

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

Tese de Doutorado

**ESTUDOS DE RELAXAÇÕES EM COPOLÍMEROS DE
ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA POR
FOTOLUMINESCÊNCIA E ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA**

EDGARDO A. PRADO

Orientador: Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars

Campinas, julho de 2001

**UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL**

**UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE**

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

P882e

Prado, Edgardo A.

Estudos de relaxações em copolímeros de etileno-co-acetato de vinila por fotoluminescência e análise dinâmico-mecânica / Edgardo A. Prado . -- Campinas, SP: [s.n], 2001.

Orientadora: Teresa Dib Zambon Atvars.

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

1. Fotofísica. 2. Polímeros. 3. DMA. I. Atvars, Teresa Dib Zambon. II. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. III. Título.

UNIDADE	IB
Nº CHAMADA	UNICAMP
	P882e
V	EX
TOMO	48222
	16.83710 2
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	16/04/02
Nº CPD	

CMO0166277-3

BIB ID 237859

**Thays, Lucas e Thayná,
este trabalho é dedicado a vocês**

AGRADECIMENTOS

Agradeço a meus pais e a minha árvore genealógica completa, pelo apoio e pelo exemplo.

A minha orientadora meus agradecimentos especiais, pelo privilégio de poder trabalhar sob sua orientação.

À UPF – Universidade de Passo Fundo, instituição privada de caráter comunitário, pela liberação com vencimentos, por 4 anos.

À CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal do Ensino Superior, programa PICDT, pela bolsa de estudos.

À FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa de São Paulo, pelos inúmeros programas de financiamento que permitiram a realização deste trabalho.

À Unicamp – Universidade Estadual de Campinas, pela excelente infra-estrutura institucional e seu dedicado corpo técnico.

Aos meus colegas de laboratório e de Instituto, a APGQ, APG e ANPG – Associações de Pós-Graduandos, pela agradável convivência e pelas oportunidades de reflexão.

“Como todas as coisas são causas e causadoras, ajudadas e ajudantes, mediatas e imediatas, e todas são sustentadas por um elo natural e imperceptível, que liga as mais distantes e as mais diferentes, considero impossível conhecer as partes sem conhecer o todo, tanto quanto conhecer o todo sem conhecer, particularmente, as partes.”

Pascal

“...uma teoria pode ser pseudocientífica mesmo apesar de ser eminentemente “plausível” e todo mundo crer nela, e ela pode ser cientificamente valiosa embora ninguém creia nela. Uma teoria pode ter um valor científico supremo ainda que ninguém a compreenda, ou nem mesmo creia nela.”

Lakatos

“ o conhecimento científico é realizado por um esforço social complexo, e é obtido do trabalho de muitos artífices em sua interação muito especial com o mundo da natureza.”

J. R. Ravetz

“...Desde que ouvi uma explicação etimológica para a palavra “aluno” aprendi que aluno é aquele privado de luz: “a-lumini”. Opto por “estudante”, que é aquele que tem aplicação para aprender. Mesmo que também *educere* que parece ter originado “educação”, isto é, fazer a condução, tenha dado origem à palavra duque ou *duce*, (também traduzida para *Führer*) e que nos recorda dura e dolorosamente o autoritarismo. É preferível conduzir, sem ser duque, do que querer fazer de *aluno* um *iluminado*. É isso que é fazer juntos a construção da cidadania”

Ático Chassot

“A supremacia do conhecimento fragmentado de acordo com as disciplinas impede freqüentemente de operar o vínculo entre as partes e a totalidade, e deve ser substituída por um modo de conhecimento capaz de apreender os objetos em seu contexto, sua complexidade, seu conjunto.

Edgar Morin

RESUMO

Neste trabalho são utilizados copolímeros de poli(etileno-co-acetato de vinila) – (EVA), homopolímeros de polietileno de alta e de baixa densidade (PEAD e PEBD) e de poli(acetato de vinila) (PVAc). Moléculas sonda fluorescentes com espectro de emissão variável em função do ambiente são sorvidas na superfície ou na massa das matrizes poliméricas. O presente trabalho relaciona as alterações na emissão fluorescente das sondas, entre 20 K e 400 K, nas matrizes submetidas à influência de tratamentos térmicos prévios, com as relaxações (modos de dissipação de energia) da matriz destes polímeros, cujo mecanismo ainda é controverso. Uma técnica mais comum de estudo de relaxações, a análise dinâmico mecânica (DMA), foi usada como comparação.

Observou-se que a relação entre as bandas 1 e 3 do espectro do pireno dissolvido reflete a polaridade dos microambientes das matrizes. A variação desta relação e a da intensidade total de fluorescência das sondas ao longo de ciclos de aquecimento-resfriamento podem ser usadas como ferramentas para a análise das relaxações proposta. Uma função do tipo Arrhenius foi empregada para obter os valores de energias de ativação aparente de cada tipo de relaxação.

A espectroscopia de fluorescência revelou que as moléculas de pireno sorvidas nos polímeros refletem a polaridade dos microambientes, definida pela escala Py, na ordem: PVAc > EVA40 > EVA33 > EVA25 > EVA18 > EVA09 > PEBD \cong PEAD.

palavras-chave : Fotofísica, Polímeros, DMA

ABSTRACT

A series of ethylene-co-vinyl acetate (EVA) copolymers, high and low density poly(ethylene) (HDPE and LDPE) and poly(vinyl acetate) (PVAc) homopolymers were studied. Fluorescent guest molecules with environment-dependent fluorescence spectra were sorbed on the surface or in the bulk. This study correlates changes in fluorescence emission, in the 20 K - 400 K range, of thermally pre-treated samples, with polymer relaxation processes (pathways for energy dissipation) which are still controversial. An usual technique, dynamic mechanical analysis (DMA) was used for comparison.

The 1/3 pyrene vibrational bands ratio of the pyrene fluorescence spectrum reflects matrices microenvironment polarity. This ratio and the total fluorescence intensity variation during heating-cooling cycles were used as tools for the relaxation analysis proposed. Using an Arrhenius-type function the apparent activation energy values for the polymer relaxation processes were calculated.

Steady state fluorescence spectroscopy showed that Py guest sorbed on the polymers are sensitive to microenvironment polarity, defined by the Py scale in the order: PVAc > EVA40 > EVA33 > EVA25 > EVA18 > EVA09 > LDPE \cong HDPE.

Keywords: Photophysics, Polymers, DMA

CURRICULUM VITAE

Novembro 2001

DADOS PESSOAIS:

Nome: Edgardo Aquiles Prado
Nascimento: 14/01/1965, Montevideu – Uruguai

Endereço profissional: Universidade de Passo Fundo, ICEG, Área de Química, Campus I; Caixa Postal 611; CEP 99001-970, edgardo@upf.tche.br

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

1994-2001 – Doutorado em Química – Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, São Paulo, Brasil. Título: Estudos de relaxações em copolímeros de etileno-co-acetato de vinila por fotoluminescência e análise dinâmico-mecânica. Orientadora: Teresa Dib Zambon Atvars

1988-1994 – Mestrado em Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais – PPGEMM/UFRGS, Porto Alegre, Brasil. Título: Degradação térmica e termo-oxidativa de poli(oxi-fenileno-éter) modificado com grupos urazola. Orientador : Marco Aurélio de Araújo

1988-1988 – Especialização em Ciência e Tecnologia de Polímeros – UFRGS

1981-1988 – Graduação em Engenharia Química – UFRGS

ATUAÇÃO PROFISSIONAL

1991-Atual – Universidade de Passo Fundo, UPF

Cargos Desempenhados: Coordenador do Curso de Química (2000-Atual e 1992-1993); Coordenador da Área de Química (1998-2000); Coordenador de Pesquisa do Instituto (1993-1994); Extensão Universitária – Coordenador do Programa PROCIÊNCIAS-MEC (1999-2000); Extensão Universitária – Coordenador da I Semana do Químico-ciclo de palestras (2001); Ensino de Graduação (1991-Atual); Serviços Técnicos Especializados: Certificação do Laboratório de Águas UPF segundo a norma NBR 17025 (1999-Atual) – Criação e Coordenação do Centro de Tecnologia e Desenvolvimento da Pedra Preciosa (2001-Atual) Outras Atividades: Membro do Conselho Editorial da Editora da UPF (2001-Atual)

Professor Homenageado dos Formandos em Química – UPF 1999, 2000, 2001.

TRABALHOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

PRADO, E. A., YAMAKI, S. B., ATVARS, T. D. Z., ZIMMERMANN, O., WEISS, R. - Static and Dynamic Fluorescence of Pyrene in Ethylene-co-Vinyl Acetate (EVA) films. Effect of the polymer polarity. *Journal of Physical Chemistry. EUA*: , v.104, n.25, p.5905 - 5914, 2000

YAMAKI, S. B., PRADO, E. A., ATVARS, T. D. Z. - Phase Transitions and Relaxation Processes in Ethylene-(vinyl acetate) Copolymers Probed by Fluorescence Spectroscopy. *Macromolecules*. , 2001. (submetido)

TRABALHOS PUBLICADOS EM CONGRESSOS

COMPLETOS

PRADO, E. A., YAMAKI, S. B., ATVARS, T. D. Z.; Estudos de relaxações em copolímeros de etileno-co-acetato de vinila (EVA) por fotoluminescência e análise dinâmico-mecânica (DMA) In: 6º Congresso Brasileiro de Polímeros - IX International Macromolecular Colloquium, 2001, Gramado. CD-ROM. ABPOL, 2001. v.Único. Mini-Conferência, Trabalho nº 381

RESUMOS

PRADO, E. A., GOBBI, D. L., ROSA, A. B.; Implementação de Sistema de Qualidade e credenciamento do Laboratório de Águas da UPF de acordo com a Norma ISO GUIDE 25 In: XLI Congresso Brasileiro de Química, 2001, Porto Alegre - RS. CD-ROM. Associação Brasileira de Química, 2001. v.Único. *OBS: A norma ISO Guide 25 foi atualizada pela NBR 17025.

YAMAKI, S. B., PRADO, E. A., ATVARS, T. D. Z.; Micromorphology of polymer bulk and surface by fluorescence spectroscopy. In: Photophysics and Photochemistry 2000, Estoril – Portugal. **Book of abstracts**, p.193

ATVARS, T. D. Z., TALHAVINI, M., CHRISTOFF, M., YAMAKI, S. B., CORRADINI, W., PRADO, E. A., MARTINS, T. D., CRUZ, M. C. P., GRAFF, A. P. - Descrição de alguns Processos Fotofísicos e Fotoquímicos Aplicados a Propriedades de Polímeros In: VI Encontro Latino-Americano de Fotoquímica e Fotobiologia, 1999, Teresópolis - RJ. - **Livro de Programa e Resumos, Mini-Conferência MC-16**. , 1999. v.Único. p.MC-16 –

PRADO, E. A., TALHAVINI, M., BRUNELLI, D. D., ATVARS, T. D. Z. Photochemistry and Photophysics in Studies of Polymer Relaxation Processes In: 10th Winter Conference, 1998, Clearwater Beach, Florida, USA. **Program and Abstracts**. , 1998. p.L5 - L5

PRADO, E. A., YAMAKI, S. B., ZIMMERMANN, O., WEISS, R., ATVARS, T. D. Z. Static and Dynamic Fluorescence of Pyrene in Ethylene-co-Vinyl Acetate (EVA) films. Effect of the polymer polarity In: VIII International Macromolecular Colloquium, 1998, Canela - RS. **Abstracts**. , 1998. v.Único. p.10 - 11

DAMICO, P., PRADO, E. A., ATVARS, T. D. Z., BASELGA, J., VIGIL, M. R. Espectroscopia de Fluorescência de Pireno em Matrizes Poliméricas: Náílon e EVAs In: V Encuentro Latinoamericano de Fotoquímica y Fotobiologia, 1997, Los Cocos - Argentina. **Libro de Resúmenes**. , 1997. v.Único. p.162 - 162

Resumo da Produção Científica	Artigos publicados em periódicos	2
	Trabalhos publicados em anais de eventos	14
	Orientação concluída - Iniciações Científicas	2

Índice

Índice de figuras.....	xix
Índice de Tabelas.....	xxiii
Glossário	xxiv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. RELAXAÇÕES EM POLÍMEROS.....	1
1.2. CARACTERÍSTICAS DOS PE, EVAS E PVAc	4
1.3. RELAXAÇÕES NOS PEs, EVAS E PVAc.....	9
1.3.1. TÉCNICAS DE ESTUDO DE RELAXAÇÕES POLIMÉRICAS.....	9
1.3.1.1. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) [Gradin1989].....	10
1.3.1.2. Espectroscopia de Luminescência	15
A) Características das sondas fluorescentes e fosforescentes.....	16
B) Transferência de Energia	19
C) Relaxações em polímeros.....	20
1.3.1.3 Outras técnicas: - Espectroscopia de Relaxação Dielétrica (DES), Espectroscopia de aniquilação de Positrônio (PAS), Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	22
1.3.2 MECANISMOS DAS RELAXAÇÕES NO PE, EVAS E PVAc	23
1.3.2.1. Relaxações no PE.....	23
1.3.2.2. Relaxações no PVAc.....	28
1.3.2.3. Relaxações nos EVAs.....	30
2. OBJETIVOS	33
3. MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1. MATERIAIS USADOS.....	33
3.2. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS.....	34
3.2.1. FLUORÓFOROS NA MASSA POLIMÉRICA.....	34
3.2.2. FLUORÓFOROS NA SUPERFÍCIE	35
3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	35
3.3.1. DETERMINAÇÃO DE MASSAS MOLARES.....	35
3.3.2. ANÁLISE TÉRMICA (DSC, TG E DMA)	36
3.3.3. ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV	36
3.3.4. ESPECTROS DE EXCITAÇÃO E FLUORESCÊNCIA DE SONDAS EM FILMES POLIMÉRICOS	36
3.4. CARACTERÍSTICAS E OPERAÇÃO DO FLUORÍMETRO COM CONTROLE DE TEMPERATURA - PROGRAMA FLUORIM.BAS	37
3.4.1. FUNCIONAMENTO DO FLUORÍMETRO	38
3.5. PROTOCOLOS RELACIONADOS ÀS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DOS INSTRUMENTOS..	39
3.5.1. CALIBRAÇÃO DOS MONOCROMADORES.....	39
3.5.2. INTERFERÊNCIA DA LUZ AMBIENTE.....	39
3.5.3. OSCILAÇÃO DA LÂMPADA DE EXCITAÇÃO	40
3.5.4. EFEITO DA CONSTANTE DE TEMPO DO AMPLIFICADOR "LOCK-IN"	41
3.5.5. LARGURA DAS FENDAS	44
3.5.6. DETERMINAÇÃO DA INTENSIDADE MÁXIMA DAS BANDAS DO ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA DO PIRENO	46
3.5.7. CONTROLE DAS TAXAS DE AQUECIMENTO/RESFRIAMENTO	48
3.6. RESUMO DO PROTOCOLO DE MEDIDAS EXPERIMENTAIS.....	49

4. RESULTADOS	49
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	49
4.1.1. MASSAS MOLARES.....	49
4.1.2. ANÁLISE TÉRMICA: DSC.....	50
4.1.3. TERMOGRAVIMETRIA (TG).....	53
4.2. ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA).....	56
4.3. ESPECTROFOTOMETRIA ELETRÔNICA DE ABSORÇÃO.....	61
4.4. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DO PIRENO EM SOLUÇÃO	63
4.4.1. NOS SOLVENTES.....	63
4.4.2. NAS AMOSTRAS DE POLÍMEROS.....	66
4.5. EFEITO DO TEMPO DE IMERSÃO	68
4.6. EFEITO DA POLARIDADE DO MEIO SOBRE A RELAÇÃO DAS BANDAS 1/3 DO ESPECTRO DO PIRENO.....	70
4.7. A BANDA "0" DO PIRENO.....	73
4.8. VARIAÇÕES DA FLUORESCÊNCIA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	73
4.8.1. FLUORESCÊNCIA VERSUS TEMPERATURA: TIPOS DE ANÁLISE	79
4.8.1.a. Intensidade total de fluorescência	80
4.8.1.b. Representação do tipo Arrhenius	83
4.8.1.c. Relação de intensidades das bandas vibracionais	85
4.8.2. RELAXAÇÕES DOS POLÍMEROS VIA FLUORESCÊNCIA DO PIRENO	88
A.1. Relaxações do PEAD – gráfico de Arrhenius.....	88
A.2. A relação de intensidades I_1/I_3 em PEAD.....	92
A.3. Efeito da preparação da amostra sobre os processos de relaxação do PEAD95.....	97
B.1. Relaxações no PEBD – gráfico de Arrhenius.....	97
B.2. A relação de intensidades I_1/I_3 em PEBD.....	98
C.1. Relaxações no PVAc – gráfico de Arrhenius	100
C.2. A relação de intensidades I_1/I_3 em PVAc.	104
D.1. Relaxações no EVA09 – gráfico de Arrhenius	106
D.2. A relação de intensidades I_1/I_3 em EVA09.....	107
E.1. Relaxações no EVA25 – gráfico de Arrhenius	109
E.2. A relação de intensidades I_1/I_3 em EVA 25.	110
F.1. Relaxações no EVA18, EVA33 e EVA 40 – gráfico de Arrhenius.....	112
F.2. A relação de intensidades I_1/I_3 em EVA18, EVA33 e EVA40.....	115
5. DISCUSSÃO	117
5.1. ANÁLISE DAS CURVAS DE ARRHENIUS.....	117
5.2. RESUMO DOS VALORES DAS TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO PARA CADA POLÍMERO OBTIDAS USANDO A DERIVADA DA VARIAÇÃO DE INTENSIDADE DAS BANDAS 1 E 3 DE FLUORESCÊNCIA DO PIRENO	122
5.3. RESUMO GERAL DAS ATRIBUIÇÕES DAS RELAXAÇÕES NOS POLÍMEROS ESTUDADOS.....	123
6. CONCLUSÕES	126
7. REFERÊNCIAS	129

Índice de figuras

Figura 1 – Estrutura do copolímero, x é a fração molar de VA.....	5
Figura 2 – Relação entre a percentagem em massa (w) e a molar (x) nos EVA. Os pontos indicam os polímeros usados neste trabalho.....	6
Figura 3 – Esquema da estrutura cristalino/amorfo em polietilenos [Bensason1996].....	7
Figura 4 – Elemento de Maxwell. γ - deformação, G - módulo elástico, η - coeficiente de viscosidade e σ - tensão.....	11
Figura 5 – Resposta esperada para a relaxação de tensão de um elemento de Maxwell. σ : tensão, G : módulo, ε : deformação, τ : tempo de relaxação [Gradin1989].....	12
Figura 6 – Diagrama de Jablonski. As flechas retas indicam processos radiativos, as onduladas, processos não-radiativos [Guilbault1990].....	17
Figura 7 – Comparação entre as regiões de temperaturas propostas na literatura para as relaxações α , β e γ	24
Figura 8 – Esquema de preparação de amostra. O "solvente" deve apenas intumescer o polímero. O não-solvente do polímero deve ser capaz de retirar moléculas-sonda (■) adsorvidas na superfície. Para PE são isoctano e etanol, respectivamente.....	34
Figura 9 – Esquema do fluorímetro. <u>MSD2</u> : controlador do monocromador; <u>eletr.</u> : eletrômetro; <u>crio.</u> : cabeça expansora/porta amostras do criostato; <u>Lock-in</u> : amplificador de sinal; <u>lamp</u> : lâmpada de xenônio ou mercúrio+filtros+lentes. Por simplicidade foram omitidos itens como as fontes de tensão da lâmpada e o compressor do criostato. As linhas vermelhas indicam comunicações digitais, as linhas azuis são conexões analógicas [Talhavini2000].....	38
Figura 10 – Espectro de emissão das lâmpadas de fluorescentes de Hg, tipo "luz do dia", usadas para iluminação ambiente no nosso laboratório.....	40
Figura 11 – Oscilação da intensidade da Lâmpada de excitação a cada 1s durante 600 s. Valor médio e desvio padrão no intervalo de tempo considerado. A constante de tempo do amplificador foi de 300 ms.....	41
Figura 12 – Espectro de fluorescência do pireno em EVA25, a 18 K, obtidos com diferentes constantes de tempo no amplificador "lock-in".....	43
Figura 13 – Espectros de fluorescência do pireno em EVA25, a 18 K, com diferentes constantes de tempo no amplificador "lock-in", normalizados em relação à banda vibracional 1.....	43
Figura 14 – Vista ampliada da banda vibracional 1 do espectro de fluorescência do pireno em EVA25, a 18 K, com diferentes constantes de tempo no "lock-in".....	44
Figura 15 – Espectros da banda de excitação em 338 nm em três situações, sendo a largura da fenda de 2,0 mm no monocromador de excitação.....	45
Figura 16 – Espectros de fluorescência do pireno em PEAD a temperatura ambiente com diferentes aberturas de fenda no monocromador de emissão.....	45
Figura 17 – Expansão da banda vibrônica 3 do espectro de fluorescência do pireno em PEAD, em diversas temperaturas e em um mesmo ciclo de aquecimento. a) Pontos experimentais unidos por uma linha reta; b) pontos unidos pela função Spline do Origin5.0.....	47
Figura 18 – Comparação entre a emissão estimada pela função Spline (linha azul) e a medida (pontos vermelhos). Py em EVA25, a 18 K.....	47
Figura 19 – Perfil da variação da temperatura durante o resfriamento de uma amostra. Resfriamento contra o ambiente e forçado pelo compressor.....	48
Figura 20 – Curvas de DSC de PE, EVAs e PVAc. Segundo ciclo de aquecimento de cada amostra à taxa de aquecimento de 10 °.min ⁻¹	52
Figura 21 – Curvas de DSC para o EVA40. Segundo ciclo de aquecimento. As linhas em preto assinalam os limites da transição vítrea e as linhas em azul os limites da fusão.....	52
Figura 22 – Curvas termogravimétricas dos PE, PVAc e copolímeros EVA a.....	54
Figura 23 – Derivada em relação à temperatura de uma curva termogravimétrica de EVA40 a 10 °.min ⁻¹ , em atmosfera dinâmica de argônio. A seta marca o ponto de máximo usado para a determinação de % VA.....	55
Figura 24 – Módulo de armazenamento (G') obtido por DMA para: PEBD, EVAs e PVAc, a 1 Hz com aquecimento a 5 °.min ⁻¹	58

Figura 25 – Log do valor de $\tan\delta$ obtido por DMA para: PEBD, EVAs e PVAc, a 1 Hz com aquecimento a $5^\circ.\text{min}^{-1}$. As setas indicam o tipo de relaxação atribuído a cada processo.....	59
Figura 26 – Mudanças com a temperatura no módulo de perda (G'') obtido por DMA para: PEBD, EVAs e PVAc, a 1 Hz com aquecimento a $5^\circ.\text{min}^{-1}$. As setas indicam o tipo de relaxação atribuído a cada processo.....	59
Figura 27 – Temperatura das relaxações (T_α , T_β e T_γ) obtidas pela análise do módulo de perda (G'') e $\log[\tan\delta]$, por DMA para: PEBD, EVAs e PVAc, a 1 Hz com aquecimento a $5^\circ.\text{min}^{-1}$. Os valores de T_g obtidos por DSC, segundo aquecimento, $20^\circ.\text{min}^{-1}$	61
Figura 28 – Espectros eletrônicos de absorção do pireno em n-heptano, a concentrações de 1×10^{-5} (verde), 1×10^{-4} (vermelho) e 2×10^{-3} mol.L ⁻¹ (preto), usando n-heptano puro como branco.	62
Figura 29 – Espectros eletrônicos de absorção do pireno em alguns solventes, a concentrações de 1×10^{-5} mol.L ⁻¹ , tendo os solventes puros como branco.	63
Figura 30 – Espectros eletrônicos de excitação (curvas em energias maiores) e de fluorescência (curvas em energias menores) do pireno em isoctano a 10^{-5} (verde), 10^{-4} (vermelho) e 10^{-3} mol.L ⁻¹ (preto).	64
Figura 31 – Espectros eletrônicos de excitação (maior energia) e de fluorescência (menor energia) de antraceno em tolueno a 10^{-5} mol.L ⁻¹	65
Figura 32 – Espectros eletrônicos de fluorescência do antraceno em tolueno em diferentes concentrações.....	66
Figura 33 – Espectros eletrônicos de excitação (maior energia) e de fluorescência (menor energia) de pireno em PEAD a temperatura ambiente.....	67
Figura 34 – Espectros eletrônicos de excitação (maior energia) e de fluorescência (menor energia) de antraceno em PEAD, à temperatura ambiente.....	68
Figura 35 – Espectros de fluorescência do pireno em filmes de PEBD obtidos com diferentes tempos de imersão em solução de isoctano 10^{-5} mol.L ⁻¹ . (2) indica segundo ciclo de aquecimento. T = 20 K.....	69
Figura 36 – Detalhe das bandas 1, 2 e 3 dos espectros de fluorescência do pireno em PEBD em função do tempo de imersão do polímero na solução 10^{-5} mol.L ⁻¹ em isoctano. T = 20 K.....	69
Figura 37 – Espectros de fluorescência normalizados em relação à banda 3, do pireno em PE, EVAs e PVAc, a 20 K. Os números 1 a 5 se referem à numeração proposta por Kalyanasundaram [Kalyanasundaram1977]. * Indica a localização da banda "0" do pireno.....	71
Figura 38 – Espectros de fluorescência de pireno em EVA25 excitado em diferentes comprimentos de onda a temperatura ambiente. Na caixa de texto estão indicados os valores da relação 1/3 para cada λ_{exc}	72
Figura 39 – Espectros de fluorescência do pireno em PVAc (amorfo), Poliamida 6,6 e PEAD (semicristalinos) em várias temperaturas. Observe o ponto isoemissivo no centro do círculo azul (região da banda "0").....	74
Figura 40 – Intensidade da banda "0" (365 nm) dos espectros de fluorescência do pireno em PEAD1M, em função da temperatura. Primeiro ciclo de aquecimento. A linha contínua é a curva "suavizada" com FFT/Origin5.0.	74
Figura 41 – Relação de intensidades entre a banda "0" e a "1" do espectro de fluorescência do pireno em PVAc. Nas caixas os parâmetros das funções de ajuste com o modelo de crescimento exponencial.	75
Figura 42 – Intensidade integrada e normalizada de fluorescência de pireno no PEBD com a linha de base corrigida e "polidas" com FFTSmooth*. Primeiro ciclo de aquecimento de cada amostra. Ver notação da tabela para identificação das amostras.....	81
Figura 43 – Intensidade total de fluorescência do pireno em PEBD1M versus temperatura. Primeiro e segundo ciclos de aquecimento de cada amostra.	82
Figura 44 – Intensidade total de fluorescência do pireno nos polímeros estudados, excluído o PVAc. Primeiro ciclo de cada amostra.....	83
Figura 45 – Exemplo da representação de Arrhenius da intensidade total de fluorescência de pireno em PEBD1M – primeiro ciclo. As setas indicam os pontos de mudança de inclinação das retas.	84
Figura 46 – Espectros de Fluorescência de pireno em PEAD1M nas temperaturas indicadas. No detalhe, ampliação da região das bandas 1 e 3.....	86

