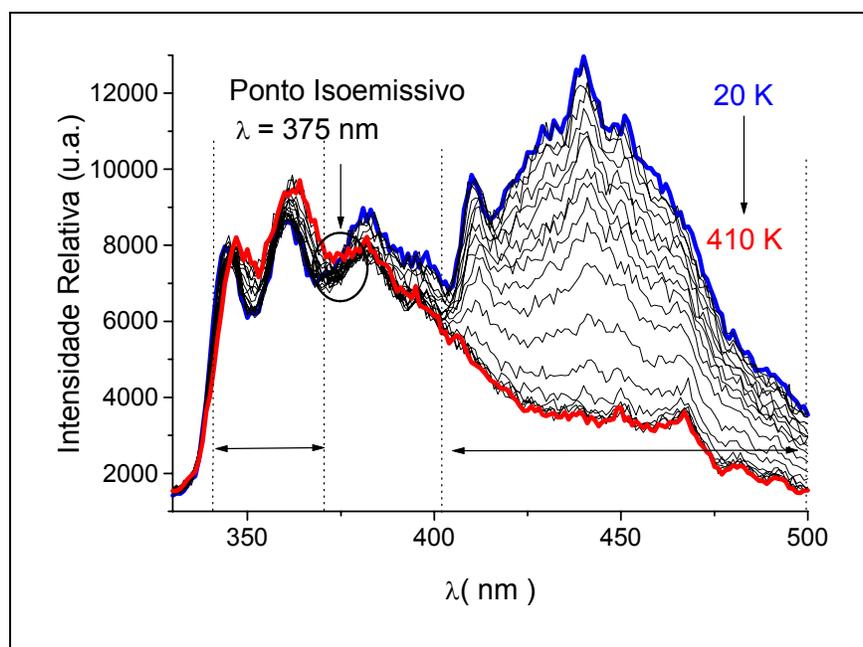
- ✓ O fluoróforo isolado, com emissão na região do azul, com máximo a 347 nm e tempo de decaimento de 12 ns e que é responsável pela emissão estruturada de fosforescência na região do vermelho (centrada a 440 nm);
- ✓ O dímero pré-formado, que contribui com uma fluorescência com certa estrutura vibrônica, intensidade média, centrada a 440 nm e que existe mesmo a altas temperaturas;

- ✓ Um excímero estável e, portanto, na conformação *sanduiche*, com fluorescência desestruturada e deslocada para a região de maiores comprimentos de onda, centrada a 440 nm com tempo de decaimento de 4 ns;
- ✓ Um excímero de maior energia, com conformação diferente da *sanduiche*, com anéis parcialmente sobrepostos, que emite numa região intermediária, em torno de 390 nm.

O fato de os espectros serem diferentes a temperaturas distintas, sugere que as espécies que emitem a baixa temperatura ou a temperatura ambiente possam sofrer mudanças de conformação ou serem formadas ou extintas em condições diferentes, o que também sugere que pode haver uma interconversão de espécies regida pela variação na temperatura do sistema. Com o intuito de verificar estes processos e de obter informações sobre os processos físicos que ocorrem no material polimérico a temperaturas distintas, se estudou a resposta óptica do polímero quando a temperatura é cuidadosamente variada.

#### ***IV.2.c. Efeito da Temperatura sobre a Luminescência Estacionária***

O material polimérico foi mantido sob vácuo dinâmico e a temperatura do sistema foi variada de 20 a 410 K, com um intervalo de 10 K, para o registro de espectros de emissão na faixa de comprimentos de onda de 330 a 500 nm. A amostra não foi movida ou as condições instrumentais modificadas durante toda a aquisição dos espectros, de modo que as intensidades de fluorescência podem confiantemente ser comparadas. A *figura 35* mostra os espectros obtidos nas diferentes temperaturas.



**Figura 35:** Espectros de fluorescência do filme de PMMA-Cz na faixa de temperatura de 20 a 410 K.  $\lambda_{exc} = 295$  nm.

Pode-se observar que, de modo geral, a intensidade dos espectros diminui conforme a temperatura do sistema aumenta. O perfil do espectro varia, devido à natureza das diferentes espécies que co-existem no sistema e que contribuem para o espectro de emissão total. Até 150 K, nota-se que a banda centrada a 440 nm possui uma estrutura vibrônica e que a perda de intensidade ocorre lentamente. A partir de 150 K, a banda perde resolução e sua intensidade começa a cair mais rapidamente, até atingir uma temperatura de 300 K. A partir desta, a banda a 440 nm se torna desestruturada e de intensidade média. Isto mostra que a estrutura vibrônica é realmente devida à emissão da fosforescência e que está presente até sua extinção, que ocorre, dessa maneira, em torno de 150 K. A partir desta temperatura, a desativação ocorre por interconversão entre excímeros de conformação diferentes e entre o monômero, resultando na rápida perda de intensidade que se observa a partir de 150 até 300 K, temperatura próxima à transição vítrea ( $T_g$ ) do material. A emissão residual é devida à presença dos

dímeros formados ainda no estado fundamental e que não são desativados por efeito da temperatura ou por movimentos de cadeia.

A banda relativa à emissão da fluorescência do monômero se comporta, no entanto, de maneira adversa. Conforme a temperatura do sistema aumenta, a intensidade da banda com máximo a 347 nm também aumenta, o que não se espera, uma vez que com o aumento de temperatura, processos de desativação não-radiativos se tornam mais importantes e uma diminuição de intensidade é sempre um resultado esperado<sup>1,2</sup>. Essa banda desloca para comprimentos de onda maiores, indicando que embora haja um aumento da intensidade, o fluoróforo emite a partir de estados relaxados de Franck-Condon, em temperaturas mais altas.

A emissão de  $\lambda_{em} = 340$  a 390 nm está relacionada à emissão do fluoróforo isolado; da região de  $\lambda_{em} = 390$  a 410 nm se deve à fluorescência do excímero de maior energia;  $\lambda_{em} = 420$  a 500 nm está a emissão do dímero pré-formado e do excímero sanduíche, sobrepostas à emissão de baixa intensidade de fosforescência, quando o sistema é mantido a muito baixas temperaturas. Baseando-se no fato de que cada espécie emite em uma dada região do espectro, a análise dos dados pode ser feita considerando-se as regiões de emissão de cada espécie, obtendo-se a área relativa à emissão de cada uma delas. Dessa forma, os espectros foram divididos em duas regiões, como mostrado na *figura 35*.

As áreas dos espectros na região de  $340 \text{ nm} > \lambda_{em} > 370 \text{ nm}$  foram analisadas em função da temperatura e o gráfico de  $I_F \times T$  está na *figura 36a*. Nota-se que a intensidade da banda do fluoróforo isolado não sofre alteração até a temperatura em torno de 130 K, quando começa a aumentar visivelmente até uma temperatura de 280 K torna-se constante. Como há um ponto isoemissivo a 375 nm, este aumento de intensidade pode ser relacionado a uma interconversão das espécies, sugerindo que uma espécie que emite em uma região de mais baixa energia, como os excímeros, possam sofrer uma dissociação, gerando os fluoróforos isolados no estado eletrônico excitado a temperaturas maiores que 130 K. A dissociação dos excímeros ocorre na mesma taxa até uma temperatura de

280 K, quando a intensidade do monômero não mais aumenta, tornando-se constante.

Um gráfico semelhante foi construído para a emissão na região de 420 nm  $> \lambda_{em} > 500$  nm, referente ao excímero sanduíche, de modo que se pudesse relacionar o aumento da intensidade do monômero com a diminuição da intensidade da emissão do excímero (*figura 36b*). Nota-se que a muito baixas temperaturas, a intensidade da emissão nesta região não sofre diminuição significativa, até atingir uma temperatura em torno de 150 K, quando começa a diminuir até uma temperatura de 300 K. Este comportamento é inverso ao do monômero e é evidência da ocorrência da dissociação do excímero gerando o fluoróforo isolado. No entanto, observa-se que a diminuição da intensidade na faixa de temperatura de 150 a 230 K é um pouco mais lenta que na faixa de 230 a 300 K. Há, portanto, três temperaturas onde se observa a mudança das propriedades fotofísicas desta espécie: 130-150 K, 220-230 K e 280-300 K e que são coincidentes com as mudanças encontradas na porção da curva que é devida ao fluoróforo isolado (130 e 270 K). O fato de essa complementaridade ser somente parcial e de haver um ponto isoemissivo localizado numa região espectral bastante afastada da região de emissão do dímero pré-formado sugere que deve haver a participação de uma outra espécie para o aumento da intensidade do fluoróforo isolado, sendo provável a participação do excímero de alta energia, que emite na região de 380 a 400 nm, também se dissocie para gerar o fluoróforo. Para se determinar a real participação desta espécie, construiu-se um gráfico da relação das intensidades da banda a 350 nm, (fluoróforo isolado) e da banda a 390 nm (excímero parcialmente sobreposto), *versus* temperatura (*figura 36c*). O que se observa é um aumento da intensidade da banda a 350 nm em relação à banda a 390 nm, até a temperatura de 280 K, a partir da qual a razão de intensidades permanece constante.

A *figura 36d* mostra o gráfico da área sob o espectro na região da fluorescência do excímero parcialmente sobreposto *versus* temperatura. Por ser difícil obter a intensidade real da banda nesta região, obteve-se inicialmente a

área sob o espectro na faixa de 375 nm, o ponto isoemissivo, a 500 nm e subtraiu-se desta a área da região de 420 a 500 nm, região de emissão do excímero sanduíche, de maneira que os dados relativos à região sobreposta possam ser confiáveis.

Pelo gráfico percebe-se certas particularidades do comportamento fotofísico desta espécie que estão de acordo com o que se observa nos demais gráficos na *figura 36*. Verifica-se que a intensidade da fluorescência do excímero parcialmente sobreposto diminui de forma constante, até a temperatura de 210 K, quando então a intensidade diminui ainda mais rapidamente até 280 K. Esta inflexão também se observa para o excímero sanduíche, indicando que a temperatura de 210-230 K ocorre algum processo térmico no polímero ao qual as duas espécies exciméricas são sensíveis. Além disso, como a intensidade do monômero continua a aumentar (*figura 36a*), sugere-se que ambas as espécies estão sofrendo um processo de desativação via dissociação para formar o fluoróforo isolado. A partir de 280 K não se observa variação da intensidade de nenhuma das espécies consideradas, o que indica que a esta temperatura, certos movimentos de cadeia de maior amplitude estão ocorrendo de forma a tornar a emissão das espécies independente umas das outras e a do monômero, predominante.

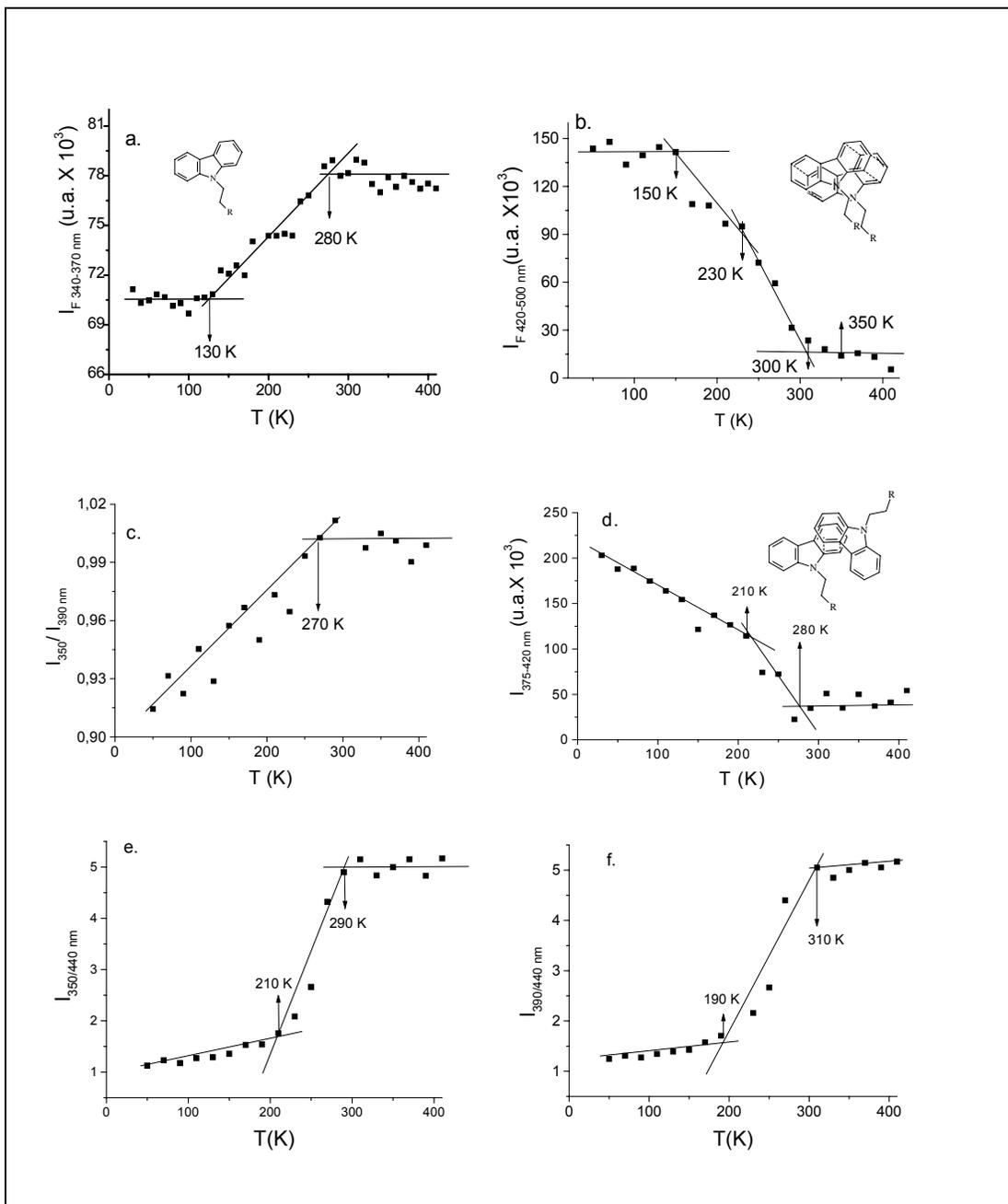
As *figuras 36c, 36e e 36f* apresentam a relação de intensidades entre as três espécies consideradas. Como também neste caso se observa a razão de intensidades se tornar constante, a independência das emissões de fluorescência das espécies distintas quando a uma temperatura próxima à da  $T_g$  é evidenciada.

As *figuras 36e e 36f* mostram um perfil bastante semelhante e pontos de inflexões a temperaturas bastante próximas. Ambas se referem às intensidades de cada espécie relacionadas à intensidade do excímero sanduíche. No início, a intensidade não sofre grande variação, indicando que há um equilíbrio entre as espécies. Após a temperatura de 200 K, a razão de intensidades sofre um grande aumento em ambos gráficos, indicando que está

ocorrendo a dissociação do excímero sanduíche e a formação do monômero e do excímero de maior energia. A temperatura de 280-300 K, o excímero sanduíche já não mais existe e a intensidade das outras espécies passa a ser novamente constante.

Pela *figura 36 c*, nota-se que a intensidade da banda com máximo a 350 nm aumenta em comparação com a intensidade da banda com máximo a 390 nm até a temperatura de 270 K. Isso indica que o processo de interconversão entre estas espécies cessa à temperatura de 270 K e as intensidades das espécies não mais se altera. Pela *figura 36 d*, nota-se que para temperaturas menores que 280 K, a intensidade da banda na região de 375 a 420 nm permanece constante, o que indica que não há mais a dissociação do excímero parcialmente sobreposto por não haver mais esta espécie presente no sistema. A alta temperatura permite movimentos de cadeia com amplitude suficiente para dissociar todo agregado que não seja formado no estado eletrônico fundamental. A intensidade remanescente da banda de fluorescência na região de 390 nm é devida à progressão vibrônica da banda de fluorescência do próprio fluoróforo isolado.

Destas observações fica claro que os movimentos de cadeia têm um importante papel no controle da eficiência das emissões dos agregados comparadas à emissão do fluoróforo isolado. As temperaturas em que se observam as mudanças da resposta fotofísica de cada componente são evidências da sensibilidade destas espécies aos movimentos de cadeia e, portanto, elas podem ser relacionadas às temperaturas em que ocorrem os processos de relaxação do polímero.

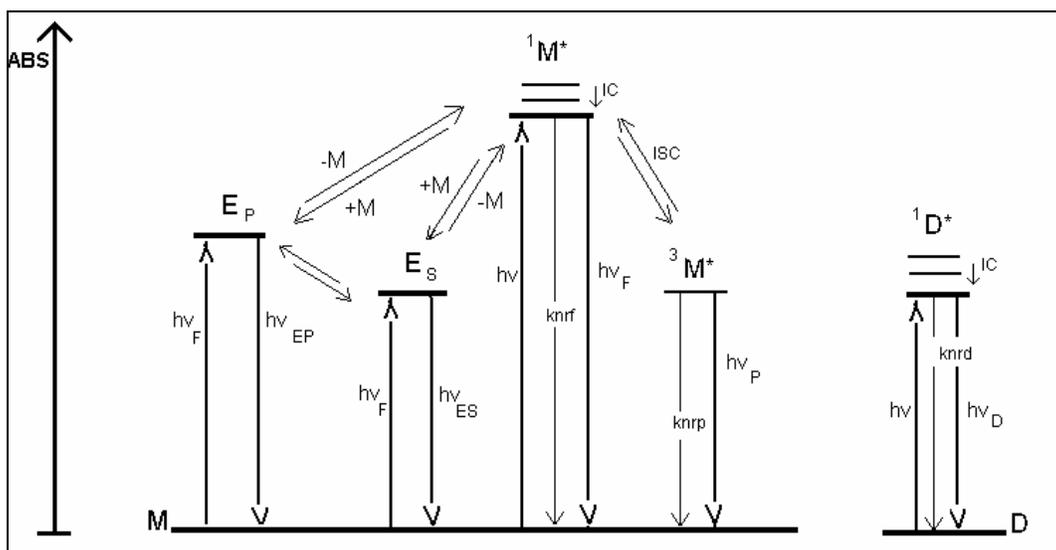


**Figura 36:** Intensidade integrada da emissão do filme de PMMA-Cz versus temperatura para: a)  $\lambda_{em} = 340\text{ nm} - 370\text{ nm}$ ; b)  $\lambda_{em} = 420 - 500\text{ nm}$ ; c) razão de intensidades  $I_{350\text{ nm}} / I_{390\text{ nm}}$ ; d)  $\lambda_{em} = 390 - 420\text{ nm}$ ; e) razão de intensidades  $I_{350\text{ nm}} / I_{440\text{ nm}}$ ; f) razão de intensidades  $I_{390\text{ nm}} / I_{440\text{ nm}}$ .

Está claro que há uma interconversão envolvendo ao menos dois tipos de excímeros e o monômero. A dependência dos espectros de emissão e da resposta fotofísica com a temperatura, avaliada pelos dados obtidos das diferentes técnicas de espectroscopia de fluorescência empregados até o momento, como a excitação seletiva, a espectroscopia com resolução temporal, nas escalas de nano e milissegundos, permitiram que se propusesse um diagrama cinético para esta interconversão e que é apresentado no *esquema 9*.

Neste esquema, estão resumidos os processos que comprovadamente estão ocorrendo neste sistema, iniciando-se pela absorção radiativa de energia pelo monômero M e pelo dímero pré-formado D. Este é um processo competitivo que rende  $^1M^*$  e  $^1D^*$ , respectivamente, e que são formados a uma concentração que obedece a Lei de Beer. Quando excitado,  $^1M^*$  passa por diversos processos fotofísicos, a começar por uma desativação não-radiativa por conversão interna que dispersam uma quantidade pequena de energia na forma de calor e se tornam mais importantes conforme a temperatura aumenta; a energia em excesso é liberada na forma da emissão da fluorescência,  $h\nu_F$  (~350 nm). O dímero também sofre a conversão interna e emite sua fluorescência,  $h\nu_D$  (~440 nm). O monômero excitado,  $^1M^*$ , ainda pode sofrer cruzamento intersistemas para popular o estado excitado tripleto,  $^3M^*$ , de onde parte a emissão da fosforescência (~440 nm). Se há moléculas M próximas umas às outras, a probabilidade de M encontrar a espécie  $^1M^*$  a uma distância e orientação adequadas para a formação do excímero sanduíche, é grande. Como o movimento das cadeias poliméricas, neste caso, é o fator regulador, a probabilidade da formação do excímero sanduíche aumenta a baixas temperaturas, quando as cadeias poliméricas estão como que congeladas. Esta espécie também emite fluorescência,  $h\nu_{ES}$  (~440 nm). Em orientação não adequada, mas com aproximação suficiente, o excímero parcialmente sobreposto é formado e emite sua fluorescência,  $h\nu_{EP}$ , a ~390 nm. A dissociação dessas espécies, devido ao aumento da temperatura, promove a interconversão entre estes dois excímeros ou restabelece o  $^1M^*$ .

**Esquema 9:** Diagrama cinético da interconversão entre as espécies emissivas do filme de PMMA-Cz, onde: M é o carbazol isolado ( $h\nu_F \sim 350$  nm); D é o dímero pré-formado ( $h\nu_D \sim 440$  nm);  $E_P$  é o excímero parcialmente sobreposto ( $h\nu_{EP} \sim 370-420$  nm);  $E_S$  é o excímero sanduíche ( $h\nu_{ES} \sim 440-450$  nm);  $h\nu$  é a energia de excitação ( $\lambda_{exc} = 350$  nm);  $h\nu_P$  é a emissão de fosforescência ( $h\nu_P \sim 440-450$  nm);  $k_{nrf}$ ,  $k_{nrp}$  e  $k_{nrd}$  são as constantes de velocidade dos processos de desativação não-radiativos das espécies  $^1M^*$ ,  $^1D^*$  e  $^3M^*$ , respectivamente.

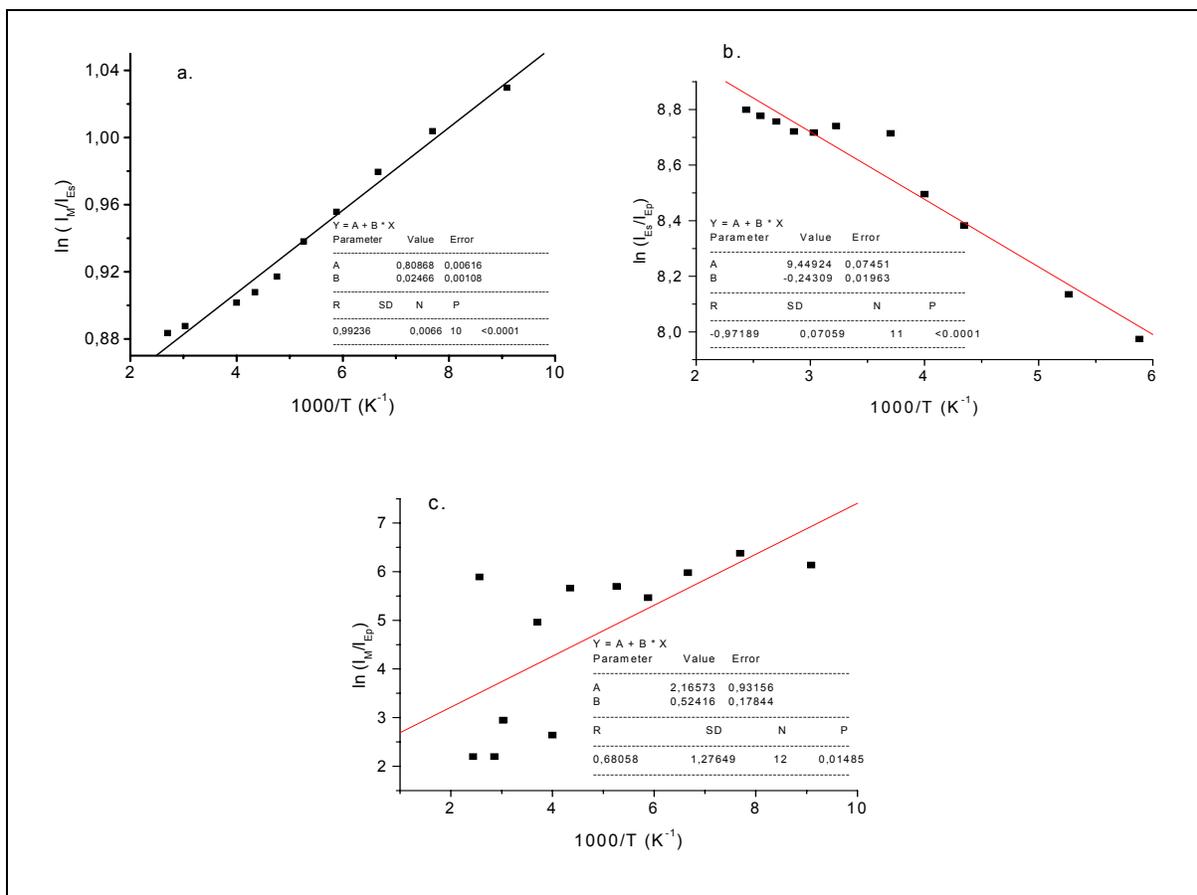


Considerando a formação do fluoróforo isolado a partir da dissociação dos excímeros com o aumento da temperatura, é possível avaliar a facilidade com que esses processos ocorrem, obtendo as energias de ativação para a conversão excímero sanduíche/ monômero, excímero parcialmente sobreposto/ monômero e a conversão entre excímeros, através da construção de gráfico de Arrhenius que relaciona a intensidade da fluorescência relativa *versus* a temperatura,  $\ln(I_1/I_2) \times 1/T$ , segundo a equação:

$$\ln(I_1/I_2) = -\left(\frac{E_a}{RT}\right) + cte \quad (36)$$

Quando se assume que os processos de desativação dos excímeros que são dependentes da temperatura ocorrem a velocidades muito menores que as dos

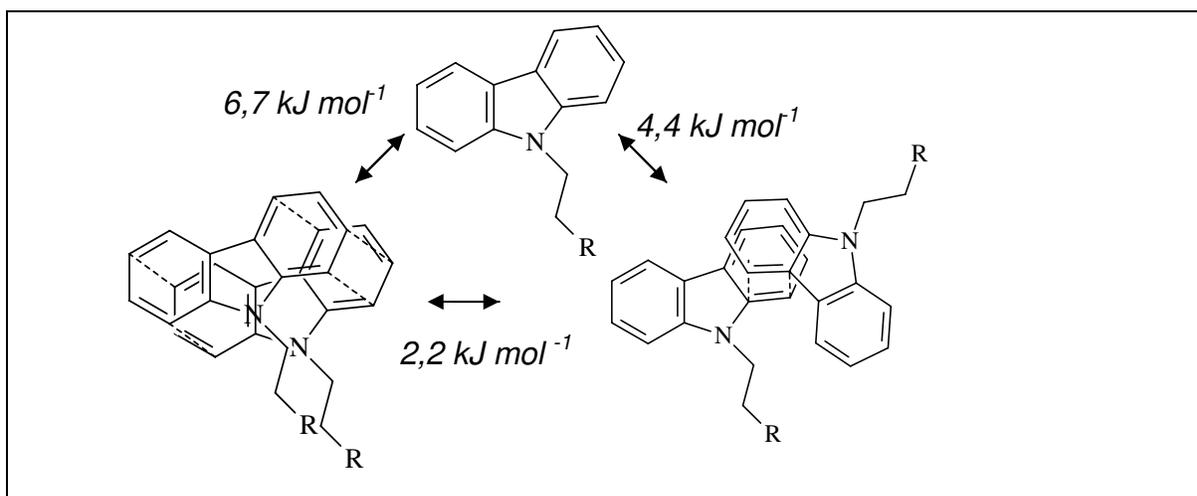
processos de desativação independentes da temperatura, a equação de Arrhenius pode ser empregada. Os gráficos estão na *figura 37*.