Figura 47 – Relação entre as bandas 1 e 3 do espectro do pireno em PEAD2M1e2 - dois ciclos de aquecimento da mesma amostra. As linhas contínuas são as curvas suavizadas pela função FFT do Origin.	86
Figura 48 – relação 1/3 em função da temperatura para PVAc, EVAs e PEs. Cada curva representa a média das curvas obtidas para cada polímero.	87
Figura 49 – Espectros de fluorescência do pireno em PEAD1M.	89
Figura 50 – Intensidade total dos espectros de fluorescência (I_F) do pireno em PEAD1M no primeiro e no segundo ciclo de aquecimento da mesma amostra.	90
Figura 51 – Representação de Arrhenius da intensidade total de fluorescência de pireno em PEAD1M, primeiro e segundo ciclos de aquecimento.	91
Figura 52 – Derivadas das relações 1/3 do espectro do pireno em PEAD2M, mostradas na figura 47. As setas indicam as temperaturas do início dos processos de relaxação conforme o gráfico de Arrhenius (tabela 13).	93
Figura 53 – Derivadas : a) da intensidade total; b) da variação da relação entre as bandas 1 e 3; c) da banda 1 dos espectros de fluorescência do pireno em PEAD2M durante o primeiro ciclo de aquecimento.	94
Figura 54 – Valores da relação entre as bandas 1 e 3 do espectro de fluorescência do pireno nas várias amostras de PEAD. Todas referem ao primeiro ciclo de aquecimento. Os códigos das amostras estão na tabela 8.	96
Figura 55 – Derivadas da relação 1/3 em função da temperatura mostradas na figura 54.	96
Figura 56 – Representação de Arrhenius da intensidade total de fluorescência de pireno em PEBD1M – primeiro e segundo ciclos de aquecimento.	97
Figura 57 – Valores da relação entre as bandas 1 e 3 do espectro de fluorescência do pireno nas várias amostras de PEBD. Todas referem ao primeiro ciclo de aquecimento. Os códigos das amostras estão na tabela 9.	98
Figura 58 – Derivadas das curvas mostradas na figura 57 da relação 1/3 nos PEBD. Os códigos das amostras estão na tabela 9.	100
Figura 59 – Intensidade total de fluorescência em função da temperatura de pireno em PVACSR e PVACSR2, primeiro e segundo ciclos de aquecimento. As setas indicam as atribuições e as temperaturas propostas para as relaxações do PVAc.	101
Figura 60 – Representação de Arrhenius da intensidade total de fluorescência de pireno em PVACSR – primeiro ciclo.	103
Figura 61 – Representação de Arrhenius da intensidade total de fluorescência de pireno em PVACSR2 – segundo ciclo.	103
Figura 62 – Valores da relação entre as bandas 1 e 3 do espectro de fluorescência de pireno no PVAc. Os códigos das amostras são da tabela 10.	105
Figura 63 – Derivadas da relação entre as bandas 1 e 3 nos PVAc. As amostras e seus respectivos códigos são os mesmos da figura 62.	105
Figura 64 – Representação de Arrhenius da intensidade total de fluorescência de pireno em EVA091H – primeiro e segundo ciclos de aquecimento.	107
Figura 65 – Variação da relação entre as bandas 1 e 3 do pireno em EVA09. Os códigos das amostras são descritos na tabela 11.	108
Figura 66 – Derivadas da relação 1/3 pireno em EVA09. As amostras e seus respectivos códigos são os mesmos da figura 65.	109
Figura 67 – Representação de Arrhenius da intensidade total de fluorescência de pireno em EVA25 – primeiro e segundo ciclos.	110
Figura 68 – Variação da relação entre as bandas 1 e 3 do pireno em EVA25. Os códigos das amostras são descritos na tabela 12.	111
Figura 69 – Derivadas da relação 1/3 dos EVA25. As amostras e seus respectivos códigos são os mesmos da figura 68.	112
Figura 70 – Representação de Arrhenius da intensidade total de fluorescência de pireno em EVA18m – primeiro e segundo ciclos de aquecimento.	113
Figura 71 – Representação de Arrhenius da intensidade total de fluorescência de pireno em EVA33 – primeiro e segundo ciclos.	114
Figura 72 – Representação de Arrhenius da intensidade total de fluorescência de pireno em EVA40 – primeiro ciclo.	115

<i>Figura 73 – Variação da relação entre as bandas 1 e 3 do pireno em EVA18, EVA33 e EVA40. Os códigos das amostras são descritos na tabela.....</i>	<i>116</i>
<i>Figura 74 – Derivadas da relação 1/3 de pireno nos EVAs. Foi feita uma curva média para cada polímero com as mostradas para EVA09 (figura 65), EVA 25 (figura 68) e demais EVAs (figura 73).....</i>	<i>117</i>
<i>Figura 75 – Representação de Arrhenius da intensidade total de fluorescência de pireno nos PEs e nos EVAs (sem PVAc) – primeiro ciclo. As setas azuis marcam algumas temperaturas de referência.....</i>	<i>118</i>
<i>Figura 76 – Valores das temperaturas de início dos processos de relaxação, obtidas pela representação de Arrhenius. O nome do polímero seguido do número 2 indica segundo ciclo de aquecimento.....</i>	<i>119</i>
<i>Figura 77 – Valores numéricos das energias de ativação aparente calculadas pela representação de Arrhenius. A legenda de cada coluna indica o nome da amostra. Cada gráfico contém os valores para cada um dos quatro segmentos encontrados nas tabelas 13 a 20.....</i>	<i>121</i>
<i>Figura 78 – Resumo dos valores das temperaturas de início dos processos de relaxação, para PEs, EVAs e PVAc, obtidas pela representação de Arrhenius da I_F, por DSC, por DMA e pela derivada de I_1/I_3.....</i>	<i>125</i>

Índice de Tabelas

<i>Tabela 1 – Relação entre os diferentes tipos de representações para os EVAs.....</i>	<i>8</i>
<i>Tabela 2 – Alguns valores encontrados na literatura para as transições térmicas dos polímeros estudados. Para o PVAc: $T_{\alpha} = T_g$ e para os copolímeros $T_{\beta} = T_g$.....</i>	<i>33</i>
<i>Tabela 3 – Relações entre as bandas vibracionais 3 e 1 do espectro de fluorescência do pireno de acordo com os espectros mostrados na figura 13.</i>	<i>42</i>
<i>Tabela 4 – Massas molares e polidispersidades das amostras dos polímeros usados obtidas por cromatografia por exclusão de tamanho.....</i>	<i>50</i>
<i>Tabela 5 – Propriedades térmicas e estruturais dos polímeros por TG e DSC.</i>	<i>56</i>
<i>Tabela 6 – Resumo das temperaturas de relaxação de PE, EVAs e PVAc determinados a partir da variação do módulo de perda (G'') e do $\log[\tan\delta]$ (δ), obtidos por DMA. A última coluna apresenta os valores de T_g obtidos por DSC.</i>	<i>60</i>
<i>Tabela 7 – Relação entre as intensidades das bandas 3/1 do espectro de fluorescência do pireno em alguns solventes [Kalyanasundaram1977] em comparação com polímeros a 295K.....</i>	<i>71</i>
<i>Tabela 8 – Códigos para designação das amostras de pireno em PEAD.....</i>	<i>77</i>
<i>Tabela 9 – Códigos para designação das amostras de pireno em PEBD.....</i>	<i>77</i>
<i>Tabela 10 – Códigos para designação das amostras de pireno em PVAc.....</i>	<i>78</i>
<i>Tabela 11 – Códigos para designação das amostras de pireno nos EVA9, EVA18, EVA33 e EVA40.</i>	<i>79</i>
<i>Tabela 12 – Códigos para designação das amostras de pireno em EVA25.</i>	<i>79</i>
<i>Tabela 13 – Valores das energias aparentes de ativação e temperaturas do início dos processos de relaxação de pireno em PEAD1M a partir dos gráficos da figura 51.....</i>	<i>91</i>
<i>Tabela 14 – Valores das temperaturas do início dos processos de relaxação, energias aparentes de ativação e os coeficientes de linearidade do ajuste para fluorescência de pireno em PEBD1M, a partir dos gráficos da figura 56.</i>	<i>98</i>
<i>Tabela 15 – Valores das energias de ativação aparente e temperaturas de início dos processos de relaxação em PVACSR conforme os gráficos da figura 60 e figura 61.....</i>	<i>104</i>
<i>Tabela 16 – Valores das energias aparentes de ativação e temperaturas do início dos processos de relaxação de pireno em EVA091H a partir dos gráficos da figura 64.....</i>	<i>107</i>
<i>Tabela 17 – Valores das energias aparentes de ativação e temperaturas do início dos processos de relaxação de pireno em EVA25 a partir dos gráficos da figura 67.....</i>	<i>110</i>
<i>Tabela 18 – Valores das energias aparentes de ativação e temperaturas do início dos processos de relaxação de pireno em EVA18m a partir dos gráficos da figura 70.....</i>	<i>112</i>
<i>Tabela 19 – Valores das energias aparentes de ativação e temperaturas do início dos processos de relaxação de pireno em EVA33 a partir dos gráficos da figura 71.....</i>	<i>114</i>
<i>Tabela 20 – Valores das temperaturas do início dos processos de relaxação e energias de ativação em EVA40 – primeiro ciclo – a partir do gráfico da figura 72.</i>	<i>115</i>
<i>Tabela 21 – Resumo das temperaturas de relaxação dos polímeros obtidas através da utilização da derivada da variação da relação entre as bandas 1 e 3 do espectro de fluorescência do pireno sorvido no interior de cada matriz.....</i>	<i>123</i>
<i>Tabela 22 – Temperaturas das relaxações (K), para pireno sorvido em PE e PVAc.</i>	<i>127</i>
<i>Tabela 23 – Temperaturas das relaxações (K), para pireno sorvido nos EVAs.....</i>	<i>128</i>

Glossário

- λ - comprimento de onda (nm)
 ω - frequência de oscilação no DMA (Hz)
 ν - módulo de Poisson
 η - coeficiente de viscosidade (Stokes)
 γ - deformação (cm)
 τ - tempo de correlação (s)
 σ - tensão aplicada (dinas)
 μm - micrômetro, 10^{-6} m
 nm - nanômetro, 10^{-9} m
 Å - Ângstron, 10^{-10} m
AAc - Ácido Acético
DER - Relaxação dielétrica (Dielectric Relaxation) - experimentos em que se mede a resposta elétrica, ao longo do tempo, de um material submetido a um campo elétrico constante.
DES - Espectroscopia de relaxação dielétrica (Dielectric Spectroscopy) - experimentos em que se mede a resposta elétrica instantânea de um material submetido a um campo elétrico oscilante. Pode-se variar frequência de oscilação ou temperatura.
DMA - Análise dinâmico-mecânica (Dynamic-Mechanical Analysis) - experimentos em que se mede a resposta mecânica instantânea de um material submetido a um campo mecânico oscilante. Pode-se variar frequência de oscilação ou temperatura.
DMR - Relaxação dinâmico-mecânica (Dynamic Mechanical Relaxation) - experimentos em que se mede a resposta mecânica, ao longo do tempo, de um material submetido a um campo mecânico constante.
DMS - Espectroscopia dinâmico-mecânica (Dynamic Mechanical Spectroscopy) - outra denominação para o termo DMA.
DSC - Calorimetria diferencial de varredura (Differential Scanning Calorimetry)
E - Módulo elástico de tensão (Pa) - razão entre a tensão aplicada e a deformação resultante
E - monômero de eteno polimerizado (etileno)
E_a - energia de ativação aparente
EtAc - Acetato de Etila
EVA - Poli(etileno-co-acetato de vinila)
G - módulo elástico de cisalhamento (Pa)
GC/MS - Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas
I_F - Intensidade de fluorescência - Área sob o espectro de fluorescência (unidades arbitrárias)
J - Compliance de cisalhamento (ou G^{-1})(Pa^{-1})
Pa - Pascal ($\text{Pa} = \text{dina} \cdot \text{cm}^{-2}$)
PAS - Espectroscopia de Aniquilação de pósitronio
PE - Polietileno
PEAD - Polietileno de Alta Densidade
PEBD - Polietileno de Baixa Densidade
PVAL - Poli(álcool vinílico)
PVAc - Poli(acetato de vinila)
R* - coeficiente de correlação (ajuste) de uma regressão linear
RMN - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear
t - tempo
T _{α} - Temperatura da relaxação α
T _{β} - Temperatura da relaxação β
T _{γ} - Temperatura da relaxação γ
T_f - Temperatura de fusão
T_g - Temperatura da transição vítrea
TG - Termogravimetria
UV - ultravioleta
VA/VAc- Monômero de Acetato de Vinila polimerizado (acetato de etileno)

1. Introdução

Como método de obtenção de novos materiais, a utilização de copolímeros é mais comum do que a síntese de novos homopolímeros. Geralmente estes podem ser produzidos nas mesmas unidades fabris do homopolímero. As propriedades mecânicas destes materiais são gradualmente modificadas pela proporção de um dos monômeros sobre o(s) outro(s) e também pelo modo de distribuição dos comonômeros nas cadeias. Também se pode variar, obviamente, o grau de polimerização e o tipo e distribuição das ramificações [Billmeyer1984].

A idéia de misturar polímeros para combinar suas propriedades esbarra no fato de que a miscibilidade entre polímeros é exceção. Mesmo quando os monômeros de origem de ambos são solúveis os polímeros podem não se dissolver. O acréscimo de entropia na mistura diminui quando aumenta a massa molecular do polímero, devido ao menor número de combinações espaciais que são possíveis à cadeia.

Onde a mistura (blenda) monofásica de homopolímeros não é possível ou não apresenta o desempenho esperado, copolímeros com proporção e distribuição controlada de seus comonômeros podem formar sistemas mais homogêneos e estáveis termodinamicamente.

Um material polimérico, entretanto, dificilmente pode ser considerado um sistema em equilíbrio termodinâmico, principalmente abaixo da T_g . Sua morfologia será dependente da história térmica.

Em um copolímero podemos ter, portanto, grande complexidade morfológica: microdomínios de cada homopolímero ou mistos, interfaces de profundidades variadas e defeitos nos cristais. Desta combinação resultarão as propriedades do material e seus mecanismos de relaxação.

1.1. Relaxações em Polímeros

Os polímeros exibem uma variedade de transições que alteram suas propriedades físicas em maior ou menor grau, dependendo do tipo de processo envolvido. As temperaturas em que estas transições ocorrem representam importantes parâmetros para caracterizar seu comportamento e prever suas propriedades ao longo do tempo de uso [Hedvig1980].

O termo espectroscopia de relaxação geralmente significa sujeitar o material a um campo de força externo e observar sua resposta em função da frequência. A interação do campo de força com as unidades estruturais do material resulta na formação de bandas específicas de frequência onde esta interação apresenta ressonância, isto é, a energia absorvida pelo material se torna máxima.

Assim, em Espectroscopia óptica convencional o campo elétrico da luz interage com a estrutura eletrônica de átomos e moléculas. Em Espectroscopia de Ressonância Magnética o campo magnético de uma radiofrequência ou microonda interage com os momentos magnéticos permanentes dos núcleos (RMN) ou com os momentos magnéticos permanentes dos elétrons (ESR). Em Espectroscopia Dielétrica (DES) o campo elétrico externo oscilante interage com o momento de dipolo elétrico permanente das moléculas induzindo mudanças em seus estados vibracionais-rotacionais. Campos de força mecânica periódicos interagem com as unidades estruturais cujo tempo de resposta é da ordem de grandeza da frequência da oscilação. Os termos DMS (Dynamic Mechanical Spectroscopy) e DMA podem ser usados para diferenciar este tipo de estudo daqueles em que o campo de força é constante, DMR (Dynamic Mechanical Relaxation). Neste último se mede a resposta em função do tempo [Hedvig1980] (ver seção 1.3.1.1.).

Quando se fala em espectroscopia de relaxação significa que está envolvida a movimentação de unidades estruturais de dimensões bem maiores que átomos, como segmentos de cadeia e grupos laterais. Em átomos e moléculas pequenas para as quais as estruturas são bem conhecidas, se aplicam métodos de química quântica.

Existem várias abordagens teóricas para interpretar a resposta de um material à ação de um campo de força externo. Elas podem ser classificadas em quatro grupos: A) Teoria Estatística; B) Teorias de Correlação Molecular; C) Teoria de Volume Livre e D) Aspectos de Química Quântica [Hedvig1980].

A primeira abordagem considera o polímero composto de muitos subsistemas termodinâmicos, cada um com uma resposta característica. Em vista disso, Hedvig [Hedvig1980] afirma que DMS e DES não são sensíveis a mudanças na distribuição desses tempos de relaxação e que é tecnicamente difícil medir espectros em intervalos de frequência suficientemente grandes. Cita que a resposta dessas técnicas poderia separar as diferentes relaxações se a interação entre os subsistemas fosse pequena. Ainda lembra que o estado de equilíbrio termodinâmico não se obtém para o sistema global. Um subsistema pode estar em equilíbrio e os outros muito perturbados. Por exemplo, no caso da DES, o grupo polar que vibra na frequência do campo produz um aumento local de temperatura. Já o RMN permitiria estudar subsistemas sem perturbação significativa dos outros.

As Teorias de Correlação Molecular têm três abordagens: a) Teorias de Barreira; consideram um meio estático no qual a movimentação é restrita por barreiras de rotação que dependem fundamentalmente dos ângulos das ligações. Nesse caso o tempo de relaxação (ou tempo de correlação – τ_c – ver seção 1.3.1.1.) varia exponencialmente com a temperatura ; b) Teorias de Difusão de Defeitos; assume que o meio não fica estático e que, portanto, E_a por dependência de Arrhenius com a temperatura só é encontrada para transições abaixo da T_g . Acima da T_g a dependência do τ_c é descrita pela equação empírica WLF ; c) Teorias de Deslocamento; considera a existência de um “dipolo mecânico” que produz um campo de tensão similar ao efeito de um campo elétrico sobre um dipolo elétrico [Hedvig1980].

A Teoria de Volume Livre é usada para interpretar movimentos coletivos de grandes porções das moléculas. Volume Livre é definido como “a porção do volume expandido termicamente que pode ser redistribuído sem mudança de energia” [Hedvig1980].

Em relação aos aspectos de Química Quântica, Hedvig [Hedvig1980] menciona que em sistemas nos quais moléculas interagem, as funções de onda eletrônicas e vibracionais não podem ser separadas. Isto é, o princípio de Born-Oppenheimer não é válido. Estados coletivos são “vibrônicos”, os excítons e os fónons estão acoplados.

Quando se aplica energia mecânica a um material perfeitamente elástico este acumula toda a energia na forma de tensão interna ou E_p elástica. Isso significa que seus átomos guardam suas posições relativas mudando apenas a distância entre eles. Em um material real, boa parte dessa energia é usada para produzir movimentos de vibração, rotação ou deslocamento dos seus átomos produzindo elevação da temperatura. Assim um polímero terá vários processos de dissipação de energia, cada um associado a um tipo de movimento das suas unidades estruturais.

As transições podem envolver mudança do estado físico do material, como na fusão ou cristalização. Neste caso são chamadas transições de fase e possuem as peculiaridades de equilíbrio das transições termodinâmicas, como o fato de serem monovariantes. São identificadas por uma descontinuidade na derivada primeira da variação de alguma propriedade como volume, entalpia (H) quando esta propriedade se mede em função da temperatura. Entretanto, há eventos que não podem ser considerados transições termodinâmicas pelo fato de se darem entre estados de não-equilíbrio. Estas transições têm variação na temperatura em que ocorrem dependendo da cinética do experimento. Entre elas a mais perceptível é a transição vítrea, T_g , que corresponde à passagem de um sólido vítreo para um elastomérico e que implica, por exemplo, em uma grande alteração de sua resposta mecânica. A T_g pode ser identificada por uma variação no coeficiente de expansão térmica (dV/dT), na capacidade calorífica (C_p), módulo de Young (mecânico), etc e representa uma diferença de mobilidade das cadeias do polímero, estando associada à possibilidade de movimentos de grandes segmentos da cadeia principal dos polímeros. Da mesma forma, também se encontram transições relacionadas a movimentos de menor extensão: rotação de grupos laterais, ramificações, movimentos de terminações de cadeias e movimentos de poucos átomos da cadeia principal.

Relaxações são os mecanismos de dissipação de energia. Os processos de relaxação estão relacionados diretamente com a mobilidade das unidades estruturais que compõem o polímero. Assim, rearranjos conformacionais de algumas unidades podem ser extremamente lentos. Os tempos de relaxação, necessários para o rearranjo, se tornam extremamente longos. Aumentando a temperatura diminuem os tempos de relaxação.

De acordo com a Teoria de Barreira, cada tipo de movimento tem uma “barreira” de energia, E_a , própria que precisa ser vencida para que o movimento ocorra. Dessa forma, qualquer fator que tenha influência sobre a mobilidade das cadeias poliméricas como, por exemplo, a temperatura, interações intermoleculares,

e outros, terá influência direta sobre os processos de relaxação das mesmas. O aumento de temperatura pode fornecer a energia necessária ao início de cada tipo de movimento molecular, na ordem crescente de suas energias de ativação e servir, como no nosso estudo, para identificar esses movimentos. Os processos de relaxação são então designados pelas letras do alfabeto grego (α , β , γ , δ ,...) em ordem decrescente da temperatura em que ocorrem.

1.2. Características dos PE, EVAs e PVAc

Polietileno, PE, é o nome dado a, literalmente, milhares de formulações de polímeros obtidos pela polimerização de eteno isolado ou copolimerizado em misturas com outros monômeros, comumente 1-alcenos, ou outros monômeros vinílicos [Naciri1995]. O polietileno é parcialmente cristalino, possuindo portanto porções cristalinas e amorfas. As cadeias de PE estendidas na forma zigzague planar se alinham para formar os cristais. As cadeias dobram-se periodicamente a cada 5-15 nm ou menos [Doak1986] formando uma estrutura virtualmente plana (com extensão muito maior que a espessura) conhecida como lamela com as cadeias estendidas perpendicularmente ao plano. Polietileno linear com $\overline{M}_w = 1,5 \times 10^5$ g/mol, obtido por resfriamento de solução em xileno, apresenta uma espessura média de lamela de 95 Å (9,5 nm) [Anada1984a]. Já a interface cristal-amorfo apresenta espessuras típicas de 10 a 20 Å, segundo Donth [Donth1992], de 13 a 33 Å, para PE linear, segundo Singhal, e devem ser maiores valores para PEBD, devido às ramificações [Singhal1996].

As lamelas são interconectadas por regiões amorfas, podendo uma mesma cadeia fazer parte de mais de uma lamela. Geralmente se formam estruturas supermoleculares esféricas que podem chegar a ser visíveis a olho nú, os esferulitos, onde as lamelas estão dispostas radialmente. Os esferulitos também são interligados por regiões amorfas. A formação de esferulitos não é um processo elementar, dependendo das temperaturas de cristalização, massa molar, distribuição de tamanhos das cadeias, ramificações e concentração de comonômeros [Chowdhury1998]. Por isso a densidade dos PEs pode variar entre a densidade do monocristal de polietileno que é de $1,001 \text{ g.cm}^{-3}$ e a da fase puramente amorfa de $0,855 \text{ g.cm}^{-3}$ [Kakudate1985].

A quantidade e o tipo de substituintes ligados à cadeia etilênica são responsáveis por uma ampla variação das propriedades dos PEs. No polietileno não substituído a densidade varia de $0,960$ a $0,970 \text{ g.cm}^{-3}$, a cristalinidade de 70 a 90% e a temperatura de fusão é aproximadamente $135 \text{ }^\circ\text{C}$. No polietileno substituído, ou seja, com substituintes polares ou alquílicos de 2 a 8 átomos de carbono a densidade varia de $0,910$ a $0,915 \text{ g.cm}^{-3}$, a cristalinidade de 40 a 50% e a temperatura de fusão situa-se em uma faixa de 105 a $115 \text{ }^\circ\text{C}$.

O polietileno de baixa densidade ou de alta pressão (PEBD) é produzido por reações de polimerização por radicais livres a altas pressões, por exemplo a 276 MPa. São classificados com esta denominação os homopolímeros com densidade

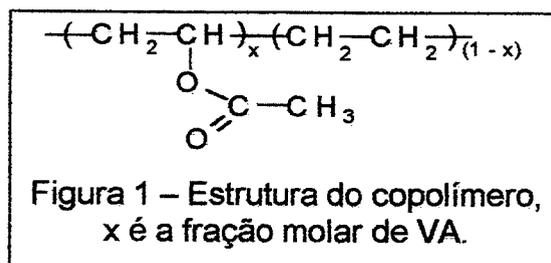
entre 0.915 a 0.930 g.cm⁻³ contendo ramificações de cadeias longas ou curtas (geralmente 4 átomos de C) e usualmente copolímeros do etileno com outros monômeros como acetato de vinila, acrilato de etila etc. Os grupos alquila não podem encaixar-se convenientemente no interior do retículo cristalino do polietileno [Brogly1997] e então temperatura de fusão e cristalinidade são reduzidas.

A denominação PEAD para os polietilenos de alta densidade inclui homopolímeros de densidades entre 0.960 a 0.970 g.cm⁻³, polietilenos de alta massa molar e copolímeros de α -olefinas de densidades na faixa compreendida entre 0.940 a 0.958 g.cm⁻³, geralmente contendo 1-buteno ou 1-hexeno. Suas moléculas sempre contém um número pequeno de ramificações na cadeia que podem ser deliberadamente introduzidas pela copolimerização do etileno com α -olefinas. Por causa de sua alta cristalinidade e da diferença de índices de refração entre as fases cristalina e amorfa, os filmes finos de PEAD são translúcidos, com transparência significativamente mais baixa que o PEBD. Além disso, a complexa estrutura morfológica do PEAD, como as fronteiras entre os esferulitos, diminui ainda mais a transparência. Quando estirados além do limite elástico, os filmes de PEAD tornam-se altamente birrefringentes. A temperatura ambiente, o PEAD não é solúvel em nenhum solvente conhecido, embora diversos solventes como o xileno o intumescam [Doak1986].

Há ainda denominações complementares: PE linear de baixa densidade (LLDPE), de 0,91 a 0,925 g.cm⁻³, muito baixa densidade (VLDPE), de 0,89 a 0,91 g.cm⁻³ e ultra baixa densidade (ULDPE), abaixo de 0,89 g.cm⁻³ [Westphal1996].

No caso do PVAc, a sua obtenção é por polimerização via radical livre, como a maioria dos polímeros vinílicos. Neste caso é totalmente atático e não-cristalino. Sua densidade, entretanto, é maior que a do PE porque os grupos acetato aumentam a densidade da fase amorfa, chegando a 1,189 g.cm⁻³ [Diubek2000]. É solúvel em solventes orgânicos polares, insolúvel em álcoois de pequena massa molar, glicóis, água e líquidos apolares. É solúvel em xileno mas só a quente. O ponto de amolecimento está entre 353 e 473 K (80 e 200 °C), dependendo do M_w. Resiste a 398 K (125 °C) por horas sem decomposição e a 423 K (150 °C) começa a liberar ácido acético. É resistente à oxidação e inerte à degradação por radiação UV. Pode absorver água (que pode formar "clusters") afetando a T_g de 316 K (43 °C) (seco) a 291 K (18 °C) (4% em massa) [Schlosser1991]. A copolimerização do acetato de vinila com etileno abaixa a T_g, tornando-o menos quebradiço à temperatura ambiente.

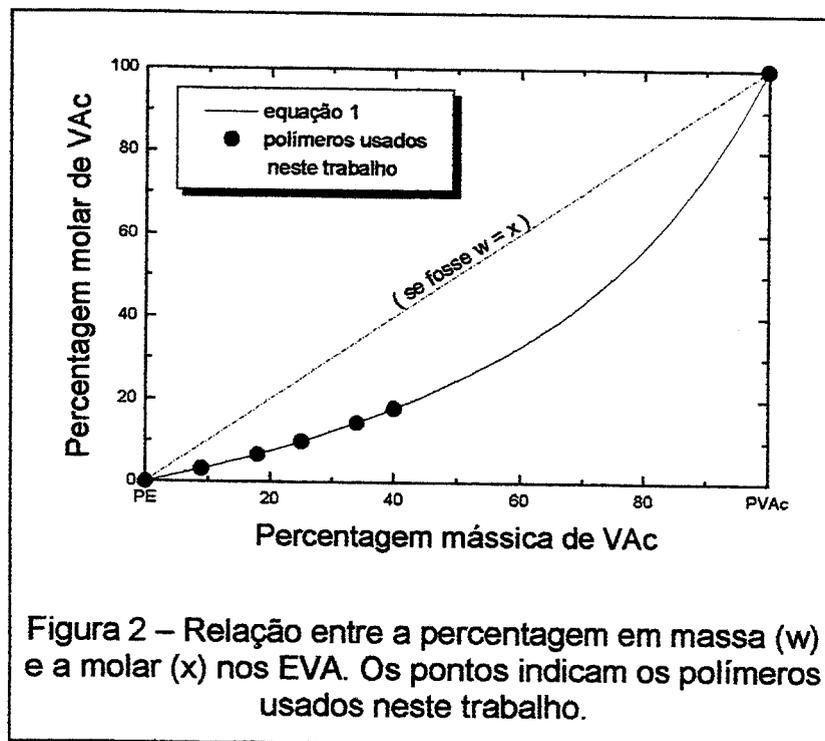
Os copolímeros de EVA têm a estrutura mostrada na Figura 1.



A diferença de massa entre as unidades químicas de etileno (E) e acetato de etileno (VA) (28 e 86 g.mol⁻¹, respectivamente) proporciona uma grande diferença entre os valores de percentagem em massa e molar sendo que a percentagem em massa de VA é sempre menor que a molar. A eq 1 mostra a equação para conversão dos valores de percentagem molar (x) em percentagem mássica (w%) [Brogly1997]

$$w\% = \frac{(1-x).86}{x.28 + (1-x).86} \quad \text{eq 1}$$

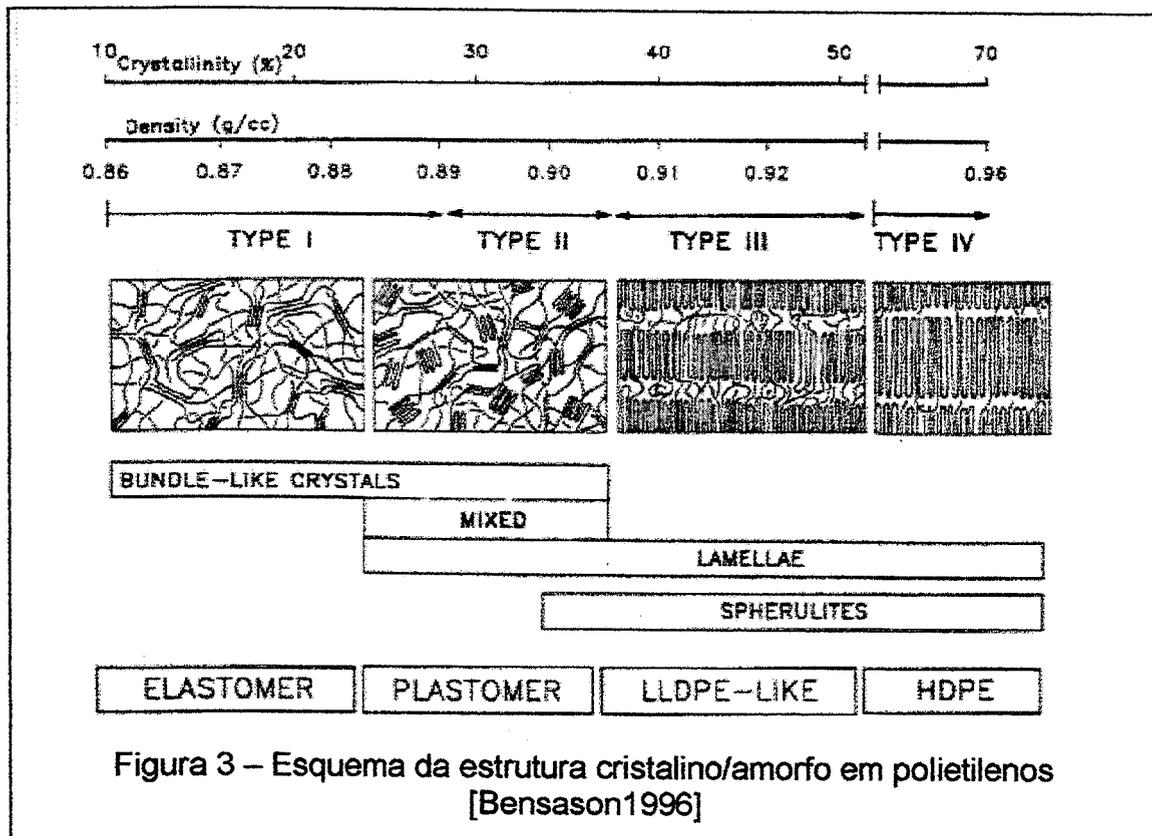
A relação não-linear entre percentagem molar e mássica para os copolímeros EVA pode ser melhor visualizada na Figura 2, onde também se apresenta a composição nominal dos copolímeros utilizados neste trabalho.



A representação que adotamos neste trabalho para identificar os copolímeros é a de percentagem em massa, o que significa que nosso copolímero mais “substituído”, EVA40, tem 40% em massa de VA, o que equivale a 17,8 mol% de VA. Voltar-se-á a esta relação no item 3.1.1., que trata da Análise Termogravimétrica (TG).

A Figura 3 ilustra uma representação esquemática da variação da estrutura e da cristalinidade de polietilenos quando varia o número de ramificações na cadeia principal. Nota-se que além da quantidade de cristais varia também a forma, indo de lamelas espessas e organizadas no PEAD até pequenos cristais em que os

segmentos cristalizados das macromoléculas fazem parte de vários cristais do tipo “micela com franjas” (fringed-micelle [Definitions1988]). O trabalho de Bensason [Bensason1996] controlou as ramificações por copolimerização com octeno que produz uma ramificação da cadeia principal que é muito semelhante em volume à produzida pelo grupo VA pendente. Nos copolímeros etileno-octeno de mais baixa densidade da Figura 3, que possuem 12,3% mol de comonômero (correspondendo aproximadamente a amostra de EVA33 empregada neste trabalho), foi encontrado o valor de 14% de cristalinidade medida por DSC.



Uma classificação comum para os PEs é a de quantificar o número de ligantes pendentes à cadeia metilênica como ramificações ou substituintes. Dessa forma, um copolímero de eteno e 1-alqueno qualquer pode ser denominado como tendo x% molar do comonômero ou x/2% de ramificações ou substituintes.

Muitas propriedades dos copolímeros contendo etileno parecem depender do número de ramificações nas cadeias metilênicas, sejam elas polares (como nos EVAs) ou não (como nos copolímeros com 1-alquenos). Isso pode ser particularmente importante para baixos conteúdos de comonômero, pois, como normalmente a copolimerização também é via radicalar, sempre se formam algumas ramificações além das intencionalmente buscadas [Chowdhury1998] e o número total de ramificações representa melhor as características do sistema.

As estruturas supermoleculares refletem a estrutura das cadeias. Polímeros de PE linear de massa molar baixa geram lamelas planas e largas gerando esferulitos bem organizados. Com o aumento da massa molar, as lamelas se tornam curvadas e curtas e a estrutura esferulítica se deteriora continuamente. Para massas de $\sim 10^6$ g.mol⁻¹ as lamelas se tornam altamente segmentadas e não evidência de nenhuma superestrutura organizada [Chowdhury1998]. A existência de ramificações curtas e tratamentos de têmpera (quenching) produzem comportamento similar.

Gospodinova ressalta que materiais com a mesma composição química global (p. ex. %VA) podem apresentar: (1) heterogeneidades de composição entre cadeias (p.ex. cadeias curtas ricas em um comonômero e longas em outro); (2) heterogeneidades de tipo de ramificações alquila (são sabidamente diferentes entre PEAD e PEBD e as destes últimos podem ser diferentes das dos EVAs); (3) heterogeneidades configuracionais ao longo das cadeias (p.ex. pedaço alternado/pedaço em bloco) por crescimento em condições variáveis. As condições de síntese dos copolímeros como pressão, temperatura, meio reacional, tipo e concentração de iniciador e extensão da reação (grau de conversão) são responsáveis por essas heterogeneidades que podem levar a diferenças nas propriedades facilmente verificáveis por fracionamento [Gospodinova1998]. Bensason acrescenta a esta lista o tipo de catalisador [Bensason1996]. Particularmente, as conformações locais dos copolímeros são identificáveis por ¹³C RMN mas apenas até o limite de hexâmeros (6 meros) [Tart1993].

Na Tabela 1 estão apresentadas as equivalências entre as três representações para os copolímeros de EVA que usamos neste trabalho. A representação mais usual é a de percentagem em massa, muito provavelmente a partir da adotada pelos fabricantes e fornecedores industriais. As percentagens molares de monômero são úteis para estudar, por exemplo, a cinética da copolimerização [Mori1994]. Já a percentagem de ramificações é muito prática para referir-se às propriedades do copolímero formado, visto que cada carbono terciário é vizinho de dois grupos CH₂ indistinguíveis.

Tabela 1 – Relação entre os diferentes tipos de representações para os EVAs

Polímero	%massa ^a	%molar ^b	%ramificações ^c
EVA09	9	3,12	1,56
EVA18	18	6,67	3,34
EVA25	25	9,80	4,90
EVA33	33	14,37	7,19
EVA40	40	17,84	8,92
PVAc	100	100	50

^a) Valor nominal: percentagem da massa de acetato de vinila no copolímero; ^b) Valor calculado de acordo com a eq 1. Número de ramificações acetato para cada 100 grupos etileno (-CH₂-CH₂-); ^c) Número esperado de ramificações acetato para cada 100 grupos metileno (-CH₂-). (Metade do valor de ^b).

Esta última classificação permite visualizar, por exemplo, que cadeias de EVA09 têm aproximadamente 66 unidades CH_2 separando cada grupo VA pendente. Esse número cai para 20 para o EVA25 e 11 para o EVA40. A maior proximidade dos grupos polares a medida que aumenta o conteúdo de VA permite que as forças de atração entre estes se tornem progressivamente mais importantes.

Por exemplo, o volume médio dos espaços abertos no PE e nos EVAs até o EVA45 é aproximadamente constante e igual a $0,186 \text{ nm}^3 = 186 \text{ \AA}^3$, medido por PAS a temperatura ambiente [Dlubek2000]. Para maiores conteúdos de VA este valor diminui até chegar a 105 \AA^3 para o PVAc. Este comportamento é atribuído à atração entre os grupos VA.

É quase consensual que devido à tendência à não-inclusão dos monômeros de VA nos cristais de PE a cristalinidade e a T_f dos copolímeros de EVA decresce com o conteúdo de VA [Montfort1981]. Copolímeros com 45% de VA já são praticamente amorfos. Entretanto, o trabalho de Singhal identifica, para EVA com 3,5% em massa de VA, os grupos acetato no interior dos cristais de PE [Singhal1996].

O PE apresenta fratura frágil a 203 K (-70 °C), que se reduz com a copolimerização com VA entre 10 e 20 °C, aumentando, também, a elasticidade, a deformabilidade e a tenacidade [Hogan1981].

Características e usos dos EVA variam em função da composição [Doak1986, Ramelow1994, Brogly1997]. Os copolímeros com grande proporção de etileno (2 a 5% em massa de VA) são mais transparentes que o PE, possuem maior resistência ao impacto, maior flexibilidade e selamento térmico a menores temperaturas do que seus correspondentes homopolímeros de etileno. A processabilidade dos EVA é facilitada em relação ao PE, permitindo maior taxa de extrusão. Os copolímeros com 7,5 a 12% de VA são mais flexíveis ainda, usados para filmes de alto desempenho. De 15 a 18% seu uso já é como elastômeros. Outros usos incluem embalagens para líquidos, filmes auto-selantes, embalagens para alimentos congelados, brinquedos flexíveis, etc. Também tem uso como revestimento de fios elétricos (com reticulação). Os compostos de EVA entre 21-40% são usados para formulações de adesivos "hot melt", junto com graxas, borrachas e resinas. A reticulação superficial dos EVA diminui a capacidade de absorção de compostos voláteis [Fukamachi1994], tornando-os mais adequados para servir de camada interna em embalagens de alimentos.

1.3. Relaxações nos PEs, EVAs e PVAc

1.3.1. Técnicas de estudo de relaxações poliméricas

Uma das causas das diferenças na atribuição dos mecanismos de relaxação é o tipo de informações que se pode obter dos diferentes métodos de medida. A seguir

são sumariamente apresentados os fundamentos de alguns dos métodos que têm sido mais utilizados, com ênfase nos usados no presente trabalho.

1.3.1.1. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) [Gradin1989]

Quando uma peça perfeitamente elástica é submetida a um esforço mecânico, por exemplo, de cisalhamento, a razão entre a tensão aplicada (σ) e a deformação (γ) experimentada pela peça é chamada de módulo elástico de cisalhamento ou módulo de *relaxação*¹ (G) [Donth1992], que é uma medida da rigidez do material. Em um experimento isotérmico de relaxação de tensão de cisalhamento é feita uma deformação inicial (γ_0) que é mantida constante e mede-se, em função do tempo, a tensão necessária para mantê-la, $\sigma(t)$. A expressão (eq 2) é conhecida como lei de Hooke:

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma_0} \quad \text{eq 2}$$

O intervalo típico de variação de G está entre 10^9 e 10^3 Pascal (Pa) para polímeros em estado vítreo e fundido, respectivamente [Gradin1989]. Há uma relação linear entre densidade (i.e. cristalinidade) dos PEs e o valor desse módulo. Maiores massas molares também contribuem para maiores módulos devido ao entrelaçamento das cadeias [Khanna1985].

Às vezes é mais conveniente usar o inverso dessa grandeza, ou G^{-1} , conhecida por compliança (J), e que também pode ser traduzida como a "complacência" [Michaelis1993] com que o material cede ao esforço mecânico. Em um experimento de fluência ("creep") de cisalhamento aplica-se uma tensão constante (σ_0) e mede-se a deformação produzida, $\gamma(t)$. A razão:

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma_0} \quad \text{eq 3}$$

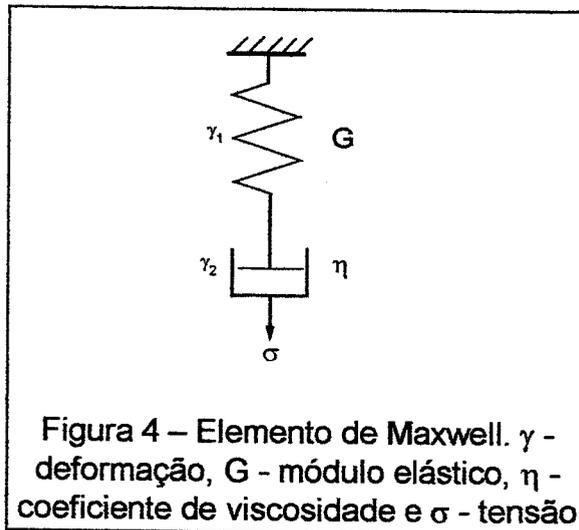
é chamada compliança de *retardamento* do cisalhamento [Donth1992].

Normalmente se assume que, em um esforço unidirecional, a única dimensão que se altera é a paralela à força. Isso pode ser assumido quando a peça tem a dimensão a ser deformada muito maior do que as outras. Quando isso não ocorre mede-se a relação entre as deformações lateral e longitudinal através do módulo de Poisson (ν) [Gradin1989].

Polímeros são materiais viscoelásticos; respondem mecanicamente com componentes elásticas e viscosas. Sua resposta ao esforço aplicado depende da

¹ Quando o experimento é de tensão (ou extensão) longitudinal usam-se em vez de G e J , os símbolos E e D para módulo e compliança de tensão, respectivamente. Quando os experimentos são de compressão, usa-se K e B para o módulo (de compressibilidade) e a compliança. A deformação por tensão (ϵ) é usada no lugar da deformação por cisalhamento (γ) [Gradin1989]. Pode-se substituir essas grandezas nas equações a seguir em função do tipo de experimento.

escala de tempo do experimento. Um dos modelos usados para representar esse comportamento consiste de uma mola e um pistão em série (elemento de Maxwell) submetidos, portanto, ao mesmo esforço como mostra a Figura 4. A mola representa a resposta elástica e o pistão a resposta de um fluido viscoso.



A resposta do pistão é assumida como sendo a de um fluido que segue a lei de Newton:

$$\sigma = \eta \frac{d\gamma_2}{dt} \quad \text{eq 4}$$

onde η é o coeficiente de viscosidade.

Admitindo uma resposta perfeitamente elástica na mola, temos:

$$\frac{d\sigma}{dt} = G \frac{d\gamma_1}{dt} \quad \text{eq 5}$$

e como a deformação total $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$ e $\frac{d\gamma}{dt} = \frac{d\gamma_1}{dt} + \frac{d\gamma_2}{dt}$, usando as eq 4 e eq 5:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad \text{eq 6}$$

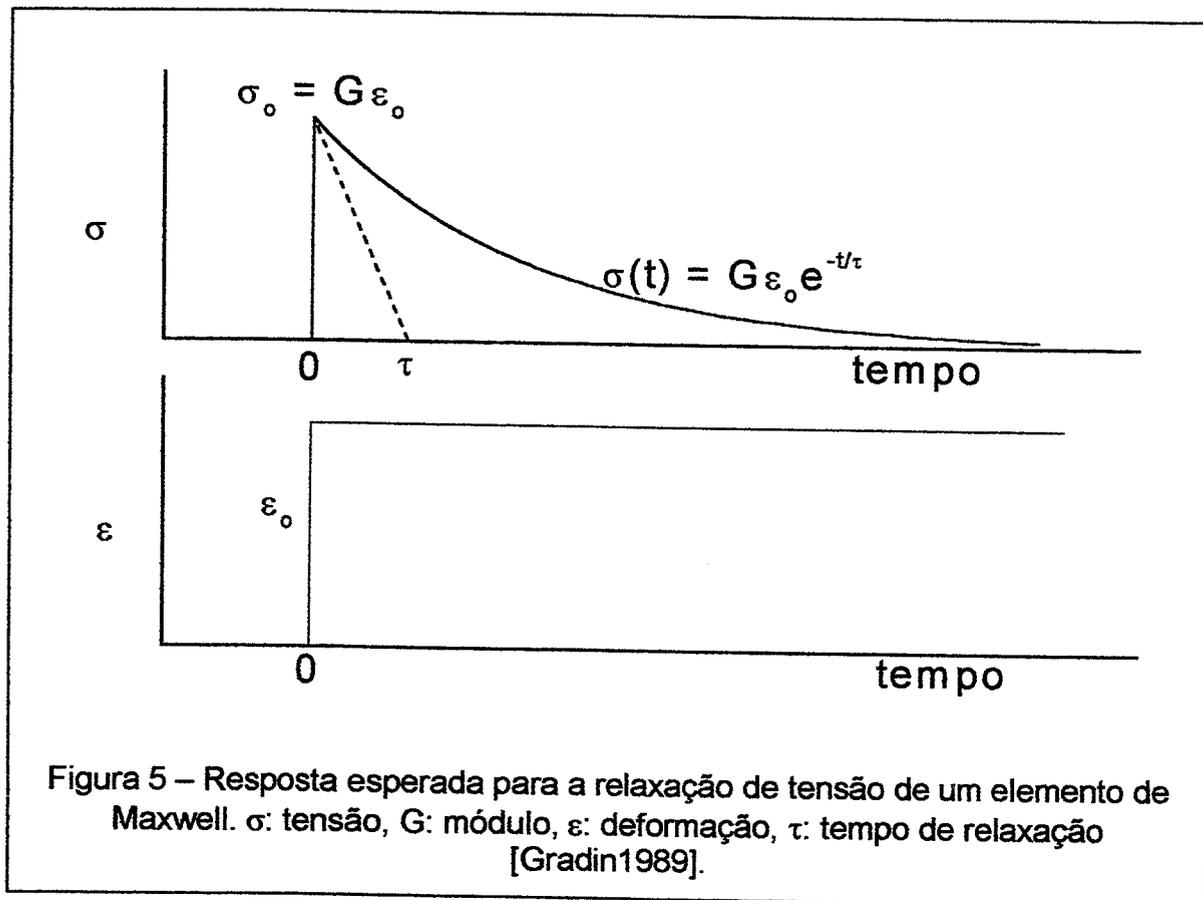
gerando:

$$\sigma = \eta \frac{d\gamma}{dt} - \eta \frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt} \quad \text{eq 7}$$

a solução desta equação diferencial (eq 7) para o caso em que se aplica uma tensão instantânea σ_0 no tempo $t = 0$ (condição de contorno) e se mede a resposta do material ao longo do tempo (experimento de relaxação de tensão) mantendo constante a deformação da peça, ou seja, $\frac{d\gamma}{dt} = 0$, será:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)} \quad \text{eq 8}$$

que prevê que ocorreria um decaimento mono-exponencial da tensão ao longo do tempo, e onde $\tau = \eta \cdot G^{-1}$ é o chamado de *tempo de relaxação* ou constante de tempo [Gradin1989] ou ainda chamado *tempo de correlação* [Hedvig1980], isto é, o tempo necessário para que a tensão diminua de um fator de e^{-1} ou para 37% do valor inicial. Esse comportamento está ilustrado na Figura 5.



Infelizmente os decaimentos da tensão em polímeros quase nunca são monoexponenciais, mas se comportam como se o material tivesse um espectro de constantes de tempo [Gradin1989, Murayama1986]. Nos materiais semicristalinos pode ocorrer ainda cristalização induzida pelo estiramento. Dessa forma o valor de G aumenta com o curso do experimento.

A mesma dedução anterior aplicada a um experimento de fluência fornece um resultado similar, resultando em uma expressão para a dependência de $\varepsilon(t)$ com J , σ_0 e τ' . O valor de τ' é chamado *tempo de retardamento* [Donth1992].

A resposta a uma aplicação instantânea de carga pode ser transformada para obter a compliança ou módulo em função da frequência, lembrando que cada tempo de relaxação τ geraria uma resposta exponencial para a dissipação da energia. Assim se obtém um espectro de frequências de relaxação.

Entretanto, pode-se aplicar uma carga senoidal em largo intervalo de frequências e ter o espectro de frequências de relaxação diretamente. A limitação é que isto é muito demorado a baixas frequências. Para não demorar tanto e ainda manter um amplo intervalo de frequências se varia a temperatura a uma taxa constante (experimentos isócronos). Isto é possível porque a distribuição dos tempos de relaxação ou correlação em polímeros são agrupados em torno de valores específicos, isto é, as "funções de distribuição" exibem um máximo característico [Hedvig1980].

A análise dinâmico-mecânica (DMA) é um experimento em que uma deformação periódica estacionária (de frequência ω) é aplicada a um corpo, como na eq 9:

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \text{sen } \omega t \quad \text{eq 9}$$

A tensão medida acompanha a deformação com seus máximos defasados, de um ângulo δ , como mostra a eq 10:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \delta) \quad \text{eq 10}$$

que pode ser reescrita como:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \text{sen}(\omega t) \cdot \cos(\delta) + \sigma_0 \cdot \cos(\omega t) \cdot \text{sen}(\delta) \quad \text{eq 11}$$

Assim se pode considerar esta tensão composta de duas partes: uma que está em fase com a deformação (1º termo) e a outra que está 90º fora de fase. Normalmente se usa a representação em termos de variáveis complexas, indicadas por um asterisco. Assim:

$$\gamma^* = \gamma_0 \cdot \exp(i\omega t), \quad \sigma^* = \sigma_0 \cdot \exp(i(\omega t + \delta)) \quad \text{eq 12}$$

Dessa forma, existem também dois componentes para o módulo e para a compliança “complexos” ou *dinâmicos* (G^* e J^*). Como, por exemplo, $G^* = \sigma^* / \gamma^*$, temos:

$$G^* = (\sigma_0 / \gamma_0)(\cos \delta + i \operatorname{sen} \delta) = G' + iG'' \quad \text{eq 13}$$

onde G' é a razão entre a amplitude do componente em fase da tensão e a amplitude da deformação, ou seja, a resposta elástica ou *acumulada*, e G'' é a razão entre as amplitudes do componente fora de fase da tensão com a da deformação, ou seja a parte imaginária ou a parte *perdida* (ou *dissipada*). A parte real do módulo, G' , é chamada módulo *elástico* e a parte imaginária, G'' , módulo *viscoso* ou *de perda* [Donth1992].

A razão entre os módulos, ou G''/G' é chamada de *fator de dissipação* (“damping factor”), ou $\tan \delta$:

$$\tan \delta = G''/G' = \operatorname{sen} \delta / \cos \delta \quad \text{eq 14}$$

e representa a fração perdida do módulo em relação à acumulada. Ela também representa a medida do ângulo de defasagem entre a tensão aplicada (σ) e a deformação produzida (γ). Uma clara vantagem da $\tan \delta$ sobre os módulos é que os últimos são afetados por variações nas dimensões da amostra durante o curso do experimento [Davis1998].

O valor de $\tan \delta$ provê informação sobre as contribuições relativas dos componentes elásticos e viscosos de um material viscoelástico. Esse valor diminui com o aumento da densidade (i.e. cristalinidade) dos PEs e com o aumento da massa molar, devido à diminuição da mobilidade da matriz polimérica [Khanna1985].