**Figura 37:** Gráficos de Arrhenius para a interconversões de a) excímero sanduíche ( $I_{ES}$ ) em monômero ( $I_M$ ), b) excímero parcialmente sobreposto em monômero ( $I_M$ ), c) excímero sanduíche ( $I_{ES}$ ) em excímero parcialmente sobreposto ( $I_{Ep}$ ).

O coeficiente angular da regressão linear fornece o valor da energia de ativação para cada conversão. Assim, a energia de ativação estimada para a conversão do excímero sanduíche a monômero é  $6,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  e está em acordo com os valores encontrados em diversos outros trabalhos<sup>49,136</sup>. Para a conversão do excímero parcialmente sobreposto no monômero, a energia de ativação que se obteve foi de  $4,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  e a conversão do excímero sanduíche no excímero parcialmente sobreposto é  $2,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Comparando-se estes valores de energias de ativação, nota-se que a conversão direta do excímero sanduíche no monômero

é o processo que demanda maior energia, enquanto que a conversão entre excímeros é o processo que ocorre mais facilmente. Com essas diferenças de energia, pode-se dizer que a formação do excímero parcialmente sobreposto deve ser, em um dos mecanismos da desativação que ocorre neste material, um passo intermediário da dissociação do excímero sanduíche, mesmo sendo o primeiro um excímero de maior energia e de configuração desfavorável comparadas às do excímero sanduíche. Ainda, essa relação também indica que a alta temperatura não há mais a participação dos excímeros na fluorescência total, já que, como se sabe, todo o excímero sanduíche é convertido no monômero, mesmo necessitando de uma maior energia para sua ocorrência, o excímero parcialmente sobreposto também deve ser completamente consumido, uma vez que sua conversão necessita de menos energia. A *figura 38* ilustra o processo de interconversão.



**Figura 38:** Espécies emissoras e o processo de interconversão.

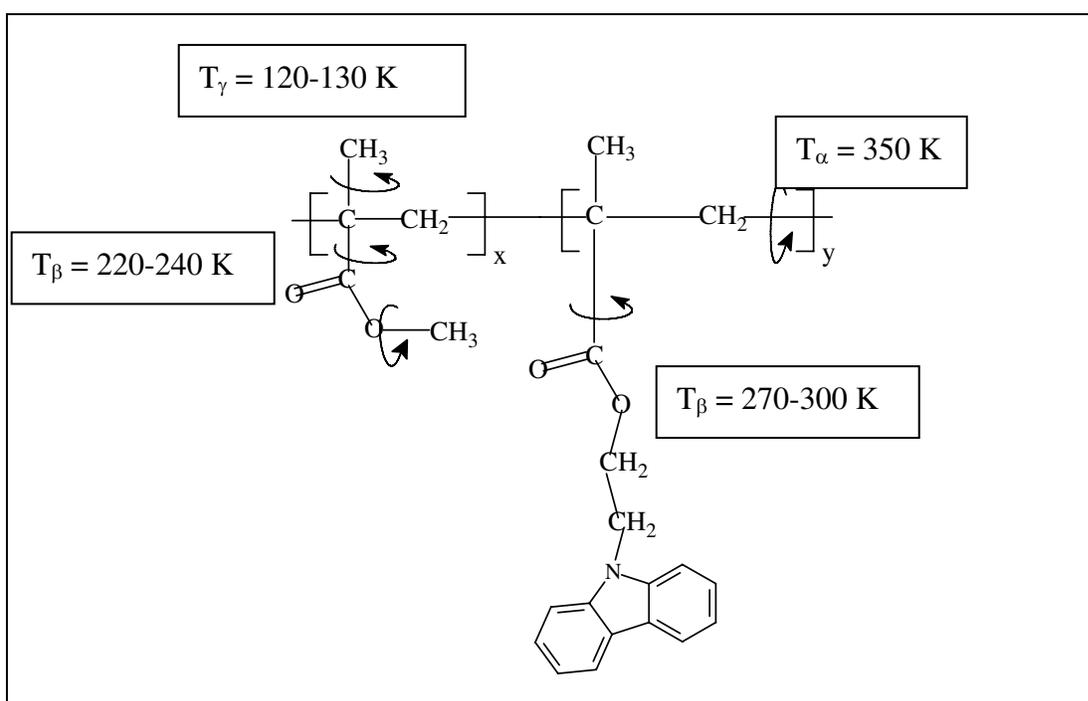
#### IV. 2.d. Processos de Relaxação no PMMA-Cz

Conforme discutido no item anterior (**Seção IV.2.c.**), a fotofísica do PMMA-Cz é afetada pela mudança da temperatura. Informações sobre as espécies que

contribuem para a luminescência total do polímero foram obtidas e sobre os processos pelos quais ocorrem a sua desativação e interconversão. Estas informações podem revelar, por meio indireto, processos mecânicos que ocorrem na massa polimérica com a mudança de temperatura. Isto porque a eficiência relativa destes processos de desativação é determinada pela dependência das constantes de velocidade de cada processo fotofísico com a temperatura, que, como visto anteriormente, pode ser descrita pela relação de Arrhenius e a mobilidade das cadeias dos polímeros, que é controlada pela dependência de suas propriedades viscoelásticas com a temperatura. O tratamento de Arrhenius fornece uma curva com um único coeficiente angular quando a desativação da fluorescência se dá proporcionalmente à relação entre a eficiência dos processos de desativação radiativa e a soma de todos os processos de desativação não-radiativa<sup>10-,20,36,137</sup>. Quando se obtém curvas com variação do coeficiente angular, espera-se que processos adicionais de desativação estejam ocorrendo e eles devem ser inerentes ao ambiente. Essas mudanças de coeficiente angular são, portanto, devidas à desativação causada pelos movimentos de cadeia que atuam sobre a resposta óptica dos fluoróforos por interferir no acoplamento elétron-fônon entre os fluoróforos e a matriz polimérica.<sup>10,14,36,97,99,102,104,107,138</sup>

Associando-se as mudanças observadas nas curvas de intensidade integrada *versus* temperatura quando se acompanha a fluorescência de cada espécie emissora existente no polímero, verifica-se que há uma correlação entre as temperaturas em que ocorrem essas mudanças para cada fluoróforo. Isso é indicação de que elas ocorrem por influência de um fator externo, inerente à matriz polimérica e que pode ser associada aos processos de relaxação sofridos pelo polímero. As temperaturas nas quais se observam essas mudanças de inflexão da curva podem ser comparadas aos processos de relaxação que ocorrem no PMMA e que são bem conhecidos, uma vez que o substituinte derivado de carbazol está presente em muito baixa quantidade. Assim, pode-se assumir que estejam ocorrendo ao menos quatro processos de relaxação bem definidos, nas faixas de temperatura de 70 K, 130-140 K, 220 K e 310-350 K, devido à movimentação dos

segmentos de cadeia de tamanhos variados, que sofrem uma termoativação e acabam por ser responsáveis pelo aumento das constantes de velocidade dos processos de desativação não-radiativos da luminescência das espécies emissoras. De acordo com as curvas mostradas na *figura 36*, os processos de relaxação podem ser evidenciados pela técnica de espectroscopia de fluorescência. A *figura 39* mostra a natureza das relaxações e as temperaturas em que ocorrem.



**Figura 39:** Processos de relaxação do PMMA-Cz e as temperaturas em que são observadas.

A mudança de inflexão que se observa a 120-130 K é atribuída à *relaxação- $\gamma$* , que é devida aos movimentos de rotação dos grupos metila ligados à cadeia principal<sup>116, 118-122, 128, 140</sup>. Pela *figura 36*, pode-se observar que a esta temperatura ocorre um aumento da intensidade da fluorescência na região em que apenas o fluoróforo isolado emite e que há a diminuição da intensidade de fluorescência das espécies exciméricas, indicando que a esta temperatura, os movimentos de

cadeia favorecem a dissociação dos excímeros para a formação dos monômeros. A 220-240 K ocorre a *relaxação-β*<sup>34,118,141</sup>, de inversão total ou giro de 180° ao redor do eixo de ligação do grupo éster<sup>140</sup>. Esse movimento também ocorre para a porção éster que contém ligada a ela o carbazol e, devido ao volume do grupo pendente, ocorre a uma faixa de temperatura um pouco mais elevada, em torno de 270 a 300 K. este movimento também é o maior responsável pela dissociação do excímero sanduíche, já que as unidades carbazol encontram-se ligadas aos grupos éster e, para existir, as unidades que compõem o excímero necessitam estar a uma distância e orientação bem determinadas. Assim, a esta temperatura, espera-se que todo o excímero sanduíche seja dissociado e que a fluorescência restante na região de 420 a 500 nm seja devida somente à emissão dos dímeros pré-formados. Esta relaxação também foi observada pela técnica de DMTA, conforme mostrado na *figura 23*. Em torno de 350 K ocorre a transição vítrea do material, que muitas vezes é designada por *relaxação-α*<sup>10</sup>, sendo também observada por DMTA e por DSC (*figura 23*).

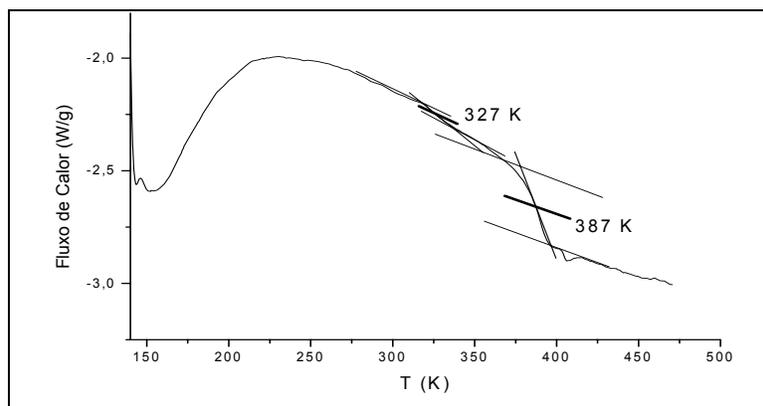
#### **IV. 2.e. Considerações**

Por estes dados, pode-se perceber que a fotofísica do filme de PMMA-Cz é bastante complexa, em grande parte, por conter diversas espécies participando da luminescência total. Por se constituir de um polímero amorfo, contém cavidades e ambientes bastantes distintos uns dos outros, onde o fluoróforo pode se acomodar e sofrer diferentes influências das cadeias ao seu redor. Como tanto a eficiência dos processos de desativação da luminescência dos fluoróforos, intrínsecos às espécies, quanto os processos de relaxação sofridos pela matriz polimérica são influenciados pela temperatura, as diversas técnicas espectroscópicas usadas aqui foram capazes de separar as informações relativas especificamente aos fluoróforos e à matriz polimérica e com isso pôde-se determinar as espécies emissoras de maior importância existentes no material e as temperaturas em que ocorrem os processos de relaxação do polímero.

### IV.3. BLENDAS PMMA-Cz/MEH-PPV

#### IV.3.a. Caracterização

A blenda de PMMA-Cz/MEH-PPV 0,1% m/m foi preparada por *casting* a partir dos polímeros puros dissolvidos em clorofórmio (HPLC, Tedia) e caracterizada por DSC. O filme obtido tem uma espessura de  $80 (\pm 1) \mu\text{m}$ , é rígido e apresenta uma coloração avermelhada, apesar de o MEH-PPV, responsável por esta coloração, estar presente em muito baixa quantidade. O termograma correspondente ao segundo aquecimento está mostrado na *figura 40* e evidencia uma temperatura de transição vítrea bem próxima à observada para o PMMA-Cz puro ( $\sim 390 \text{ K}$ , **Seção IV.2.a**). Além disso, evidencia um processo de menor amplitude e que ocorre a uma faixa de temperatura mais baixa, em torno de  $327 \text{ K}$ , que pode ser relacionado à  $T_g$  do componente em menor quantidade na blenda: o MEH-PPV. Trabalhos anteriores<sup>20,110,111</sup> mostram a  $T_g$  deste material como ocorrendo em torno de  $320 \text{ K}$ . A possibilidade de se identificar dois processos de relaxação ou duas temperaturas relativas a transições vítreas indica também a existência de um grau de imiscibilidade entre os componentes da blenda<sup>37,142-144</sup>.

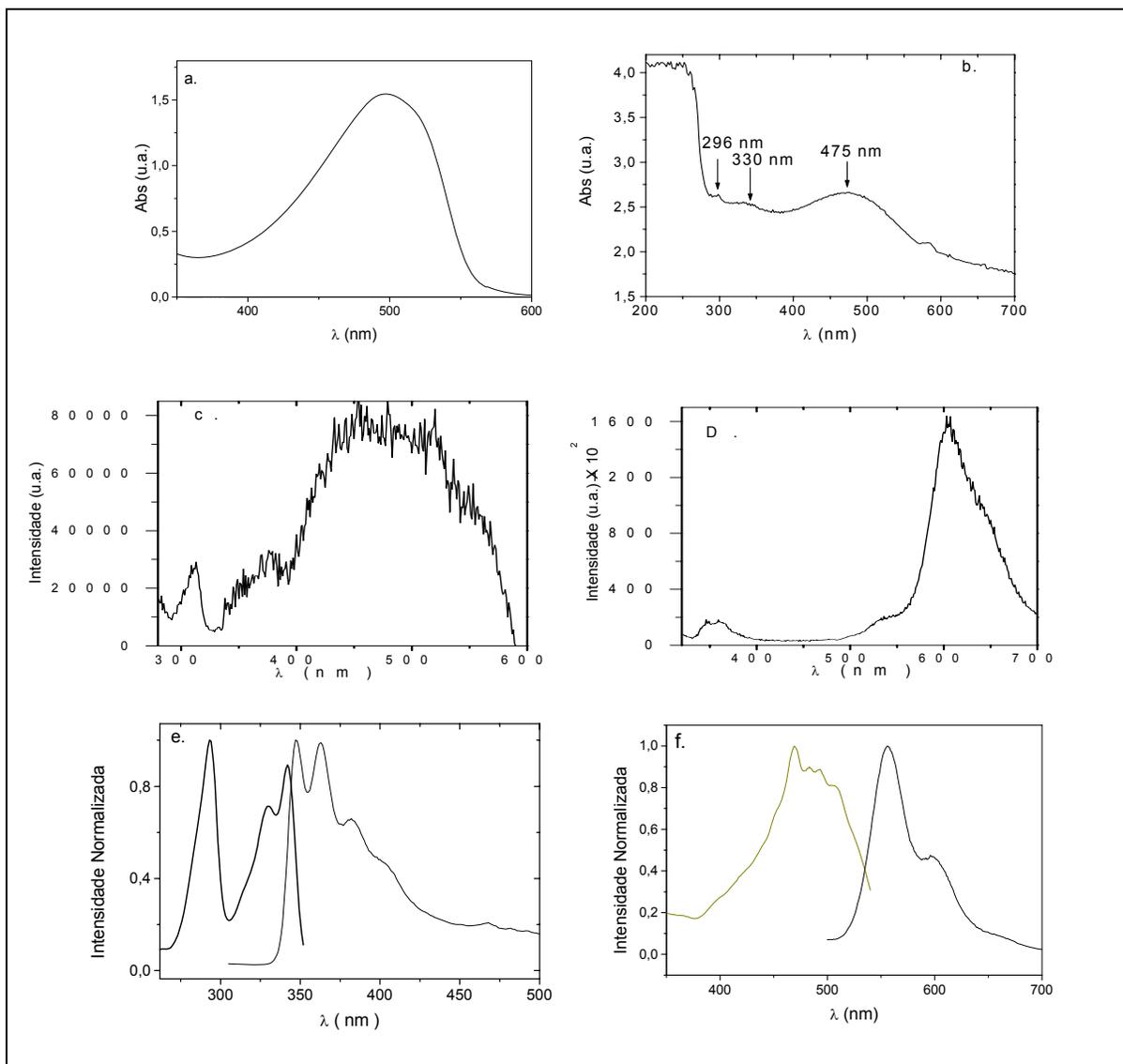


**Figura 40:** Termograma da blenda de PMMA-Cz/MEH-PPV 0,1% m/m, a uma taxa de aquecimento de  $10 \text{ K/min}$  e de  $20 \text{ K/min}$  para o resfriamento.

Técnicas de espectroscopia de fluorescência foram empregadas para o estudo detalhado da morfologia, do grau de miscibilidade e das propriedades fotofísicas da blenda.

#### ***IV.3.b. Propriedades Fotofísicas da Blenda de PMMA-Cz/ MEH-PPV***

Espectros de fluorescência em condições fotoestacionárias foram inicialmente obtidos a temperatura ambiente (300 K) e a 77 K. Os espectros de absorção, excitação e de fluorescência da blenda e dos componentes isolados foram registrados monitorando-se os comprimentos de onda máximos de emissão e de absorção, (*figura 41*). Os espectros de emissão foram registrados na faixa de comprimento de onda de 340 a 700 nm, com a excitação a 295 nm. Este espectro foi registrado em duas regiões para evitar interferência instrumental. A primeira faixa de  $\lambda_{exc} = 260$  a 350 nm e  $\lambda_{em} = 346$  nm para monitoramento. A segunda parte do espectro foi registrada na faixa de  $\lambda_{exc} = 320$  a 580 nm e  $\lambda_{em} = 600$  nm. A região em comum foi utilizada para criar uma linha base entre as duas partes do espectro, de modo a se manter a relação de intensidades entre os dois espectros.



**Figura 41.** Espectros de absorção a) do MEH-PPV isolado e b) da blenda de PMMA-Cz/MEH-PPV; espectros de c) excitação ( $\lambda_{em} = 350$  nm), e d) fluorescência ( $\lambda_{exc} = 295$  nm) obtidos para a blenda; espectros de excitação e fluorescência para e) o filme de PMMA-Cz isolado ( $\lambda_{exc} = 295$  nm ,  $\lambda_{em} = 350$  nm) e F) o filme de MEH-PPV isolado ( $\lambda_{exc} = 475$  nm ,  $\lambda_{em} = 580$  nm), todos obtidos a temperatura ambiente.

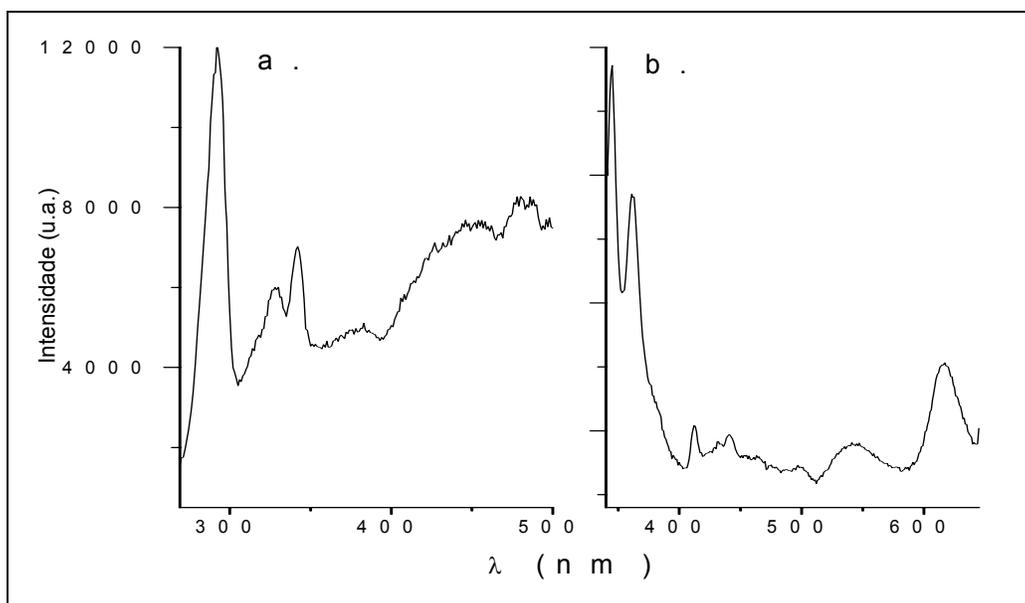
O máximo de absorção da blenda está a 475 nm, região de absorção característica do MEH-PPV, como mostram as *figuras 41 a e 41 b*. Apresenta

também outros picos de absorção a 330 nm e a 296 nm, característicos do grupo carbazol ligado à porção metacrílica.

O espectro de excitação da blenda (*figura 41 c*) possui uma banda de baixa intensidade, com máximo a 310 nm e uma banda alargada e desestruturada que se estende de 350 a 590 nm e com máximo a 475 nm. Comparando-se este espectro com os espectros de excitação obtidos para os componentes de blenda quando isolados (*figuras 41e e 41f*), observa-se que estas duas regiões são responsáveis pela excitação de cada um dos componentes da blenda em separado, sendo  $\lambda_{exc} = 310$  nm, ressonante à excitação das unidades carbazol presentes na blenda e  $\lambda_{exc} = 475$  nm, responsável pela excitação da porção MEH-PPV.

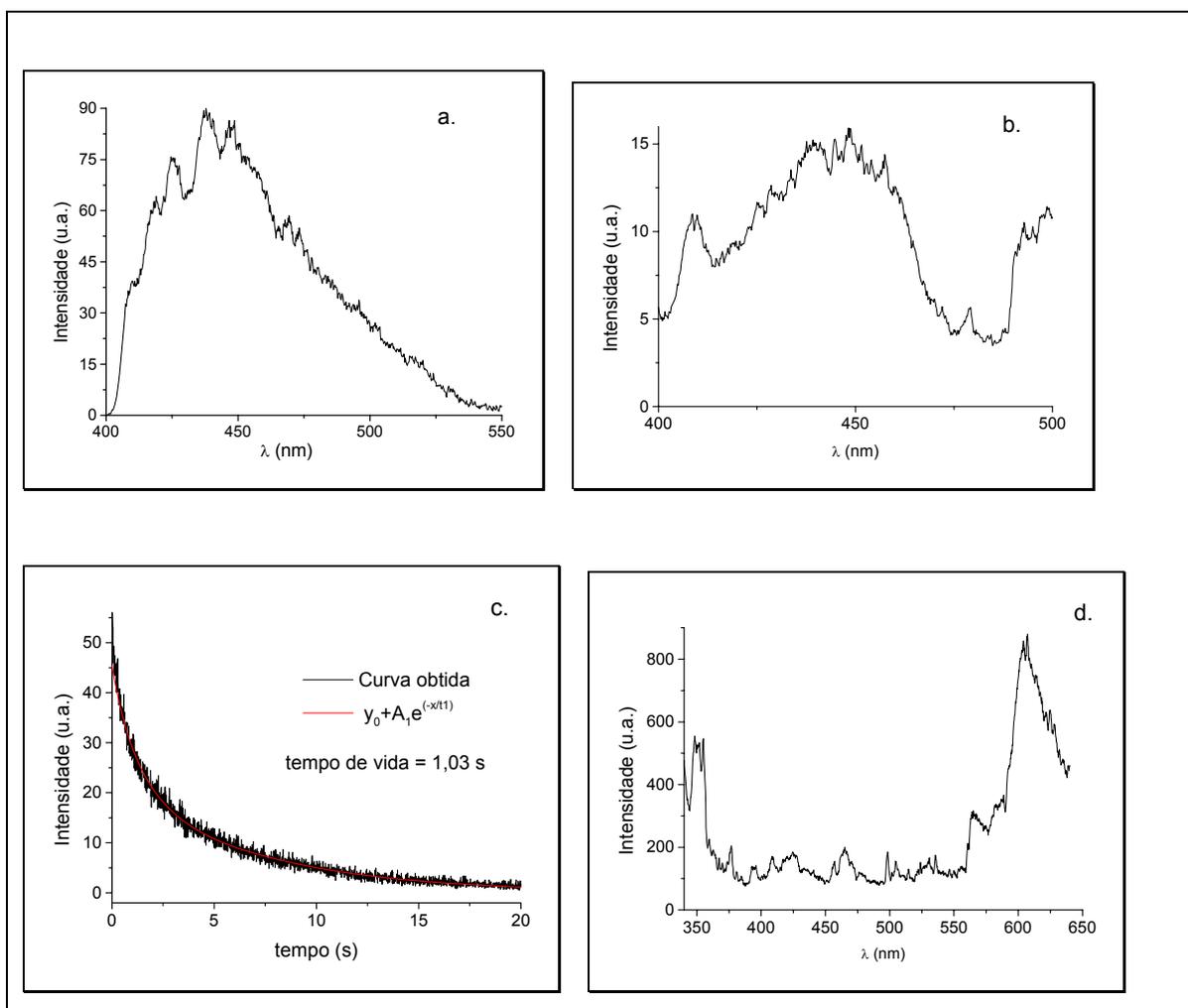
Seu espectro de fluorescência apresenta uma banda de baixa intensidade na região de 340 a 400 nm, com estrutura vibracional bem resolvida, revelando dois picos bem distintos: um pico mais intenso a 367 nm e um ombro a 346 nm, semelhante ao espectro de fluorescência que se obtém para o PMMA-Cz puro (*figura 41e*) e que se refere à emissão da unidade carbazol quando isolada <sup>44,46 - 48,50,52,53,56,64,129,130-136,145-147</sup>. Uma outra banda bastante intensa é observada na região de 500 a 700 nm, com o máximo a 605 nm similar ao que se obtém no filme de MEH-PPV (*figura 41f*), devido à existência de espécies agregadas <sup>20</sup>. Não há emissão de fluorescência evidente na região entre 400 e 500 nm, região em que se encontra a emissão de espécies agregadas das unidades carbazol, como excímeros sanduíche e dímeros pré-formados na matriz de PMMA-Cz pura e que aparecem na *figura 41 e*, em baixa intensidade. Quando examinados tomando-se as diferentes regiões, fica evidente que os espectros de emissão e de excitação da blenda possuem regiões similares àquelas obtidas para os componentes em separado. Não há emissão de fluorescência que seja distinta das atribuídas aos componentes isolados.

Espectros de excitação ( $\lambda_{em} = 580$  nm) e de fluorescência ( $\lambda_{exc} = 330$  nm) também foram obtidos a 77 K (*figura 42*).



**Figura 42.** Espectros de a) excitação ( $\lambda_{em} = 540$  nm) e b) de fluorescência ( $\lambda_{exc} = 330$  nm) obtidos para a blenda de PMMA-Cz/ MEH-PPV, a 77 K.