Alguns instrumentos lêem diretamente o valor de $\tan \delta$ enquanto que as partes real e imaginária do módulo devem ser calculadas a partir da força dinâmica [Compañ1996]. Por essa definição ela tem sido e ainda é [Davis1998] muito usada como parâmetro para determinar as temperaturas de relaxação em polímeros. Entretanto, o módulo G'' está acompanhando a variação da componente perdida da energia e um valor de máximo nestas curvas representa diretamente o ponto em que a dissipação é maior [Khanna1985].

Evidentemente, outro modo de operação do DMA é o de varredura isotérmica de frequências. Neste caso a amostra sofre carga oscilante de frequência variável enquanto se mantém a temperatura constante. Os processos de relaxação nas curvas assim obtidas para o módulo de armazenamento apresentam um degrau e as do módulo de perda e $\tan \delta$ apresentam picos cujos pontos de máximo se relacionam com o tempo de relaxação médio do processo onde a eficiência da dissipação é máxima [Schlosser1993]. Igualmente, as informações disponíveis são a frequência do ponto de máximo, a altura (intensidade), e a forma (largura e assimetria).

A posição dos picos de $\tan\delta$ e G'' se desloca ao variar frequência da oscilação ou temperatura da medida. O aumento na frequência, em medidas isócronas, desloca os picos para maiores temperaturas, geralmente acompanhado de alargamento dos mesmos. De forma semelhante, em medidas isotérmicas, maiores temperaturas deslocam os picos para maiores frequências. Assim pode-se obter energias de ativação aparentes das relaxações segundo uma expressão do tipo Arrhenius:

$$\omega_T = \omega_0 \cdot e^{-E/RT} \quad \text{eq 15}$$

onde ω_T é a frequência do máximo da curva na temperatura T e ω_0 corresponde à temperatura infinita [Alberola1990].

Nas medidas dinâmicas oscilantes desta técnica e de DES a frequência de oscilação afeta de maneira similar os resultados. Menores frequências aumentam a resolução (separação entre os picos) das medidas além de deslocar os processos para menores temperaturas [Smith1992].

A técnica de DMA exige amostras sólidas de dimensões e valores de módulo não muito baixos. É pouco sensível a processos que dissipem pouca energia mecânica como a rotação dos grupos éster, presentes no EVAs, que é muito mais facilmente visualizada por DES (espectroscopia de relaxação dielétrica) do que por DMA [Smith1992, Hedvig1980]. Entretanto, um PE totalmente apolar pode ser estudado por DMA, sem necessidade de modificações químicas em sua estrutura. Nesta tese será empregada a técnica de DMA para se obter as temperaturas de relaxações dos polímeros.

1.3.1.2. Espectroscopia de Luminescência

Quando iluminamos uma molécula com radiação apropriada produz-se absorção da energia da onda eletromagnética incidente. A passagem de um elétron dessa molécula de um estado eletrônico fundamental a um estado eletrônico excitado é chamada de absorção. O tempo de vida dessa espécie excitada é curto e a energia é rapidamente devolvida ao ambiente na forma de emissão (luminescência – processo radiativo) ou na forma de calor (processos não-radiativos). Esta última via de desativação é fortemente dependente do meio em que a molécula se encontra e, portanto, a molécula luminescente (luminóforo) atua como um “repórter” ou “sonda”, pois emite luz influenciada pelo ambiente que a cerca.

O “ambiente” com o qual a sonda interage pode mudar dentro de várias ordens de grandeza. Técnicas recentes como espectroscopia de campo próximo (near-field spectroscopy) permitem a obtenção dos espectros de fluorescência de moléculas individuais [Trautman1994]. Nesse caso, pode-se distinguir um ambiente molecular de outro por variações de posição, largura e forma dos espectros individuais. Da mesma forma, é possível medir os tempos de vida da emissão

fluorescente de moléculas isoladas [Macklin1996]. Em particular, já que a técnica de monitoramento de luminescência transiente tem sido melhorada nos anos recentes, a mudança de intensidade de luminescência pode ser detectada até a escala temporal de femtosegundos (10^{-15} s) [Ye1997]. Já dois luminóforos distantes entre 30 e 40 nm podem formar excímeros (dímeros excitados), com absorção e emissão diferentes das moléculas individuais [Bokobza1990], mas a energia de excitação pode ser transferida entre luminóforos por uma distância de até 1 μ m. Então, a escolha da sonda pode dar informações sobre pequenas mudanças que ocorrem em um raio relativamente amplo ao redor da amostra e sobre um largo intervalo de tempo.

O desenvolvimento recente da eletrônica permite a detecção mesmo de um único fóton. Então, a concentração de moléculas fotosensíveis (sondas) em uma matriz polimérica pode ser muito pequena, o que garante que a presença das mesmas afeta muito pouco as propriedades macroscópicas do material, ou seja, permite ensaios “não-destrutivos” e muito pouco “invasivos” sejam realizados.

Outra vantagem das técnicas de luminescência de sonda é que a combinação de comprimento de onda da excitação e monitoramento do comprimento de onda da emissão pode ser usada como escolha para monitorar vários tipos de processos ao nível molecular. O espectro transiente de ambos tipos de luminescência (fluorescência e fosforescência) mostra dois processos dinâmicos diferentes. Esta é uma indicação de que informações muito completas podem ser obtidas pelo método luminescente. Como principais deméritos da técnica estão a necessidade de instrumentação de valor elevado e o fato de que sondas “externas” podem afetar em algum grau o ambiente que pretendem medir.

Em conclusão, os méritos dos métodos de sonda luminescente podem ser resumidos por [Itagaki1990] alta sensibilidade, não-destrutividade, a possibilidade de medir diferentes propriedades de um luminóforo (fluorescência, fosforescência, polarização) e tipos de medições como emissão transiente ou em estado foto-estacionário. As técnicas luminescentes fornecem, também, informação sobre um amplo intervalo de tempo (maior que 10^{-13} s) - fluorescência transiente (10^{-12} (pico)s - 10^{-9} (nano)s) e fosforescência (μ s - s) bem como informações sobre interações sobre um amplo intervalo espacial (de uns poucos nm até 1 μ m) [Xie1993]. É também um mérito que espectrômetros de fluorescência e fosforescência bons e baratos estão tornando-se disponíveis comercialmente [Lakowicz1983].

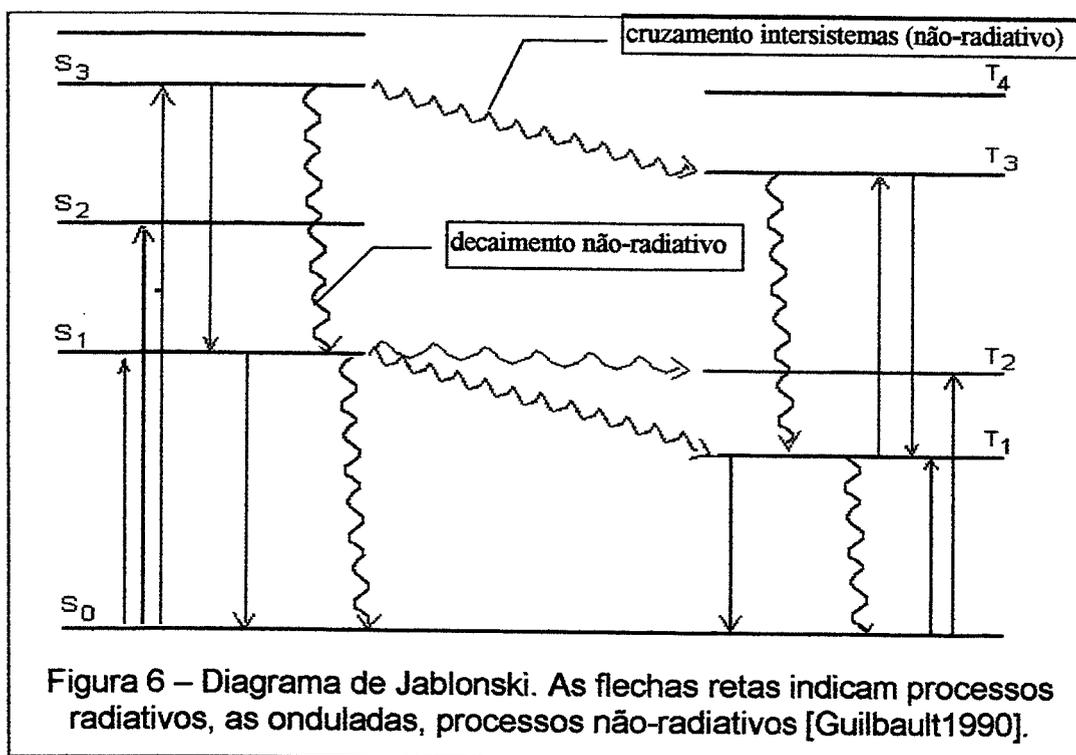
A) Características das sondas fluorescentes e fosforescentes

Existem vários livros e artigos de revisão a respeito dos diferentes processos fotofísicos que podem ocorrer em sistemas poliméricos submetidos à excitação com radiação eletromagnética – fótons [Winnik1986]. Estes processos podem ser sumariamente visualizados através do diagrama de Jablonski (Figura 6).

Uma molécula orgânica poliatômica no estado eletrônico fundamental possui um número par de elétrons com spins emparelhados nos diversos níveis de energia.

Neste caso a multiplicidade de spins calculada por $(2S + 1)$ resultará que, a molécula no estado eletrônico fundamental estará no estado singlete (S_0). Quando o spin de um único elétron é invertido, a molécula encontra-se com dois elétrons desemparelhados e a multiplicidade é 3. Este estado eletrônico é chamado de triplete (T) [Guilbault1990]. O estado triplete excitado (T_n) é geralmente gerado pelo processo de cruzamento intersistemas a partir de um estado singlete excitado (S_n).

O primeiro passo para a excitação eletrônica é o de absorção de um fóton por um luminóforo no estado eletrônico fundamental (S_0), produzindo um estado eletronicamente excitado (S_1, S_2, \dots). Já que tanto o estado fundamental como os excitados possuem vários níveis vibracionais (e cada nível vibracional possui vários níveis rotacionais) as transições entre eles apresentam uma série de possibilidades de comprimentos de onda da luz envolvida, que podem ser expressas em estruturas finas nos espectros de absorção e emissão. Um estado vibrônico é a designação que se dá a um nível vibracionalmente excitado de um estado eletrônico particular [Rabek1982].



A fluorescência resulta da transição radiativa entre estados de mesma multiplicidade de spins e no caso de hidrocarbonetos aromáticos envolve o mais baixo nível vibracional de S_1 para os diversos níveis vibracionais de S_0 . Já a fosforescência é definida como sendo a transição radiativa entre estados com diferentes multiplicidades de spins e no caso dos hidrocarbonetos aromáticos envolve o mais baixo nível vibracional de T_1 e algum nível de S_0 . Além desses processos radiativos, o decaimento ou desativação pode se dar também por

processos não-radiativos (conversão interna, cruzamento intersistemas, reações químicas, etc).

A relaxação vibracional é bastante rápida ($\sim 10^{-12}$ a 10^{-14} s) permitindo uma rápida dissipação da energia vibracional do luminóforo, razão pela qual transições detectadas no espectro de absorção de moléculas usualmente se originam no mais baixo nível vibracional do estado eletrônico fundamental [Guilbault1990] e duram 10^{-15} s. Pela mesma razão, a emissão fluorescente (10^{-6} a 10^{-11} s) e a fosforescente (10^2 a 10^{-3} s) se originam dos mais baixos níveis vibracionais dos estados eletrônicos excitados [Rabek1982]. A fluorescência normalmente é observada em comprimentos de onda maiores que a absorção devido à perda parcial de energia por desativação vibracional dos estados eletronicamente excitados (lei de Stokes ou fluorescência de Stokes) [Lakowicz1983].

Como a fosforescência de uma molécula é um processo relativamente lento, o estado triplete excitado está mais sujeito a desativação não-radiativa por colisão com moléculas de solvente ou oxigênio. Além disto, como o oxigênio molecular tem seu estado eletrônico fundamental como um estado triplete, a desativação das moléculas no estado triplete por O_2 é muito favorecida por ser permitida por multiplicidade de spins. Por essa razão as intensidades de fosforescência são geralmente mais fracas e com menores tempos de vida em solução do que em matrizes poliméricas [Wehry1990].

Sob condições em que um luminóforo pode interagir com outro, vários processos fotofísicos podem ocorrer, entre eles: formação de complexos moleculares (excímeros ou excípletos) e transferência de energia intermolecular.

A absorção dos luminóforos, quando estes podem interagir no seu estado fundamental, pode ter uma banda extra. Se só um tipo de luminóforo estiver presente um dímero pode ser formado no estado eletrônico fundamental. Quando há dois ou mais tipos, complexos de transferência de carga (CT) - ou complexos doador-receptor de elétrons - podem ser formados. Já alguns corantes se comportam como um complexo doador-receptor intramolecular [Itagaki1990].

A intensidade de luminescência é proporcional ao rendimento quântico de emissão. O rendimento quântico (relação entre o número de fótons emitidos e absorvidos) depende da eficiência relativa de cada um dos processos anteriormente citados. Assim, por exemplo, o rendimento quântico de fluorescência (q_{FM}) pode ser relacionado com as constantes de velocidade para cada um dos processos:

$$q_{FM} = k_{FM} / \{k_{FM} + k_{IM} + k_{ST} + k_{DM}[X]\} \quad \text{eq 16}$$

onde k_{FM} é a constante de velocidade de emissão de fluorescência; k_{IM} é a constante de velocidade de conversão interna; k_{ST} é a constante de velocidade de cruzamento intersistemas; k_{DM} é a constante de velocidade de supressão por colisão e transferência de energia e $[X]$ é a concentração da espécie aceptor, que pode ser o próprio luminóforo. Este último termo pode ser tornado muito menor do que os outros

simplificando a expressão, pelo uso das menores concentrações que permitam a detecção.

B) Transferência de Energia

A energia de excitação eletrônica absorvida pode ser transportada para outra molécula emissora. O processo é chamado de transferência de energia se doador (D) e receptor (A) forem moléculas de diferentes tipos e de migração de energia quando ocorre entre moléculas idênticas.

Se os dois grupos luminescentes estiverem bastante próximos, a transferência pode ocorrer por colisão entre D* (molécula D eletronicamente excitada) e A em meios pouco viscosos, ou radiativamente, quando um fóton emitido por D for absorvido por A. Para a transferência radiativa, os espectros de emissão de D e de absorção de A devem se sobrepor em alguma extensão. A probabilidade da transferência radiativa depende da eficiência quântica de emissão do D, da absorvidade de A, da orientação espacial de ambos e da probabilidade do fóton encontrar o receptor antes de abandonar o meio, ou seja, da concentração e do caminho óptico [Turro1991]. O caminho óptico definido como a distância total que o fóton percorre antes de abandonar o meio, depende por sua vez do índice de refração do meio e da espessura da amostra.

A transferência de energia direta (one-step) sem colisão ou difusão pode ainda ocorrer por interação de ressonância Coulômbica ou interação de troca eletrônica. A primeira é teorizada por Förster [Förster1965] e a última por Dexter [Itagaki1990]. O mecanismo de Förster pode descrever a transferência de energia de “longo alcance” da excitação singlete devido a interação dipolo-dipolo. O de Dexter para transferência de energia de excitação triplete a “curto alcance” devido à interação de troca de elétron. Förster deriva a constante de velocidade para a transferência da energia, k_{DA} , como função da distância entre D e A, r :

$$k_{DA} = 1/(\tau_0(R_0/r))^6 \quad \text{eq 17}$$

onde R_0 é a distância característica na qual a transferência não-radiativa de energia (NRET) e o decaimento espontâneo do estado excitado do doador são igualmente prováveis [Prud'Homme1991].

Por outro lado, Dexter expressa a probabilidade de transferência por interação de troca de elétrons na forma:

$$k_{DA} = (1/\tau_0) \exp\{2R_0/L\{1-(r/R_0)\}\} \quad \text{eq 18}$$

onde L é uma constante positiva, o “raio médio efetivo de Bohr” [Itagaki1990].

A distância média entre D e A, afetará diretamente a eficiência da NRET. Dependendo do par de cromóforos escolhido o valor de R_0 pode variar de 2 nm a 5 nm [Hill1994]. Esta técnica é particularmente útil para avaliar miscibilidade de

misturas poliméricas, tendo caracterizado processos de separação de fases mesmo quando o tamanho dos domínios é da ordem de 3 nm [Morawetz1978]. Essas dimensões são bem menores do que a escala de observação do DSC [Mendelsohn1994].

Quando a concentração de fluoróforos é alta, migração de energia ou processo trivial de transferência radiativa de energia pode ocorrer entre eles. Em polímeros com cadeias laterais aromáticas, se assume que a energia de excitação migra entre luminóforos da cadeia lateral devido à sua alta concentração, porém, isto também pode se dar entre fluoróforos sorvidos na matriz polimérica ao se aumentar sua concentração [Prud'homme1991].

C) Relaxações em polímeros

A aplicação da espectroscopia de luminescência no estudo de morfologia e relaxações em polímeros [Winnik1986] vem sendo utilizada devido às características de sensibilidade, não-destrutividade do método e ao fato de serem disponíveis sondas dentro de uma grande variedade de formas, tamanhos, solubilidades e propriedades fotofísicas e fotoquímicas [Guillet1985]. Quando se trata de sistemas microheterogêneos, como as matrizes poliméricas, a emissão luminescente medida é resultado da média ponderada das emissões específicas da sonda em cada tipo de sítio hospedeiro na matriz (que alteram o espectro e a dinâmica da emissão) que podem ser separadas, por exemplo, pela medida da emissão de cada molécula individual [Ye1998].

Em torno da sonda, as cadeias poliméricas vizinhas se organizam em um tipo de "gaiola dinâmica" [Klopffer1998], cujo tamanho e rigidez variam com a microestrutura do polímero. Por exemplo, quando o caminho preferencial de desativação das sondas fluorescentes ocorre por rotação interna da molécula-sonda, a redução de mobilidade causada pela rigidez do ambiente aumenta a eficiência de emissão fluorescente e o tempo de vida do estado excitado [Royal1992]. Dessa forma, o tamanho do elemento de rotação na sonda determinará a extensão da sensibilidade da sonda à mobilidade da matriz.

Já que a mobilidade das sondas é fortemente dependente do tamanho, sondas maiores tendem a ser menos sensíveis a pequenas mudanças de volume livre que ocorrem quando a relaxação do polímero envolve segmentos pequenos. A diminuição do volume livre produz aumento da intensidade de fluorescência. De forma similar, pode-se determinar que o volume livre próximo às extremidades de cadeias é maior do que no centro [Meyer1990].

Todos os estudos exigem que a amostra apresente luminescência. Se o polímero não é intrinsecamente luminescente, como são poliestireno (PS), poli(vinilnaftaleno), polimetacrilatos aromáticos e outros, as sondas podem ser ligadas covalentemente às cadeias dos polímeros ou podem ser sorvidas no interior da matriz [Guillet1985]. No primeiro caso estes são denominados marcadores e no segundo sondas luminescentes.

Particularmente, nosso grupo de pesquisa vem monitorando os processos de relaxações em polímeros usando uma variedade de sondas luminescentes sorvidas no interior de várias matrizes poliméricas. Por exemplo, usou-se o antraceno como sonda sorvida em PE [Sabadini1989, Martins-Franchetti1993, Talhavini1996], benzofenona em PE [Atvars1993], em PVAc e em outros polímeros [Sabadini1989, Atvars1994], xantonas e flavonas em PMMA [Christoff1999], fluoresceína em PEG [Bortolato1991] e PVA [Dibbern1995, Talhavini1999], entre outros trabalhos. Em outros casos têm-se usado marcadores (grupos antrila ligados às cadeias poliméricas) para acompanhar a emissão em função da temperatura e identificar as relaxações do PE [Talhavini1998] e de redes interpenetrantes de poli(acrilato de etila) entrecruzado [Atvars1997].

No presente trabalho, usou-se uma das moléculas fluorescentes mais estudadas, o pireno, como sonda para monitorar as relaxações de um polímero igualmente muito estudado, o polietileno, e seus copolímeros com acetato de vinila.

Desde há três décadas, o polietileno vem sendo usado como substrato para a orientação de moléculas orgânicas, com o objetivo principal de estudar as referidas moléculas [Phillips1990]. A forma de fazê-lo consistia em estirar o filme previamente dopado. Steenstrup identificou em 263 K (-10°C) a temperatura na qual moléculas de pireno previamente alinhadas na fase amorfa do PE perdem seu alinhamento durante o aquecimento [Steenstrup1997].

A sorção do pireno em PE se dá na zona amorfa e interfacial entre as regiões cristalinas e amorfas, não havendo nenhuma evidência experimental de que se incorporem no interior dos cristais [Singhal1996, Talhavini1996, 1998, Vigil1998]. A possibilidade de difusão desta sonda é ainda muito menor abaixo da T_g do que acima, por isso são necessárias maiores concentrações nas matrizes sólidas do que em líquidos para que haja emissão de excímeros [Biscoglio1999]. Além disto, a configuração das moléculas para a formação de excímeros é difícil de ser atingida em matrizes sólidas [Zimerman1998, Prado2000]. Já foi observado que a concentração de pireno necessária à formação de excímeros dentro da matriz de polietileno de baixa densidade seria de $4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ [Szadkowska-Nicze1993]. Além da baixa concentração, contribui para a ausência da formação de excímeros de pireno o fato de que o volume médio dos espaços abertos nas matrizes de PE ($0,186 \text{ nm}^3 = 186 \text{ \AA}^3$, à temperatura ambiente, segundo [Dlubek2000]) é menor que o volume de uma única molécula de pireno [Zimerman1998], diminuindo a possibilidade de formação de dímeros de pireno no estado fundamental.

A distribuição das moléculas sonda no interior do polímero também tem uma dinâmica própria e dependente da forma como é feita a inclusão das sondas no filme polimérico [Prado2000, Yamaki 2001]. Por isto, no presente trabalho, foram feitos dois ciclos sucessivos de aquecimento de cada amostra de modo a homogeneizar a história térmica das mesmas já que no primeiro ciclo as sondas eram sorvidas nos filmes tendo o solvente como veículo. Nessa situação as sondas ocupam sítios mais "acessíveis" a ambos, solvente e sonda, nas regiões amorfas e nas interfaces entre as regiões cristalina e amorfa da matriz mas, certamente, não penetram no interior dos cristais [Naciri1995, Atvars1993, Martins-Franchetti1993, Talhavini1996]. Sugere-

se ainda que as faces laterais dos cristalitos de PE se constituem em local privilegiado para acomodação das moléculas de pireno [Zimerman1998].

1.3.1.3 Outras técnicas: - Espectroscopia de Relaxação Dielétrica (DES), Espectroscopia de aniquilação de Positrônio (PAS), Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A Espectroscopia de Relaxação Dielétrica (DES), que está entre os métodos mais usados para detecção das relaxações, mede a resposta do material a um campo elétrico externo oscilante ou estático e exige, portanto, a presença de grupos polares no polímero. No polietileno, carente desses grupos, muitas relaxações com forte resposta mecânica são inativas dielectricamente. Neste caso são introduzidos grupos carbonila por oxidação controlada ou irradiação γ na presença de oxigênio [Anada1984b]. Esses, juntamente com substituintes cloro são os principais “decorants” adicionados ao PE. Deve-se ter em mente que, em virtude de alterarem a estrutura molecular local, eles perturbam, em algum grau, o comportamento da relaxação [Jin1998]. Os grupos polares assim adicionados ao PE responderão indiretamente às relaxações da cadeia metilênica do polímero. É, também, evidente que essas reações (de modificação do PE) se realizarão, preferencialmente, nas regiões amorfas e nos sítios mais ativos das cadeias poliméricas como as ramificações e os “pontos fracos” [Holmström1974].

Da forma similar à análise mecânica, na espectroscopia dielétrica são comuns as medidas de densidade de corrente $j(t)$ (em $A.cm^{-2}$) após a aplicação de uma voltagem instantânea (“step”) – experimento estático – ou em função da temperatura com o campo oscilando a uma frequência fixa, similar ao DMA. A resposta do material pode ser separada em duas componentes ortogonais: permissividade dielétrica (ϵ') e fator de perda (ϵ''). A perda dielétrica pode ser medida calorimetricamente pois todo o calor dissipado é diretamente proporcional ao fator de perda [Hedvig1980]. Para monitorar as relaxações de PEBD por DES, Jang [Jang1986] usou várias sondas polares e 1-fluoropireno já que o pireno, apolar, não responderia às oscilações do campo elétrico. Os seus resultados, porém não permitiram conclusões definitivas.

A Espectroscopia de Aniquilação de Póstrons (PAS) permite estudar os espaços abertos em polímeros através da emissão de póstrons (e^+ - mesma massa que o elétron, carga de sinal oposto) por um radioisótopo como ^{22}Na , que decai para ^{22}Ne , com emissão simultânea de um fóton de raios γ . A “termalização” ocorre quando o póstron interage com um elétron do material, gerando um positrônio (Ps). O positrônio é constituído por um elétron e um póstron que orbitam em torno de um centro de massa comum, podendo estar no estado triplete (o-Ps) ou singlete (p-Ps). Esse positrônios são aniquilados por colisão com o meio, emitindo novos fótons. O tempo de vida dos positrônios depende da distribuição de espaços vazios no material e a análise do tempo de vida destes é chamada de PALS (Espectroscopia de Tempo

de vida de Aniquilação de Póstrons) [Pethrick1997]. Esses ensaios são não-destrutivos e geralmente só permitem a análise do interior dos polímeros e não da superfície. Entretanto, controlando a energia com que os póstrons incidem no material pode-se variar a profundidade da zona estudada [Uedono1998].

A Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (NMR) de próton de polímeros sólidos mede a energia de ressonância necessária para inverter o spin nuclear dos átomos da macromolécula. A intensidade do sinal obtido no espectro é diretamente proporcional à quantidade de núcleos envolvidos. É uma técnica não-destrutiva, na qual a largura dos picos do espectro de RMN é afetada pelo meio. Pequenas diferenças na mobilidade de átomos quimicamente iguais, como no caso do PE, afetam a largura e a área dos picos em função da temperatura. A separação das diferentes contribuições exige, porém, um tratamento matemático não-trivial dos dados obtidos [Kakudate1985].

1.3.2 Mecanismos das relaxações no PE, EVAs e PVAc

1.3.2.1. Relaxações no PE

As relaxações do PE a que nos referimos a seguir encontram-se abaixo da temperatura de fusão (T_f). São denominadas α , β e γ em ordem decrescente de temperatura ou de tempos de relaxação isotérmicos.

Portanto, o PE apresenta três grandes processos de relaxação abaixo da temperatura de fusão, denominados, em ordem decrescente de temperatura, α , β e γ [Raff1965], cada um deles subdividido em vários outros, dependendo da proposta de interpretação de dados pelos diversos autores e da técnica utilizada. A atribuição dos mecanismos - definição da origem da relaxação (fase cristalina ou amorfa) e natureza dos movimentos moleculares envolvidos - ainda hoje é controversa [Jin1998]. A definição do intervalo de temperaturas em que cada relaxação ocorre se situa nos seguintes intervalos: Relaxação α : 275 a 370 K; β : 180 a 275 K e γ : 90 a 180 K [Uedono1998]. Outra classificação é: relaxação α : 283 a 323 K (10 a 50 °C); β : 203 a 273 K (-70 a 10 °C) e γ : 153 a 203 K (-120 a -70 °C) [Compañ1996]. A Figura 7 ilustra graficamente os intervalos propostos por esses autores na escala de temperaturas em que serão apresentados posteriormente nossos resultados (30 a 410 K).

Há ainda discordância sobre qual relaxação poderia ser atribuída à T_g do PE e se este possui uma ou duas T_g s. A atribuição da T_g do PE às relaxações β ou γ é polêmica, havendo consenso em que não se pode associar a T_g do PE à sua transição α .

A relaxação γ tem sido associada à mobilidade de segmentos de cadeias da ordem de 3 ou 4 grupos metileno da cadeia principal na fase amorfa e à reorientação de terminações de cadeia nas frações cristalina e amorfa [Khanna1985]. Boyd

[Jin1998] afirma, baseado em uma simulação do comportamento dielétrico, que existiria um PE (virtual) completamente amorfo, para o qual nesta relaxação ocorrem “transições conformacionais” em que certas seqüências de conformações locais favoráveis podem se reorientar cooperativamente dentro do ambiente vítreo sem requerer rearranjo extensivo das cadeias vizinhas e denomina a transição γ como um processo “sub-glass”. Uma interpretação similar mas com a conclusão oposta é feita por Uedono [Uedono1998], que chama de “kinks” (dobras ou torção forte) esse tipo de conformações, que poderiam se deslocar ao longo das cadeias metilênicas resultando em um aumento dos espaços abertos no polímero, o que caracterizaria o processo como a T_g do PE.

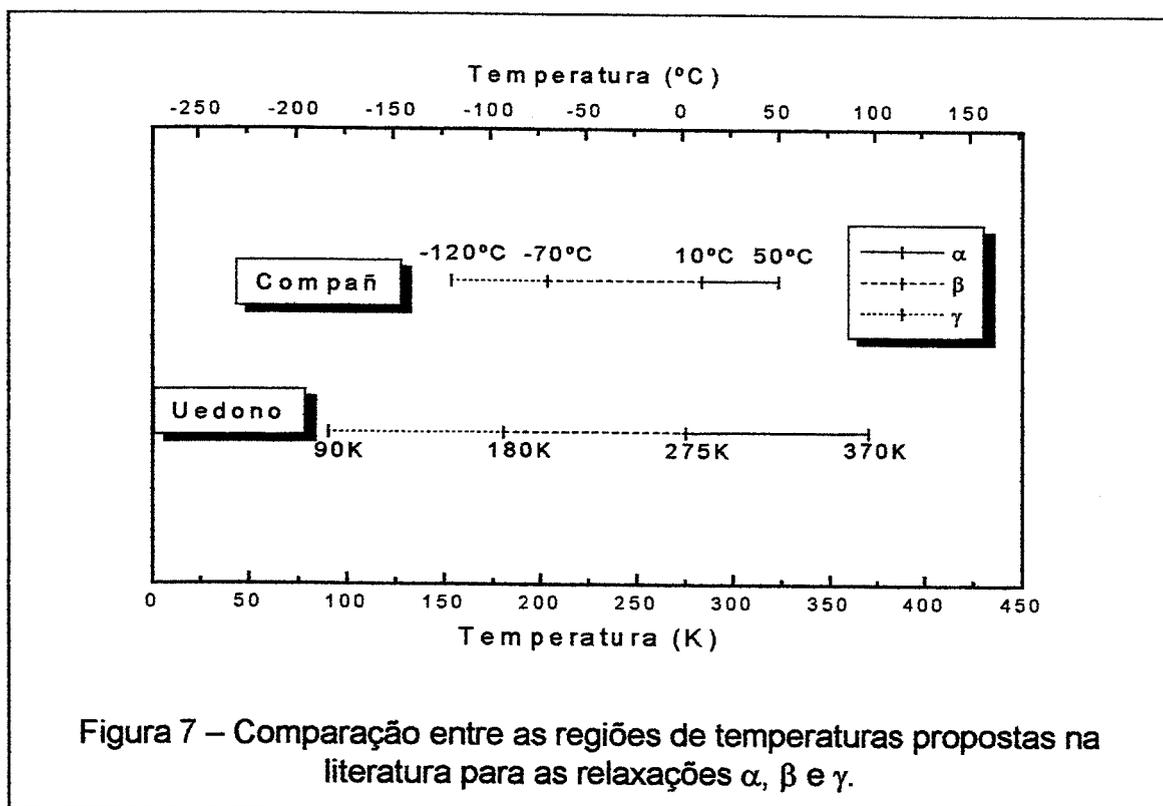


Figura 7 – Comparação entre as regiões de temperaturas propostas na literatura para as relaxações α , β e γ .

A T_γ medida por DMA decresce de intensidade e se desloca para maiores temperaturas a medida que o PE é recozido (annealed) a temperaturas maiores, desde 100 a 130 °C. Como o recozimento produz cristais e percentagens de cristalinidade progressivamente maiores este é um indício de que a relaxação γ depende da mobilidade e da quantidade de fase amorfa no PE [Alberola1992].

Usando a variação da emissão fosforescente com a temperatura da molécula de benzofenona dispersa em PEBD, se observou que ocorre um aumento da eficiência da supressão da emissão à temperatura de 140 K (-130°C), o que poderia ser atribuído ao aumento da permeabilidade ao oxigênio permitida pelos movimentos

de pequenos segmentos das cadeias de PE [Atvars1993]. Esta temperatura de relaxação foi atribuída à relaxação γ do PE.

Há, ainda, trabalhos em que se observou uma estrutura fina no processo de relaxação [Illers1969]. Entre estes trabalhos, Hideshima realizou um extenso estudo de RMN de PE na região de temperatura da relaxação γ , separando três contribuições como sendo provenientes da movimentação de pequenos segmentos de cadeias de PE na região amorfa interlamelar (γ_1) e na superfície lamelar, separando a contribuição das dobras ("folds") (γ_2) e das cadeias ciliares (γ_3) [Anada1984a]. Na mesma região de temperaturas, analisada simultaneamente por DMA (oscilando a ± 200 Hz) e RMN, ocorre sobreposição dos três processos citados em um pico largo, com máximos de $\tan\delta$ nas regiões: $\gamma_1 = 183$ a 173 K (-90 a -100 °C), $\gamma_2 = 163$ a 153 K (-110 a -120 °C) e $\gamma_3 = 148$ a 128 K (-125 a -145 °C) [Anada1984b]. Os mesmos autores, trabalhando com relaxação de tensão estática, em tempos de 90s ou $\omega = 0,01$ Hz encontraram as relaxações a temperaturas bastante menores: $\gamma_1 =$ acima de 113 K (-160 °C), $\gamma_2 = 113$ a 93 K (-160 a -180 °C) e $\gamma_3 =$ abaixo de 93 K (-180 °C) [Yamada1982]. A relaxação γ_1 foi relacionada aos processos das amostras cristalizadas a partir do polímero fundido e a γ_2 a partir de solução [Kakizaki1985]. A intensidade de γ_1 diminui com o aumento do número de ramificações até atingir um valor constante, devido à diminuição relativa de segmentos moleculares longos na região amorfa interlamelar, mas a taxa de decréscimo é reduzida porque a parte amorfa cresce com o número de ramificações [Yamada1982]. A relaxação γ_2 aumenta de intensidade até atingir um valor estável com o aumento do número de ramificações [Yamada1982], provavelmente porque a superfície lamelar também diminui com o aumento das ramificações.

A relaxação γ_3 foi detectada tanto em PE linear (LPE) quanto em PE ramificado (BPE) [Anada1984a], mas é mais facilmente detectada em BPE [Yamada1982]. Assume-se que a parte móvel em uma cadeia ciliar é composta por segmentos com três átomos de carbono [Anada1984a]. Irradiação de amostras de PE linear com raios- γ em presença de oxigênio (que se supõe causar quebra de cadeias na região não-cristalina, sem posterior reticulação) mostrou uma intensificação de γ_3 e diminuição de γ_2 com o aumento da dose [Anada1984b]. Além disso, como esperado, a intensidade de γ_3 aumenta, continuamente, com o aumento do número de ramificações [Yamada1982]. Comportamento similar foi observado ao atacar PE com HNO_3 fumegante: γ_1 e γ_2 diminuíram no início da reação estabilizando após certo tempo, enquanto houve aumento de γ_3 . Supõe-se que a reação se processa na parte amorfa e que é muito diminuída ao atingir os cristais [Fukui1977a].

Um efeito interessante é que a presença de solvente (CCl_4) desloca as relaxações γ para menores temperaturas [Fukui1977b]. As relaxações γ ocorrem em tão baixas temperaturas que o solvente se encontra "congelado"; seu efeito é, então, similar ao efeito de carga ou antiplastificante.

Tem sido sugerido que os valores de intensidade de $\tan\delta$ e do máximo da temperatura de relaxação γ [Woo1996] e a variação na capacidade calorífica, $\Delta C_{p,\gamma}$, [Brogly1997] aumentam com o aumento da porção amorfa ou o conteúdo de VA nos

copolímeros. Mas Bensason não observou variações significativas de T_γ com o número de ramificações ou com a taxa de resfriamento [Bensason1996]. Tem ainda sido proposto que a força da relaxação é proporcional ao número de unidades cinéticas contribuindo para as relaxações [Anada1984a]. Em copolímeros de EVA acima de 50% de VA a T_γ desaparece [Reding1962].

A relaxação β está situada logo abaixo da temperatura ambiente, razão pela qual o valor do módulo dos polímeros depende fortemente da intensidade desta relaxação [Bensason1996]. A relaxação β do polietileno é atribuída à movimentação de ramificações curtas situadas nas regiões interfaciais das lamelas de PEBD [Hendra1991], à mobilidade dos pontos de ramificação e de grandes segmentos (maiores que os que participam da relaxação γ [Uedono1998]) de cadeias alojados nas interfaces dos cristais [Popli1984] ou à de longos segmentos das cadeias principais fora da fase cristalina, configurando uma das duas T_g s propostas para os PEs [Uedono1998].

Este pico está ausente ou é pouco intenso em análise por DMA de PE completamente linear de baixa massa molar [Groenewege1981, Alberola1992], no qual existem cristais mais perfeitos. Já Bensason afirma que se T_β é observada ou não em PE linear, depende da história térmica [Bensason1996].

Determinações por DMA [Popli1984] encontraram valores constantes de T_β de $\cong 258$ K (-15°C) para PE com vários graus de cristalinidade. A interpretação deste conjunto de autores é de que a relaxação β é devida à movimentos na região da interface entre as regiões cristalina-amorfa e a constância do seu valor com a variação da fração amorfa, a dependência da existência desta relaxação com alguma cristalinidade no material e os altos tempos de correlação associados a esta relaxação são indicações de que não se trata da T_g do PE [Popli1984]. Entretanto, a favor dos que advogam a definição da T_β como sendo a T_g do PE também está registrada a diminuição da T_β e o estreitamento de seu pico de $\tan\delta$ com a diminuição da cristalinidade em PEs de micro-estrutura mais definida - copolimerizados com octeno e buteno por metalocenos [Woo1996]. Também Khanna [Khanna1985] sugere que a relaxação β é a T_g do PE e a atribui à fase amorfa, explicando as variações de intensidade dos picos de DMA como variações de volume da fase amorfa e o pequeno sinal no PE linear como fruto da pequena fração amorfa. Neste caso, um tratamento térmico de têmpera que aumente o volume amorfo aumenta o sinal do DMA na região da transição β para uma amostra com a mesma quantidade de ramificações [Khanna1985]. As alterações na T_β são interpretadas como variações na mobilidade da fase amorfa provocada, por exemplo, pela "reticulação" promovida pelos cristais de PE. Esta também seria uma interpretação adequada para a observação de Alberola de que maiores temperaturas de recozimento provocam a progressiva diminuição da intensidade da relaxação β [Alberola1992]. Bensason mostra que o valor de T_β tem pequena diminuição (de -28 a -41°C) mas há um forte aumento de intensidade de $\tan\delta$ quando aumenta o número de ramificações no PE [Bensason1996]. Desta forma, a relaxação β é interpretada como devida ao "efeito" dos pontos de ramificação (aumento do volume livre) na fase amorfa [Dlubek2000].

Os trabalhos usando antraceno como sonda fluorescente e sorvidas em PE mostraram que existia uma acentuada diminuição dos processos de transferência de energia radiativa (“trivial”) (dependente da distância entre as moléculas luminescentes) em temperaturas acima da T_β [Atvars1993, Martins-Franchetti1993, Talhavini1996]. Isto seria conseqüência da maior dispersão das sondas luminescentes no meio permitida pelo sensível aumento de volume livre, característico da mobilidade de segmentos grandes da cadeia, que ocorrem na T_g . Isto sugeriria, também, que a T_g estaria ocorrendo na mesma faixa de temperaturas da T_β .

Por outro lado, Boyer [Boyer1975] propõe que existam duas T_g s no PE, $T_g(L) = -80$ e $T_g(U) = -30$ °C, devido à presença de dois diferentes tipos de fases amorfas, mais ou menos constrictas pela fase cristalina. Alberola [Alberola1992] também advoga que existem duas T_g s no PE ramificado mas julga que a explicação de Boyer deveria resultar apenas em um alargamento da região da transição vítrea e não em duas T_g s bem definidas. Segundo esse autor, trabalhando com dados de DMA a $0,25$ °.min⁻¹, a T_g de mais baixa temperatura, $T_{g1} (= T_\gamma) = -120$ °C é devida a interações de van der Waals entre grupos CH_2 de cadeias principais adjacentes. Já a segunda, $T_{g2} (= T_\beta) = -33$ °C, deve ser devida à interação entre grupos CH_3 das ramificações e os grupos CH_2 da cadeias principais. Os argumentos de Alberola para caracterizar ambas como T_g são: a) ocorre recuperação estrutural² quando a amostra é submetida a recozimento a temperatura logo abaixo das duas T_g s. e b) as E_a aparentes destas relaxações mecânicas são altas ($E_a(\gamma) = 150$ e $E_a(\beta) = 200$ kJ/mol).

A transição α do PE é consensualmente relacionada à existência da fase cristalina. Considerada por alguns como sendo devida à fusão de cristais imperfeitos provoca um aumento de volume livre menor que o produzido em torno da transição β pois a supressão dos cristais tende a preencher parcialmente os espaços que a movimentação β continua criando [Brogly1997]. Outra interpretação, entretanto, é de que a relaxação α pode ser resolvida em uma estrutura fina entre uma α_1 de um processo nas fronteiras de grãos cristalinos, uma α_2 no interior deles e uma terceira, α_3 de origem indefinida [Otha1994]. Outros autores a associam a movimentos no interior dos cristais de PE sendo dependentes da espessura das lamelas de PE [Popli1984]. Este último argumento resultou da observação de que o sinal do máximo de $\tan\delta$ (por DMA) aumenta de intensidade e de temperatura do com o aumento da espessura dos cristais. Usando diferentes tratamentos térmicos para um mesmo filme de PEBD foram obtidos valores de T_α entre 348 e 270 K (75 °C e -3 °C). É interessante também a observação de que a relaxação α se desloca para menor temperatura com o aumento do número de ramificações alquila e, portanto, se aproxima da β , que aumenta de intensidade pelo mesmo motivo [Bensason1996]. A obtenção de PEs com cristais de tamanhos diferentes leva também à resolução de picos de T_α e atribuição destes como sendo pseudo-indicadores de uma nova

² Já que polímeros não se encontram em equilíbrio termodinâmico abaixo da T_g , suas propriedades mudam com o tempo. Este progresso em direção ao estado de equilíbrio é chamado recuperação ou relaxação estrutural, ou ainda “envelhecimento físico” (physical ageing) [Schlosser1991].

relaxação α_1 [Popli1984]. Lamelas espessas (de 110 a 200 Å) seriam responsáveis pela relaxação α_2 (de 60 a 115 °C) e lamelas finas, formadas durante um resfriamento rápido, produzem a relaxação α_1 a 60 °C. Ambas, porém, iniciam com difusão de defeitos nos cristais mas sofrem influência da região amorfa interfacial [Alberola1990]. Interpretação semelhante é dada por Khanna [Khanna1985], pela qual a relaxação é devida a movimentos da região amorfa interfacial (fins de cadeia, dobras, laços) que requerem mobilidade das cadeias do interior do cristal como precursores e cuja temperatura cresce a medida que aumenta a espessura das lamelas. Uma extrapolação de T_α para espessura infinita de lamela fornece o valor de 348 K (75°C). Bensason, entretanto, mostra que apesar da taxa de resfriamento alterar muito a T_α , não afeta sensivelmente a espessura das lamelas e nem a cristalinidade total. Resfriamentos mais rápidos desorganizam a superfície cristalina, o que seria o motivo da maior mobilidade dos segmentos cristalinos no interior dos cristais [Bensason1996].

Em um trabalho recente usando a emissão fluorescente de moléculas de antraceno que se encontram situadas fora dos cristais, na interface cristal-amorfo, é sensível à relaxação α [Talhavini1996], o que estaria reforçando esta interpretação sobre a localização da relaxação α . Trabalhos anteriores usando a mesma técnica já haviam detectado a relaxação β de um PEBD em 233 K (-40 °C), a relaxação α em 310-330 K (37-57 °C) e a relaxação γ em 120-150 K (-153 a -123 °C) [Talhavini1995a, Martins-Franchetti1992].

Estudos de RMN demonstraram haver correlação entre os prótons que participam das relaxações γ_1 e β e entre os que participam da γ_2 e α' . Isso levou à sugestão de que existem ao menos três diferentes regiões morfológicas em um PE linear [Kakudate1985]. Além do interior dos cristais, onde ocorre o processo α (α_2 por DMA) podem ser diferenciadas as dobras nas superfícies lamelares (ou interfaces cristalina-amorfa) - onde ocorrem γ_2 e α' e a região amorfa interlamelar, onde ocorrem γ_1 e β . Os autores justificam essa afirmação com a observação de que esses pares crescem um à custa do outro quando varia o tempo de recozimento. Essa divisão assume a possibilidade de existência de duas T_g s. As energias de ativação obtidas por RMNH¹ para as relaxações α_1 , α_2 , β , γ_1 , γ_2 e γ_3 foram relatadas como sendo 104, 209, 142, 96, 54 e 25 kJ.mol⁻¹, respectivamente [Kakudate1985].

Verifica-se, portanto, desta breve revisão, que existe uma forte controvérsia na literatura sobre as atribuições da relaxações dos polietilenos. Na tabela 2 estão resumidos os intervalos de temperatura e as atribuições propostas para os diversos processos.

1.3.2.2. Relaxações no PVAc

No caso do PVAc, que é um polímero completamente amorfo, a relaxação α (a que ocorre a temperatura mais alta) é inequivocamente associada à sua T_g . Determinação da T_g do PVAc por espectroscopia de fluorescência identificou-a em

28 °C [Meyer1990] e em 34 °C [Dibbern1995], para um valor determinado por DSC de 32 °C [Dibbern1995].

Verificou-se ainda que a absorção de água pelo PVAc afeta as temperaturas de relaxações [Royal1992]. A T_g de um PVAc seco foi medida por DSC como sendo 317 K (44 °C) (ponto médio) ou 312,5 K (39,5 °C) (início) Após 20 min exposto ao ambiente esta T_g baixou para 307,5 K (34,5 °C) (início). Nas amostras de PVAc expostas à umidade se observou, por DES, um pico com máximo em 145 K (mesma posição do pico γ nos EVAs e em PE). Esse pico só desaparece em amostras purgadas extensivamente [Smith1992]. Já por DMA o PVAc não mostrou a relaxação γ [Reding1962].

Abaixo da T_g (ou T_α do PVAc), Ye [Ye1997] identificou em 205 K o início da movimentação da ligação éster dos grupos pendentes do PVAc (T_β) através de medidas de tempo de vida de fluorescência de moléculas sonda dissolvidas no polímero feitas ao longo de um grande intervalo de temperatura. Essa relaxação também foi observada por espectroscopia de fosforescência da entre 163-173 K [Sabadini1989] e em 180 K por espectroscopia de fluorescência do antraceno [Dibbern1995]. Em análise por DES pôde ser observada uma relaxação abaixo da T_g , denominada relaxação β , atribuída à reorientação dos grupos éster pendentes da cadeia principal do polímero que, quando medida pelo módulo de perda, por DMA a 3Hz, se situa em 155 K [Smith1992]. Quando determinada por DMA a relaxação β do PVAc ocorre a 180 K e foi atribuída a movimentos rotatórios de pequena amplitude de uma ou duas unidades monoméricas, apresentando energia de ativação aparente de 84 kJ/mol [Murthy1990]. Usando medidas isotérmicas de relaxação dielétrica se encontrou o valor de 42 kJ/mol para a energia de ativação da mesma relaxação [Schlosser1991].

Alguns autores usando DMA identificaram a presença de uma relaxação β' , entre β e α , a ~250 K por DMA, supostamente devida aos movimentos de isomerização cis-trans dos grupos éster [Smith1992].

Uma análise dos dados de DES levemente diferente das relaxações do PVAc identificou a relaxação α (T_g) variando entre 50 e 80°C quando a frequência varia entre 5 Hz e 20 kHz, obtendo uma E_a de aproximadamente 190 kJ/mol. Abaixo desta, somente uma relaxação β em 170 K a 5 Hz foi observada com E_a ~40 kJ/mol, e baseando-se em cálculos de energia conformacional, atribui aos movimentos da cadeia principal similares aos da relaxação γ do PE, que ocorrem com os grupos laterais acetato "congelados". A rotação em torno das ligações éster, chamada relaxação β do PVAc, só ocorreria para os EVAs com VA<45 e teria E_a entre a de α e γ , não ocorrendo, portanto, para o PVAc [Buerger1989].

Não há atribuição de relaxação γ para o PVAc na literatura, embora os dados de Ye [Ye1997] permitam que se verifique que a variação do tempo de vida da sonda fluorescente usada tem um ponto de inflexão entre 70 e 100 K. O autor sugere que abaixo da T_β está ocorrendo ainda a movimentação dos grupos metila dos ésteres.

Nota-se, também neste caso, que a identificação da faixa de temperaturas e as atribuições das relaxações é controversa, mesmo para o PVAc. Na tabela 2 estão também resumidos estes dados.

1.3.2.3. Relaxações nos EVAs

A representação mais comum para o conteúdo de VA dos copolímeros é a de percentagem em massa. Salvo indicação em contrário, todos os valores a seguir estão nessa notação. Nos copolímeros EVA de baixo conteúdo de VA prevalece a denominação das transições do PE onde a relaxação α aparece logo abaixo da T_f e a T_β representa a T_g .

Outro esclarecimento inicial diz respeito à influência das técnicas na interpretação dos resultados. Nos copolímeros EVA relaxações na região γ são atribuídas à movimentação de pequenos segmentos metilênicos, como no PE. Indiretamente estes movimentos causam reordenações dos grupos éster pendentes que, porém, se encontram “congelados” nas baixas temperaturas do processo γ . Como resultado, a análise por DMA mostra uma forte relaxação mas por DES este aparece como um processo fraco, quase inativo dieletricamente [Smith1992]. Nestes mesmos EVAs a relaxação β está associada à reorientação (rotação) dos grupos éster pendentes. Segundo Smith, o DMA só registra essa relaxação para grandes conteúdos de VA, mas como esse processo aumenta muito a polarizabilidade do material, por DES ele é registrado como um processo muito forte [Smith1992]. A intensidade desta relaxação nos copolímeros costuma ser maior que no PVAc devido a alguma soma com a relaxação γ dos PEs [Smith1991]. A T_g nos EVAs manteve-se em 248 K (-25 °C) entre EVA14 e 40, medida por DES a 10 Hz, mas a reorientação dos grupos éster, a 173 K (-100 °C) só ocorre para EVAs com VA < 45 (~20 mol%) e tem intensidade pequena e semelhante à da relaxação γ , medida em 148 K (-125 °C) [Buerger1989].

Brogly [Brogly1997] determinou por DSC que nos EVAs com conteúdo de comonômero entre 5 e 40%, o valor de T_β é constante e igual a 237 K (-36 °C). Entretanto, foi observado um inesperado decréscimo do valor de ΔC_p com o aumento da porcentagem de VA. Já Porzucek [Porzucek1993] e Westphal [Westphal1996] determinaram, separadamente, por DMA, uma diminuição dos máximos de $\tan\delta$ de 268 a 248 K (-5 a -25 °C) para EVAs com percentagem de VA entre 10 e 50%, em massa. Esses dados são concordantes com os de outros autores que mostram uma diminuição de T_β de 303 K (30 °C) para 248 K (-25 °C) quando se vai do PVAc até o EVA65 [Reding1962].

Woo [Woo1994] usando DMA no modo de flexão a 1Hz também seguiu a variação da T_β , obtida através do máximo de $\tan\delta$, nos EVAs iniciando em 268 K (-5 °C) para o PEBD, diminuindo até 249 K (-24 °C) para o EVA36 e subindo até 313 K (40 °C) para o PVAc. Essa continuidade entre os valores da T_g do PVAc e a T_β dos PEs é mais um indício a favor da atribuição desta última como uma T_g do PE.

Detectou ainda um estreitamento e aumento de intensidade dos picos de $\tan\delta$ com o aumento do conteúdo de VA, e o atribuiu ao aumento da cooperatividade das ramificações no processo de relaxação. De fato, com o aumento do conteúdo de VA a T_β diminui, da mesma forma que quando apenas α -olefinas são copolimerizadas com o etileno. A diferença é que para conteúdos de VA maiores que 36%, as interações inter e intramolecular entre os grupos polares se tornam possíveis graças à menor distância entre eles, causando uma maior restrição ao movimento de rotação destes grupos e à relaxação da cadeia principal. Esta seria a causa do aumento progressivo da T_β até o valor do PVAc.

O valor de T_γ , detectado por DSC, não varia entre EVA05 e EVA40, mantendo-se em 167 K (-106 °C) mas a variação de ΔC_p cresce com o conteúdo da fase amorfa, reforçando esta como a origem da relaxação γ [Brogly1997]. A conclusão de Brogly é de que existem duas fases amorfas nos EVAs e, portanto, γ e β seriam na realidade duas T_g s, a primeira composta de unidades etilênicas (E) nas fases amorfas e a segunda, de composição fixa entre E e VA. Esta teoria evidentemente não responde à contínua variação da polaridade da fase amorfa registrada por nós [Prado2000].