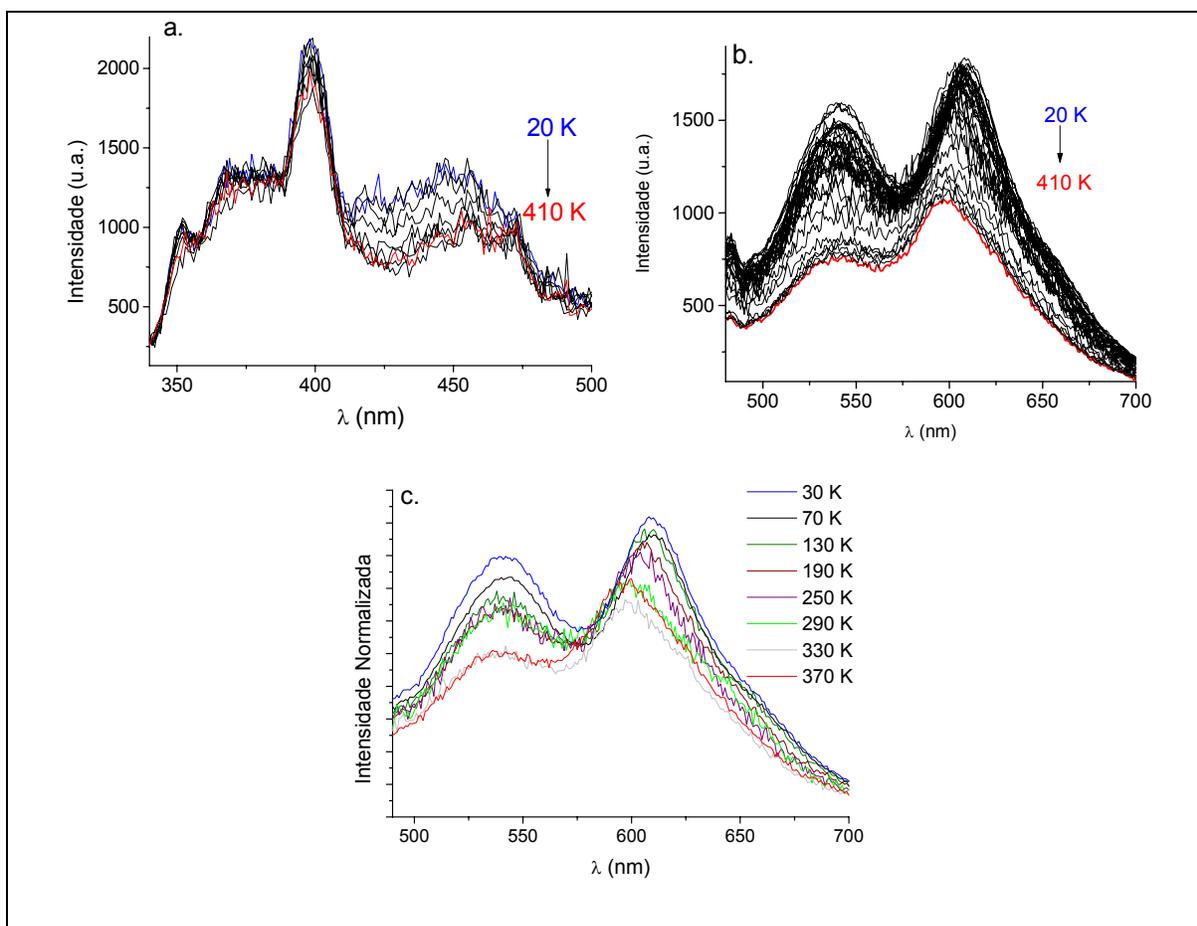
Novamente, os espectros de excitação e de fluorescência são resultados das emissões características de cada componente isolado. No entanto, a porção do espectro relativa ao carbazol se torna mais intensa a baixa temperatura. No espectro de excitação, a banda em  $\lambda_{exc} = 300$  nm se torna quase tão intensa quanto a banda do MEH-PPV em  $\lambda_{exc} = 400$  a 500 nm. O espectro de fluorescência mostra a emissão do carbazol isolado com intensidade ainda maior que a emissão do MEH-PPV. Apresenta também uma emissão de intensidade média na região de 400 a 500 nm. Como foi mostrado na seção anterior (**seção IV.2.b**), o PMMA-Cz é capaz de emitir fosforescência nesta região, além de a emissão devida a espécies exciméricas se tornar mais intensa a baixas temperaturas. Espectros de luminescência total e de fosforescência foram obtidos para a determinação da natureza da emissão nesta região (*figura 43*).



**Figura 43:** a) Espectro de fosforescência ( $\lambda_{exc} = 295$  nm) do PMMA-Cz puro, a 77 K; b) espectro de fosforescência ( $\lambda_{exc} = 295$  nm) da blenda, a 77 K; c) curva do tempo de decaimento da fosforescência ( $\lambda_{exc} = 295$  nm) da blenda; d) espectro de luminescência ( $\lambda_{exc} = 295$  nm) da blenda de PMMA-Cz/MEH-PPV.

A baixa intensidade fornece espectros ruidosos, no entanto, as características da emissão de fosforescência do PMMA-Cz, como a estrutura vibrônica e a região espectral é mantida (*figuras 43a e 43b*). A *figura 43c* apresenta a curva de tempo de vida da fosforescência dos grupos carbazolila na blenda de 1,03 s, valor relativamente mais curto que o observado para o PMMA-

Cz puro (1,5 s, **seção IV.2.b**). A *figura 43d*. apresenta o espectro de luminescência da blenda, com estrutura semelhante à obtida para o espectro de fluorescência. Por estes espectros foi possível confirmar a ocorrência da fosforescência e que esta tem baixa intensidade, no entanto, não informa sobre a presença, nesta mesma região, de emissão de fluorescência de espécies agregadas. Estas espécies podem ser investigadas por medidas de tempo de decaimento de fluorescência, uma vez que, se houver nesta região emissão de fluorescência, ela ocorrerá em uma faixa de tempo muito menor que a fosforescência. Ainda com respeito aos espectros das *figuras 42 e 43*, a banda entre 500 e 700 nm, relativa ao MEH-PPV, apresenta mudanças espectrais, já que o ombro a 540 nm, de muito baixa intensidade a temperatura ambiente, se torna mais intenso, indicando um aumento da importância da emissão de exciton intracadeia, conforme a temperatura do sistema é diminuída. Para a melhor compreensão dos efeitos da temperatura sobre o espectro de fluorescência da blenda, estes foram obtidos na faixa de temperatura de 20 a 410 K, com a amostra mantida sob vácuo dinâmico. Estes espectros foram obtidos em duas faixas de comprimento de onda, um de 340 a 450 nm, com excitação a 300 nm, de onde se espera monitorar a emissão de fluorescência proveniente apenas do PMMA-Cz e outra de 430 a 700 nm, com excitação a 420 nm, correspondente à região de emissão do MEH-PPV. Os espectros assim obtidos estão mostrados na *figura 44*.



**Figura 44:** Espectros de fluorescência obtidos na faixa de temperatura de 20 a 410 K. a)  $\lambda_{exc} = 295$  nm b)  $\lambda_{exc} = 430$  nm. c) Espectros de fluorescência obtidos nas temperaturas de 30, 70, 130, 190, 250, 290, 330 e 370 K, normalizados no comprimento de onda de 490 nm.

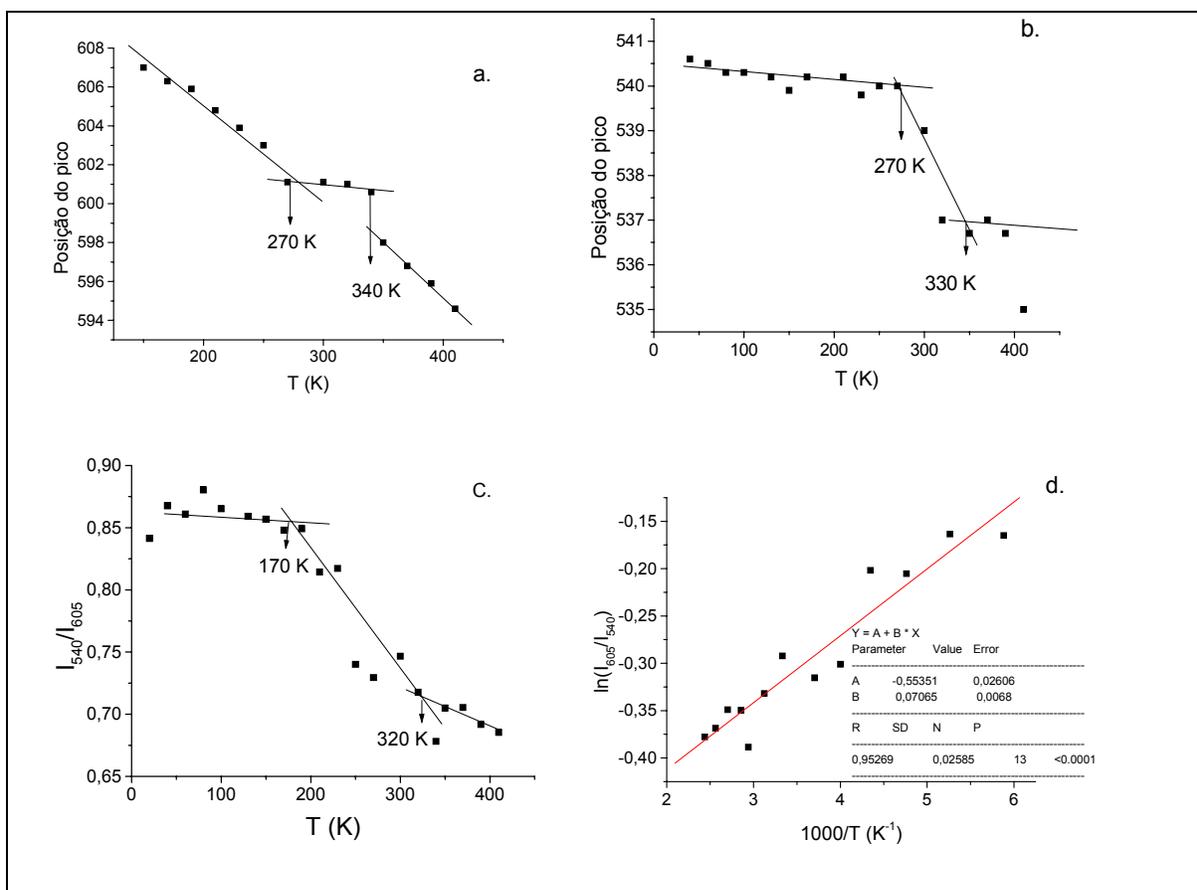
Na *figura 44a* estão os espectros de fluorescência obtidos com a excitação preferencial da porção PMMA-Cz da blenda. Os espectros são pouco intensos e ruidosos, se apresentam na mesma região espectral dos espectros do PMMA-Cz puro. O pico mais intenso está a 390 nm na blenda, com outros dois de menor intensidade a 350 e a 367 nm, enquanto que para o PMMA-Cz puro, o pico de maior intensidade está a 350 nm. Apresenta também uma banda de menor intensidade, alargada e desestruturada, com máximo a 430 nm. A perda de intensidade da banda com máximo de fluorescência a 350 é muito provavelmente

um efeito do sistema de detecção do conjunto analítico que propriamente uma característica da blenda, uma vez que em outros experimentos, é possível se reproduzir o espectro do PMMA-Cz isolado ao se analisar o material na blenda. Mesmo nestas condições, estes dados podem fornecer informações importantes. A exemplo do que ocorre para o PMMA-Cz puro, conforme a temperatura do sistema aumenta o espectro de fluorescência se torna menos intenso, com a banda na região do vermelho perdendo intensidade mais rapidamente que as bandas em regiões de maior energia. Este decréscimo de energia também é acompanhado pelo deslocamento do máximo da banda a 430 nm para comprimentos de onda maiores, enquanto que os máximos a 350 e 367nm deslocam para comprimentos de onda de maior energia.

A *figura 44b* apresenta os espectros de fluorescência obtidos para a amostra na faixa de temperatura de 20 a 410 K. A *figura 44c* apresenta espectros selecionados, em temperaturas diferentes e com a intensidade normalizada no comprimento de onda e 490 nm, para melhor visualização e análise dos resultados.

A partir dos espectros nas *figuras 44b e 44c* observa-se que conforme a temperatura do sistema aumenta, a intensidade da fluorescência diminui como era de se esperar, no entanto, o perfil do espectro é alterado, havendo um aparente alargamento da banda com máximo a 605 nm e uma diminuição da intensidade da banda com máximo a 540 nm. A diminuição de intensidade desta banda ocorre de forma mais pronunciada que a diminuição da intensidade da banda a 605 nm. Esta diminuição de intensidades é acompanhada por um deslocamento dos espectros para comprimentos de onda menores, com magnitudes distintas para cada uma dessas bandas. A magnitude do deslocamento da banda a 605 nm é maior que a da banda a 540 nm e construindo-se um gráfico que relacione a posição destes máximos de

fluorescência com a temperatura, podem-se obter os valores da magnitude dos deslocamentos espectrais (*figuras 45a e 45b*). A banda a 605 nm varia de posição em 14 nm, enquanto que a banda a 540 nm desloca para o azul apenas 5 nm quando a temperatura passa de 20 a 410 K. Ainda pela *figura 45*, nota-se que o aumento do deslocamento espectral ocorre de forma gradual, conforme a temperatura do sistema aumenta. A partir de 270 K nota-se que a magnitude do deslocamento do pico a 540 nm aumenta, enquanto que o pico a 605 nm praticamente não sofre deslocamento até a temperatura em torno de 340 K, a partir da qual o deslocamento de ambos os picos passam a ocorrer na mesma magnitude em que ocorria no princípio, como se pode constatar pelas semelhanças nas inflexões nas curvas (*figuras 45 a e 45 b*).



**Figura 45.** Posição dos picos a) da banda a 605 nm e b) da banda a 540 nm, com relação a temperatura. c) variação da relação entre as intensidades dos picos a 540 e 600 nm com a temperatura. d) gráfico de Arrhenius construído, usando-se a relação de intensidades das bandas a 605 e a 540 nm *versus*  $T^{-1}$ .

A figura 45 c mostra a relação de intensidades das bandas a 605 e 540 nm e pode-se observar que ela sofre um decréscimo conforme a temperatura do sistema aumenta. A intensidade do pico a 540 nm desce mais rapidamente que a do pico a 605 nm. Esta relação não é linear, apresentando uma variação de comportamento em determinadas faixas de temperatura. Deste modo, observa-se que a partir da temperatura de 20 até 190 K, a relação de intensidades é praticamente constante, o que indica que ambos os picos estão perdendo intensidade quase que na mesma taxa. De 190 a 320 K há um decréscimo mais rápido da intensidade do pico a 540 nm, resultando numa mudança na inflexão da

curva da *figura 45c* e de 320 a 420 K, as intensidades continuam diminuindo, mas de maneira mais lenta. Na verdade, se esperava que a intensidade de fluorescência diminuisse conforme a temperatura sofresse um aumento, devido ao favorecimento das taxas com que ocorrem os processos de desativação não-radiativa. No entanto, a diferença entre as taxas de desativação dos dois picos mostram que as espécies que emitem a 605 nm, as espécies intercadeias, sofrem desativação muito mais lenta que as espécies que emitem a 540 nm, os excitons intracadeia<sup>20, 110, 111</sup>. Assim, a intensidade de fluorescência dependente da temperatura não é uma função contínua e como há um ponto isoemissivo a 576 nm, que é observado quando se normaliza as intensidades dos espectros obtidos na faixa de temperatura, tomando-se como referência a intensidade do pico a 605 nm do espectro registrado a 20 K, deve haver a interconversão entre ambas as espécies emissivas ou o equilíbrio entre elas. A intensidade integrada pode ser analisada contra a variação de temperatura, com a construção de um gráfico, como uma função de Arrhenius. O gráfico assim obtido está mostrado na *figura 45 d* e a partir do coeficiente angular, obtém-se a energia de ativação de 1,99 kJ mol<sup>-1</sup> para a conversão da espécie que emite em 605 nm, o agregado que se forma intercadeias, na espécie intracadeia, que emite em 540 nm.

Estas espécies emissoras existentes no MEH-PPV e processos de interconversão e transferência de energia entre elas têm sido bastante estudados e, embora não haja um consenso sobre a natureza das espécies emissoras, sabe-se que a acomodação das cadeias no filme depende das condições de preparação, do solvente utilizado e da interação entre o MEH-PPV e o polímero ao qual é misturado<sup>148,149</sup>. Em seu trabalho, Marletta e colaboradores<sup>148</sup> demonstraram que o comportamento da razão entre as intensidades ( $I_{605}/I_{540}$ ) das bandas de luminescência das espécies formadas por auto-agregação e intercadeia conforme a temperatura do sistema é variada ocorre da mesma maneira como foi observado neste trabalho (*figura 45 c*). Notaram que a partir de 170 K o espectro é dependente da temperatura e assim continua até atingir a temperatura de 300 K. Esta dependência é devida a um processo de transferência

de energia que se dá entre as diferentes espécies agregadas existentes no MEH-PPV e se propaga através das cadeias altamente conjugadas do material.

A fluorescência observada de 340 a 450 nm, relativa à emissão da porção PMMA-Cz da blenda também foi tratada por este protocolo de comparação de intensidades e os resultados foram apresentados na seção anterior (**seção IV.2.c**) para o PMMA-Cz puro.

Para se avaliar a ocorrência da transferência de energia entre os dois componentes da blenda e entre as diversas espécies emissoras existentes no sistema, é necessário obter as curvas de decaimento de fluorescência para a blenda, monitorando-se o decaimento em uma variedade de comprimentos de onda de emissão.

### **IV.3.c. Tempos de Decaimento da Fluorescência da Blenda de PMMA-Cz/MEH-PPV**

A blenda, assim como qualquer outro sistema que apresente propriedades fotofísicas, pode sofrer tanto processos não-radiativos como processos radiativos de transferência de energia. Os processos não-radiativos (NRET) são fortemente dependentes do arranjo espacial dos componentes participantes no processo e, portanto, da distância entre as cadeias. Da *Teoria de Förster* (**seção I.7**), para que ocorra a transferência de energia, a distância entre as cadeias deve ser de poucos nanômetros. Assim, é essencial a interpenetração dos componentes da blenda na escala molecular. No mecanismo de Förster <sup>7</sup>, NRET ocorre quando há forças indutivas atuando sobre os componentes através de interações do tipo dipolo-dipolo, com eficiência  $\varepsilon$  que aumenta conforme a distância  $R$  entre o doador e o receptor diminui.

De acordo com as equações 14 a 17, da **seção I.7**, os processos de transferência de energia dependem da integral de sobreposição espectral entre os

espectros de emissão do doador e de absorção do receptor. Assim, a eficiência do NRET pode ser avaliada através de medidas de tempo de decaimento da fluorescência do doador e do receptor, segundo a *equação 16 (seção 1.7)*. Desta equação, os decaimentos serão sempre monoexponenciais toda vez que houver uma única distância entre as espécies doadora e receptora que favorece a transferência de energia. Então, se existem diversas distâncias que favorecem a transferência de energia, a curva de decaimento deve ser descrita por uma função exponencial mais complexa e apresenta uma distribuição de tempos de decaimento. PMMA-Cz, na ausência do receptor MEH-PPV, apresenta uma curva de decaimento bi-exponencial a temperatura ambiente, com dois tempos de vida bastante bem resolvidos: um longo a 12 ns e outro curto de 3 a 4 ns, com  $\lambda_{exc} = 300$  nm e  $\lambda_{em} = 350$  nm. MEH-PPV puro, a temperatura ambiente, apresenta um tempo de decaimento curto, de 1-2 ns, com  $\lambda_{exc} = 475$  nm e  $\lambda_{em} = 580$  nm<sup>20,111</sup>.

Para a blenda, os tempos de decaimento de fluorescência foram obtidos na faixa de emissão da blenda, de 340 a 650 nm, e a análise é apresentada nos cinco comprimentos de onda de emissão característicos de cada componente da blenda, a saber:

- ✓ 350 e 367 nm, característicos da emissão do grupo carbazol quando isolado;
- ✓ 390 nm, excímero do carbazol parcialmente sobreposto;
- ✓ 430 nm, excímero do carbazol na conformação sanduíche;
- ✓ 580 nm, emissão de fluorescência do MEH-PPV.

A excitação do sistema foi procedida a 300 nm, comprimento de onda de excitação do carbazol. Os tempos de decaimento obtidos para a blenda a 77 K e a 300 K estão resumidos na *tabela 9*.

**Tabela 9:** Tempos de decaimento de fluorescência obtidos para a blenda PMMA-Cz/MEH-PPV a 300 K e 77 K em vários  $\lambda_{em}$ . ( $\lambda_{exc} = 300$  nm;  $^*\lambda_{exc} = 345$  nm).

$\lambda_{em}$ (nm)	Temperatura ambiente			77 K		
	$\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)	$\chi^2$	$\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)	$\chi^2$
<b>350</b>	8,92 (92%)	1,67 (9%)	1,112	11,94 (94%)	1,90 (6%)	1,127
<b>367</b>	8,83 (89%)	1,30(1,5%)	1,120	10,69 (86%)	1,30 (5%)	1,241
<b>390</b>	7,40(81%)	1,05 (19%)	1,096	8,97 (79%)	1,10 (21%)	1,121
<b>430*</b>	2,25 (84%)	0,24 (14%)	1,164	3,80 (27%)	0,20 (21%)	1,292
<b>580</b>	1,44(33%)	0,44( 47%)	1,106	2,50 (39%)	0,40 (44%)	1,015

Comparando-se os tempos de decaimento obtidos quando se monitora a fluorescência nos comprimentos de onda relativos ao PMMA-Cz presente na blenda com os valores que se obtém para o PMMA-Cz puro, observa-se que na blenda os decaimentos são mais rápidos, embora o tempo de decaimento obtido no comprimento de onda de emissão do MEH-PPV seja muito similar ao tempo de decaimento deste polímero quando puro. A temperatura ambiente, foram mais curtos, assumindo um valor de 8 ns quando medidos a  $\lambda_{em} = 350$  nm, e valores ainda mais curtos quando obtidos a comprimentos de onda maiores. A 430 nm, o tempo de decaimento da fluorescência, que se esperava ser de 4 ns, se torna 2 ns. Isso ocorre porque a proximidade das cadeias do PMMA-Cz (doador) com as do receptor MEH-PPV, promove a transferência de energia do carbazol e dos agregados do carbazol para o MEH-PPV, através do mecanismo de Förster. A partir dos espectros fotoestacionários de fluorescência com intensidade normalizada obtidos para a blenda a temperatura ambiente, e do coeficiente de extinção molar do MEH-PPV ( $3 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )<sup>150</sup>, obtém-se o valor da integral de sobreposição espectral  $J(\lambda) = \int_0^{\infty} I_D(\lambda)\epsilon_A(\lambda)\lambda^4 d\lambda = 8,82 \times 10^{15} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ nm}^4$ , o que resulta num raio de Förster de 6,05 nm, considerando-se o índice de refração

da blenda equivalente ao do PMMA isolado (1,49) , uma vez que o MEH-PPV está presente em muito pouca quantidade (0,1% m/m). Este é um valor para o raio de Förster bastante próximo aos valores obtidos por outros sistemas que empregam o MEH-PPV como parte da blenda<sup>143</sup>.

Para a amostra a 77 K, há uma considerável variação na intensidade de emissão do carbazol, o que deve causar uma variação também no valor do raio de Förster. O índice de refração do PMMA também sofre uma alteração com a variação da temperatura. Cariou<sup>151</sup> mostrou que a variação do índice de refração dos polímeros causada pela variação da temperatura, é resultado do efeito desta sobre a densidade do material. O índice de refração do PMMA foi medido no intervalo de temperatura de 170 a 430 K e, quando se constrói um gráfico de  $(n^2+2)/(n^2-1)$  versus T, como o construído por Singh,<sup>152</sup> os valores para temperaturas mais baixas são obtidos por extrapolação da curva. Assim, o valor que se obtém a 77 K é 1,56 e o raio de Förster nestas condições passa a ser 5,62 nm, um valor menor que o obtido a temperatura ambiente, o que é uma indicação de que há uma maior interpenetração entre as cadeias de cada um dos componentes da blenda a baixa temperatura que a temperatura ambiente.

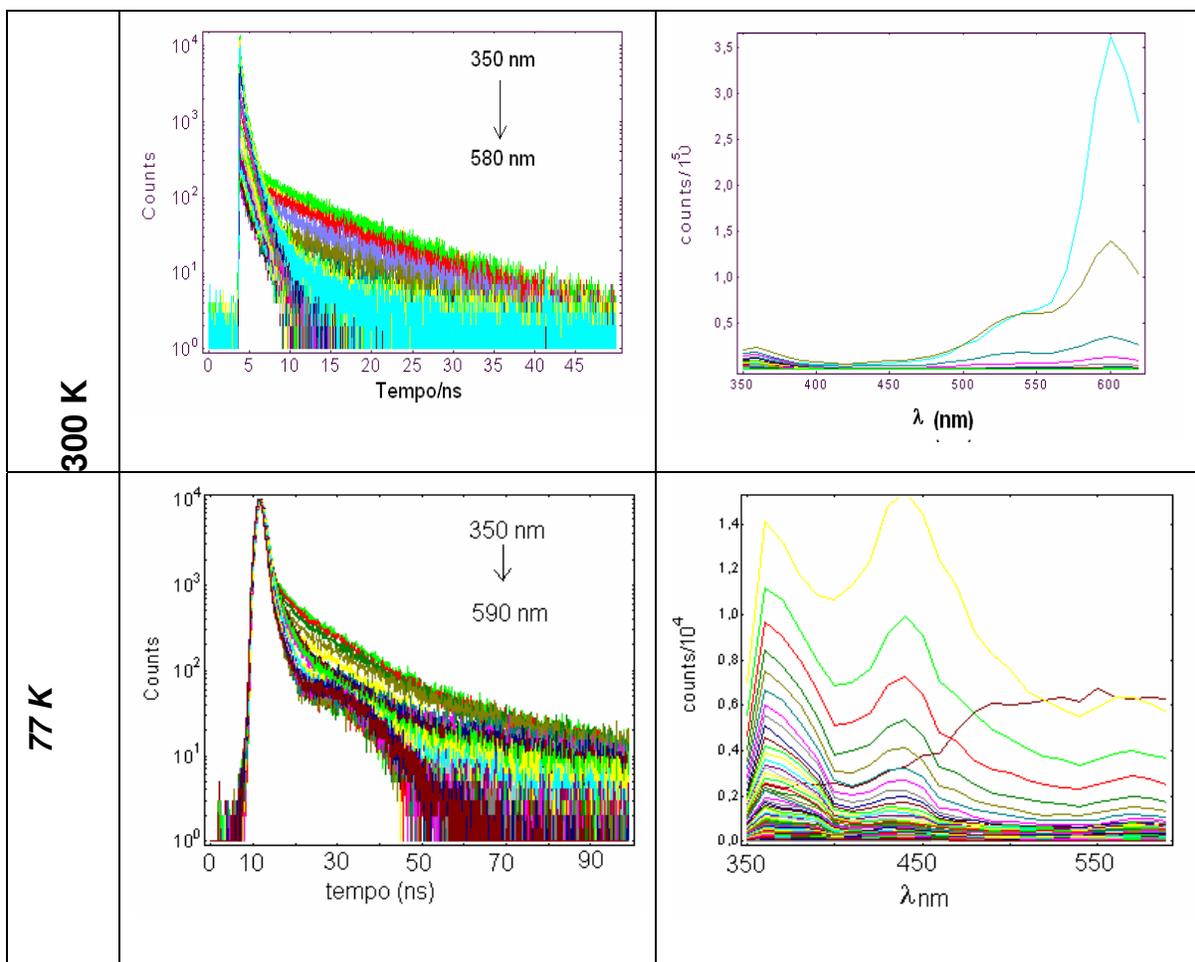
Estes valores para o raio de Förster também foram calculados utilizando-se o *software PhotochemCAD version 2*, usando-se estes mesmos dados de índice de refração para as duas temperaturas consideradas, os tempos de decaimento da unidade carbazol obtidos experimentalmente, os rendimentos quânticos relativos à fluorescência do carbazol em ambas as temperaturas e o coeficiente de extinção molar do MEH-PPV. Estes cálculos que forneceram os raios de Förster de 5,86 nm para a amostra a temperatura ambiente e 5,38 nm para a amostra a 77 K. Novamente, o raio de Förster é menor quando a amostra está a uma temperatura mais alta, o que confirma a tendência deste sistema de que haja uma maior interpenetração das cadeias poliméricas a baixas temperaturas.

Estes cálculos teóricos também fornecem, entre outros parâmetros, as taxas com que ocorrem os processos de transferência de energia nesta blenda em ambas as temperaturas. A temperatura ambiente obteve-se uma constante de

velocidade para a transferência de energia pelo mecanismo de Förster de  $1,811 \times 10^{25} \text{ s}^{-1}$  e de  $6,36 \times 10^{24} \text{ s}^{-1}$  para o processo a 77 K. Isto indica que o processo de transferência de energia pelo mecanismo de Förster é favorecido a temperaturas mais elevadas.

Das curvas de decaimento de fluorescência, pode-se obter os espectros de TRES (*figura 46*) evidenciam a extinção da fluorescência de forma mais rápida quando se monitora comprimentos de onda cada vez maiores. As curvas deixam de ser monoexponenciais e o decaimento da fluorescência é mais rápido a comprimentos de onda mais próximos ao de emissão do MEH-PPV. Estes apresentam o mesmo perfil do espectro obtido em condições fotoestacionárias e perde intensidade conforme o tempo aumenta.

Das curvas de decaimento obtidas a 77 K, observa-se o mesmo comportamento das curvas obtidas a temperatura ambiente, em que o decaimento se torna mais rápido conforme a curva é tomada em um comprimento de onda maior e mais próximo da região de emissão do MEH-PPV.

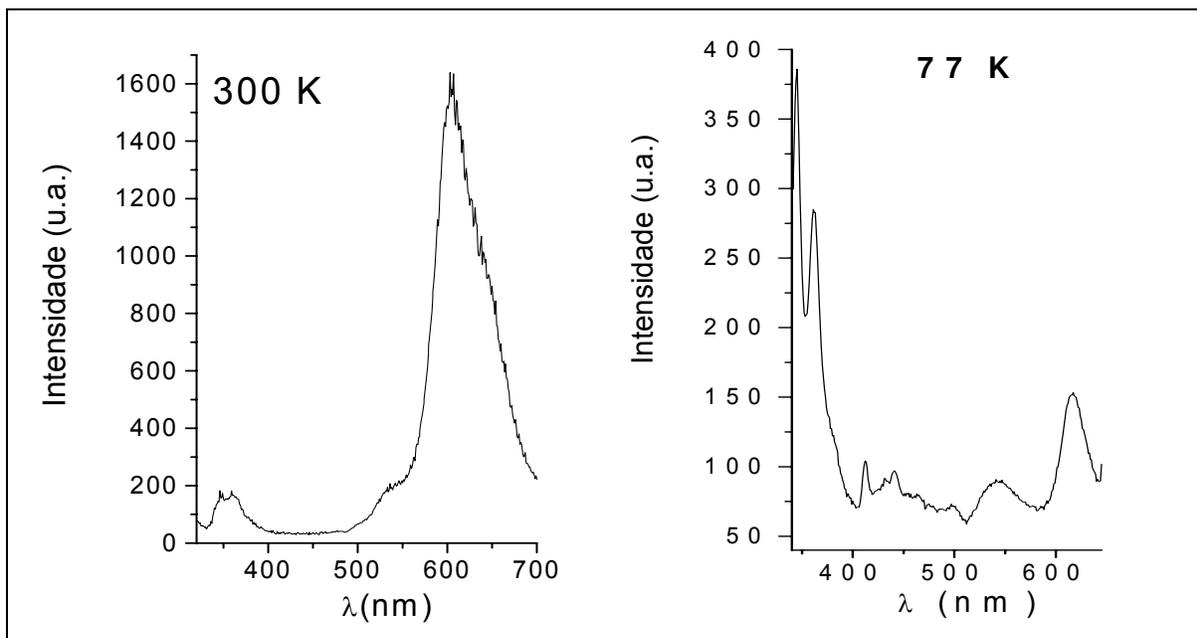


**Figura 46.** Curvas de decaimento e respectivos espectros de fluorescência com resolução temporal obtidas na faixa de comprimentos de onda de 350 a 590 nm a 300 K e a 77 K.

Ao se analisar os tempos de decaimento obtidos do tratamento das curvas, observa-se que são mais longos que os obtidos a temperatura ambiente, e que a participação dos tempos de decaimento mais curtos é mais importante, indicando que essas curvas são bi-exponenciais. A 77 K, a fluorescência do PMMA-Cz puro, quando monitorada na região de emissão do carbazol isolado, não é afetada significativamente. No entanto, na região de emissão do excímero sanduíche, o tempo de vida da fluorescência aumenta de 4 para 9,7 ns (**Seção IV.2.b**). Medindo-se o tempo de decaimento em  $\lambda_{em} = 350$  nm, não há uma variação

considerável do tempo de decaimento. A  $\lambda_{em} = 367$  nm, uma pequena diminuição de 13 para 10 ns quando se compara o tempo de decaimento do PMMA-Cz puro com o da blenda, é observada; a  $\lambda_{em} = 390$  nm o tempo de decaimento cai de 12 para 9 ns na blenda, mas a  $\lambda_{em} = 430$  nm, a diminuição do tempo de decaimento é bastante grande, variando de 9,7 ns no PMMA-Cz puro para 3,8 ns na blenda. Em  $\lambda_{em} = 580$  nm, a região de emissão do MEH-PPV, o tempo de decaimento sofre um aumento de poucos nanossegundos, em comparação com o tempo de decaimento obtido em trabalhos anteriores para um filme de MEH-PPV a temperatura ambiente <sup>20</sup>. O fato de não ocorrer a diminuição do tempo de decaimento a baixas temperaturas e de ocorrer a temperaturas mais elevadas, indica que pode estar ocorrendo um processo radiativo de transferência de energia a baixa temperatura, no qual a luminescência do doador é absorvida pelo receptor.

Quando se analisa em conjunto os espectros obtidos em condições fotoestacionárias em ambas as temperaturas (*figura 47*), fica evidente que há uma variação nas intensidades relativas entre as bandas relativas à emissão das unidades carbazol e da banda relativa ao MEH-PPV. A temperatura ambiente, a intensidade da banda de emissão do carbazol é bem menos intensa que a da banda relativa ao MEH-PPV, enquanto que a 77 K, as intensidades das bandas em ambas as regiões são mais próximas. Ainda, o fato de a intensidade relativa entre as bandas de fluorescência dos agregados de MEH-PPV ou espécies intercadeia e dos *excitons* intracadeia variarem com a temperatura (**seção IV.3.b.**), sugere que deve haver processos radiativos e não-radiativos de desativação do estado eletrônico excitado que contribuem para o aumento da eficiência quântica da emissão proveniente das espécies intercadeia perante a dos *excitons* intracadeia. Na verdade, a muito baixas temperaturas, as cadeias do MEH-PPV tendem a favorecer a formação das espécies intracadeia em detrimento das intercadeia. Este não é um comportamento comum ao MEH-PPV e não esperado, já que o que ocorre geralmente é a formação do *exciton* intracadeia com o aumento da temperatura <sup>20,110,111</sup>.

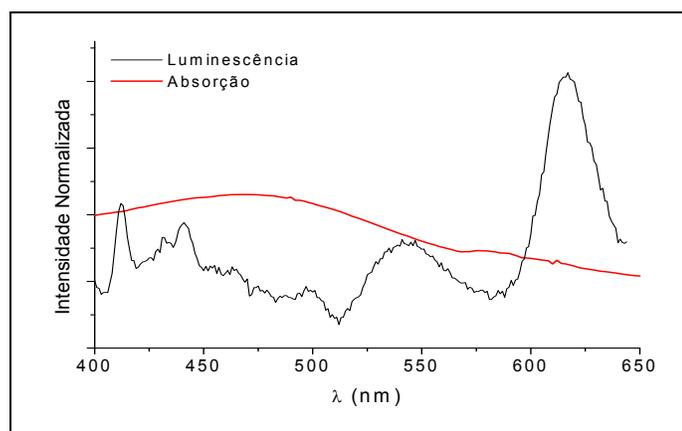


**Figura 47.** Espectros de fluorescência obtidos para a blenda de PMMA-Cz/MEH-PPV a 300 e a 77 K ( $\lambda_{exc} = 295$  nm).

Comparando estas observações com aquelas obtidas para a blenda a temperatura ambiente, a dependência do comportamento fotofísico da blenda com a temperatura pode ser explicada.

A 77 K, há uma contribuição muito mais importante para a luminescência total do carbazol na forma isolada que a 300 K. Também a 77 K, a blenda apresenta uma luminescência na região de 400 a 500 nm que é composta pela fosforescência característica do carbazol e da fluorescência de seu característico excímero sanduíche, no entanto, com intensidade inferior à observada para o PMMA-Cz puro (**seção IV.2**). Quando excitada, a blenda apresenta a luminescência característica do PMMA-Cz e a fluorescência do MEH-PPV. Como o pico característico da fluorescência do carbazol isolado a  $\lambda_{em} = 346$  nm é mais intenso e estruturado, fica claro que a emissão desta espécie é favorecida a baixas temperaturas. A fosforescência e a fluorescência do excímero sanduíche do carbazol são menos intensas que a observada para o PMMA-Cz puro, devido a

um processo de transferência de energia que ocorre na blenda e que se dá provavelmente a partir do estado excitado singlete do carbazol isolado para o primeiro estado excitado singlete do MEH-PPV. Pode haver também um processo de conversão inter-sistemas que desativa não-radiativamente o estado tripleto da unidade carbazol para popular os estados eletrônicos excitados das espécies intra e intercadeia do MEH-PPV, já que a fosforescência, na blenda, tem um tempo de decaimento reduzido de 30 % do valor observado para a fosforescência do PMMA-Cz puro. Ainda, a absorção direta da emissão da fosforescência da porção carbazol pela espécie do MEH-PPV que emite a  $\lambda_{em} = 605$  nm, uma vez que a região de absorção daquela espécie é coincidente com a região em que ocorre a fosforescência do carbazol. Também a fluorescência emitida pelo excímero sanduíche, que também ocorre nesta mesma região espectral, pode absorvida pelo MEH-PPV, transferindo energia daquela espécie para esta. Ainda pode ocorrer a transferência de energia dos excitons intracadeia do MEH-PPV para a espécie intercadeia. Todos estes processos de transferência de energia podem ocorrer por mecanismos radiativos e não-radiativos, uma vez que há a sobreposição dos espectros de absorção das espécies receptoras e dos espectros de emissão das espécies doadoras existentes na blenda. A *figura 48* apresenta a sobreposição entre os espectros de absorção e de emissão da blenda.



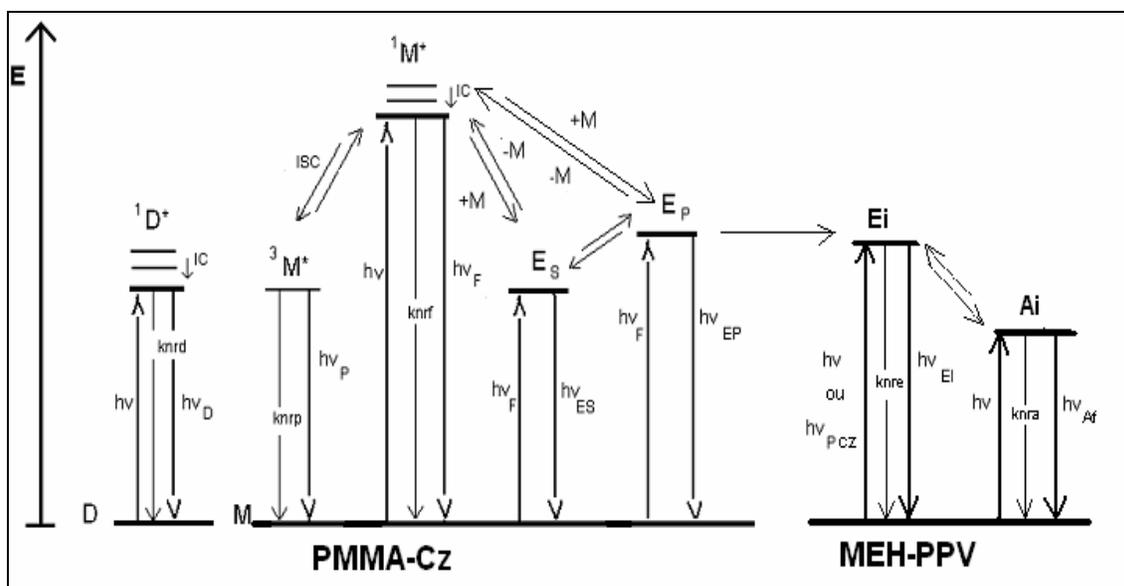
**Figura 48.** Espectro de luminescência obtido a 77 K ( $\lambda_{exc} = 295$  nm) e de absorção da blenda de PMMA-Cz/MEH-PPV, obtido a temperatura ambiente.

A fluorescência emitida pelo excímero do carbazol e a emissão de fosforescência são diretamente absorvidas pelo exciton intracadeia de MEH-PPV, causando o aumento da intensidade de sua fluorescência. Este, por sua vez, transfere energia para as espécies intercadeia por mecanismos radiativos e não-radiativos. Os processos não-radiativos entre estes diferentes componentes da blenda devem ocorrer segundo o mecanismo de Förster, como descrito anteriormente. Como para ocorrer, é necessário que os componentes envolvidos estejam separados por uma distância mínima e como se observa a formação de domínios na forma de discos de MEH-PPV sobre a matriz de PMMA-Cz, presume-se que estes domínios discóides devam apresentar algumas ramificações que interpenetram na matriz de PMMA-Cz, atendendo ao requisito da distância entre doador e receptor de energia. A ocorrência da transferência de energia não-radiativa pelo mecanismo de Förster é provada pela diminuição nos tempos de decaimento das espécies emissoras existentes no PMMA-Cz na presença do MEH-PPV, quando se compara com os tempos de decaimento obtidos para o PMMA-Cz puro, nas mesmas condições experimentais.

Os seguintes processos também estão ocorrendo: a emissão fluorescente e a fosforescência do carbazol, a fluorescência do excímero sanduíche, a fluorescência das espécies existentes no MEH-PPV, de forma que a luminescência emitida pela blenda recobre a região espectral de 340 a 650 nm. Conforme a temperatura é elevada, a fluorescência do carbazol isolado prevalece sobre o cruzamento inter-sistemas que popula o estado excitado triplete e, então, a fosforescência não é mais observada. Como a temperatura ambiente ainda ocorre a transferência de energia radiativa do excímero de carbazol que emite entre 400 e 500 nm, a banda de fluorescência do *exciton* intracadeia do MEH-PPV ainda é observada, apesar da baixa intensidade, por transferir energia para a forma agregada do MEH-PPV. Isto leva ao aumento da intensidade da fluorescência da espécie intercadeia em detrimento da intensidade da fluorescência da espécie formada intracadeia.

A partir destas observações, acredita-se que a interpenetração das cadeias do MEH-PPV na matriz de PMMA-Cz deve ocorrer em menor grau a temperatura ambiente que a baixas temperaturas e que a separação de fases deve ser favorecida a altas temperaturas. É importante notar que a 300 K o material se encontra abaixo da temperatura de transição vítrea (**seção IV.2.b**) e que os agregados intercadeia ainda têm papel importante. Mais, como os componentes da blenda tendem a segregar, o efeito de concentração se torna efetivo na matriz de PMMA-Cz. A partir dos espectros de fluorescência obtidos em condições fotoestacionárias, um efeito de auto-absorção como resultado de uma alta concentração local de grupos carbazol é identificado, já que o pico a  $\lambda_{em} = 346$  nm não mais é observado (*figura 47*). A energia dos agregados formados nas interfaces de separação também é transferida para as espécies emissoras do MEH-PPV, através de mecanismos radiativos e não-radiativos. A fluorescência dos agregados do carbazol ocorre na região de absorção das espécies formadas intracadeia no MEH-PPV, o que indica que a sua luminescência é absorvida por estas espécies e então transferida aos agregados formados intercadeia. Também na interface, as cadeias de ambos componentes se encontram separados por uma distância máxima que permite a NRET pelo mecanismo de Förster. Como o tempo de decaimento de fluorescência das espécies emissoras no PMMA-Cz é ainda menor a temperatura ambiente que a 77 K e como a velocidade da transferência de energia obtida por cálculos computacionais, o processo de Förster é favorecido a altas temperaturas. Estas observações levam à proposição de um esquema cinético dos processos fotofísicos que ocorrem na blenda (*esquema 7*).

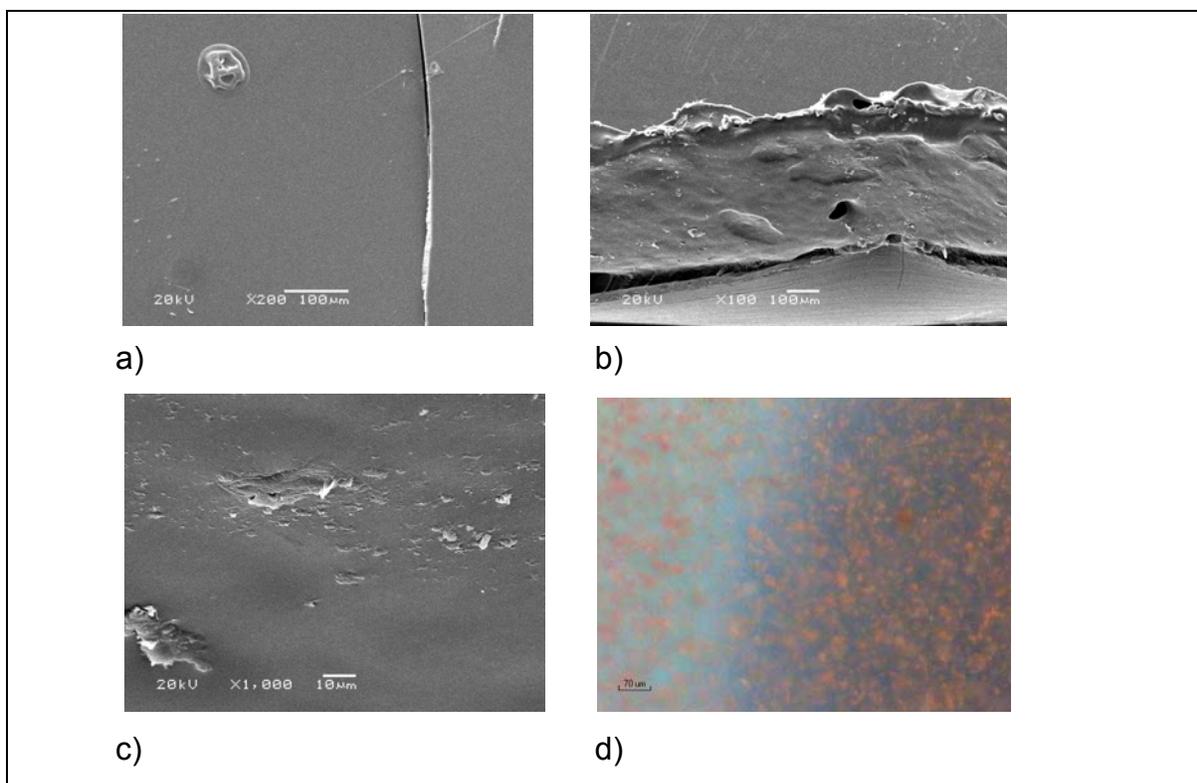
**Esquema 7:** Diagrama cinético da interconversão entre as espécies emissivas existentes na blenda, onde: M é o carbazol isolado ( $h\nu_F \sim 350$  nm); D é o dímero pré-formado ( $h\nu_D \sim 440$  nm);  $E_P$  é o excímero parcialmente sobreposto ( $h\nu_{EP} \sim 370-420$  nm);  $E_S$  é o excímero sanduíche ( $h\nu_{ES} \sim 440-450$  nm), todos pertencentes ao PMMA-Cz;  $E_i$  é o exciton intracadeia ( $h\nu_{Ei} \sim 540$  nm) do MEH-PPV;  $A_i$  designa as espécies agregadas intercadeia do MEH-PPV ( $h\nu_{ES} \sim 605$  nm);  $h\nu$  é a energia de excitação ( $\lambda_{exc} = 350$  nm);  $h\nu_P$  é a emissão de fosforescência ( $h\nu_P \sim 440-450$  nm);  $k_{nrf}$ ,  $k_{nrp}$  e  $k_{nrd}$  são as constantes de velocidade dos processos de desativação não-radiativos do para a espécie  $^1M^*$ ,  $^1D^*$  e  $^3M^*$  do PMMA-Cz, respectivamente e  $k_{nre}$  e  $k_{nra}$  são as constantes de velocidade dos processos de desativação não-radiativos das espécies emissivas do MEH-PPV.



A microscopia de fluorescência pode complementar essas informações sobre a morfologia e informar também sobre a miscibilidade.

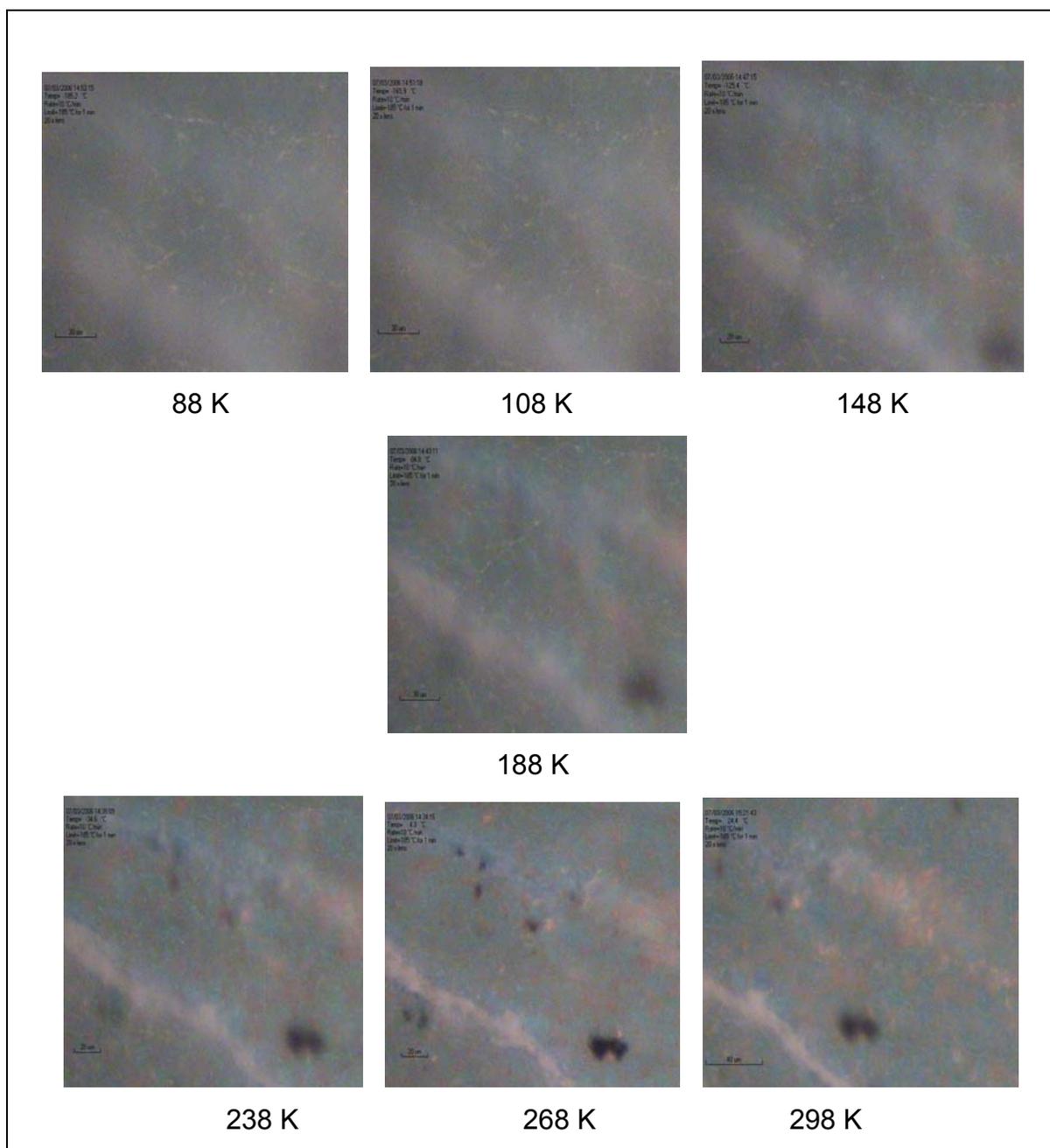
#### IV.3.d. Miscibilidade da Blenda de PMMA-Cz/MEH-PPV

A topologia da superfície da blenda foi estudada, a temperatura ambiente, pelas técnicas de *Microscopia Eletrônica de Varredura* e *Microscopia Óptica de Epifluorescência*, de maneira a se obter imagens dos domínios de MEH-PPV sobre a matriz de PMMA-Cz. As micrografias estão mostradas na *figura 49*. As micrografias eletrônicas de varredura evidenciam a superfície uniforme e sem domínios aparentes. Mesmo quando se obtém a imagem do filme polimérico fraturado criogenicamente, não se observa a existência de domínios. Como grande parte do material é composto pelo PMMA-Cz, derivado de um metacrilato, a blenda não suporta um feixe de elétrons incidente muito estreito e potente e, portanto, não é possível obter uma imagem mais aproximada.

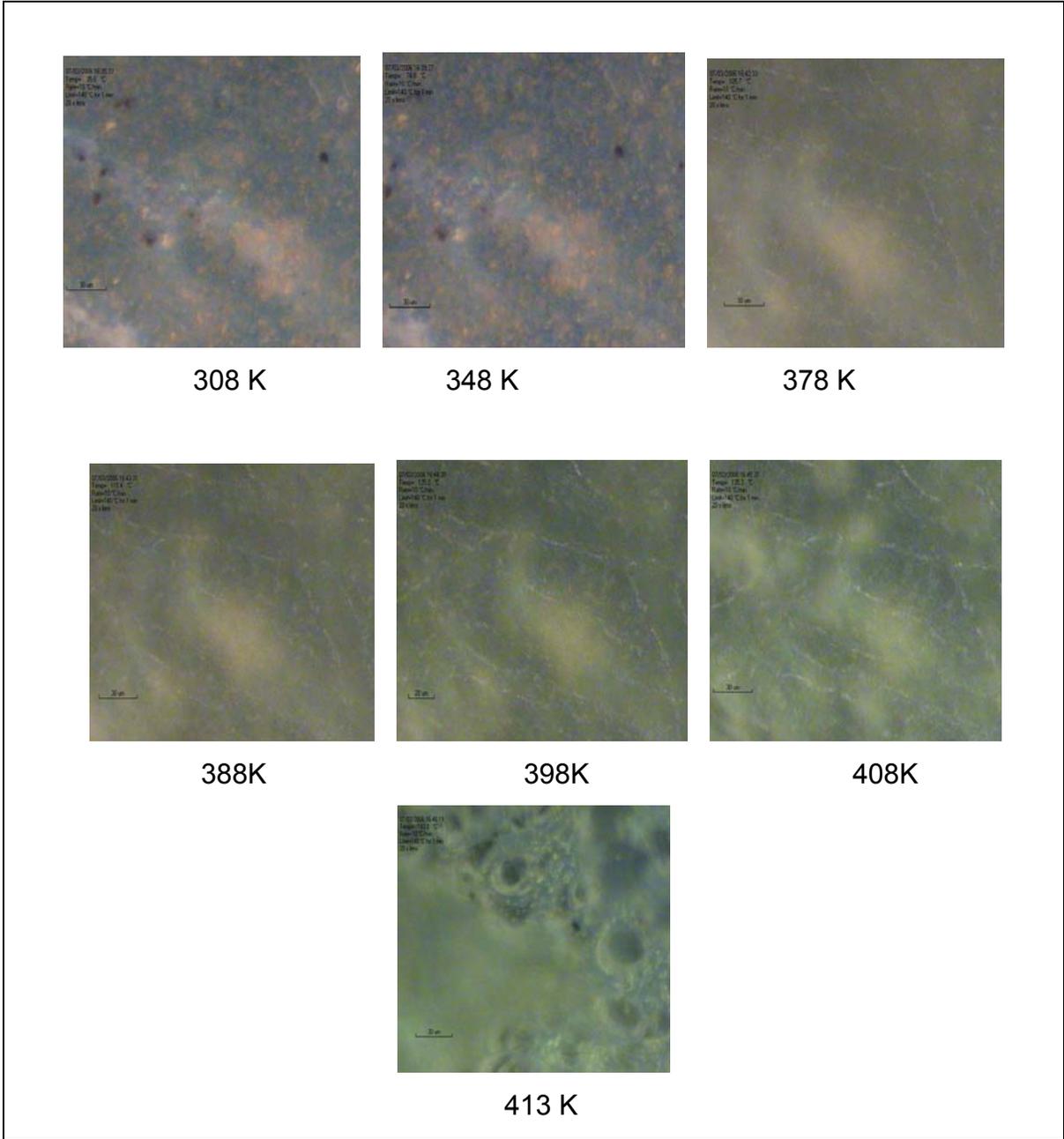


**Figura 49:** Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para a) a superfície da blenda (x100), b) para a fratura aumento de 100 vezes e c) x1000 d) microscopia de fluorescência obtida a temperatura ambiente (X100).