A intensidade da relaxação γ , medida por DMA, permanece praticamente constante com a variação do conteúdo de VA nos copolímeros. A interpretação sugerida é que a medida que cresce a fração de unidades CH_2 , responsáveis pela relaxação γ , o polímero se torna mais cristalino e esses processos se compensam [Smith1992]. Além disto, os copolímeros de EVA não têm a extensão de sua relaxação γ afetada apreciavelmente pela presença de umidade na amostra [Smith1992].

O efeito plastificante da água nos EVAs aumenta de intensidade e se desloca para temperaturas menores da relaxação β , que é muito fraca por DES [Smith1992]. Na análise por DES relaxação β de um EVA43 em 155 K e a de um EVA70 em 170 K, contra 197 e 193 K das amostras sem presença de água [Smith1992]. Propõe que a água se concentra nos grupos polares, diminuindo as barreiras intermoleculares à reorientação dos grupos laterais [Smith1992]. A análise desses mesmos copolímeros por DMA apresentaram a transição γ e a β mas esta última é quase imperceptível para o EVA43. Ela só é facilmente identificada quando o conteúdo de VA é muito alto ou no PVAc, o que levou a crer que esteja associada a grupos VA adjacentes [Smith1992].

Os copolímeros de PE com PMA (polimetilacrilato), que diferem dos EVAs na direção da ligação éster no grupo pendente à cadeia principal, apresentam apenas uma relaxação abaixo da T_g . Aparentemente, os processos de reorientação dos grupos éster pendentes e a relaxação γ do PE ocorrem isocronalmente na mesma região de temperatura [Smith1992].

A título de ilustração, a Tabela 2 apresenta um resumo de alguns valores das transições térmicas para os PEs, EVAs e PVAc, segundo dados encontrados nesta revisão da literatura.

Tabela 2 – Alguns valores encontrados na literatura para as transições térmicas dos polímeros estudados. Para o PVAc: $T_{\alpha} = T_g$ e para os copolímeros $T_{\beta} = T_g$.

Polímero	T_r (°C)	T_{α} (°C)	T_{β} (ou T_g do PE) (°C)	T_f (°C)
PEAD	128 a 140 ¹²	60 (α_1) ¹¹ , 115 a 60 (α_2) ¹¹ , 52 ¹²	-15 ² , -5 ³ , -27 ¹²	-106 ¹²
PEBD	107 ⁴ , 114 ¹²	75 a -3 ² , 67 ⁴ , 72 a 27 ⁹ , 18 ¹² , 80 ¹⁵ , 13 ¹⁹	-5 ³ , -42 ⁴ , -23 a -60 ⁸ , -10 ¹² , -27 ¹⁵ , -18 ¹⁸ , -30 ¹⁹ , -28 a -4 ²⁰	-123 ⁴ , -90 a -145 ⁵ , -130 ¹⁰ , -113 ¹² , -105 ¹⁵ , -115 ¹⁹
PEBD linear	110 ²³	30 ¹²	-22 ¹² , -50 ¹⁹ , -25 ²⁰	-110 ¹² , -118 ¹⁹
EVA09	90 ¹ , 87 ²² , 98 ²³	30 ²¹	-14 ³ , -36 ⁸ , -23 ¹⁵ , -10 ²¹ , -12 ²³	-101 ⁸
EVA18	80 ¹ , 92 ¹⁷ , 70 ²² , 83 ²³	Nd	-16 ³ , -36 ⁸ , -21 ¹⁵ , -19 ¹⁷ , -13 ²¹ , -25 ²² , -16 ²³	-106 ⁸ , -125 ²²
EVA25	70 ¹ , 91 ¹⁷ , 60 ²² , 70 ²³	Nd	-17 ³ , -36 ⁸ , -26 ¹⁵ , -19 ²³	-106 ⁸
EVA33	60 ¹ , 57 ²²	Nd	-23 ³ , -36 ⁸ , -21 ²³	-106 ⁸
EVA40	50 ¹ , 50 ¹⁶ , 60 ¹⁷ , 47 ²²	Nd	-80 ⁷ , -36 ⁸ , -23 ¹⁵ , -18 ¹⁷ , -23 ²³	-106 ⁸
EVA70	Nd	Nd	-76 ⁷ , -11 ¹⁵ , -10 ¹⁷	Nd
PVAc	Nd	40 ³ , 30 ¹³⁻¹⁴ , 39 ¹⁵ , 28 ¹⁷	-118 ⁸ , -68 ¹⁴ , -98 ²²	-200 ¹⁴

¹[Keating1994-DSC] ²[Popili1984-DMA] ³[Woo1994-DMA] ⁴[Talhavini1996-Luminescência(An)] ⁵[Anada1984b-DMA/RMN] ⁶[Smith1992-DMA] ⁷[Smith1992-DES] ⁸[Brogly1997-DSC] ⁹[Talhavini1996-Luminescência(An)] ¹⁰[Avaras1993-Luminescência(BP)] ¹¹[Alberola1990-DMA] ¹²[Khanna1985-DMA] ¹³[Ye1997-DSC] ¹⁴[Ye1997-Fluorescência(MG)] ¹⁵[Dubek2000-DMA/DSC] ¹⁶[Gospodinova1998-DSC] ¹⁷[Meyer1990-Fluorescência(AnO)] ¹⁸[Hendral1991-DSC/Dilatometria] ¹⁹[Alberola1992-DMA] ²⁰[Bensason1996-DMA] ²¹[Porzucek1993-DMA] ²²[Buerger1989-DSC e DER] ²³[Westphal1996-DSC e DMA]

2. Objetivos

O presente trabalho teve como objetivo determinar as temperaturas de relaxação de uma série de copolímeros de EVA, observar se são afetadas pelo conteúdo de VA compará-las com as do PE e as do PVAc e propor um mecanismo para estas relaxações. Duas técnicas foram empregadas neste trabalho, o DMA e a espectroscopia de fluorescência, e se constitui em outro objetivo desta tese a comparação destas duas técnicas, usando partes de uma mesma amostra. Como estes polímeros não são intrinsecamente fluorescentes, foram sorvidas na matriz polimérica moléculas de uma sonda fluorescente, o pireno, escolhido por apresentar boa estabilidade fotoquímica (não se degrada nas condições de nossos experimentos); apresenta rendimento quântico de fluorescência alto, o que permite obter espectros a temperaturas relativamente altas; e permite proceder a uma análise da micro-morfologia dos copolímeros usando a sensibilidade do seu espectro de fluorescência à polaridade do meio.

Além destes objetivos, durante a realização deste trabalho, a instrumentação do laboratório foi sendo modificada de modo que a avaliação das condições experimentais e a instrumentação com que se executa esta técnica se constituiu em outro objetivo. Esta parte do trabalho foi feita em conjunto com o Dr Márcio Talhavini, na época doutorando do mesmo grupo. Esta avaliação se mostra útil na interpretação dos resultados por ser o acompanhamento da variação da luminescência com a temperatura uma técnica de uso pouco difundido e relativamente recente entre pesquisadores da área de polímeros.

3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais Usados

Foram utilizados neste trabalho copolímeros de EVA com 09% em massa de VA provenientes de Poliolefinas, copolímeros com 18, 25, 33 e 40% em massa de VA e homopolímeros de PVAc procedentes de Aldrich Chemical Co. todos na forma de pérolas ("pellets"); homopolímeros de PEAD e PEBD, em forma de filmes obtidos por sopro, provenientes de Polialden e Poliolefinas, respectivamente. As amostras de PEAD e PEBD foram deixadas por 24 h imersas em clorofórmio para limpeza e retirada de aditivos.

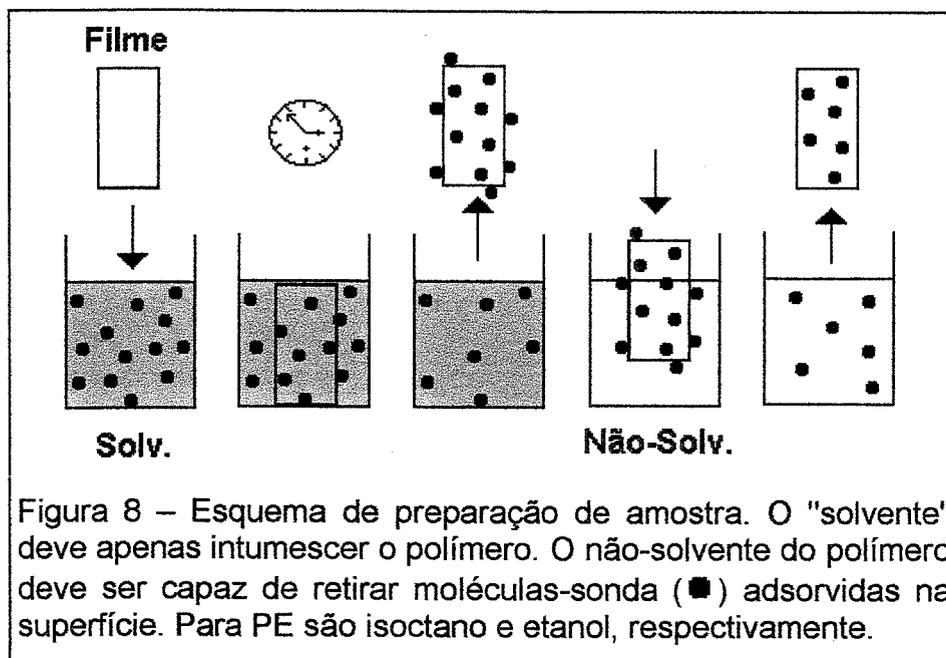
3.2. Preparação de amostras

3.2.1. Fluoróforos na massa polimérica

Os procedimentos adotados para a confecção das amostras foram variados em função da natureza diversa dos materiais utilizados. Assim, os polímeros com elevado conteúdo de VA e o próprio PVAc foram facilmente dissolvidos em tolueno, enquanto que EVA18 e EVA09, originalmente na forma de pérolas, tiveram que ser prensados a quente, a 393 K (120 °C) por dois minutos a 6 kN e mesmo nessa condição a transparência e a homogeneidade do filme obtido não eram excelentes. Há registro na literatura de diferenças de composição em filmes prensados de EVAs quando analisados por FTIR com foco em regiões do tamanho de 20 μm [Mathias1992]. Já o PEBD e o PEAD, sem aditivos, foram usados na forma de filmes obtidos por sopro fornecidos pelos respectivos fabricantes (Polioléfinas e Polialden).

Os filmes de polímeros com alto conteúdo de VA foram obtidos vertendo-se uma solução sobre uma placa de Petri previamente silanizada (esses filmes aderiam muito nas placas não-silanizadas). A solução foi deixada por 24 h em capela com exaustão e o filme posteriormente formado foi seco em estufa a 323 K (50 °C) por mais 24 h.

Os filmes obtidos foram colocados em contato com soluções dos fluoróforos a diferentes concentrações e por diferentes tempos de exposição. Os filmes sorvidos foram lavados com etanol para evitar a adsorção de corante na superfície (Figura 8) e colocados para secar na estufa a 323 K (50 °C) por 24 h.



Devido ao fato de que a solubilidade dos polímeros varia com o conteúdo de VA, os tempos de imersão e as concentrações de fluoróforo foram sendo

progressivamente reduzidos de intervalos de horas para minutos e de soluções de 10^{-2} a 10^{-5} mol.L⁻¹.

Deve-se destacar entretanto, que os filmes dos EVA09 e EVA18, foram preparados por prensagem a quente devido à dificuldade de solubilizá-los. As espessuras nestas amostras foram maiores que nas demais e, portanto, a forma de sorção da sonda fluorescente pode diferir dos outros polímeros.

3.2.2. Fluoróforos na superfície

Para a obtenção de amostras com as sondas depositadas na superfície tomou-se os filmes preparados como descrito anteriormente. Estes filmes foram colocados em contato com pireno na fase vapor.

Em um recipiente de 100 mL com tampa rosqueada foram colocados alguns cristais de pireno. Este recipiente foi deixado por 30 min em um banho de água a 333 K (60 °C). Após o equilíbrio térmico prendeu-se o filme à tampa e esta foi recolocada e mantida por 5 minutos nestas condições. O filme foi então retirado e feita cuidadosa marcação da face que ficou em contato com o vapor.

Para minimizar a difusão do corante através do filme este procedimento era feito imediatamente antes das medidas dos espectros de fluorescência com varredura de temperaturas. O filme era colocado no porta-amostra e iniciado o resfriamento, indo da temperatura ambiente a ~20 K em 45 min. Considerando também o alinhamento e a estabilização antes do início de cada ciclo, pode-se dizer que o tempo máximo entre a adição do fluoróforo por deposição do seu vapor e o início das medidas foi de aproximadamente 2 h.

Este procedimento tem a vantagem de produzir amostras sem contato com solventes, particularmente útil para o PVAc, que apresentou dificuldades de secagem. Nos demais polímeros foram preparadas poucas amostras por este procedimentos e optamos por não mostrá-las neste trabalho.

3.3 Caracterização das amostras

3.3.1. Determinação de massas molares

As massas molares dos polímeros solúveis em THF foram obtidas por cromatografia por exclusão de tamanho no cromatógrafo GPC/Waters modelo HT-150, com detecção por índice de refração diferencial, calibrado com padrões de poliestireno em uma faixa de massas molares mais ampla que as esperadas nas amostras em estudo. O fluxo foi de 1 mL.min⁻¹ e o volume injetado de 200 µL.

As amostras de PEAD e PEBD e as de EVA com baixo teor de acetato de vinila (EVA09 e EVA18), que são insolúveis à temperatura ambiente, foram analisadas por outro membro do grupo [Yamaki, em preparação] no cromatógrafo GPC/Waters de alta temperatura usando 1,2,4-triclorobenzeno como solvente, com a mesma vazão e volume injetado mencionados anteriormente.

3.3.2. Análise Térmica (DSC, TG e DMA)

As amostras de filmes obtidas conforme descrito no item anterior foram caracterizadas através de três tipos de análise térmica: DSC, TG e DMA.

As curvas de DSC foram obtidas por um calorímetro diferencial de varredura modelo General V4.1c DuPont 2000, calibrado usando a fusão do Índio (In) como padrão. As amostras de aproximadamente 20 mg tiveram um primeiro aquecimento - da temperatura ambiente até 423 K (150 °C) - para a completa fusão das amostras. O resfriamento posterior até 173 K (-100 °C) e o segundo aquecimento foram realizados à mesma taxa de 20 °.min⁻¹, seguindo procedimento normatizado para este tipo de determinação [ASTM1988]. O motivo deste procedimento é o de homogeneizar a história térmica das amostras. Usando as mesmas taxas de resfriamento e aquecimento também se evita o aparecimento dos picos endotérmicos de histerese em torno da T_g dos polímeros [Wunderlich1981].

As curvas de TG foram obtidas por uma termobalança de alta resolução TA Instruments, modelo 2950 -Thermogravimetric Analyzer Hi-Res. Amostras de aproximadamente 20 mg foram analisadas em atmosfera dinâmica de argônio e a uma taxa de aquecimento fixa de 10 °.min⁻¹, no intervalo de temperatura de 373 a 973 K (100 a 700 °C).

As curvas de DMA foram obtidas em um aparelho TA Instruments modelo 983. Foram usadas tiras de 10 x 3 x ~1 mm. O DMA foi usado no modo de extensão com frequência de oscilação de 1 Hz e taxas de aquecimento de 5 °.min⁻¹, no intervalo de temperatura de 123 K (-150 °C) até a ruptura das amostras.

3.3.3. Espectrofotometria de absorção na região do UV

Antraceno e pireno (Aldrich Chemical Co.) em soluções com concentrações de 2x10⁻³, 1x10⁻⁴ e 1x10⁻⁵ mol.L⁻¹ em isoctano, n-heptano, tolueno e acetato de etila, de grau espectroscópico, foram analisados quanto aos seus espectros de absorção no espectrofotômetro UV/Vis Hewlet-Packard (HP) modelo 8452 com detetor de arranjo de diodos. Foi medida a absorção no intervalo de 190 a 450 nm, com resolução de 2 nm, das soluções dos fluoróforos nos solventes citados usando uma cubeta de quartzo de 10 mm de caminho óptico.

3.3.4. Espectros de Excitação e Fluorescência de sondas em filmes poliméricos

Foi utilizado um fluorímetro PTI modelo LS100 com lâmpada de Xenônio e adaptador para amostras sólidas, que permite a excitação da amostra e recolhimento da fluorescência na mesma face do filme de amostra. Para a obtenção dos espectros de excitação o filme sorvido com pireno foi excitado entre 200 e 375 nm e foi medida a intensidade de fluorescência em 384 nm. O espectro de fluorescência se obteve excitando a amostra em 338 nm e recolhendo a fluorescência entre 350 e 550 nm.

3.4. Características e operação do Fluorímetro com controle de Temperatura - programa FLUORIM.BAS

O aparelho usado nas determinações de fluorescência em função da temperatura foi montado como projeto de tese de outro doutorando do grupo [Talhavini2000] utilizando os seguintes módulos:

- Monocromador de emissão SPEX500, do tipo Ebert, com 50 cm de caminho óptico e grade de difração com 2300 ranhuras. mm^{-1} e fendas mecânicas com regulagem micrométrica, com controlador serial MSD2 de varredura da grade e posicionamento dos espelhos.

- Monocromador de excitação Thermo Jarrel Ash, modelo 82-410, com 25 cm de caminho óptico e grade de difração com 1200 ranhuras. mm^{-1} .

- Fotomultiplicadora Hamamatsu modelo 6256B, operada com tensão de 1000V.

- Fonte de tensão universal/housing/lâmpadas de mercúrio ou xenônio; todo o conjunto da Oriel Electrooptics.

- Conjunto de filtros de absorção/barreira/neutros/interferência, marca Ealing Optics.

- Eletrômetro Keithley 510C.

- Amplificador "lock-in" EG&G Princeton Applied Research 5209/obturador eletromecânico EG&G 129.

- Criostato Displex com ciclo fechado de hélio APD Cryogenics DE204, com controlador digital de temperatura Scientific Instruments modelo 9650, com intervalo de operação de 10 a 420 K.

- Microcomputador HP Vectra/VL2 (AT 486 66MHz) equipado com uma placa de comunicações HPIB (ou GPIB-General Purpose Interface Bus) e biblioteca de comunicações Hewlett-Packard HPIB.DLL.

- Microsoft VisualBasic 3.0 Professional Version.

Um esquema do instrumento está na Figura 9 [Talhavini2000].

A utilização dos amplificadores sensíveis à fase, como os "lock-in", apresenta a grande vantagem da eliminação de ruídos com frequência aleatória ou de ruídos cuja frequência seja diferente daquela na qual o sinal é modulado pelo obturador eletromecânico ("chopper"). A intensidade da luz que passa pelo obturador tem a forma de uma onda quadrada, onde o valor de intensidade medido no momento em que o obturador está na posição fechada é assumido como sendo zero. Qualquer sinal luminoso que possa ser captado pela fotomultiplicadora que não esteja exatamente em fase com a frequência escolhida para o obturador é subtraído do sinal [Lakowicz1983, Horák1978]. O resultado é um sinal sem interferência de luz que não tenha passado pelo obturador.

O programa de aquisição de dados propriamente dito, denominado fluorim.bas, escrito em VisualBasic, é composto por várias sub-rotinas de aquisição com diferentes "especialidades", permitindo que o usuário adquira: a) espectros de fluorescência; b) curvas cinéticas com temperatura controlada; c) ciclos de temperatura com acompanhamento de fluorescência e d) tratamento térmico de amostras com acompanhamento do sinal de fluorescência sem a necessidade de se reconfigurar o aparelho.

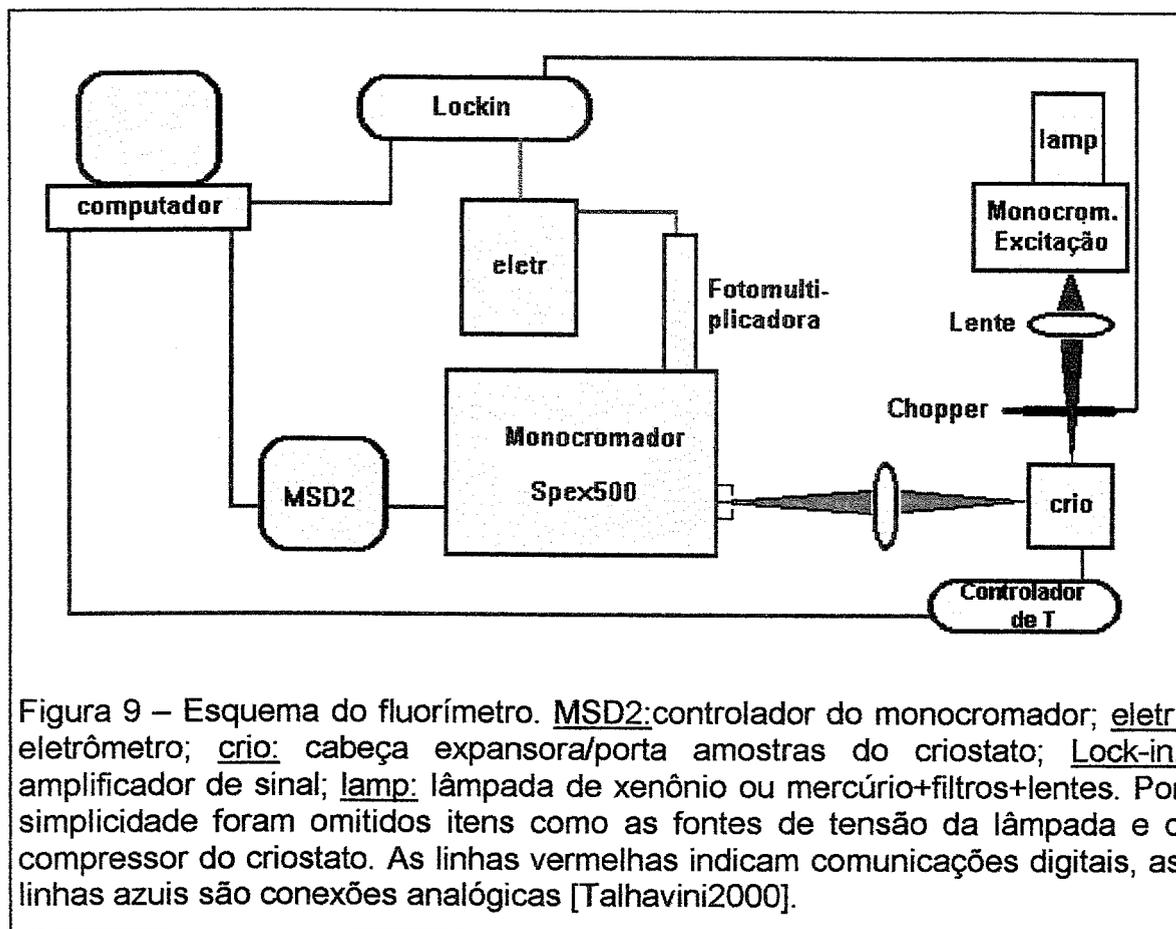


Figura 9 – Esquema do fluorímetro. MSD2:controlador do monocromador; eletr: eletrômetro; crio: cabeça expansora/porta amostras do criostato; Lock-in: amplificador de sinal; lâmp: lâmpada de xenônio ou mercúrio-filtros+lentes. Por simplicidade foram omitidos itens como as fontes de tensão da lâmpada e o compressor do criostato. As linhas vermelhas indicam comunicações digitais, as linhas azuis são conexões analógicas [Talhavini2000].

O programa em Visual Basic que controla a comunicação e operação de todos estes instrumentos foi escrito pelo doutorando Márcio Talhavini [Talhavini2000], baseado em uma instrumentação anterior igualmente desenvolvida no laboratório [Talhavini1995b]. Os módulos que usamos e ajudamos a desenvolver neste trabalho foram os dois últimos.

3.4.1. Funcionamento do fluorímetro

Em cada aquisição de uma série de espectros de emissão fluorescente das sondas, a temperatura foi aumentada de 15 a 405 K ou de 20 a 410 K enquanto se adquiria o espectro de emissão no intervalo de 350 até 500 ou 600 nm, a cada 10 K. A temperatura máxima de uso do sistema é de 420 K, devido à existência de conexões de Índio (In) em vários pontos. O comprimento de onda da excitação, selecionado com o monocromador de emissão, para as amostras com pireno foi de 338 nm (um dos máximos do espectro de absorção desta molécula).

Durante a medida o aquecimento de cada 10 °C foi feito entre 2 e 3 minutos (regulável) e a temperatura foi mantida constante por intervalos de 3 a 4 minutos. Isto equivaleria a no mínimo 5 minutos (condição padrão deste trabalho) e no máximo 7

para cada 10 °C de aumento de temperatura ou a taxas de aquecimento de ~1,4 a ~3,5 °.min⁻¹, respectivamente. Estas taxas lentas buscam evitar a existência de gradientes térmicos na amostra durante cada aquisição da emissão fluorescente.

As amostras em forma de filme foram colocadas entre duas lâminas de quartzo dentro do porta-amostra do criostato de forma que a luz de emissão fosse recolhida na face oposta à que recebeu a excitação. Todas as amostras usadas eram bastante translúcidas. Todo o compartimento de amostra é mantido sob vácuo (~10⁻⁴ mmHg), necessário para atingir baixas temperaturas mas que também evita a difusão, através do polímero, de gases que poderiam provocar supressão da fluorescência.

3.5. Protocolos relacionados às condições de operação dos instrumentos

3.5.1. Calibração dos monocromadores

O uso contínuo dos monocromadores por parte dos vários integrantes do grupo exigiu o controle da exatidão dos valores obtidos para os comprimentos de onda de emissão das moléculas luminescentes. Foi usado um laser de Hélio-Neônio que tem uma emissão característica em 632,8 nm para calibração e, mais costumeiramente - devido à facilidade de realização - usados os picos de emissão da lâmpada de Hg de iluminação do laboratório, Figura 10, por espalhamento no porta-amostra. Os picos da lâmpada de Hg, ademais, cobriam a região de emissão de nossos fluoróforos mais adequadamente que o He-Ne.