A micrografia obtida por FOM, a temperatura ambiente, está apresentada na *figura 49d* e revela uma matriz de coloração azul-esverdeada, contendo pequenos domínios de coloração vermelha e na forma de discos com diâmetros de até 30  $\mu\text{m}$ , indicando a imiscibilidade da blenda. Domínios desta ordem de grandeza não parecem ser reais para uma blenda que contém MEH-PPV em tão baixa proporção. É provável que a aparente dimensão destes domínios seja devida à difusão da emissão de fluorescência de coloração avermelhada devida à região de alta concentração em MEH-PPV. Morfologia similar foi obtida por Ivengar e colaboradores<sup>85</sup> para blendas de PMMA e MEH-PPV em diferentes proporções onde os domínios do MEH-PPV se organizam na forma de discos sobre a matriz do PMMA com o tamanho dos domínios de MEH-PPV dependendo da composição da blenda. No material aqui estudado, os domínios de MEH-PPV não têm sempre a forma discóide, se organizando como porções do polímero avermelhado constituindo o corpo da matriz. Ainda, uma coloração esverdeada é observada, indicando certo grau de miscibilidade entre os componentes. Numa maneira de determinar a característica de miscibilidade parcial, micrografias de epifluorescência foram obtidas na faixa de temperatura de 77 a 420 K ( *figuras 50 e 51*).



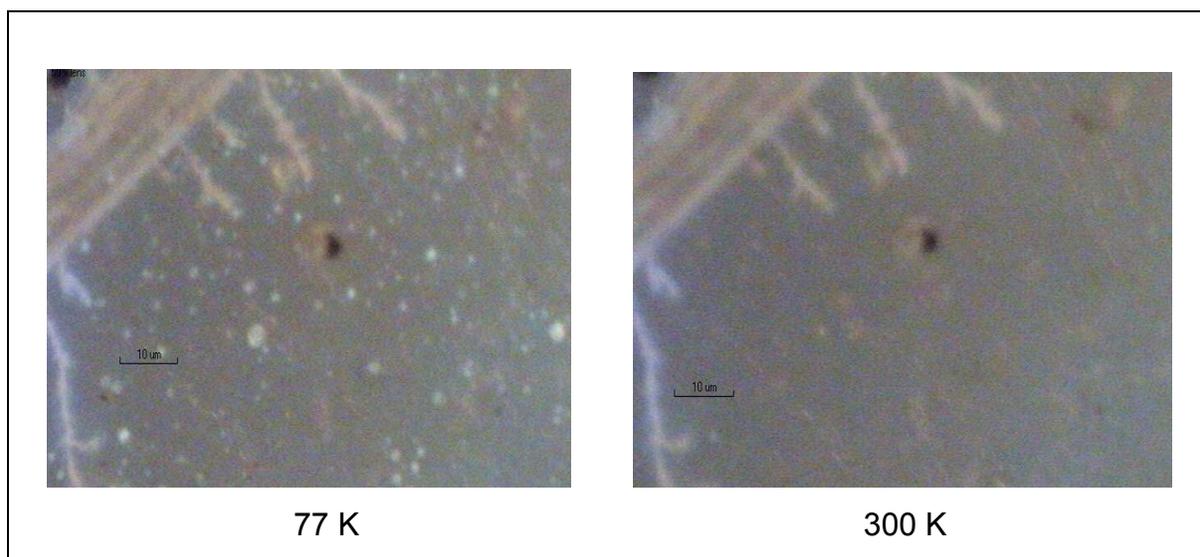
**Figura 50:** Micrografias de epifluorescência da blenda obtidas na faixa de temperatura de 77 a 300 K: aumento de 100x.



**Figura 51:** Micrografias de epifluorescência da blenda obtidas na faixa de temperatura de 300 a 420 K: aumento de 100x.

Por estas figuras percebe-se que há uma maior separação dos domínios de MEH-PPV sobre a matriz do PMMA-Cz e também uma diminuição da área de interface, conforme a temperatura aumenta. Estas observações são caracterizadas pela maior nitidez dos domínios vermelhos com o aumento da temperatura e com a acentuação da coloração azulada proveniente da matriz. Este processo se dá desta forma até a temperatura de 350 K, onde ocorre a transição vítrea do PMMA-Cz, a partir da qual a matriz se torna viscoelástica em que o material tem uma fluorescência de coloração verde, como se observa na imagem obtida a 413 K.

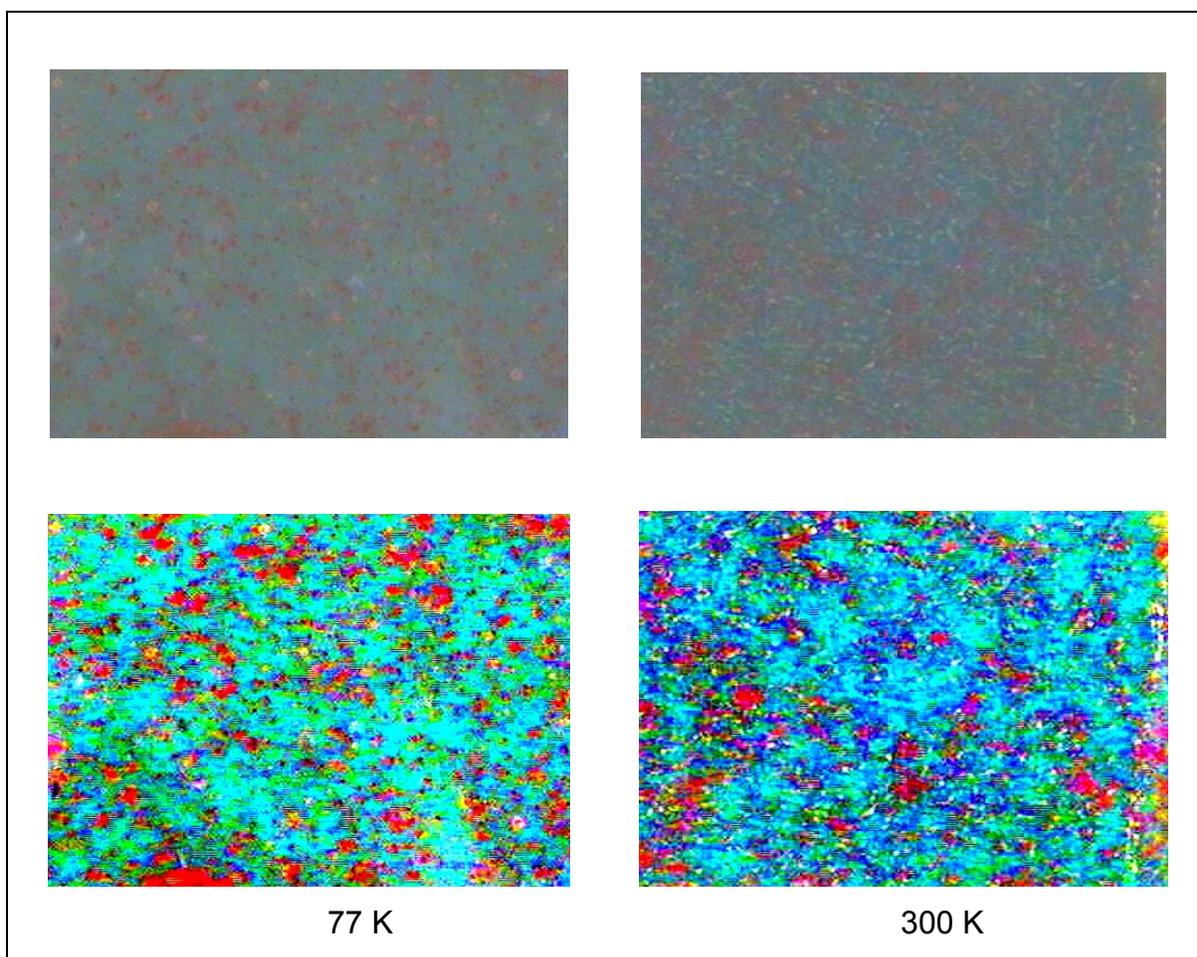
Micrografias de epifluorescência de uma mesma região da blenda, com uma magnificação de 200 vezes, foram obtidas a temperatura ambiente e a 77 K, para uma melhor comparação visual das mudanças que a variação da temperatura causa na blenda. Estas imagens estão na *figura 52*.



**Figura 52:** Micrografias de epifluorescência de uma mesma região da blenda a 77 K e a 300 K, com aumento de 200 X.

Nota-se de imediato, que a 77 K há uma luminescência bastante azulada e concentrada, que é característica de domínios do PMMA-Cz. Esta luminescência se extingue conforme a temperatura do sistema aumenta. Assim como o PMMA-Cz isolado, a blenda apresenta fosforescência na região de 400 a 460 nm, com um tempo de vida de 1,03 ns e com intensidade bastante menor que a observada para o polímero puro. Estes pontos azulados podem, portanto, ser relacionados à emissão de fosforescência das regiões em que há apenas PMMA-Cz. Como a fosforescência é observada como pontos isolados na matriz, supõe-se que esta área azulada deva ser composta de apenas PMMA-Cz e que, portanto, todo o restante da matriz é composta pela mistura de ambos componentes da blenda. Assim sendo, deve haver um grau de miscibilidade entre o PMMA-Cz e o MEH-PPV.

A comparação entre as micrografias de fluorescência obtidas a 77 K e a 300 K, pode fornecer essas informações. Para a melhor visualização da variação que a diminuição da temperatura causa na blenda, usou-se um recurso de intensificação de cores das micrografias, realizada pelo programa *Roxio Photosuite 5*, editor de imagens. As imagens estão mostradas na *figura 53*.



**Figura 53.** Micrografias de epifluorescência (em coloração natural e intensificada) obtidas a 77 K e a 300 K para a blenda de PMMA-Cz/ MEH-PPV, com aumento de 100x.

Pelas micrografias, a variação de coloração não é tão evidente, embora note-se que os domínios vermelhos se tornam mais difusos e a matriz se torna mais esverdeada com a diminuição da temperatura. Quando a coloração de ambas as micrografias é intensificada, percebe-se que a baixa temperatura, a matriz possui uma coloração realmente esverdeada, enquanto que a 300 K, a coloração azul é mais importante. Ainda, ao redor dos domínios de MEH-PPV (emissão de coloração vermelha), nota-se uma região de coloração verde-amarelo, que ocupa uma maior área 77 K. Na região mais próxima dos domínios

vermelhos, a coloração amarelo-esverdeada é mais intensa e se torna verde-azul conforme se observa a regiões mais afastadas dos domínios de MEH-PPV. A 300 K, a região de coloração verde está limitada a circundar os domínios de MEH-PPV, não se estendendo por sobre a matriz, como ocorre a baixa temperatura. Isto indica que há uma miscibilidade entre as cadeias dos diferentes componentes, a baixa temperatura e uma importante interpenetração de cadeias. A temperatura ambiente, a coloração dominante é a azulada, com mais regiões de azul intenso que a 77 K, indicando a retração das cadeias e seu envelhecimento, tornando os domínios mais separados a temperaturas abaixo da  $T_g$ .

A temperatura na qual ocorre a separação dos domínios dos dois componentes pode ser determinada observando-se as micrografias na figura 50. Nota-se que os pequenos domínios de MEH-PPV se tornam mais nítidos após a temperatura de 238 K e então, observa-se apenas a mudança de coloração e a perda de definição dos domínios causada pela fluidez do material quando atinge a temperatura de 413 K, o que pode ser uma indicação de que a esta temperatura está ocorrendo um processo de relaxação que favorece a segregação dos componentes. Este processo deve ser a *relaxação- $\beta$* , que ocorre em torno de 230- 240 K, como será mostrado na próxima seção, e que envolve movimentos mais amplos dos grupos ésteres existentes na matriz.

Esta separação de fases como o aumento da temperatura ocorre pela coalescência de regiões de tamanhos menores, mas ricos em MEH-PPV, seguindo um mecanismo de separação de fases spinodal. Ocorre sem que haja a mudança da composição de cada uma das fases e é o mecanismo mais consistente com a possibilidade de interpenetração de cadeias que se observa pela microscopia de epifluorescência.

A separação de fases deste material se dá dependentemente da temperatura. Segundo a teoria de Flory-Huggins para soluções poliméricas, acompanhada de equações de estado (**seção 1.12.a**), ela ocorre por um processo LCST, em que a mistura dos componentes se dá exotermicamente, em que densidade de energia de interação assume valores positivos.

### **IV.3.e. Efeito da Estrutura dos Copolímeros Sobre a Miscibilidade**

A blenda de PMMA-Cz/ MEH-PPV, por conter um copolímero modificado, a porção PMMA-Cz, possui um parâmetro de interação para a mistura de componentes,  $B$ , que pode ser descrito por um modelo de interação pseudo-binário. Dessa forma, a interação entre os componentes da blenda de PMMA-Cz/MEH-PPV é obtida através da equação:

$$B = B_{Cz-MEHPPV} \phi'_{Cz} + B_{MMA-MEHPPV} \phi'_{MMA} - B_{MMA-Cz} \phi'_{Cz} \phi'_{MMA} \quad (37)$$

em que  $\phi'_{MMA} + \phi'_{Cz} = 1$  e se  $B_{MMA-Cz}$  for um valor suficientemente grande (e positivo), a blenda será miscível.

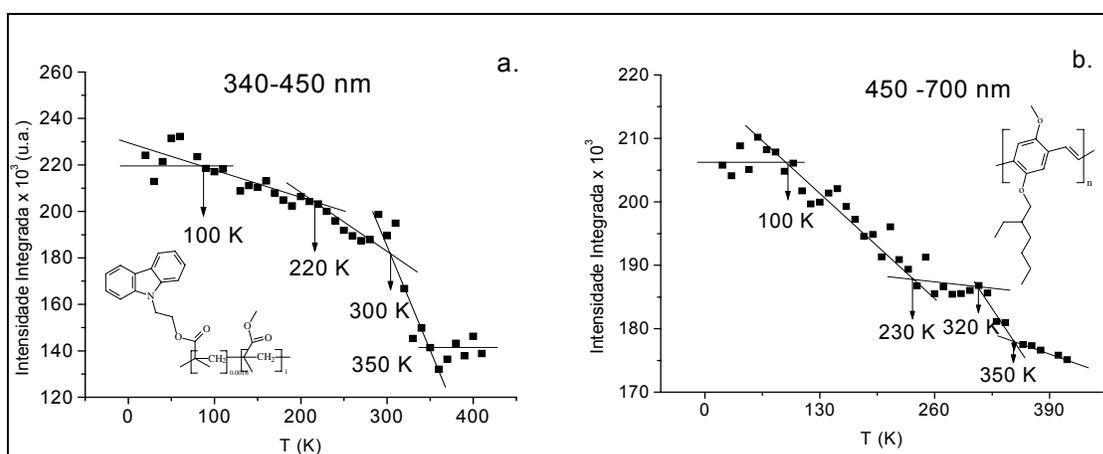
Como a miscibilidade do PMMA-Cz com o MEH-PPV é devida à existência de interações específicas entre suas cadeias poliméricas ou por existir uma repulsão entre os componentes do copolímero e porque as temperaturas de transição vítrea de ambos componentes da blenda são baixas (em torno de 320-350 K), acredita-se que a interpenetração intercadeia é termodinamicamente possível. Como as unidades carbazol estão ligadas covalentemente às cadeias do PMMA-co-MAA, não estão disponíveis na configuração ótima para que haja a interação com as cadeias do MEH-PPV; há a necessidade de receber uma energia extra para que as cadeias de PMMA-Cz possam girar e assumir a configuração ideal para a interação. Com isso, o valor de  $B_{MMA-Cz}$  aumenta,  $B_{Cz-MEHPPV}$  assume valor um negativo ou bastante pequeno, contribuindo para o menor valor de  $B$ . Há também a interação do MEH-PPV com a cadeia acrílica, uma vez que é muito mais abundante. Esta interação resulta na diminuição do valor do termo  $B_{MMA-MEHPPV}$ , uma vez que este segmento é bastante flexível e possibilita um contato bastante grande entre as cadeias dos polímeros.

Os espectros de fluorescência obtidos com variação de temperatura também podem informar sobre os processos de relaxação mecânicos que ocorrem na blenda, assim a intensidade integrada da fluorescência obtida para as regiões

de emissão dos dois componentes da blenda em separado contra a temperatura de aquisição do espectro.

#### **IV.3.f. Processos de Relaxação dos Componentes na Blenda de PMMA-Cz/MEH-PPV**

A figura 54 apresenta as curvas de intensidade integrada *versus* temperatura obtidas nas regiões de 340 a 450 nm e de 450 a 700 nm para que informações sobre os processos de relaxação mecânicos dependentes da temperatura sejam obtidas.



**Figura 54.** Curvas de intensidade integrada x T obtidas para a blenda de PMMA-Cz/ MEH-PPV nas as regiões de espectrais de a) emissão do PMMA-Cz: 340-450nm ( $\lambda_{exc} = 295$  nm) e b) emissão de MEH-PPV :450-700 nm ( $\lambda_{exc} = 360$  nm).

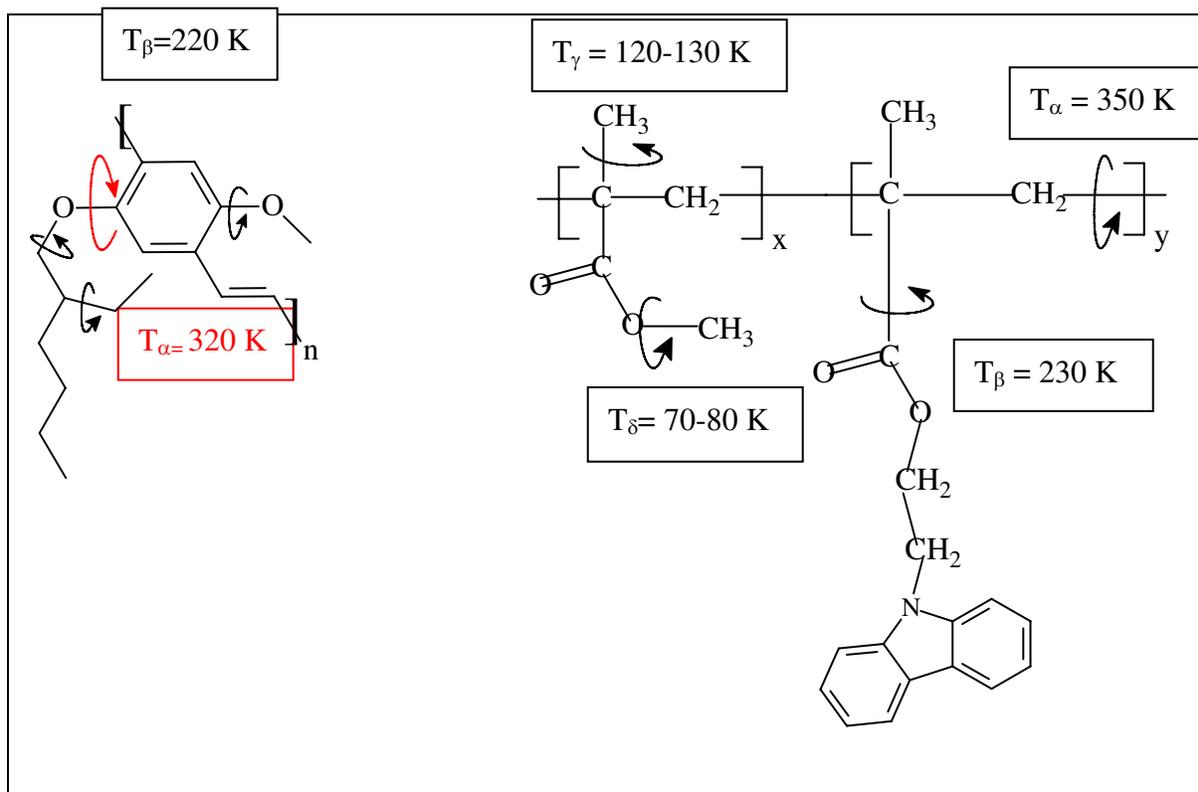
As mudanças nos coeficientes angulares das curvas são devidas aos processos de relaxação que ocorrem no componente da blenda sob investigação. Pelas figuras 54a e 54b, quatro processos mais importantes são identificados nas temperaturas de 100 K, 220 K, 320 K e 350 K. Embora com algum desvio, esses processos são observados em ambos os gráficos de intensidade integrada *versus*

temperatura relativos à resposta fluorescente tanto da porção de MEH-PPV, quanto da porção da blenda formada por PMMA-Cz. Como demonstrado por Cossiello e colaboradores <sup>20</sup>, o MEH-PPV sofre um processo de relaxação a 220 K, que envolve processos secundários de movimentação de baixa amplitude de segmentos de cadeia curtos, relacionados à relaxação- $\beta$  e a 320 K, que é relacionado à transição vítrea ou à relaxação- $\alpha$ . Não há uma análise para as mudanças que são detectadas a 100 K e a 350 K, estas somente podem ser entendidas quando confrontadas com os dados obtidos para a faixa de emissão de 340 a 450 nm, região de fluorescência do PMMA-Cz.

Como mostrado na seção anterior (**Seção IV.2.d**), os processos de relaxação do PMMA-Cz ocorrem a temperatura bem definidas como 130 K, 230 K e 350 K. Os dados obtidos para a blenda, monitorando-se a região de emissão das unidades carbazol, evidenciam também processos de relaxação que ocorrem às mesmas temperaturas de 100 K, 230 K, 320 K e 350 K. As mudanças na intensidade de fluorescência das unidades carbazol que ocorrem a 100 K podem ser associadas aos movimentos de segmentos curtos e de grupos terminais metila ou então à rotação dos grupos metila pertencentes à cadeia principal e são designadas por relaxações- $\gamma$ . Os processos que ocorrem a 220 K são relativos a movimentos dos grupos éster<sup>10,116,118,119,120,140</sup>. O mecanismo pelo qual acontecem estes movimentos foi recentemente descrito como um giro dos grupos laterais em torno de um eixo fixo <sup>140</sup>.

A  $T_g$  do PMMA-Cz ocorre a 350 K. Como para a blenda há algumas relaxações que podem ser detectadas através da emissão de fluorescência de ambos componentes e como alguns não podem ser explicados por simples comparação com dados já relatados, fica evidente que há um efeito de interface que afeta a resposta óptica dos componentes. Dessa forma, imagina-se que deve haver algum grau de miscibilidade entre os dois polímeros

formadores da blenda. A *figura 55* apresenta os procesos de relaxação que ocorrem nos componentes da blenda.



**Figura 55.** Processos de relaxação do MEH-PPV e do PMMA-Cz puros e as temperaturas em que são observadas.

### IV.3.g. Considerações

Os termogramas obtidos para a blenda mostram dois processos que ocorrem em temperaturas onde se observa a  $T_g$  de cada componente isolado, o que evidencia a já esperada natureza imiscível da blenda de PMMA-Cz e MEH-PPV. A morfologia da blenda foi estudada então por técnicas de espectroscopia de fluorescência em condições fotoestacionárias e com resolução temporal, com variação de temperatura e técnicas de microscopia óptica. Os espectros de

excitação e de fluorescência obtidos em condições fotoestacionárias, a diferentes temperaturas, são o resultado das emissões características de cada componente isolado, no entanto, a intensidade relativa das bandas características de cada componente variam grandemente com a temperatura. Observa-se a ocorrência da fosforescência com tempo de vida um pouco mais curto que para o PMMA-Cz puro a baixa temperatura, que se extingue em torno de 170 K. A análise da intensidade de fluorescência *versus* temperatura evidenciou a ocorrência de um efeito de interface, uma vez que o acompanhamento da luminescência de um dos componentes revela processos de relaxação característicos de ambos os polímeros da blenda. Isto indica que deve haver um grau de miscibilidade entre eles. A miscibilidade foi então investigada por microscopia óptica de epifluorescência e, a partir de micrografias obtidas em uma faixa de temperatura de 77 a 420 K, foi possível verificar que há uma interpenetração de cadeias mais importante a baixas temperaturas que caracteriza a miscibilidade. Medidas de tempo de vida de fluorescência evidenciaram a ocorrência de um processo não-radiativo de transferência de energia que envolve o mecanismo de Förster mais importante a altas temperaturas. A baixas temperaturas, a transferência de energia se dá preferencialmente através de processos radiativos, o que indica que os processos de transferência de energia na blenda ocorrem tanto por processos radiativos, quanto por processos não-radiativos e que, para ocorrer, é necessário que as cadeias poliméricas estejam separadas por uma distância mínima que evidencia também a interpenetração e a consequente miscibilidade.

Com os dados espectroscópicos foi possível propor um diagrama cinético para os processos de desativação radiativos e não-radiativos que ocorrem na blenda.

## V. CONCLUSÕES

Neste trabalho investigou-se o comportamento fotofísico de sistemas poliméricos sob o efeito da temperatura, usando sondas ligadas quimicamente às cadeias poliméricas. Através da combinação de técnicas de espectroscopia de fluorescência em condições fotoestacionárias e com resolução temporal, informações sobre as relaxações dos polietilenos reticulados foram obtidas.

Para os sistemas contendo 1-pirenila covalentemente ligado a polietilenos de graus de reticulação variados, a eficiência do processo de ancoramento do fluoróforo à cadeia polimérica é independente do grau de reticulação da amostra. Pela observação dos espectros de fluorescência e de excitação e pelos dados de tempo de decaimento, conclui-se que não há a formação de espécies agregadas no interior do material. Os espectros de fluorescência são dependentes da temperatura, o que possibilitou a observação das temperaturas onde ocorrem os processos de relaxações para cada uma das amostras estudadas:  $T_\gamma = 130$  K, a  $T_\beta \sim 190$  K e a  $T_\alpha \sim 260$  K. A  $T_\gamma$  não foi observada para as amostras com maior grau de reticulação e as temperaturas em que ocorrem os demais processos de relaxação são maiores ( $T_\beta \sim 230$  K e  $T_\alpha \sim 300$  K). Quanto mais reticulado o material, menos sensível ele é aos movimentos de pequenos segmentos de cadeia, que ocorrem a temperaturas mais baixas.

A fotofísica do filme de PMMA-Cz foi estudada e é bastante complexa por haver neste sistema, diversas espécies que contribuem para a luminescência total desse material. A análise fotoestacionária e com resolução temporal, bem como o efeito da variação da temperatura sobre os espectros de luminescência, permitiram distinguir a existência de ao menos quatro tipos de emissões: a do carbazol isolado, duas espécies exciméricas, uma na conformação sanduíche e outra parcialmente sobreposta e o dímero pré-formado. Também através desta análise e da construção de gráficos de Arrhenius, foi possível verificar a interconversão entre algumas das espécies, de forma que se pôde propor um diagrama cinético para a interconversão. Os processos de relaxação que ocorrem para este material são bastante semelhantes aos já conhecidos para o PMMA.

Este material foi usado como componente de uma blenda com MEH-PPV e suas propriedades fotofísicas foram estudadas. Com as informações sobre a fotofísica e a sua dependência com a temperatura, pôde-se concluir sobre a miscibilidade dos componentes e sobre o processo de transferência de energia entre eles. No entanto, observou-se que a intensidade das bandas é fortemente dependente da temperatura, o que indica que há um processo de transferência de energia ocorrendo entre os componentes. A fosforescência observada para a matriz de PMMA-Cz pura é observada também para a blenda, mas ocorre com um tempo de vida um pouco mais curto que para o PMMA-Cz puro.

A intensidade da fluorescência foi analisada variando-se a temperatura e observou-se um efeito de interface, uma vez que o acompanhamento da luminescência de um dos componentes revela processos de relaxação característicos de ambos os polímeros da blenda. Esta observação levou à conclusão de que é possível que haja um certo grau de miscibilidade entre os componentes e isso pôde ser analisado através da microscopia de epifluorescência.

As micrografias foram obtidas em uma faixa de temperatura de 77 a 420 K, e com elas foi possível observar a existência dos domínios do MEH-PPV sobre a matriz de PMMA-Cz, bem como uma região de interface onde os componentes apresentam um certo grau de miscibilidade. Esta região é maior a mais baixas temperaturas.

Com a espectroscopia com resolução temporal, foi possível verificar que há uma diminuição dos tempos de vidas das espécies emissoras do PMMA-Cz, indicando a ocorrência de um processo não-radiativo de transferência de energia. Esta transferência de energia ocorre por um mecanismo do tipo Förster e é mais importante a altas temperaturas. A baixas temperaturas, a transferência de energia se dá preferencialmente através de processos radiativos.

Com os dados espectroscópicos também foi possível propor um diagrama cinético para os processos que ocorrem na blenda.

## **VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. Birks, J.B., *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley Interscience, London, 1970.
2. Lakowicz, J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2<sup>nd</sup> Ed., Kluwer Academic/ Plenum Publishers, New York, 1999.
3. Turro, N. J., *Molecular Photochemistry*, W. A Benjamin Inc., London, 1965.
4. Berlman, I.B., in *Energy Transfer Parameters Of Aromatic Compounds*, Academic Press, New York, Cap. 8, 1973.
5. Gafni, A., Modlin, R.L., Brand, L., *Analysis of Fluorescence Decay Curves By Means of the Laplace Transformation*, *Biophys. J.* 15, 263-280, 1975.
6. Livesey, A.K., Bronchon, J.C., *Analysing the Distribution of Decay Constants, in Pulse-Fluorimetry Using The Maximum Entropy Method*, *Biophys. J.*, 52, 693-706, 1987.
7. Förster, T., 10th Spiers Memorial Lecture, *Transfer Mechanism of Electronic Excitation*, *Discuss. Faraday Soc.* 27, 7-17, 1959.
8. Onsager, L., *Electronic Moments of Molecules in Liquids*, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 1486-1493, 1936
9. Sakurovs, R., Ghiggino, K.P, *Temperature Dependence of Tryptophan and Tyrosine Luminescence in Poly (Vinyl Alcohol) Films*, *Aust. J. Chem.*, 34, 1367-1372, 1981.
10. Christoff, M., Atvars, T. D. Z., *Phosphorescent Probes in Studies of Secondary Relaxation of Amorphous Polystyrene and Poly(n-Alkyl Methacrylate)s*, *Macromolecules*, 32, 6093, 1999.
11. Martins, T.D., *Dissertação de Mestrado, Fotofísica de Hidrocarbonetos Aromáticos Condensados em Matrizes Poliméricas Vinílicas - Mecanismo de Alargamento Espectral*, IQ/Unicamp, Campinas/SP, 2001.
12. Yamaki, S.B., *Tese de Doutorado, Espectroscopia de Fluorescência de Sondas e Marcadores Aplicada ao Estudo de Processos de Relaxações em*

Polietilieno, Poli(Acetato de Vinila) e Copolímeros de Etileno-co-Acetato de Vinila, IQ/Unicamp, Campinas/SP, 2002.

13. Talhavini, M, Atvars, T. D. Z., Cui, C., Weiss, R. G., Characterization of Static and Dynamic Properties of a Low-Density Polyethylene. Evidence for Translocation of Fluorescent Probes Upon Stretching and Determination of Relaxation Processes at the Mesoscopic Level, *Polymer*, 37(19), 4365-4374, 1996
14. Talhavini, M. Atvars, T.D.Z., Schurr, O., Weiss, R.G., Translocation of Fluorescent Probes Upon Stretching Low-Density Polyethylene Films. Comparison Between 'Free' and Covalently-Attached Anthryl Groups , *Polymer* , 39(14), 3221-3232, 1998
15. Atvars, T. D. Z., Sabadini, E., Martins-Franchetti, S. M., Study of Secondary Relaxations of Polyethylene By Photoluminescence Technique, *Eur. Polym. J.*, 29, 1259-1264, 1993.
16. Vigil, M. R., Bravo, J., Atvars, T. D. Z., Baselga, J., Photochemical Sensing of Semicrystalline Morphology in Polymers: Pyrene in Polyethylene, *Macromolecules*, 30, 4871-4876, 1997.
17. Vigil, M.R., Bravo, J., Atvars, T.D.Z., Baselga, J., A Luminescence Study of Microstructure Development and Melting/Crystallization Processes in Low Density Polyethylene (LDPE), *J. Non-Crystalline Solids*, 235, 554-558. 1998.
18. Yamaki, S. B., Prado, E. A., Atvars, T. D. Z., Selective Attachment of Pyrenyl Groups to Ethylene-Co-Vinyl Acetate Copolymers: Dynamic and Static Fluorescence Studies , *Eur. Pol. J.*, 38, 1811-1826, 2002.
19. Brown, G.oO., Atvars, T. D. Z., Guardala, N. A., Price, J. L., Weiss, R. G., Temperature-Dependent Fluorescence From Pyrenyl-Modified Polyethylene Films. A Comparison of Attachment Methods and Morphology Changes by Irradiation With EV-range Photons and Bombardment with MEV-range Positive Ions, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 42, 2957-2970, 2004.

20. Cossiello, R.F.C, Kowalski, E., Rodrigues, P.C., Akcelrud,L., Bloise, A.C., Deazevedo, E.R., Bonagamba, T.J., Atvars, T.D.Z., Photoluminescence and Relaxation Processes in MEH-PPV, *Macromolecules* 38, 925-932, 2005.
21. Kuebler, S. C., Schaefer, D.J., Boeffel, C., Pawelzik,U., Spiess, H.W. 2d Exchange NMR Investigation of the R-Relaxation in Poly(Ethyl Methacrylate) As Compared To Poly(Methylmethacrylate), *Macromolecules*, 30, 65997-6609, 1997.
22. Ardi, M. S., Dick, W., Kuba´T, J., Time-Domain Dielectric-Relaxation of Poly(Methyl Methacrylate) and Nitrile Rubber, *Colloid Polym. Sci.* 271, 739-747, 1993.
23. Ribelles J. L. G., Calleja, R. D., The Beta-Dielectric Relaxation in Some Methacrylate Polymers, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 23, 1297-1307, 1985.
24. Muzeau, E., Perez, J., Johari,G.P., Mechanical Spectrometry of the Beta-Relaxation in Poly(Methyl Methacrylate), *Macromolecules*, 24, 4713-4723,1991.
25. Fytas, G., Wang, C. H. , Fischer, E. W. , Mehler,K., Evidence of 2 Relaxation Processes in the Photon-Correlation Spectra of Poly(Methyl Methacrylate) Above Tg, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 24, 1859-1867, 1986.
26. Patterson, G. D., Caroll, P. J., Stevens, J. R., Photon-Correlation Spectroscopy of Poly(Methyl Methacrylate) Near The Glass-Transition, *J. Polym. Sci. Part B-Polym. Phys.*, 21 (4), 613-623, 1983.
27. Fukui, S. Hideshima, T., Stress Relaxation Study of  $\gamma$ - Loss Band in Linear Polyethylene, *Jpn. J. Appl. Phys.* 16, 159-166, 1977.
28. Fukui, S., Hideshima. T., Anada, Y., Kakizaki, M. Hideshima, T., Nuclear Magnetic and Mechanical Relaxation in the Gamma- Loss Band of Linear Polyethylenes Irradiated with Gamma Rays, *Jpn, J. Appl. Phys.*, 23, 497-500, 1984.

29. Yamada, Y. Hideshima, T., Stress Relaxation Study of  $\gamma$ - Loss Band Branched Polyethylene, Jpn. J. Appl. Phys. 21, 1352-358, 1982.
30. Boyd, H.R., Strengths of Mechanical  $\alpha$ ,  $\beta$  And  $\gamma$  Relaxation in Linear Polyethylene, Macromolecules, 17, 903-911, 1984.
31. Davies, G.T., Eby, R. K., Glass Transition of Polyethylene-Volume Relaxation, J. Appl. Phys, 44, 4274-4281, 1973.
32. Glotin, M. Domszy, R., Mandelkern, L, A Raman Spectroscopy Study of Solution Crystallized Polyethylenes, J. Polym, Sci.: Polym. Phys., 21, 285-294, 1983
33. Khana, Y.P., Turi, E.A., Taylor, T.J., Vickroy, V.V., Abbott, R.F., Dynamic Mechanical Relaxation in Polyethylene, Macromolecules, 18, 1302-1309, 1985.
34. Garwe, F., Schonhals, A. , Lockwenz, H., Beiner, M., Schro Ter, K., Donth, E., Influence of Cooperative Dynamics on Local  $\alpha$  Relaxation During The Development of The Dynamic Glass Transition in Poly(n-Alkyl Methacrylate)s, Macromolecules, 29, 247-253, 1996.
35. Schmidt-Rohr, K., Kulik, T. A. S., Beckham, H. W., Ohlemacher, A., Pawelzik, U., Boeffel, C. , Spiess, H. W., Molecular Nature of The  $\beta$  Relaxation in Poly(Methyl-methacrylate) Investigated by Multidimensional NMR, Macromolecules, 27, 4733-4745, 1994.
36. De Deus, J. F. , Souza, G. P., Corradini, W. A., Atvars, T. D. Z., Akcelrud, L., Relaxations of Poly(Methyl Methacrylate) Probed by Covalently Attached Anthryl Groups, Macromolecules, 37, 6938-6944, 2004.
37. Andrade, M.L., Estudo Fotofísico em Blendas Parcialmente Miscíveis de Poli(Metacriato de Alquila-Co-Estireno)/Poliestireno, Tese de Doutorado, IQ/Unicamp, Campinas/Sp, 2003.
38. He, Z.G., Hammond, G. S., Weiss, R. G., New Methods For the Determination of Dopant Site Distributions and Dopant Rates of Diffusion in Low-Density Polyethylene Films with Covalently Attached Anthryl Groups -

- Fluorescence Quenching by N,N-Dimethylaniline in Unstretched, Stretched, and Swelled Films, *Macromolecules*, 25, 1568-1575, 1992.
39. Brown, G.O., Guardala, N. A., Price, J. L., Weiss, R.G., Selectivity and Efficiency of Pyrene Attachment to Alkanes Induced by Broadband X-rays, *An. Acad. Bras. Cienc.*, 75: 33-38, 2003.
  40. Vigil, M. R., Bravo, J., Baselga, J., Yamaki, S. B., Atvars, T. D. Z., Micromorphology and Relaxation Process of Low Density Polyethylene Probed by Fluorescence Spectroscopy, *Curr. Org. Chem.*, 7, 197-211, 2003.
  41. Ray, K., Misra, T.N., Spectroscopic Study of Nonamphiphilic 9-Phenylcarbazole Assembled in Langmuir-Blodgett Films *Langmuir*, 13, 6731 – 6736, 1997.
  42. Johnson, E.G., Emission Properties of Vinylcarbazole Polymers, *J. Chem. Phys*, 78, 1512-1521, 1974.
  43. Platt, J.R., Classification of Spectra of Cata-Condensed Hydrocarbons, *J. Chem. Phys*, 17, 484-495, 1949.
  44. Gallego, J., Mendicuti, F., Mattice, W.L., Energy Migration in Poly(n-Vinyl Carbazole) and Its Copolymers with Methyl Methacrylate: Fluorescence Polarization, Quenching and Molecular Dynamics, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 41, 1615-1626, 2003.
  45. Hu, B., Yang, Z., Karasz, F.E., Electroluminescence of Pure Poly(n-Vinylcarbazole) and Its Blends with a Multiblock Copolymer , *J. Appl. Phys.*, 76 , 2419-2422, 1994.
  46. Ng, D., Guillet, J. E., Interpretation Of The Excimer Kinetics of Poly(N-Vinylcarbazole) and 1,3-Dicarbazolylpropane in Dilute Solutions, *Macromolecules*, 14, 405-409, 1981.
  47. Soutar, I., Swanson, L., Davidson, K., Yin, J., Photophysics of Carbazole-Containing Systems. 2. Fluorescence Behaviour of Poly(n-Vinyl Carbazole) And n-Vinyl Carbazole/ Methyl Acrylate Copolymer Films., *High Perform. Polym.*, 9, 353-367, 1997.

48. Sakai, H., Itaya, A., Masuhara, H., Sasaki, K., Kawata, S., Fluorescence Dynamics of Poly(n-Vinylcarbazole) in Fluid Solution. Multivariate Analysis of Time-Resolved Fluorescence Spectra., *Chem. Phys. Lett.*, 208, 283-289, 1993.
49. Skilton, P.F., Ghiggino, K.P., Temperature Dependence of Excimer Formation in N-Vinyl Carbazole Polymers, *Polym. Photochem.*, 5, 179-190, 1984.
50. Roberts, A. J., Cureton, C. G., Philips, D., Time-Resolved Emission Studies of Poly(n-Vinyl Carbazole) Using Pulsed Laser Excitation , *Chem. Phys. Lett.*, 72, 554-556, 1980.
51. Skilton, P. F., Sakurovs, R., Ghiggino, K. P., Energy Migration And Excimer Formation in a Vinyl-Carbazole Fumaronitrile Copolymer, *Polym. Photochem.* 2, 409-418, 1982.
52. Johnson, G. E., *J. Chem. Phys.*, Emission Properties of Vinylcarbazole Polymers, 62, 4697 –4709, 1975.
53. Roberts, A. J., Phillips, D., Abdul-Rasoul, F. A. M, Ladwith, A., Temperature Dependence of Excimer Formation and Dissociation in Poly(N-Vinylcarbazole), *J. Chem. Soc. Faraday Trans I*, 77, 2725-2734, 1981.
54. Yamamoto, M., Hatano, Y., Nishijima, Y., Intramolecular Exciplex Formation In Cz-(CH<sub>2</sub>)N-Oc(O)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Para-COOCH<sub>3</sub>, *Chem. Lett.*, 4, 351-354, 1976 .  
Nishijima, Y., Yamamoto, M., Intra-Molecular Formations of Excimer and Exciplex , *Abst. Papers Am. Chem. Soc.*, 219, 1979.
55. Ghiggino, K.P., Wright, R.D., Phillips, D., Excimer Kinetics in Poly(n-Vinyl Carbazole), *Eur. Polym. J.*, 14, 567-569. 1978.
56. Bree, A., Zwarich, R., Vibrational Assignment of Carbazole From Infrared, Raman, and Fluorescence Spectra, *J. Chem. Phys.* , 49, 3344-3355, 1968.
57. Wada, Y., Ito S., Yamamoto, M., Phosphorescence Spectroscopy for Poly[2-(3,6-Dibromo-9-Carbazolyl)Ethyl Methacrylate] and Its Copolymers with Methyl-Methacrylate *J. Phys. Chem.*, 97, 11164-11167, 1993.

58. Williamson, H. , Maccallum, J.R., Studies of the Phosphorescence Lifetime of Carbazole in Polymer Matrices, *Eur. Pol. J.*, 29, 201-204, 1993.
59. Yashchuk, V.M., Bogdal, D., Pielichowski, J., Kononenko, Y.T., Kushnir, K.M. , Kudrya, V.Y., Hanusek, A., Space Configuration and Luminescence Properties of Polyphosphazenes with Carbazole-Containing Side Groups, *J. Mol. Liq.*, 105, 185-190, 2003.
60. Kasha, M., Rawls, H.R., Correlation of Orbital Classification of Molecular Electronic Transitions with Transition Mechanism - Aromatic Amines, *Photochem. Photobiol.*, 7, 561-& ,1968.
61. Lim, E.C., Chakrabarti, S.K., Intramolecular Charge-transfer Transitions and Spin-orbit Coupling in Heteroaromatic Molecules ,*Chem. Phys. Lett.* 1, 28-31, 1967.
62. Lim, E.C., Chakrabarti, S.K., Role Of L- $\alpha$ Transitions in Spin-Orbit Coupling of Aromatic Amines - Phosphorescence of Aniline and Its N-Alkyl Derivatives , *J. Chem. Phys.* 47(11,) 4726&, 1967.
63. Adams, J.F. , Mantulin, W.W., Huber, J.R. , Effect of Molecular Geometry on Spin-Orbit Coupling of Aromatic-Amines in Solution - Diphenylamine, Iminobibenzyl, Acridan, and Carbazole , *J. Am. Chem. Soc.* 95, 5477 -5481, 1973.
64. Bonesi, S.M., Erra-Balselis, R., Electronic Spectroscopy of Carbazole AnDN-AnDC-Substituted Carbazoles in Homogeneous Media and in Solid Matrix, *J. Luminescence*, 93, 51-74, 2001.
65. Collison, C. J. , Rothberg, L. J. , Treemanekarn, V., Li, Y., Macromolecules Conformational Effects on the Photophysics of Conjugated Polymers: A Two Species Model for MEH-PPV Spectroscopy and Dynamics, *Macromolecules*, 34, 2346-1352, 2001.
66. Gustafsson, G., Cao, Y., Treacy. G. M., Klavetter, F., Colaneri N., Heeger, A. J., Flexible Light-Emitting Diodes Made From Soluble Conducting Polymers, *Nature*, 357, 477-479, 1992.

67. Friend, R. H. , Gymer, R. W., Holmes, A. B., Burroughes, J. H., Marks, R. N., Taliani, C., Bradley, D. D. C., Dos Santos, D. A., Brédas, J. L., Lögdlung M., Salaneck, W. R. , Electroluminescence in Conjugated Polymers, *Nature* 397, 121-128, 1999.
68. N. Serdar Cariciftci, Primary Photoexcitations in Conjugated Polymers: Molecular Exciton Versus Semiconductor Band Model, World Scientific Publishing Co., Singapore, 1997.
69. T. P. Nguyen, V. H. Tran, P. Destruel, D. Oelkrug, "Optical Spectroscopy Investigation of Phenylene Vinylene Oligomers", *Synthetic Metals*, 101, 633-634, 1999.
70. Chang, R. Hsu, J. H., Fann, W. S. , Liang, K. -K., Chiang, C. H., Yu, J., Chang, E. C., Chuang, K. R., Chen, S. A. , Experimental And Theoretical Investigations of Absorption and Emission Spectra of the Light-Emitting Polymer MEH-PPV In Solution, *Chem. Phys. Lett.*, 317, 142-152, 2000.
71. Lemmer, U., Heun, S. , Mahrt, R. F., Scherf, U., Hopmeier, M., Siegner, U. , Gobel, E. O., Mullen, K., Bassler, H., Aggregate Fluorescence in Conjugated Polymers, *Chem. Phys. Lett.*, 240, 373-378, 1995.
72. Nguyen, T.-Q., Martini, I. B., Liu, J., Schwartz, B. J., Controlling Interchain Interactions In Conjugated Polymers: The Effects of Chain Morphology on Exciton-Exciton Annihilation and Aggregation in MEH-PPV Films, *J. Phys. Chem. B* ,104, 237-255, 2000.
73. Yu, J. W., Hsu, J. H., Chuang, K. R., Chao, C. L., Chen, S. A., Kao, F. J., Fann, W. S., Lin, S. H., Experimental and Theoretical-Studies of Absorption and Photoluminescence Excitation-Spectra of Poly(P-Phenylene Vinylene), *Synth. Met.*, 74, 7-13, 1995.
74. Yu, J., Hayashi, M., Lin, S. H. , Hsu, J. H., Chao, C. I., Chuang, K. R., Chen, S. A., Temperature Effect on the Electronic Spectra of Poly (P-Phenylenevinylene), *Synth. Met.* 82, 159-166, 1996.

75. Frank, C.W., Harrah, L.A., Excimer Formation in Vinyl Polymers 2. Rigid Solution of Poly(2-Vinyl-Naphtalene) and Polystyrene. *J.Chem. Phys.*, 61, 1526-1541, 1974.
76. Frank, C.W., Garshgari, M., Excimer Fluorescence as a Molecular Probe of the Glassy State. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, 180, 124-Poly, 1980.
77. Semerak, S. N., Frank. C. W., Excimer Fluorescence As Molecular Probe For Blend Miscibility.3. Effect of Molecular Weight of The Host Matrix. *Macromolecules*, 14 , 443-449, 1981.
78. Semerak, S. N., Frank. C. W., Excimer Fluorescence As Molecular Probe For Blend Miscibility. 6. Effect of the Molecular Weight in Blends of Poly(2-Vinyl-Naphtalene) with Poly (Methyl-Methacrylate), *Macromolecules*, 17, 1148-1157, 1984.
79. Semerak, S. N., Frank. C. W., Energy Migration in Aromatic Vinyl Polymers, Poly(2-Vinyl- Naphtalene) and Polystyrene. *J. Chem.*, 63, 1328-1332, 1985.
80. Semerak, S. N., Frank. C. W., Effect of Molecular-Weight on Blend Miscibility – A Study of Excimer Fluorescence., *Adv. Chem. Ser.*, 206, 77-100, 1984.
81. Gelles, R., Frank, C.W., Phase-Separation in Polystyrene/Poly(Vinyl-Methyl-Ether) Blends as Studied by Excimer Fluorescence, *Macromolecules*, 15, 1486-1491.
82. Dong, L. Hill, D.J.T., Cai., Y., Zheng, J., Miscibility in Blends of Polystyrene and Poly(Methyl-Methacrylate) Studied by Non-Radiative Energy Transfer. *Polym. Bull.*, 32, 347-352, 1994.
83. Webber, S.E., Photonharvesting Polymers, *Chem. Rev.*, 90, 1469-1482, 1990.
84. Soutar, I, Phillips, D. In *Photophysical Tools in Polymer Science*, Winnik, M.A., Ed. Reidel Publishing Co. Dordrecht, 97-129, 1986.
85. Iyengar, N., Harrison, B., Duran, R.S., Schanze, K.S., Reynolds, J.R., Morphology Evolution in Nanoscale Light-Emitting Domains in MEH-PPV/PMMA Blends *Macromolecules*, 36, 8978-8985, 2003.

86. Mark, H.F., Bikales, N.M., Overberger, C.G., Menges, G., Kroschwitz, J.I., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol 12, John Wiley & Sons, New York, 1989.
87. Muniz, E. C., Miscibilidade e Separação de Fases de Blendas Poliméricas – Tese de Doutorado – Unicamp- Capimas/Sp -1993.
88. Hashimoto, T., Structure Formation In Polymer Mixtures By Spinodal Decomposition. In Current Topics in Polymer Science, Cap 6.1, 199-242, Hanser Publishing, Munich. Ed. R.M. Ottembrite 1987.
89. Koningsveld, R., Kleitjens, L.A., Liquid-Liquid Phase Separation In Multicomponent Polymer System XV. Thermodynamic Aspects of Polymer Compatibility, Br. Polym. J., 9(3), 212-216, 1977.
90. Cahn, J.W., Hilliard, J.E., Free Energy of a Non-Uniform System I. Interfacial Free Energy, J. Chem. Phys., 28, 258-267, 1958.
91. Kleitjens, L.A., Developments in The Thermodynamics of Polymer Systems, Fluid Ph. Eq., 53, 289-302, 1989.
92. Gulmine J V, Akcelrud L, Correlations Between the Processing Variables and Morphology of Crosslinked Polyethylene , J. Appl. Polym. Sci, 94, 222-230, 2004.
93. Gulmine J V, Akcelrud L, Correlations Between Structure and Accelerated Artificial Ageing of XLPE , Eur. Pol. J.,42,553-562, 2006.
94. Creary, X., Tosylhydrazone Salt Pyrolyses: Phenyl diazomethanes, Org. Synth., 64, 207-211, 1986.
95. Silva, S., Oles, A. F., Thomas, J. K., Photochemistry Of 1-Pyrenyldiazomethane, Photochem. Photobiol., 54, 511-516, 1991.
96. Liu, Y. S., Ware, W. R., Photophysics of Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons Adsorbed on Silica-Gel Surfaces .1. Fluorescence Lifetime Distribution Analysis: An Ill-Conditioned Problem, J. Phys. Chem., 97, 5980-5986, 1993.
97. Atvars, T.D.Z.; Talhavini, M. Modifications in a Spectrofluorometer for Usage Dedicated to Polymer Relaxation Analysis, Quim. Nova, ,18, 298-300, 1995.

98. Mark, H.F., Bibales, N.M., Overberger, G.C., Menges, G., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2<sup>nd</sup> Edition, Wiley-Interscience, New York, 1986.
99. Xu, J.Q., Luo, C.P., Atvars, T.D.Z., Weiss R.G., Covalently-Attached 1-Pyrenylmethyl Groups as a Probe of Temperature-Dependent Relaxation Processes in Polyethylene Films , Res. Chem. Intermed.,30, 509-525, 2004.
100. Dadbin, S., Frounchi, M., Saeid, M.H., Gangi F., Molecular Structure and Physical Properties of E-beam Crosslinked Low-density Polyethylene for Wire and Cable Insulation Applications, J. Appl. Polym. Sci., 86, 1959-1969, 2002.
101. Heinz-Helmut Perkampus, Uv-Vis Atlas of Organic Compounds, Second Edition: Part 2, Vch Publishers, New York, 1992.
102. Yamaki, S.B., Weiss, R.G., Atvars, T.D.Z., Selective Attachment of Pyrenyl Groups to Ethylene-Co-Vinyl Acetate Copolymers: Dynamic and Static Fluorescence Studies, Photochem. Photobiol. Sci., 1, 649-655, 2002
103. Zimmerman, O.E., Weiss, R. G., Pyrene Photochemistry in Solid n-Alkane Matrices: Comparisons with Liquid-Phase Reactions, J. Phys. Chem. A, 103, 9794-9804, 1999.
104. Winnik, M.A., Photophysical and Photochemical Tools in Polymer Science, D. Reidel Publish. Co., Dordrecht, 1986.
105. Guillet J., Polymer Photophysics and Photochemistry, Cambridge University Press, Cambridge, 1985.
106. Bloise, A. C., De Azevedo, E.R., Cossiello, R. F., Bianchi, R. F., Balogh, D. T., Faria, R. M., Atvars, T. D. Z., Bonagamba, T. J., Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Study of Relaxation Processes in MEH-PPV, Phys. Rev. B., 71,174-202, 2005
107. Schurr, O., Yamaki, S.B., Wang, C.H., Atvars, T.D.Z., Weiss, R.G., Investigation of Temperature-Dependent Relaxation Processes in Polyethylene Films by Covalently Attached Anthryl Probe, Macromolecules, 36, 3485-3497, 2003.