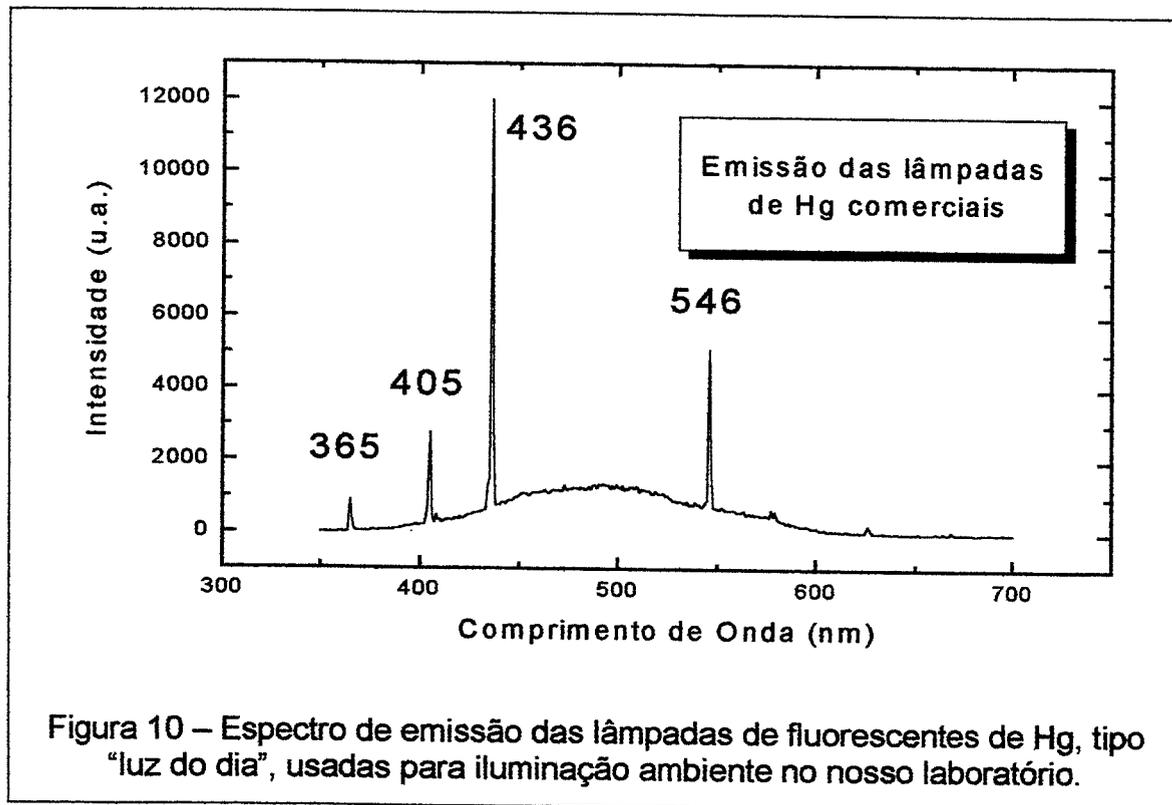
3.5.2. Interferência da luz ambiente

As lâmpadas fluorescentes de mercúrio, do tipo "luz do dia", usadas para iluminação convencional, apresentam um espectro de emissão típico como o da Figura 10.

As raias intensas em 365, 405 e 436 nm se situam no intervalo de emissão das moléculas de pireno e antraceno usadas neste trabalho, que vai de 350 a 500 nm. Uma boa parte do espectro alargado, menos intenso, que acompanha estes picos também se situa nessa região. Para evitar estas interferências o sinal de excitação ou o de emissão é modulado através de um obturador mecânico acoplado ao amplificador "lock-in", mencionado no item 3.4., a uma frequência fixa e diferente de 60 Hz. O amplificador faz a leitura da frequência do obturador continuamente e só reconhece como sinal de interesse aquele que estiver modulado nesta frequência.

Isso evita que luz que não tenha passado pelo obturador seja considerada como sinal válido pelo amplificador. Entretanto, como as intensidades de fluorescência emitidas e detectadas são muito mais baixas que as da emissão das lâmpadas de iluminação, qualquer quantidade de luz ambiente que atingir a amostra pode ser espalhada, passar pelo obturador e chegar ao detetor. O motivo da pequena intensidade de nosso sinal já foi anteriormente comentado: são as baixas

concentrações de fluoróforos usados (aproximadamente 10^{-5} mol.L⁻¹) e as pequenas espessuras dos filmes. A identificação desta “contaminação” do sinal é fácil quando o monocromador está calibrado pois as bandas citadas são finas e têm um comprimento de onda bem definido. Uma análise similar foi feita em relação à emissão das telas dos computadores existentes no laboratório e outros LEDs que permanecem ligados durante as medições. A providência tomada foi trabalhar com as portas do laboratório fechadas e no escuro durante as leituras dos espectros de fluorescência.



3.5.3. Oscilação da Lâmpada de Excitação

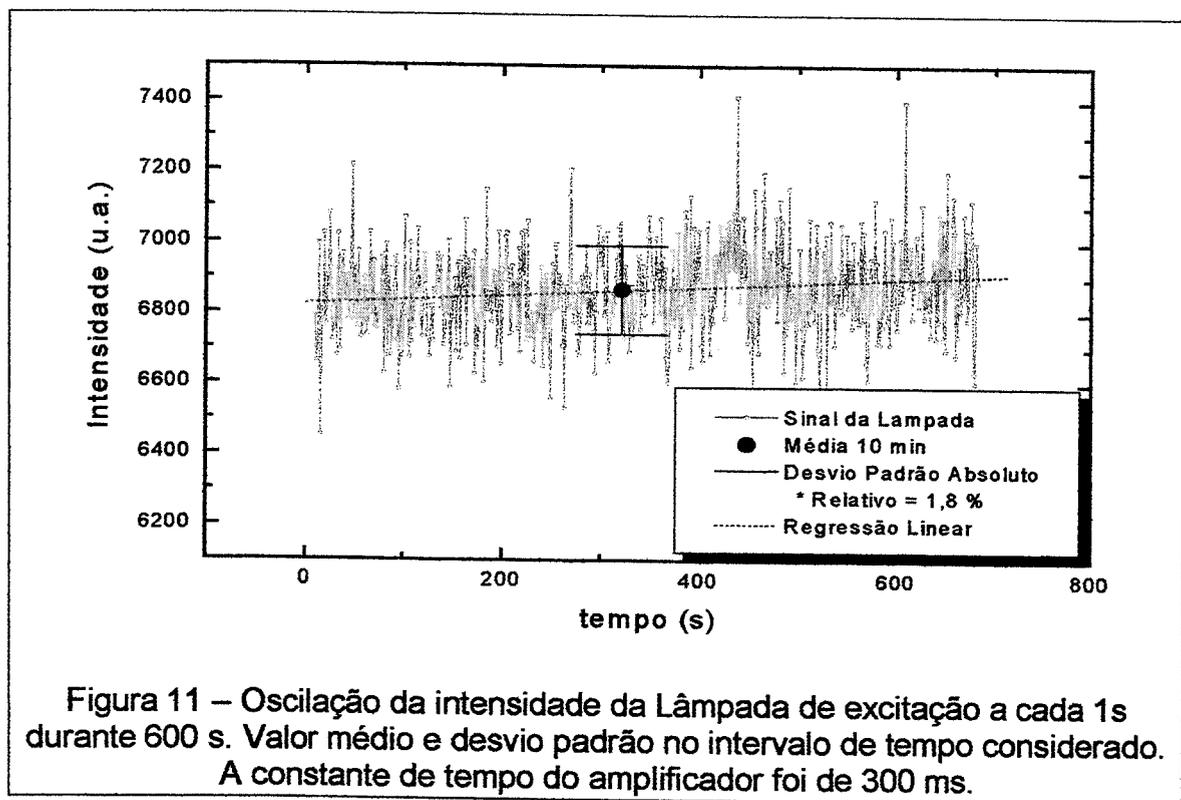
A lâmpada de excitação (Xe) pode não ter um sinal constante ao longo do tempo mesmo depois de horas de funcionamento como mostra a Figura 11.

As oscilações da intensidade da excitação afetam a fluorescência medida das espécies emissoras de forma proporcional. As medidas de intensidade luminosa da lâmpada em função do tempo mostradas na Figura 11 adquiriram um ponto por segundo. Esta é uma condição de uso normal para aquisição dos espectros de fluorescência, aproximadamente 1,8 s para adquirir um ponto.

A Figura 11 mostra que a intensidade aumentou apenas 1% do valor inicial em 10 minutos com um desvio padrão relativo de 1,8% do valor médio. Entretanto, há picos com valores até 10% acima e abaixo do valor médio ocorrendo aleatoriamente.

Em espectros com picos bastante agudos como o pireno, uma variação dessa ordem é certamente responsável pela geração de oscilações aleatórias nos valores

dos máximos desses picos. Em espectros mais largos essas oscilações são menos importantes na determinação do máximo, pois este não é dado por um único ponto mas por um intervalo de pontos.



O sistema ideal de funcionamento do fluorímetro deveria medir continuamente a intensidade de luz que está chegando à amostra e fazer a correspondente compensação das oscilações no sinal medido de fluorescência. O amplificador "lock-in" pode minimizar esse ruído aleatório aumentando o tempo de aquisição do sinal, através da constante de tempo. Esse tempo porém não pode ser aumentado excessivamente, pois aumenta muito o tempo necessário para a análise e pode induzir a erros de interpretação, como veremos no próximo item. Na falta dessa correção deve-se assumir que os valores de intensidade de fluorescência obtidos em nosso instrumento apresentam uma incerteza relativa em torno de 2%.

3.5.4. Efeito da constante de tempo do amplificador "lock-in"

A Figura 12 representa os espectros de pireno em um filme de EVA25 na temperatura de 18 K variando as constantes de tempo no amplificador "lock-in", mantidas constantes todas as outras condições experimentais de aquisição de dados. Observa-se um deslocamento para o azul e um aumento da resolução para menores constantes de tempo. Os espectros foram adquiridos com passo de 1 nm. Os espectros nas constantes de tempo de 30 e de 100 ms (as duas menores)

parecem não apresentar diferença mas a distância na posição do máximo da banda 1 entre a maior e a menor constante de tempo foi de 1,0 nm.

Assim, quando são usadas constantes de tempo mais baixas pode-se ver melhor a separação e resolução dos picos. O inconveniente das constantes menores é o aumento do ruído, devido às oscilações do sinal. A medida que aumenta a constante, o efeito é de "arredondamento" e o tempo de aquisição para cada espectro aumenta.

A distorção do espectros e as relações entre as bandas podem ser vistos na Figura 13 e na Tabela 3.

Os valores das relações entre as bandas vibracionais 3 e 1 do espectro de fluorescência do pireno variaram além do erro experimental. Para evitar a esse artefato, todas as medidas de fluorescência foram feitas com a mesma constante de tempo, 300 ms, o valor intermediário entre os admitidos pelo amplificador.

Já na Figura 14 foi usado um passo de 0,05 nm para adquirir os espectros de fluorescência na região da banda vibracional 1 do pireno em EVA25, a 18 K. Pode-se verificar que o deslocamento das bandas agora foi da ordem de 0,05 nm entre a maior e a menor constante de tempo.

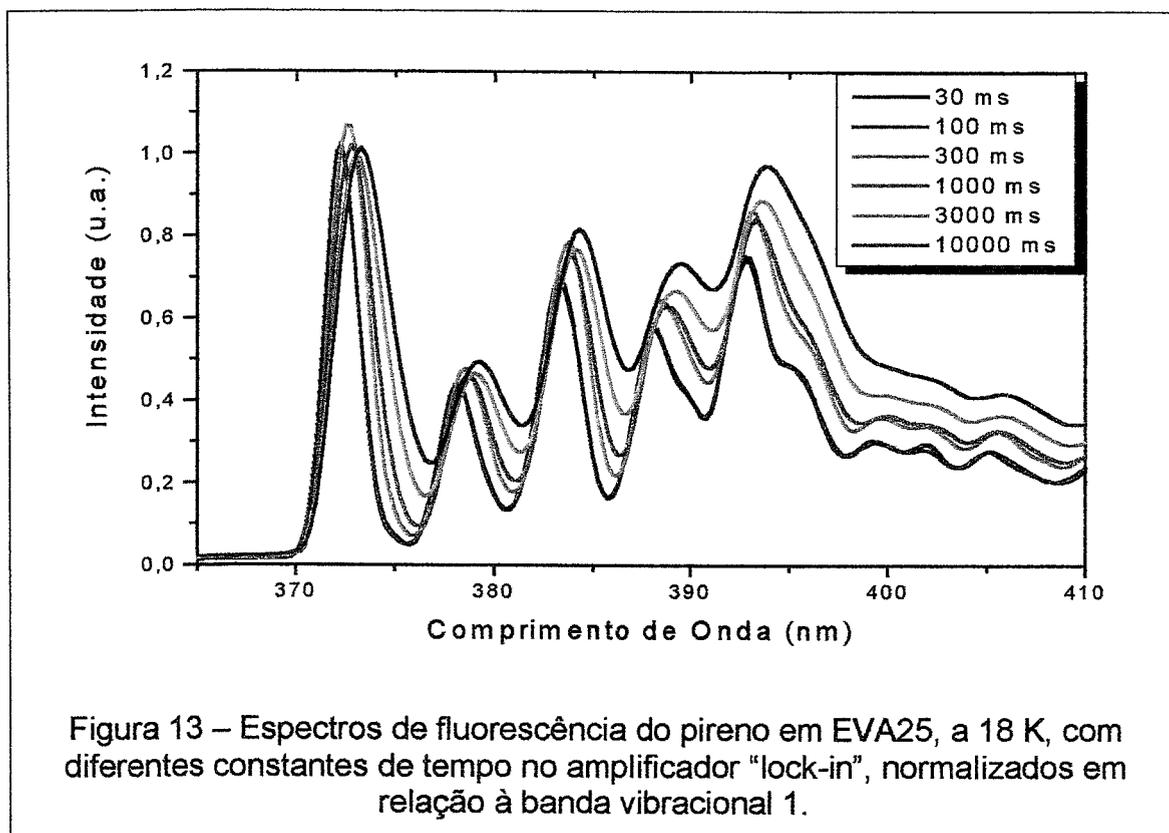
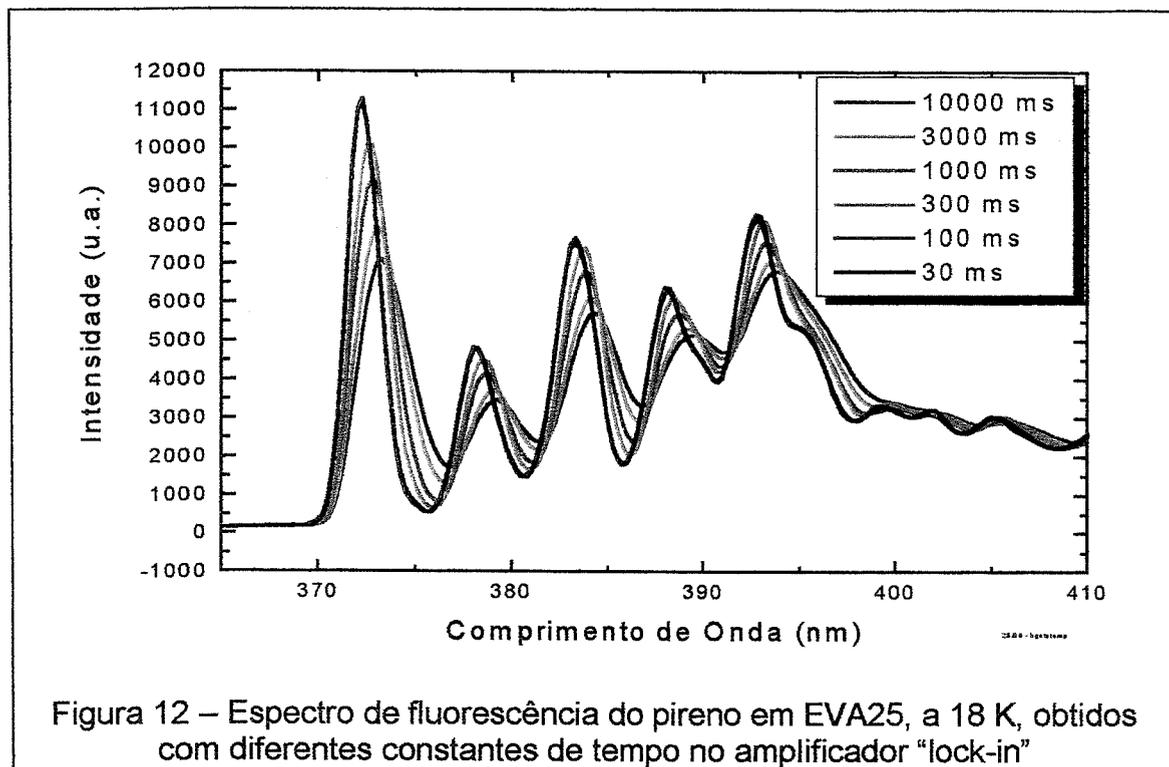
Pode-se, agora, inferir que os valores mais corretos são os obtidos em espectros de passo muito pequeno e de menor constante de tempo. Quanto maior o passo, maior o deslocamento que o espectro obtido terá em relação ao real espectro da amostra. Supõe-se que isto possa ser explicado da seguinte forma:

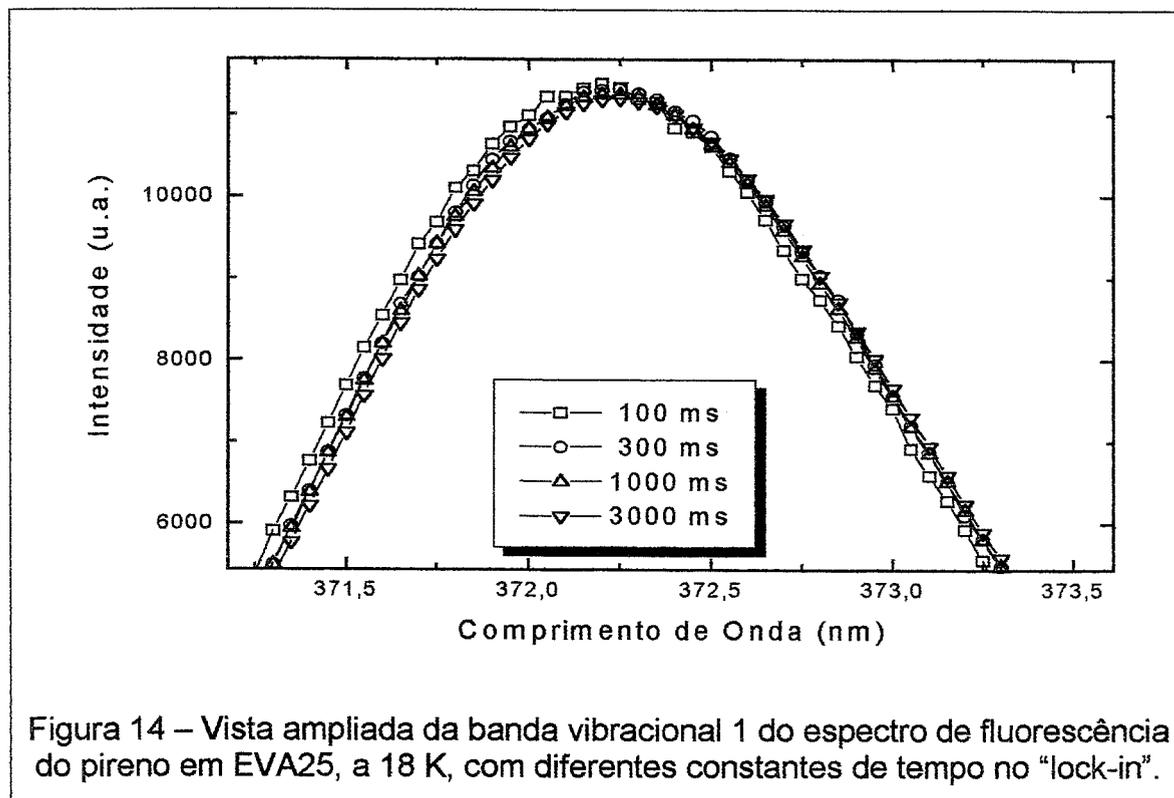
A constante de tempo representa normalmente um quinto do tempo necessário para que a leitura atinja seu valor final. Quando é escolhida uma constante, o amplificador usa as médias das leituras obtidas dentro de um certo intervalo de tempo anterior para enviar o sinal de resposta. O programa de aquisição dos espectros identifica a constante escolhida e aguarda o tempo igual ao valor da constante para a leitura da saída do amplificador.

Horák [Horák1978] comenta que quando a aquisição de um espectro é feita a uma velocidade maior que a constante de tempo da "pena" do registrador (que define como o tempo necessário para percorrer toda a escala) os espectros obtidos se deslocam na direção do ciclo. O programa de aquisição de dados (sdtotal4) aguarda um tempo igual ao da constante de tempo para a aquisição de cada ponto mas isso aparentemente não evita as distorções apresentadas na Figura 12.

Tabela 3 – Relações entre as bandas vibracionais 3 e 1 do espectro de fluorescência do pireno de acordo com os espectros mostrados na Figura 13.

Constante de tempo	3/1	1/3
30 ms	0,675	1,481
100 ms	0,682	1,467
300 ms	0,736	1,359
1000 ms	0,741	1,349
3000 ms	0,772	1,295
10000 ms	0,806	1,241





O que provavelmente está causando o efeito notado nos espectros mostrados na Figura 12 é que quanto maior a constante maior é a diferença entre o tempo necessário e o usado. O resultado é que quando o monocromador muda de $\Delta\lambda$, o amplificador ainda está aguardando mais valores do λ anterior e envia uma resposta “atrasada” pois contém valores dos λ anteriores. Nas constantes menores isso não causa atraso porque a leitura é suficientemente rápida.

3.5.5. Largura das fendas

A resolução de um espectro também depende da largura das fendas dos monocromadores. Quanto mais fechadas as fendas melhor a separação mas menor é a intensidade do sinal registrado. Deve-se, portanto, em cada instrumento conhecer o compromisso entre a melhor resolução e a intensidade adequada para a medida.

A Figura 15 mostra como a saída da luz de excitação é alterada por diferentes larguras de fendas neste monocromador. A lâmpada tem um espectro de emissão característico e a função do monocromador de excitação é selecionar o intervalo de comprimento de onda desejado buscando-se um bom compromisso entre a resolução da banda de excitação e intensidade do sinal. A melhor resolução se obtém com fendas de mesma abertura na entrada e saída deste monocromador de excitação.

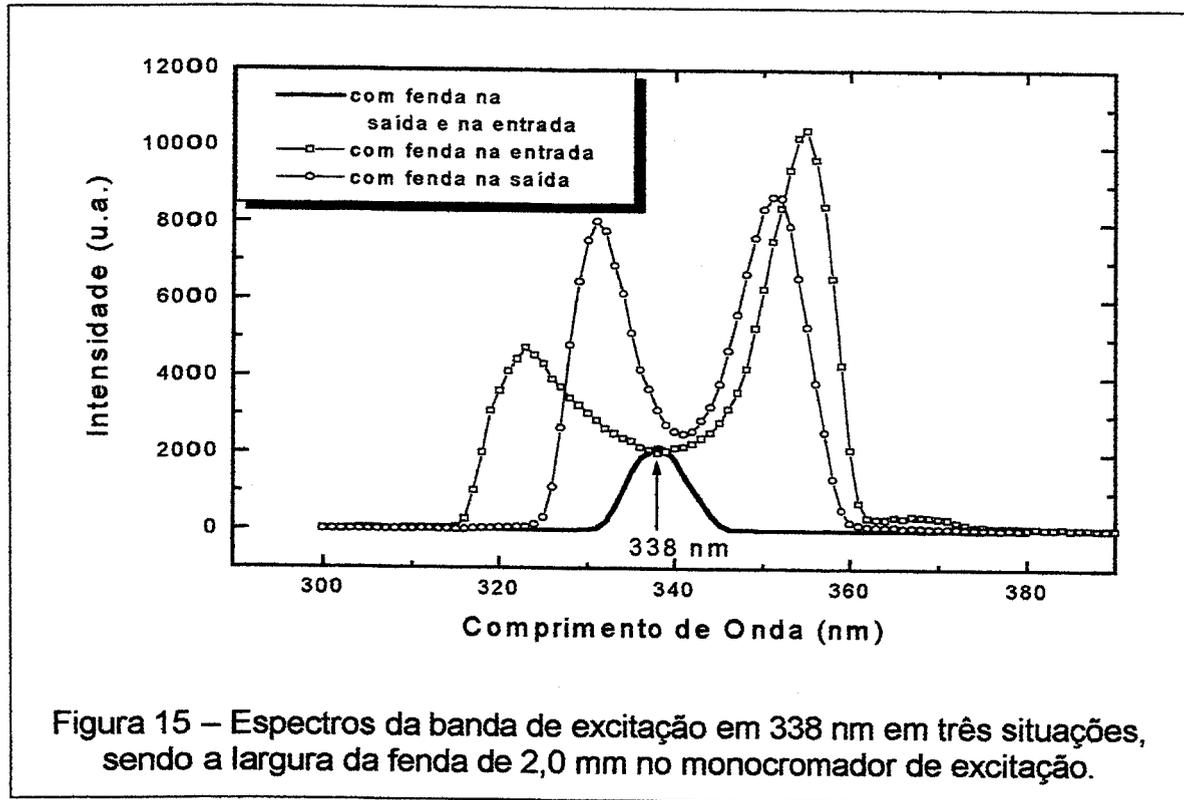


Figura 15 – Espectros da banda de excitação em 338 nm em três situações, sendo a largura da fenda de 2,0 mm no monocromador de excitação.

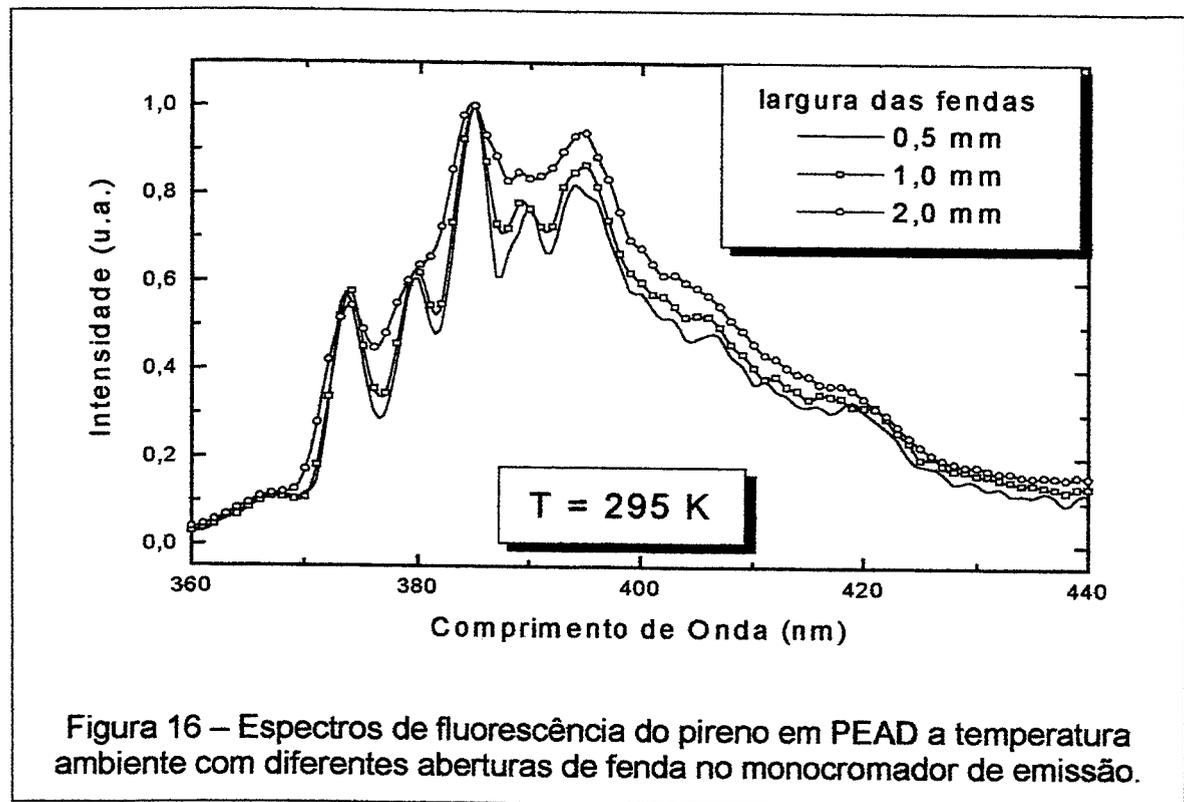


Figura 16 – Espectros de fluorescência do pireno em PEAD a temperatura ambiente com diferentes aberturas de fenda no monocromador de emissão.