108. Martins, T.D.; Yamaki, S.B.; Prado, E.A.; Atvars, T.D.Z. ; Broadening Of The Fluorescence Spectra Of Hydrocarbons in Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers and The Dynamics of the Glass Transition J. Photochem. Photobiol. A-Chem. 2003,156, 91-103.
109. Zimmerman, O.E., Weiss, R.G., Static And Dynamic Fluorescence From Alpha,Omega-Di(1-Pyrenyl)Alkanes in Polyethylene Films. Control of Probe Conformations and Information About Microstructure of The Media, J. Of Phys. Chem. A, 102 , 5364-5374, 1998.
110. Cossiello, R. F., Akcelrud , L., Atvars, T. D. Z. , Solvent and Molecular Weight Effects on Fluorescence Emission of MEH-PPV, J. Braz. Chem. Soc., Vol. 16, 74-86, 2005.
111. Machado, A.M., Da Motta Neto, J.D., Cossiello, R.F., Atvars, T.D.Z , Ding, L., Karasz, F.E., Akcelrud, L. , Photophysical Study of a Conjugated–Non-Conjugated PPV-Type Electroluminescent Copolymer, Polymer, 46, 2452–2460, 2005.
112. Ciuprina F, Teissedre G, Fillippini Jc. Polyethylene Crosslinking and Water Treeing, Polymer 42, 7841-7846, 2001.
113. Das-Gupta, D.K., Barbarez, M. K., Electronic Conduction in Polyethylene Films , J. Phys. D-Appl. Phys. 6, 867-871, 1973.
114. Pouchert, C.J., The Aldrich Library of Infrared Spectra, Edition III, Milwaukee: Andrich Chem., 1981.
115. Nist Chemistry Webbook – [Http://Webbook.Nist.Gov/Chemistry](http://Webbook.Nist.Gov/Chemistry), Base de Dados de Referência Padrão do NIST, Número 69 – Publicada em Junho, 2005
116. Ehlich, D., Sillescu, H., Tracer Diffusion at the Glass Transition, Macromolecules, 23, 1600-1610, 1990.
117. Rutkaite, R.; Buika, G.; Grazulevicius, J.V. Fluorescence Properties of Carbazolyl-Containing Amphiphilic Copolymers, J., Photochem. Photobiol. A., 138, 245-251, 2001.

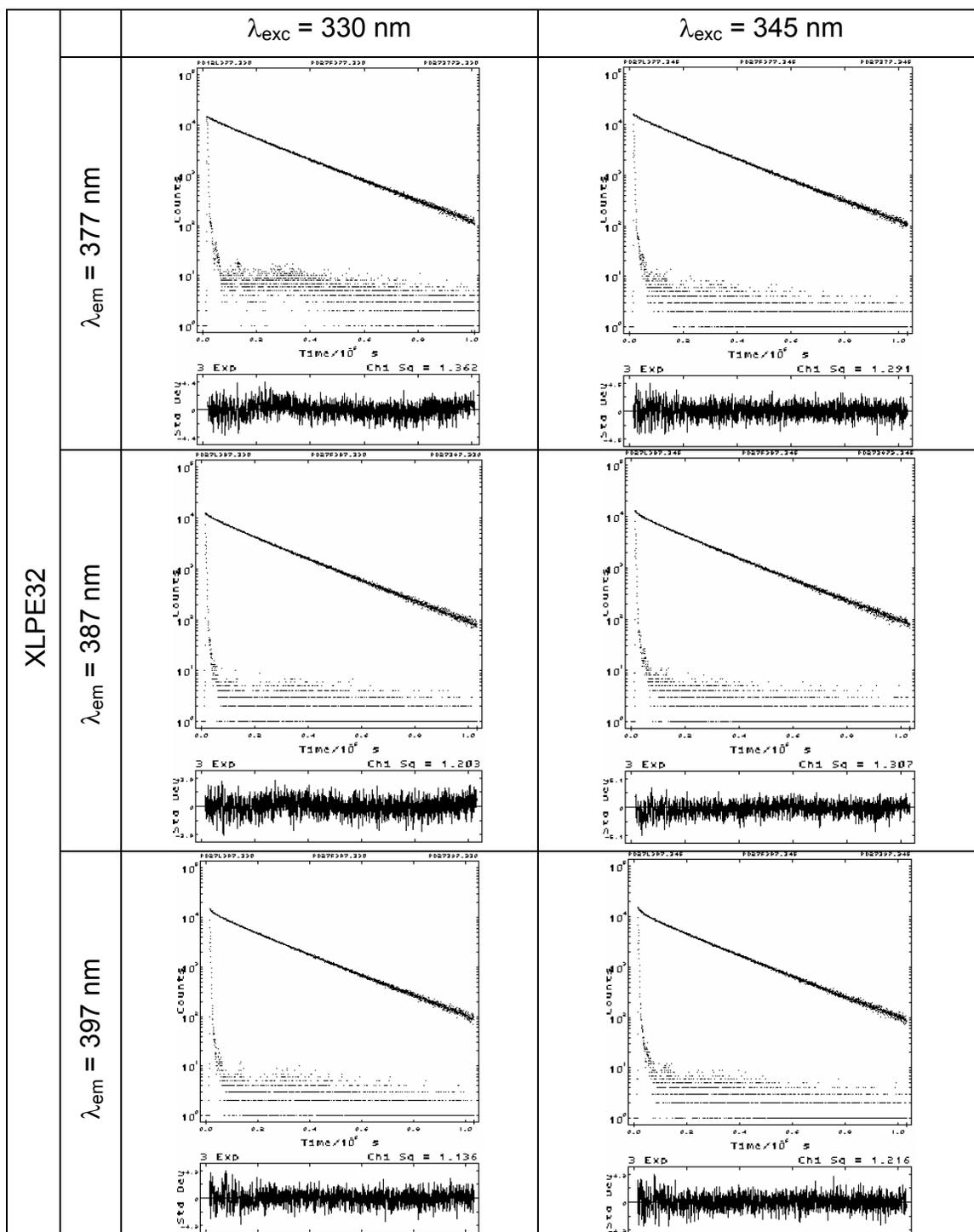
118. Heijboer, J., Baas, M. A., Van de Graaf, B. ,. Hoefnagel, M. A , A molecular mechanics study on rotational motions of side groups in poly(methyl methacrylate) *Polymer*, 28, 509-513, 1987.
119. Amparo, R. G., Soria, V., Figueruelo, J. B. , Calleja, R. D. , Dielectric And Dynamic-Mechanical Relaxations in Methyl Methacrylate and Methyl Isopropenyl Ketone Copolymers , *Polymer*, 29, 981-986, 1988.
120. H. Deutsch, E. A. Hoff, W. Reddish, Relation Between the Structure of Polymers and Their Dynamic Mechanical and Electrical Properties. Part I. Some Alpha-Substituted Acrylic Ester Polymers *J. Polym. Sci.*,13, 565-582, 1954.
121. Hyde, P. D., Evert, T. E., Cicerone, M. T., Ediger, M. D., Rotational Motion of Molecular Probes in Ortho-Terphenyl and Cis-Polyisoprene ,*J. Non-Cryst. Solids*, 42, 131-147,1991.
122. Williams, J., Eisenberg, A., Methyl-Group Tunneling And Viscoelastic Relaxation In Poly(Methyl Methacrylate), *Macromolecules*, 11, 700-707, 1978.
123. Nayak, M.K., Dogra, S.K., Inter and Intramolecular Hydrogen Bond in Methyl-2-Hydroxy-9h-Carbazole-Carboxylate: Effect of Solvents and Acid Concentration, *J. Photochem. Photobiol. A*, 161, 169-183, 2004.
124. Sarkar, A.; Chakravorti, S. A Solvent-Dependent Luminescence Study on 9-Phenyl Carbazole, *J. Luminescence*, 78, 205-211, 1998. B.Keyanpour, M.R., Ledwith, A., Hallam, A., North, A.M., Breton, M., Hoyle, C., Guillet, J.E., Some Photophysical Properties of Five New Carbazole-Containing Methacrylate Polymers, *Macromolecules*, 11, 1114-1118, 1978.
125. Bouchard, J., Belletete, M., Durocher, G., Leclerc, M., Solvatochromic Properties of 2,7-Carbazole-Based Conjugated Polymers , *Macromolecules*, 36, 4624-4630, 2003.
126. Davidson, K., Soutar, I., Swanson, L., Yin, J., Photophysics Of Carbazole-Containing Systems. 1. Dilute Solution Behavior of Poly(N-Vinyl Carbazole)

- and N-Vinylcarbazole/ Methyl Acrylate Copolymers, *J. Polym. Phys.*, 35, 963-978, 1997.
127. Itaya, A., Okamoto, K., Kusabayashi, S., Emission Spectra of the Vinyl Polymers with Pendant Carbazolyl Groups, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 49, 2082-2088, 1976.
128. Skilton, P.F., Ghiggino, K.P., Temperature-Dependence of Excimer Formation In N-Vinyl Carbazole Polymers, *Polymer Photochem.*, 5, 179-190, 1984.
129. Itagaki, H., Obukata, N., Okamoto, A., Horie, K., Mita, I., Kinetic Studies on the Formation of Two Intramolecular Excimers in Substituted Dinaphthylpropanes, *J. Am. Chem. Soc.* 104, 4469-4477, 1982.
130. Tagawa, S., Washio, M., Tabata, Y., Picosecond Time-Resolved Fluorescence Studies of Poly(N-Vinylcarbazole) Using a Pulse-Radiolysis Technique, *Chem. Phys. Lett.*, 68, 276-281, 1979.
131. Giro, G., Orlandi G., Temperature-Dependence of the Fluorescence-Spectra of Poly-N-Vinylcarbazole Films from 300-K to 550-K - Evidence for Monomer Emission ,*Chem. Phys.*, 160, 145-150, 1992.
132. Rippen, G; Kaufmann, G; Klopffer, W., Luminescence of Poly(N-Vinylcarbazole) Films at 77-K .1. Fluorescence, Phosphorescence and Delayed Fluorescence, *Chemical Physics*, 52, 165-177, 1980.
133. Klopffer, W. Luminescence Of Poly(N-Vinyl-Carbazole) Films at 77k .2. Kinetic-Model of Exciton Trapping and Annihilation *Chem. Phys.*, 57, 75-87, 1981. B. Klopffer, W., Transfer Of Electronic Excitation Energy In Polyvinyl Carbazole, *J. Chem. Phys.*, 50, 2337-2343, 1969.
134. Buchberger, E.M., Mollay, B., Weixelbaumer, W.D., Kauffmann, H.F., Klopffer, W., Excited State Relaxation in Bichromophoric Rotors: Time-Resolved Fluorescence of 1,3-Di (N-Carbazolyl) Propane: A Three-State Analysis, *J. Chem. Phys.*, 89, 635-652, 1988

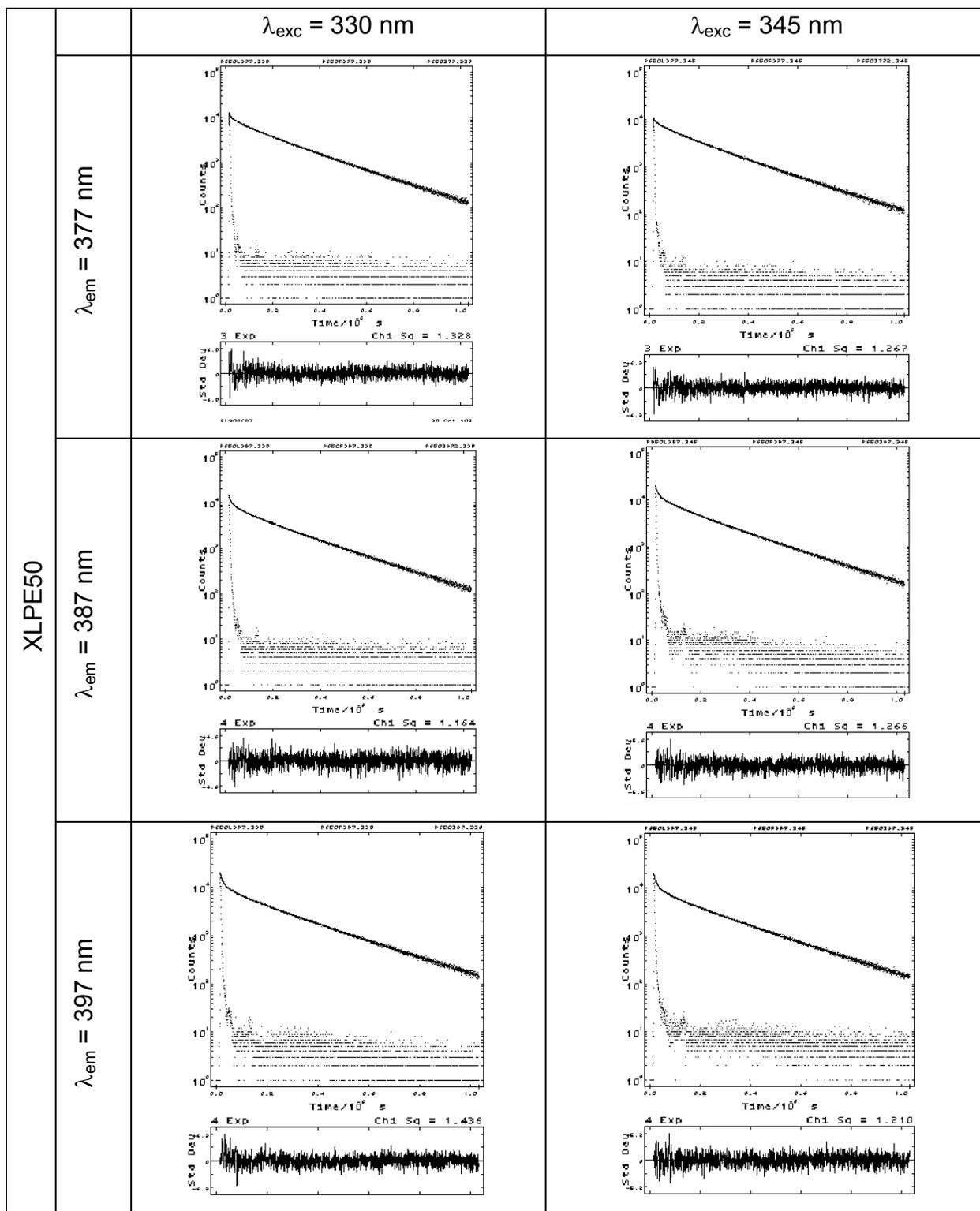
135. Itaya, A., Sakai, H., Masuhara, H., Excimer Dynamics of Poly(N-Vinylcarbazole) Films Revealed by Time-Correlated Single Photon Counting Measurements, *Chem. Phys. Lett.*, 138, 231-236, 1987.
136. Solaro, R., Galli, G., Masi, F., Ledwith, A., Chellini, E., Synthesis, Stereochemistry and Fluorescence Properties of Polystyrenes Having Carbazole Substituents, *Eur. Polym. J.*, 19, 433-438, 1983.
137. Sakurovs, R., Ghiggino, K.P. Temperature Dependence of Tryptophan and Tyrosine Luminescence in Poly (Vinyl Alcohol) Films, *Aust. J. Chem*, 34, 1367-1372, 1981.
138. Klopffer M.H.; Bokobza L.; Monnerie L. Analysis of Polymer Mobility by Fluorescence Spectroscopy *Macromolecular Symposia*, 119, 119-128, 1997.
139. Bokobza, L. Investigation of Local Dynamics of Polymer-Chains in the Bulk by the Excimer Fluorescence Technique, *Prog. Polym. Sci.*, 15, 337-360, 1990.
140. Becker-Guedes F, De Azevedo E.R., Bonagamba T.J., Schmidt-Rohr K, Solid-State Exchange NMR Characterization of Segmental Dynamics in Glassy Poly(Alkyl Methacrylate)s, *Appl. Magnetic Resonance*, 27, 383-400 2004.
141. Baas, J. M. A.; Graaf, V. B. ; Heijboer, J. A Molecular Mechanics Investigation Into the Mechanism of the Low Temperature Relaxations of Three Poly(Alkyl Methacrylates), *Polymer*, 32, 2141-2145, 1991.
142. Chang L.L., Woo, E.M., Miscibility, Morphology and Thermal Characterization of an Acrylic/Styrenic Blend System. Poly(Cyclohexyl Methacrylate) And Poly( Alpha-Methyl Styrene), *Polym. J.*, 33, 13-17, 2001.
143. Andrade, M.L., Atvars, T.D.Z., Probing Interchain Interactions in Emissive Blends of Poly[2-Methoxy-5-(2'-Ethylhexyloxy)-P-Phenylenevinylene] with Polystyrene and Poly(Styrene-Co-2-Ethylhexyl Acrylate) by Fluorescence Spectroscopy, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2006, Aceito Para Publicação

144. De Deus, J.F., Andrade, M.L., Atvars, T. D.Z., Akcelrud, L., Photo and Electroluminescence Studies of Poly(Methyl Methacrylate-co-9-Anthryl Methyl Methacrylate), *Chem. Phys.* 297, 177-186, 2004 .
145. Hoegl, H., Photoelectric Effect in Polymers and Their Sensitization by Dopants, *J. Phys. Chem.*, 69, 755-766, 1965.
146. Somersall, A.C., Guillet, E.J., Triplet-Triplet Annihilation and Excimer Fluorescence in Poly(Naphthyl Methacrylate), *Macromolecules*, 6, 218-223, 1973.
147. Belletete, M., Bouchard, J., Leclerc, M., Durocher, G., Photophysics and Solvent-Induced Aggregation of 2,7-Carbazole-Based Conjugated Polymers., *Macromolecules*, 38, 880-887, 2005.
148. Marletta, A., Gonçalves V.C., Balogh, D.T., Effect Of Temperature on Emission of MEH-PPV/PS Solid-State Solution , *Journal Of Luminescence*, 116, 87–93, 2006.
149. Schwartz, B.J., Conjugated Polymers as Molecular Materials: How Chain Conformation and Film Morphology Influence Energy Transfer and Interchain Interactions , *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 54, 141–72, 2003  
B. Klopffer, W., Energy Transfer And Trapping In Rigid Solutions Of Aromatic Polymers, *Spectrosc. Lett.*, 11, 863-876, 1978.
150. Campbell, I.H., Smith, D.L., Consistent Time of Flight Mobility Measurements and Polymer Light-Emitting Diode Current-Voltage Characteristics, *Appl. Phys. Lett.*, 74, 2809-2811, 1999.
151. Cariou, J.M., Dugas, J., Martins, L., Michel, P., Refractive-Index Variations With Temperature of PMMA and Polycarbonate, *Appl. Opt*, 25(3), 334-336, 1986.
152. Singh, S., Refractive Index Measurement and Its Applications, *Phys. Script.*, 65, 167-180, 2002.

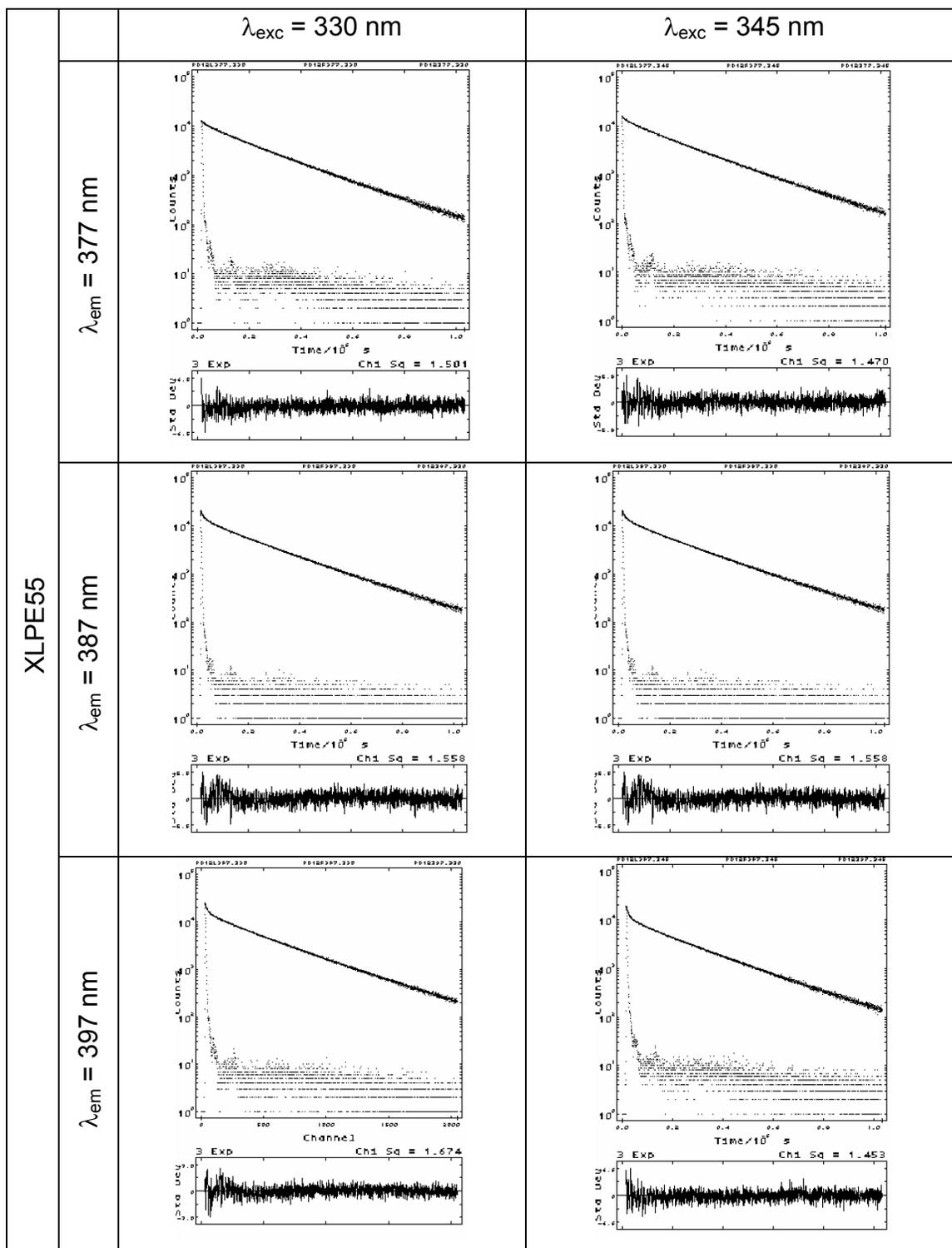
## ***VII. APÊNDICE***



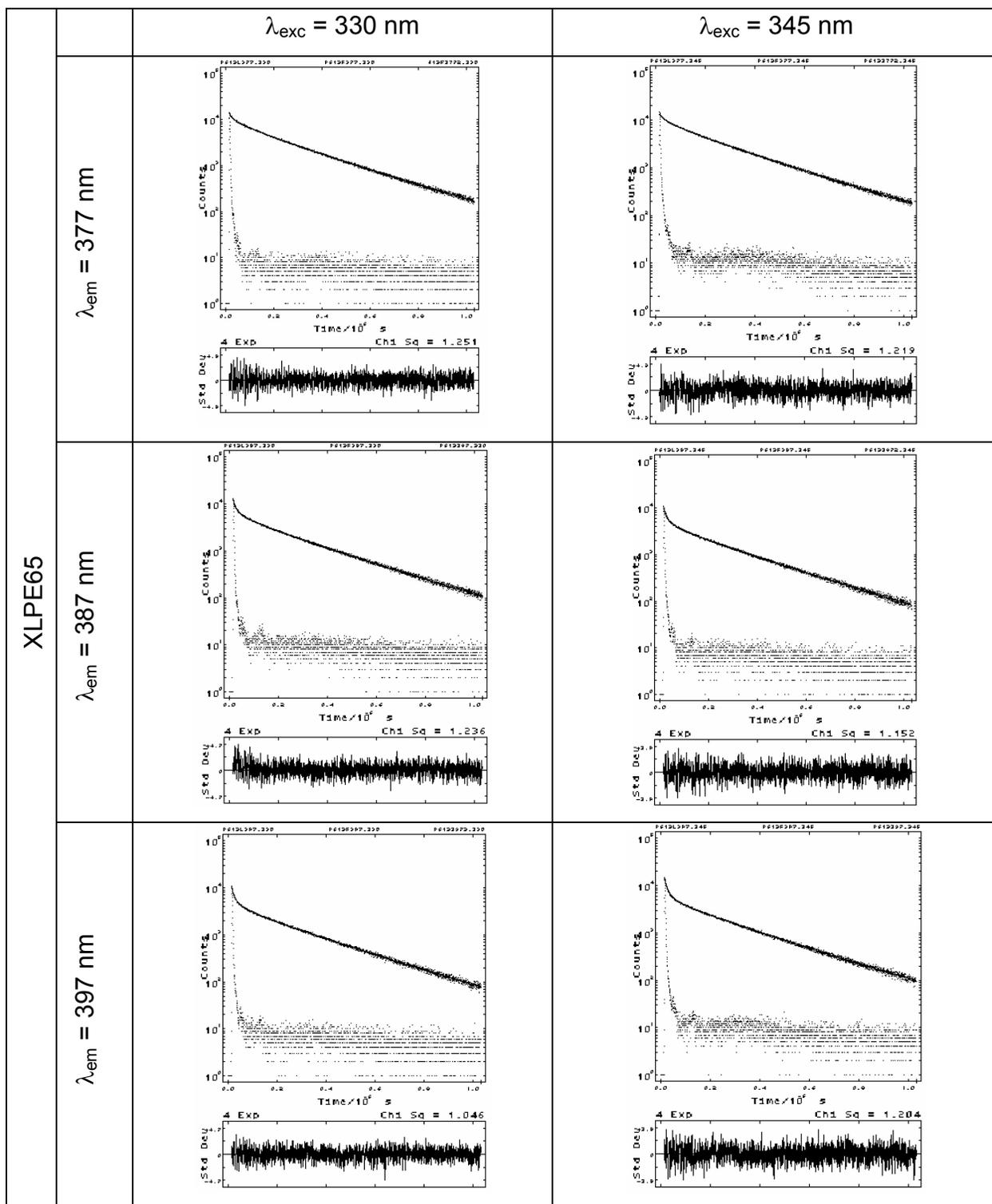
**Figura 1:** Curvas de decaimento de fluorescência do 1-pirenila  $1,76 \times 10^{-6} \text{ mol kg}^{-1}$  em XLPE32 (teor de gel 32%, espessura 954  $\mu\text{m}$ )



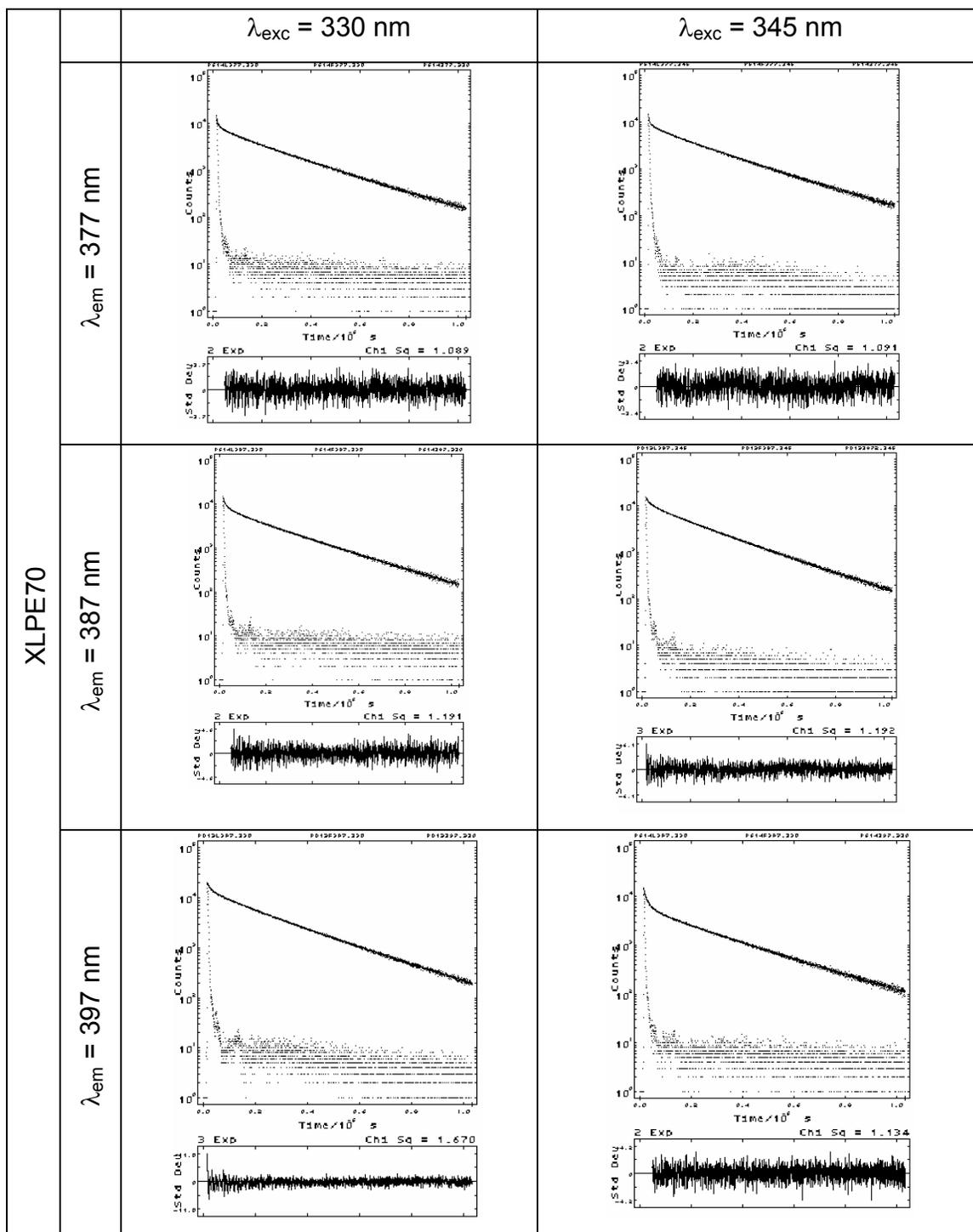
**Figura 2:** Curvas de decaimento de fluorescência do 1-pirenila  $1,19 \times 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$  em XLPE50 (teor de gel 50%, espessura  $929 \mu\text{m}$ ).



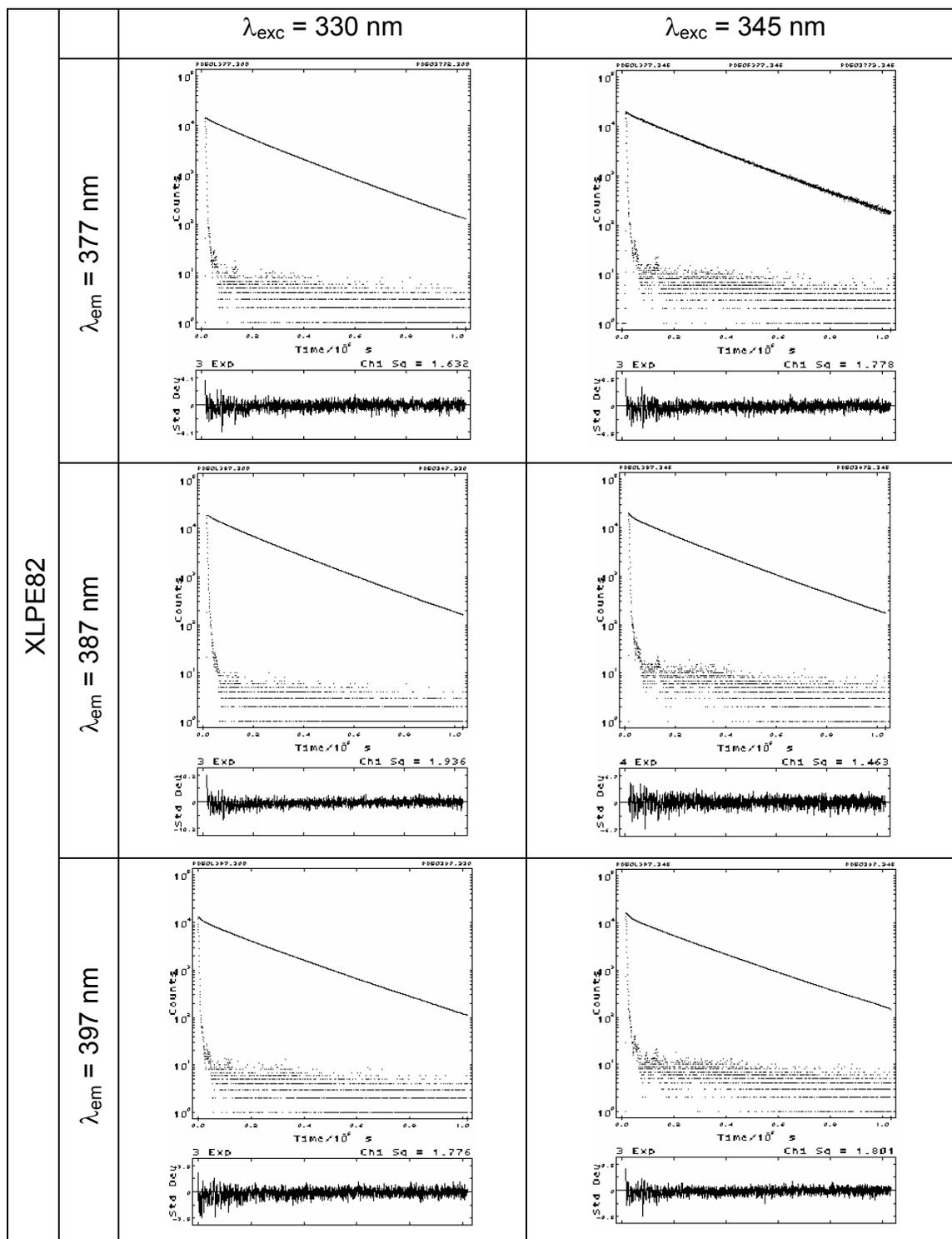
**Figura 3:** Curvas de decaimento de fluorescência do 1-pirenila  $4,52 \times 10^{-6} \text{ mol kg}^{-1}$  em XLPE55 (teor de gel 55%, espessura  $102 \mu\text{m}$ ).



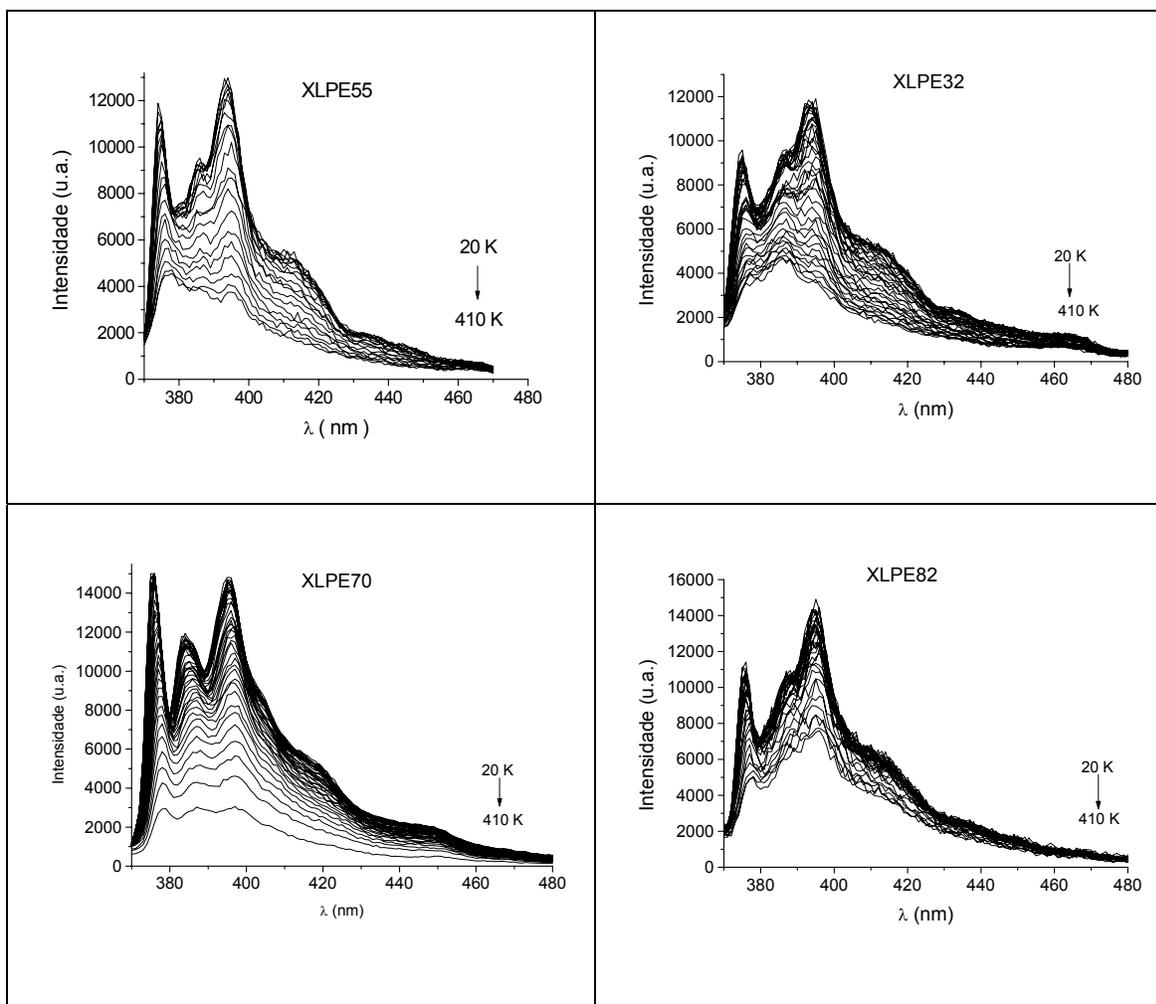
**Figura 4:** Curvas de decaimento de fluorescência de 1-pirenila  $5,57 \times 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$  XLPE65 (teor de gel 65%, espessura  $65 \mu\text{m}$ ).



**Figura 5:** Curvas de decaimento de fluorescência do 1-pirenila  $5,02 \times 10^{-6} \text{ mol kg}^{-1}$  XLPE70 (teor de gel 70%, espessura  $36 \mu\text{m}$ ).



**Figura 6:** Curvas de decaimento de fluorescência do 1-pirenila  $6,32 \times 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$  XLPE82 (teor de gel 82%, espessura  $957 \mu\text{m}$ ).



**Figura 7 :** Espectros de fluorescência obtidos para uma seleção de polietilenos com grau de reticulação e espessuras distintas, na faixa de temperatura de 20 a 410 K.

### **VII.a. Espécies emissoras nos XLPE**

A ausência da emissão de fluorescência em condições fotoestacionárias de espécies exciméricas é um fator importante para o estudo das relaxações que ocorrem no material polimérico quando se utiliza técnicas espectroscópicas porque as técnicas atêm-se às variações nas propriedades fotofísicas da molécula

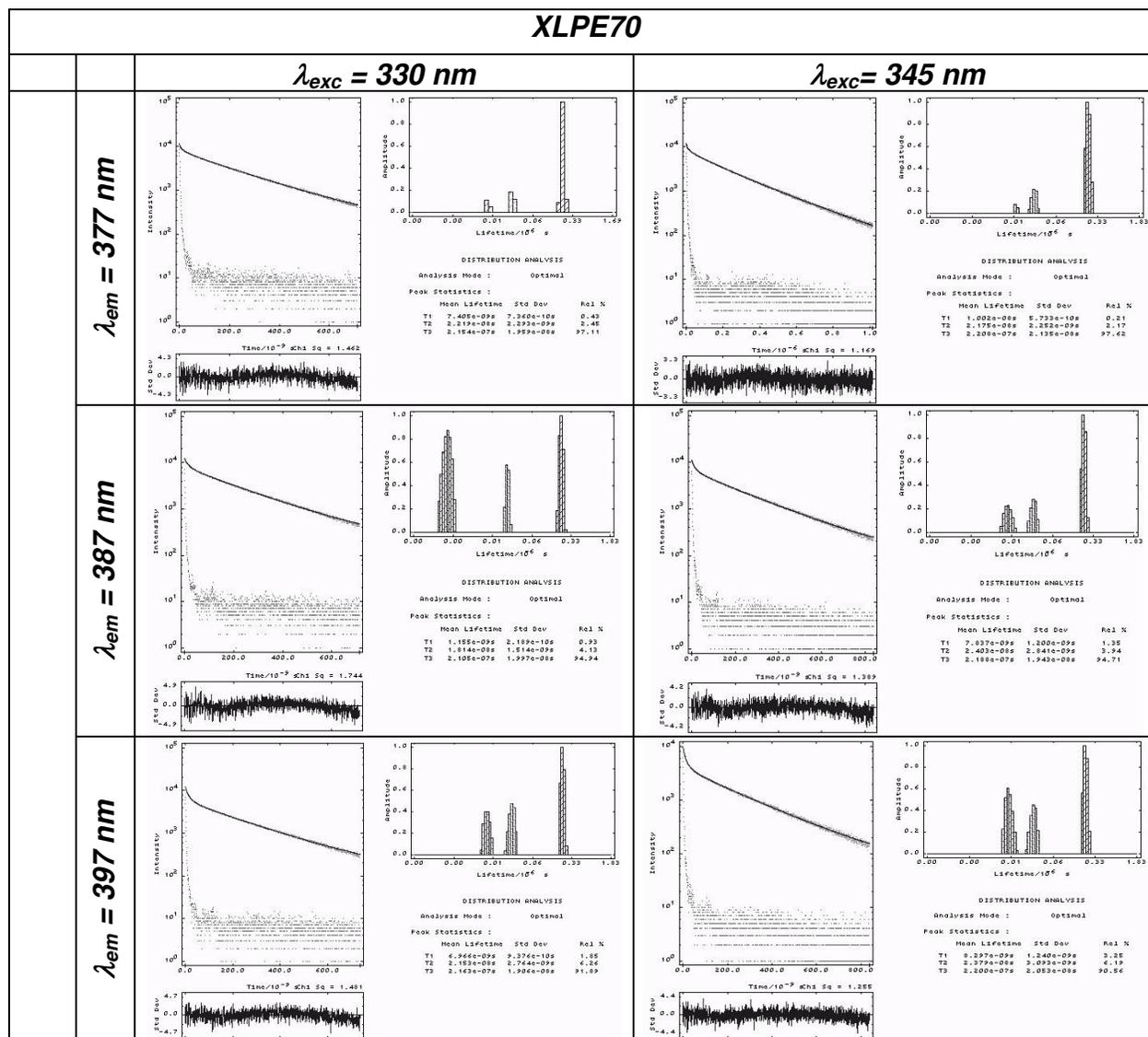
isolada. Isto porque a análise é baseada na influência da temperatura nos processos de desativação não-radiativas que, na verdade, são devidas tanto a eventos unimoleculares quanto a bimoleculares. Quando se pode restringir estes processos de desativação a eventos puramente unimoleculares, a análise pode ser reduzida às funções de Arrhenius e os processos bimoleculares de transferência de energia e formação de agregados podem ser desconsiderados ou avaliados apenas qualitativamente.

Os valores dos tempos de decaimento obtidos para as amostras estão na faixa de 220-230 ns, no entanto, algumas variações em torno desses valores parecem ocorrer quando se monitora o decaimento da fluorescência utilizando-se comprimentos de onda de excitação e de emissão diferentes:

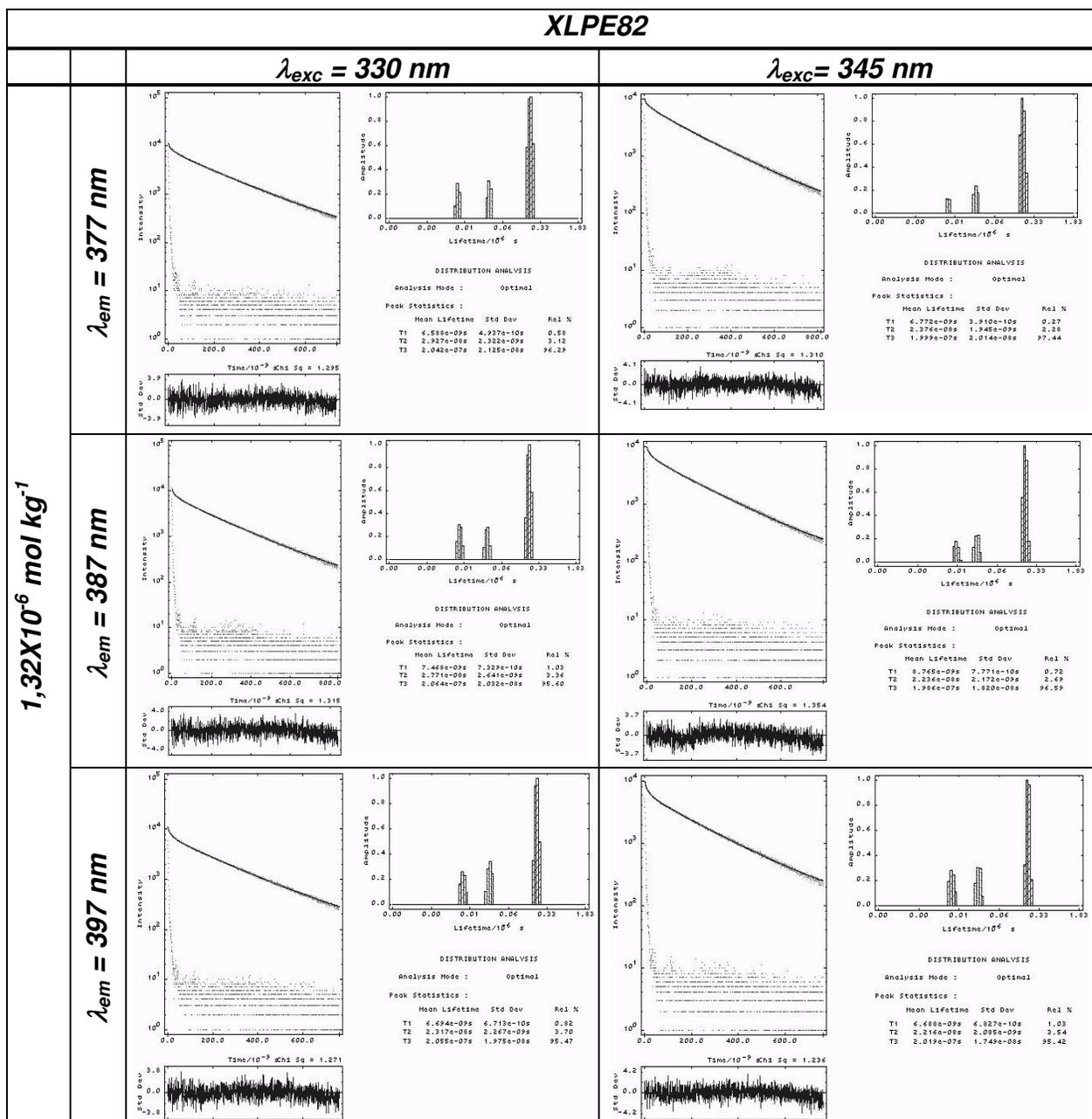
1. na maioria dos casos há uma diminuição do valor de decaimento quando se monitora a amostra utilizando 377 nm como comprimento de onda de emissão e 345 nm para a excitação.
2. Os tempos de decaimento mais curtos são obtidos para a amostra XLPE36, que apresenta um teor de gel de 36% e espessura de 954  $\mu\text{m}$  e os tempos de decaimento mais longos são obtidos para a amostra XLPE70, com teor de gel de 70% e espessura 36  $\mu\text{m}$ .
3. Quando se compara os tempos de decaimento obtidos para amostras com teores de gel parecidos, mas com espessuras diferentes, como é o caso das amostras XLPE32 com XLPE36 e XLPE70 e XLPE82, nota-se que as amostras mais espessas apresentam um tempo de decaimento mais curto.

Com esse conjunto de dados, percebe-se que pode haver uma relação entre a porcentagem de cadeias reticuladas e o tempo de decaimento das moléculas de pireno covalentemente ligadas aos polímeros, o que pode permitir uma descrição das características morfológicas das matrizes poliméricas através da observação do comportamento luminescente da sonda em seu interior. Um tratamento da distribuição dos tempos de decaimento de fluorescência foi realizado com o intuito de se determinar a eventual existência

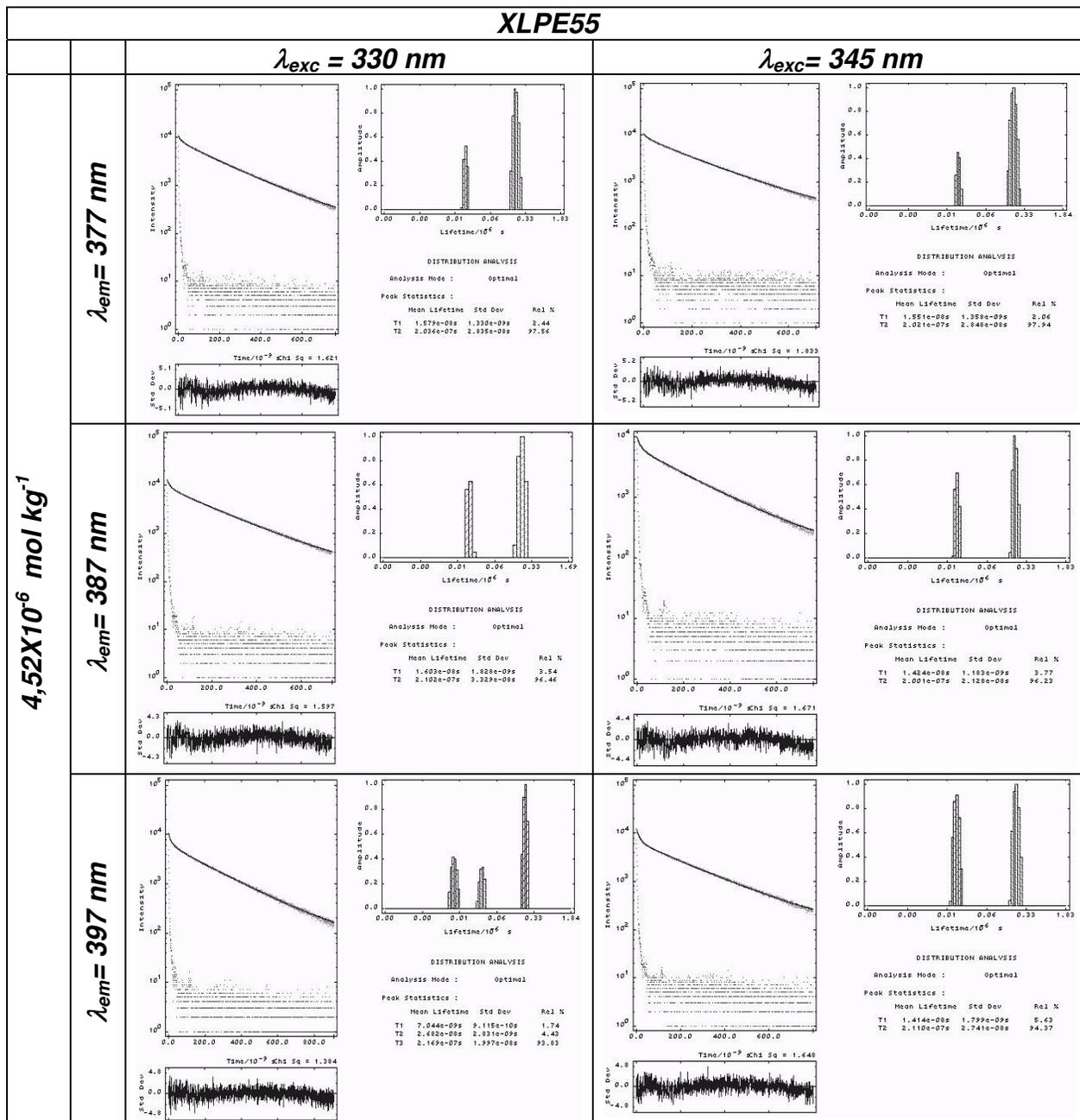
de sondas em sítios diferentes, que influenciem a resposta óptica do pireno de forma que essas diferenças sejam caracterizadas. As curvas resultantes deste tratamento, comparando-se os diferentes graus de reticulação e espessuras, estão nas figuras 8 a 10.



**Figura 8:** Análise de distribuição dos tempos de vida obtidos com variação de comprimentos de onda de emissão e de excitação para as amostras na concentração de 1-pirenila de  $5,02 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  para XLPE70.



**Figura 9:** Análise de distribuição dos tempos de vida obtidos com variação de comprimentos de onda de emissão e de excitação para as amostras na concentração de 1-pirenila de  $1,32 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  para XLPE82.



**Figura 10:** Análise de distribuição dos tempos de vida obtidos com variação de comprimentos de onda de emissão e de excitação para as amostras na concentração de 1-pirenila de  $4,52 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  para XLPE55.

As curvas de decaimento de fluorescência que foram analisadas por distribuição do tempo de decaimento, foram comparadas quanto à influência do grau de reticulação e da espessura. Assim, amostras com graus de reticulação próximos, mas com espessuras diferentes, como o XLPE70 e o XLPE82 e de amostras com espessuras semelhantes e graus de reticulação diferentes, como o XLPE82 e o XLPE55 tiveram suas curvas de decaimento, que foram obtidas em comprimentos de onda de excitação e de emissão distintas, comparadas umas às outras, para que se possa identificar a presença de outra espécie emissora diferente do pireno monossustituído. Se há alguma outra espécie emissora presente no polímero, a intensidade de sua emissão será aumentada quando se procede a sua excitação preferencial, em comprimento de onda distinto do máximo observado para a espécie pirenílica monossustituída. As curvas, mais uma vez, não são influenciadas pela variação do comprimento de onda, tanto de excitação quanto de emissão. Além disso, a distribuição dos tempos de vida mostra um decaimento monoexponencial, com um tempo de vida em torno de 200 ns de participação de mais de 95% para todas as curvas analisadas. Assim, o resultado da análise destes dados mostra que há apenas uma espécie que emite a fluorescência, independentemente do grau de reticulação ou a diferença na espessura da amostra, indicando que estes fatores não contribuíram significativamente para um aumento de concentração local.