O monocromador de excitação Jarrel-Ash permite que se usem fendas de várias larguras, na entrada e na saída. A Figura 15 ilustra o efeito do uso de fendas de 2,0 mm sobre a seleção da luz proveniente da lâmpada de Xenônio.

A luz emitida pela amostra excitada conforme as larguras de fenda descrita na Figura 15 é detectada pelo monocromador de emissão ao qual está acoplado o detetor (tubo fotomultiplicador). Neste monocromador as fendas são ajustáveis micrometricamente. As fendas estreitas aumentam a resolução das bandas e evitam distorções e deslocamento do espectro que podem ser vistos na Figura 16.

A partir destas constatações passamos a usar como condição padrão aberturas de fenda na entrada e na saída do monocromador de excitação iguais e de 2,0 mm e no de emissão de 0,5 mm.

3.5.6. Determinação da intensidade máxima das bandas do espectro de fluorescência do pireno

Os valores dos máximos de cada banda vibracional dos espectros de fluorescência do pireno são utilizados para analisar as intensidades relativas entre as bandas, bem como para normalizar os espectros. Para obter esses valores, foi utilizada uma rotina escrita em Basic pelo doutorando Márcio Talhavini, chamada de tratamen.bas. Esta rotina seleciona o ponto de máximo dentro de um intervalo definido para cada banda.

O pireno tem um espectro com as bandas vibrônicas bem resolvidas e com largura a meia altura estreita somente a temperaturas mais baixas. A medida que se aumenta a temperatura, estas as bandas se alargam e se deslocam para o vermelho (maiores λ). Como a obtenção dos espectros foi feita com intervalo de 1 nm entre cada ponto, haveria a possibilidade do máximo da banda estar em valores intermediários aos efetivamente medidos.

Para avaliar a diferença entre o valor obtido com o uso da rotina tratamen.bas e o valor real, usamos a função Spline do Origin 5.0. A Figura 17a) mostra os pontos obtidos originalmente e a Figura 17b) uma aproximação dos valores reais usando essa função.

Para verificar o acerto da função Spline em estimar os valores intermediários foram obtidos espectros com passo de 0,05 nm (próximo da resolução máxima do monocromador) que foram comparados com um espectro com passo de 1 nm, conforme mostra a Figura 18. O ajuste deste pico é bom porque a 18 K a banda 1 está bem resolvida, sem interferência das demais bandas do espectro.

Como se vê, a função "Spline" representa melhor os valores intermediários [Horák1978]. O inconveniente é que os valores produzidos pela função Spline tem que ser lidos no desenho gerado na tela do computador, ou seja, não são automaticamente transformados em valor numérico pelo Origin 5.0. Por esse motivo, em todas as determinações de intensidades de picos deste trabalho usamos os gerados pela rotina tratamen.bas.

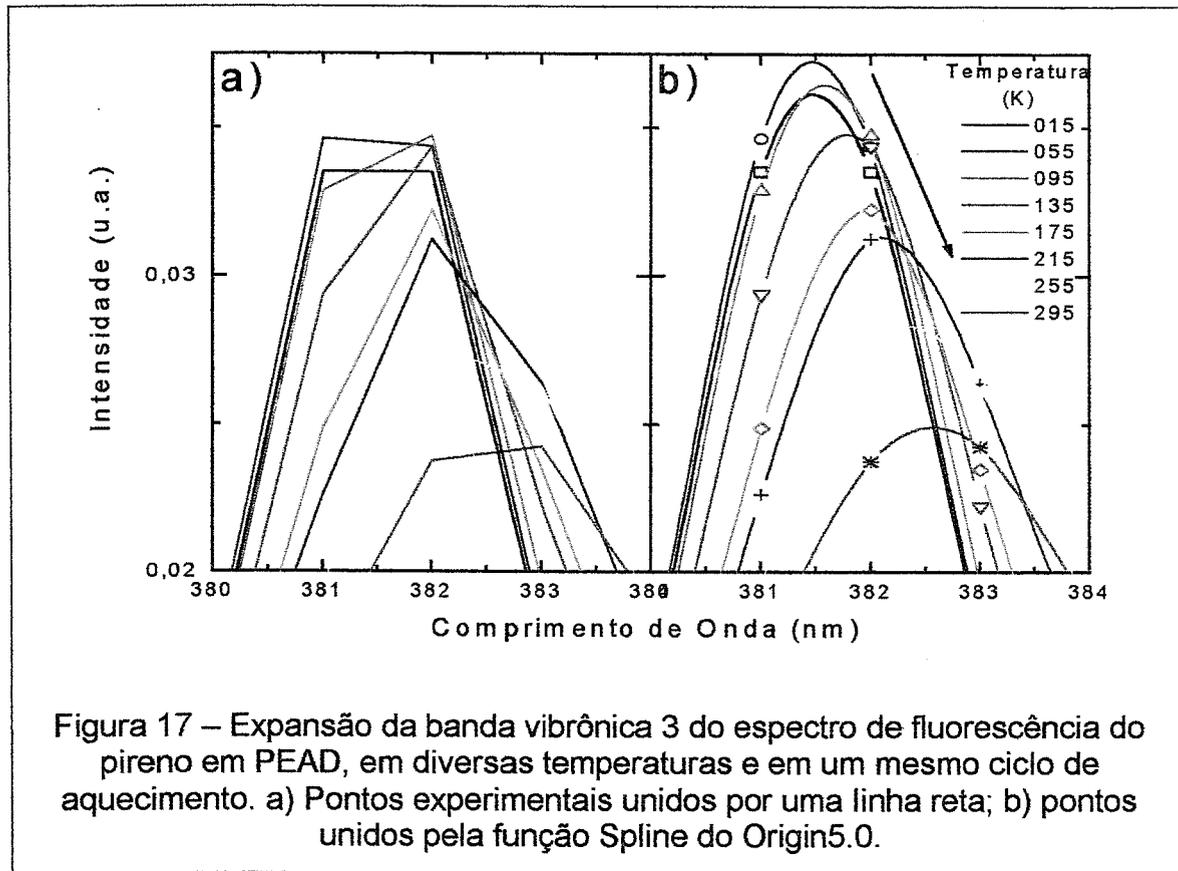


Figura 17 – Expansão da banda vibrônica 3 do espectro de fluorescência do pireno em PEAD, em diversas temperaturas e em um mesmo ciclo de aquecimento. a) Pontos experimentais unidos por uma linha reta; b) pontos unidos pela função Spline do Origin5.0.

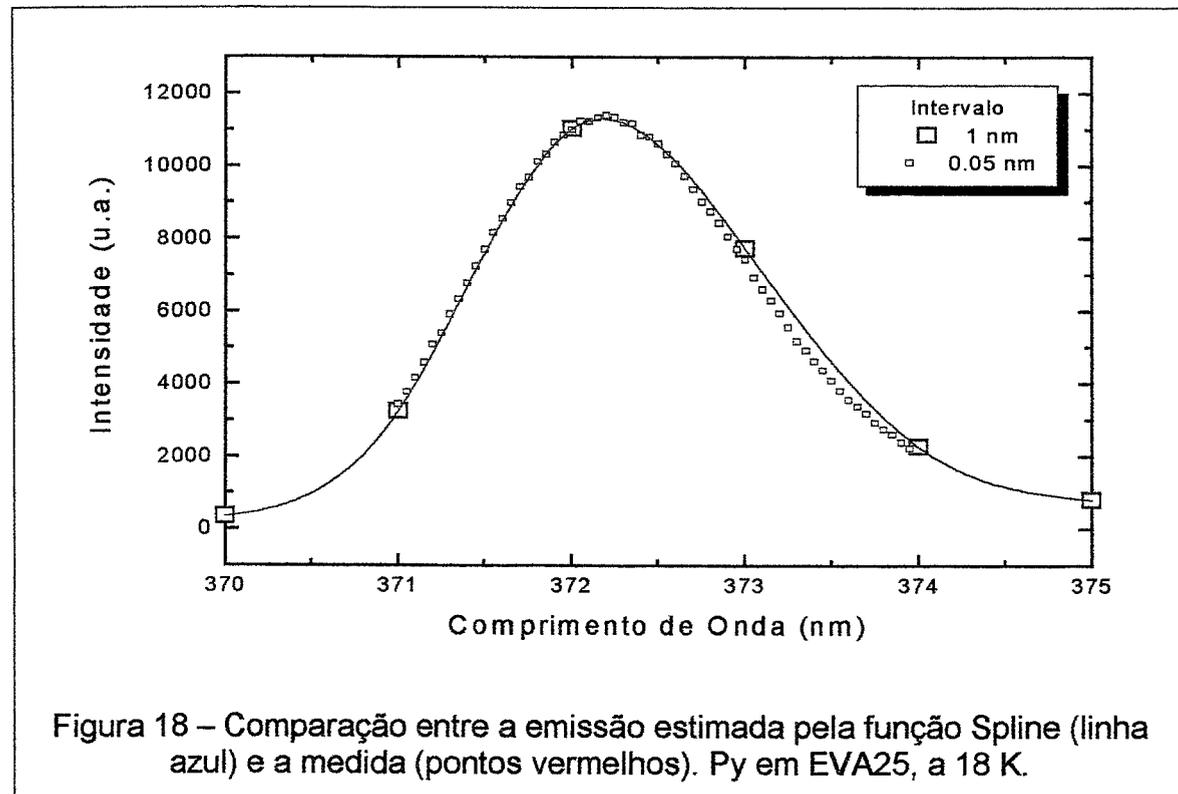


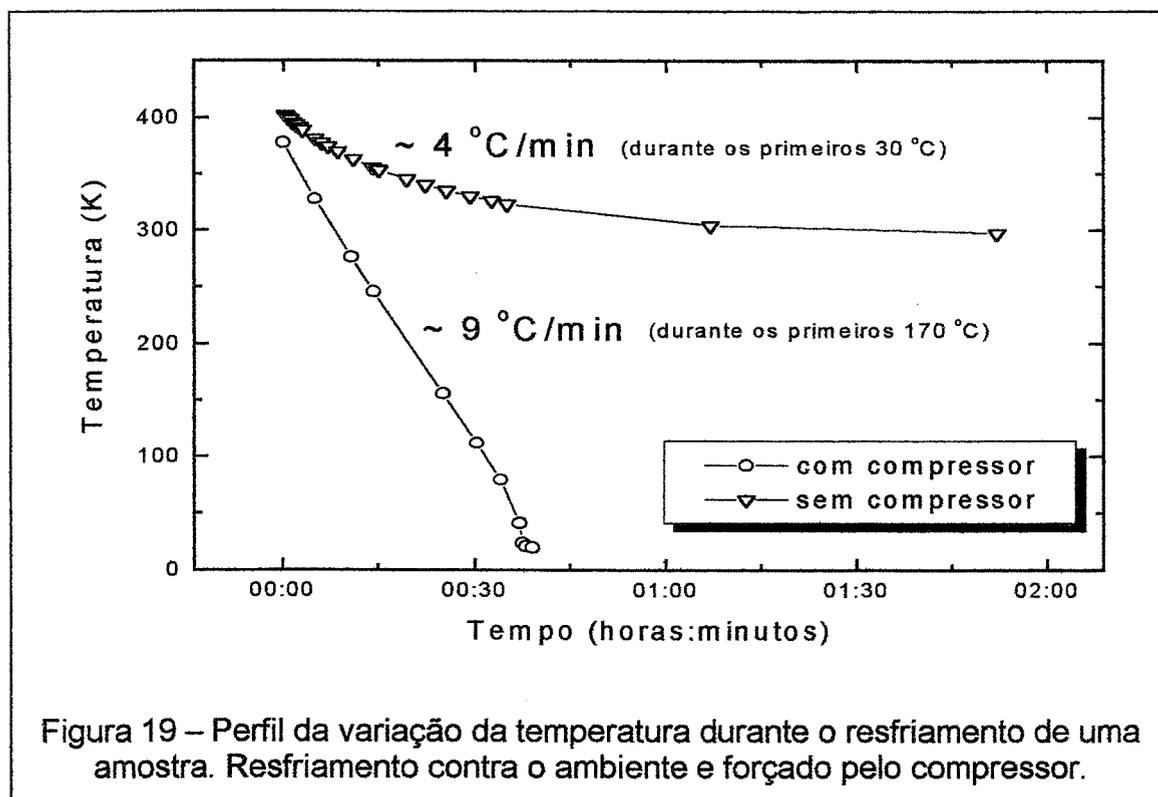
Figura 18 – Comparação entre a emissão estimada pela função Spline (linha azul) e a medida (pontos vermelhos). Py em EVA25, a 18 K.

As intensidades das bandas tem, portanto, ruído inerente a esse método de obtenção de seus valores. As bandas são "cortadas", distorcendo os valores reais. É particularmente importante quando a largura da banda é menor que o intervalo de aquisição de pontos como é o caso do espectro de fluorescência do pireno a baixas temperaturas, que tem picos mais estreitos que 1 nm, nossa condição normal de varredura de comprimentos de onda. A diferença ocorre quando o máximo está entre os valores medidos e a banda ainda é bastante aguda. Pode-se notar que a medida que as bandas se tornam menos agudas a diferença desaparece e acima de 200 K praticamente não há mais diferença.

Como a determinação da intensidade das demais bandas do espectro de fluorescência do pireno também sofre do mesmo tipo de erro teremos mais uma causa de oscilação do valor da relação das bandas vibracionais 1/3 nas menores temperaturas.

3.5.7. Controle das taxas de aquecimento/resfriamento

O controle das taxas de resfriamento das amostras usando o criostato e o controlador de temperatura disponíveis possui uma limitação operacional quanto a obter altas taxas de resfriamento das amostras. A Figura 19 exhibe uma representação dos perfis de variação da temperatura e as respectivas taxas de resfriamento das amostras a 410 K, com o compressor de hélio ligado e sem o uso do compressor (resfriamento contra o ambiente).



A temperatura medida pelo sistema corresponde à do registro instantâneo do termopar, localizado na cabeça do criostato. Este, operando em condições normais produz uma redução de temperatura de 420 K (a máxima temperatura possível) a 15 K em um tempo mínimo 30 minutos. Após alcançar a temperatura mínima a amostra foi mantida nela por pelo menos 15 minutos para sua estabilização térmica com o ambiente no interior do criostato. Esse era, aproximadamente, o tempo gasto para se efetuar o alinhamento óptico do sistema e otimizar a intensidade do sinal antes de iniciar um novo ciclo de temperatura. Dessa forma, a condição padrão foi de 45 min de intervalo entre o fim de um ciclo de temperatura e o início de outra.

3.6. Resumo do protocolo de medidas experimentais

O conjunto de observações apresentados nos sub-itens anteriores permitiu que se estabelecesse, os seguintes protocolos de procedimentos para a obtenção de dados experimentais nas medidas de fluorescência: 1 – calibração periódica dos monocromadores; 2 – evitar qualquer presença de luz espúria; 3 – operar o amplificador “lock-in” com o menor valor possível da constante de tempo que não provocasse aumento excessivo da relação ruído/sinal; 4 – manter a mesma abertura das fendas de entrada e saída dos monocromadores de excitação e emissão; 5 – utilizar sempre que possível os valores de máximo das bandas obtidos por uma função do tipo Spline em vez dos obtidos nos λ discretos do espectro; 6 – verificar periodicamente a estabilidade do sinal da lâmpada e iniciar as medidas após sua estabilização; 7 – utilizar as menores taxas de aquecimento/resfriamento possíveis quando se variar a temperatura.

Qualquer comparação de resultados obtidos sem observar todos os procedimentos acima fica obviamente prejudicada.

4. Resultados

4.1. Caracterização dos Materiais

4.1.1. Massas molares

As massas molares dos polímeros obtidas por cromatografia por exclusão de tamanho estão mostrados na Tabela 4.

O valor de $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ é a razão entre a massa molar média ponderal e a numeral. A primeira é a media ponderada em relação às massas das moléculas e a segunda em relação ao número delas. Em um polímero com todas as moléculas do mesmo tamanho este valor será igual a 1. O afastamento de 1 indica a polidispersão.

Tabela 4 – Massas molares e polidispersidades das amostras dos polímeros usados obtidas por cromatografia por exclusão de tamanho.

Polímero	Solvente	Mn (g/mol)	Mw/Mn
PEAD*	TCB	15.000	14,1
PEBD*		21.000	16,2
EVA09*		37.000	6,0
EVA18*		21.000	4,5
EVA18	THF	8.918	1,4
EVA25		18.301	2,7
EVA33		23.200	3,0
EVA40		22.510	2,9
PVAc		19.650	3,3

* indica análise a alta temperatura

As massas molares apresentadas são aparentes e não foram corrigidas. No trabalho de Fargere [Fargere1995] um acréscimo de 10% nas massas obtidas em THF a 40 °C usando os mesmos padrões de poliestireno na calibração das colunas foi obtido ao fazer a correção.

4.1.2. Análise Térmica: DSC

No DSC a diferença entre o fluxo de calor necessário para aquecer, em compartimentos separados, a amostra e um determinado material de referência, a uma mesma taxa de aquecimento, é registrada em função da temperatura. Tendo os dois materiais capacidades caloríficas (C_p) constantes, a diferença citada permanece constante e representa a linha de base da medida. Assim, quando ocorre uma transição de primeira ordem (mudança de fase), uma relaxação ou mesmo reações (reticulação, degradação) se produzem diferenças no fluxo de calor necessário ao aquecimento da amostra e são registradas como perturbações na linha de base [Brown1988].

Durante uma transição de fase de primeira ordem a temperatura da amostra permanece constante. O calor latente associado ao processo exige que o compartimento da amostra receba ou ceda mais calor que a referência para acompanhar a programação de temperatura. Completada a transição se estabelece novamente uma diferença constante no fluxo. A área do pico produzido é a entalpia associada ao processo:

$$\Delta H = \int_{T-dT}^{T+dT} C_p dT \quad \text{eq 19}$$

Os eventos registrados pelo DSC são fortemente dependentes da história térmica e da própria geometria da amostra. Por esse motivo todas as análises até aqui mostradas correspondem a um segundo ciclo de aquecimento, com taxa de 20

$^{\circ}\text{.min}^{-1}$. O primeiro aquecimento - da temperatura ambiente até 423 K (150 $^{\circ}\text{C}$), para a completa fusão destes polímeros - e o resfriamento posterior foram realizados à mesma taxa, seguindo procedimento normatizado para este tipo de determinação [ASTM1988].

Os resultados da análise por DSC permitem observar que entre o primeiro e o segundo ciclo de aquecimento não houve diferenças significativas nos picos de fusão dos PEs. Tanto a forma quanto a posição destes permaneceram praticamente inalterados, indicando que a fusão e recristalização, nas taxas de aquecimento e resfriamento usadas, não alteram apreciavelmente nem o tamanho médio nem a distribuição de tamanhos dos cristais formados nas matrizes destes PEs. O mesmo não ocorre com os EVAs, que tiveram a cristalinidade reduzida e o sinal da T_g mais alargado após o primeiro ciclo, mostrando maior variação da cristalinidade em função da história térmica.

A Figura 20 mostra que, nos segundos ciclos, a medida que cresce o conteúdo de VA nos copolímeros os picos endotérmicos de fusão se alargam, diminuem sua área e se deslocam para menores temperaturas. A variação da T_f é sabidamente linear com a percentagem mássica de VA [Bistac1997].

A Figura 20 também mostra que o sinal associado à T_g está ausente ou é muito pequeno na curva de DSC do PEAD. O PEBD tem um pico de fusão muito mais largo, que se estende até a região em que os EVAs apresentam sua T_g . Por esse motivo, é difícil decidir se a T_g do PE é observável por DSC. Já o PVAc, totalmente amorfo, mostra uma T_g bem definida em torno de 303 K (30 $^{\circ}\text{C}$). Nos copolímeros o sinal da T_g é mais alargado e centrado na região de temperaturas em torno de 253 K (-20 $^{\circ}\text{C}$).

Uma possível explicação para isto é que a existência de uma fase cristalina reduz a mobilidade segmental da fase amorfa dificultando a identificação da transição vítrea pelos métodos diretos como o DSC [Shalaby1981]. Desta forma a variação da C_p se torna menor e mais alargada com o aumento da cristalinidade do que em um polímero totalmente amorfo como o PVAc. Por estes motivos as relaxações secundárias - associadas a movimentos moleculares de menor amplitude que os da transição vítrea - dificilmente são observáveis por DSC, a menos que condições de tratamento térmico e características especiais de alguns polímeros o permitam [Brogly1997].

Supondo que a fase cristalina seja formada exclusivamente por segmentos de PE, a diminuição das temperaturas de fusão é indicação da presença de cristais de menores dimensões, pois estes têm menores temperaturas de fusão. No sentido contrário, a T_f de um cristal de PE de espessura infinita chegaria ao limite de 414 K (141 $^{\circ}\text{C}$), segundo Alberola [Alberola1992].

A esse respeito Keating postula que a velocidade do resfriamento a partir do polímero fundido determina como os grupos pendentes vão se posicionar em relação ao cristal de PE; uma têmpera rápida favorece a inclusão enquanto o resfriamento lento favorece a exclusão. A diminuição da área relativa ao processo de fusão indica menor percentagem de cristalinidade. Já o alargamento da forma dos picos de fusão, em comparação com os PEs, é causado por uma distribuição bem mais larga de tamanhos de cristais [Keating1994].

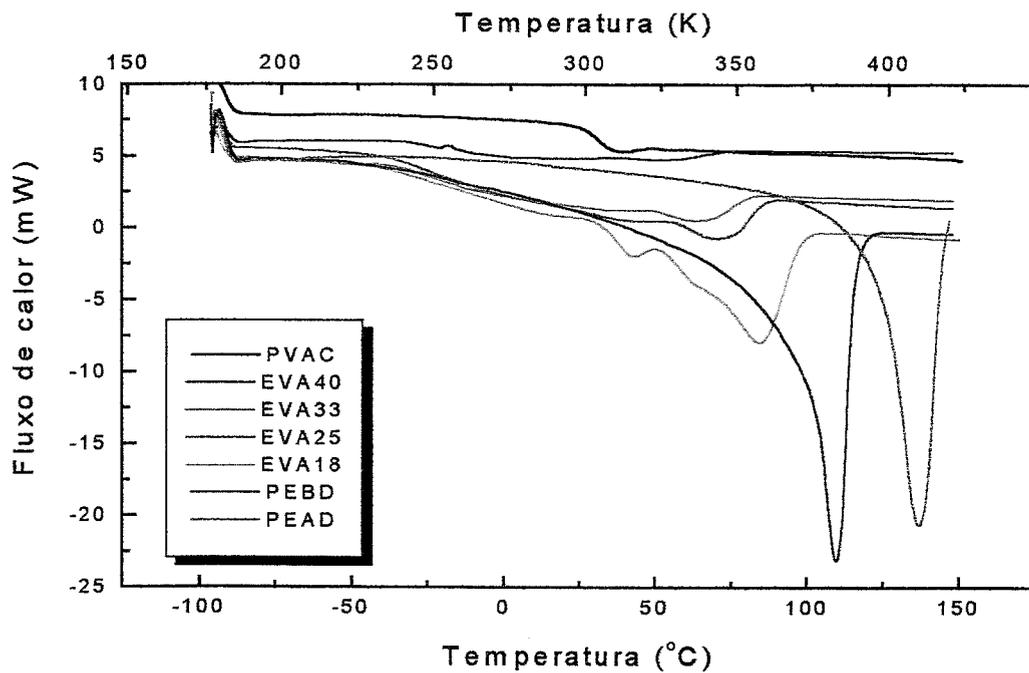


Figura 20 – Curvas de DSC de PE, EVAs e PVAc. Segundo ciclo de aquecimento de cada amostra à taxa de aquecimento de $10^{\circ}.\text{min}^{-1}$.

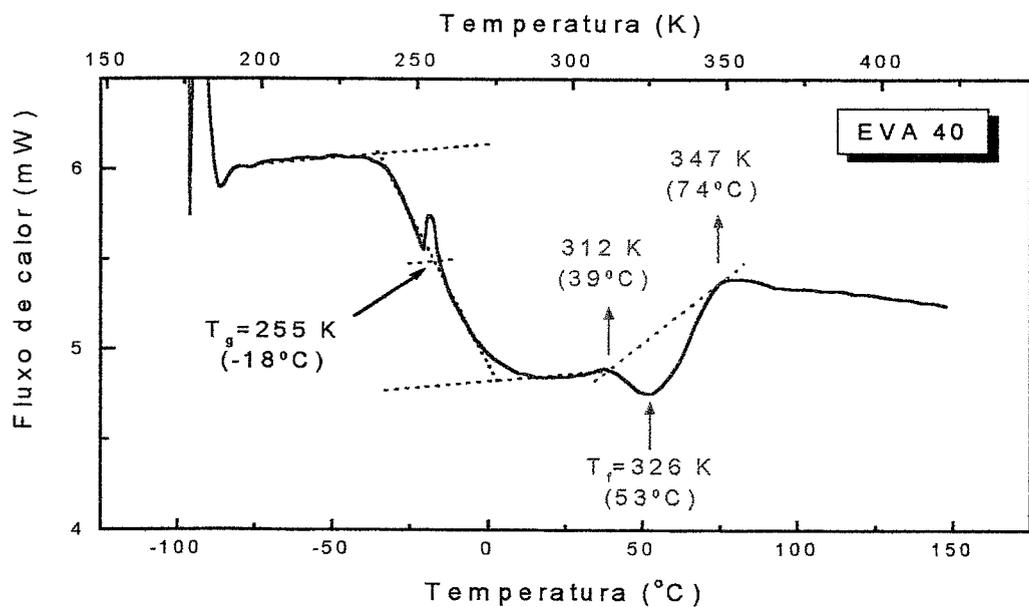


Figura 21 – Curvas de DSC para o EVA40. Segundo ciclo de aquecimento. As linhas em preto assinalam os limites da transição vítrea e as linhas em azul os limites da fusão.

Uma demonstração muito clara desta característica dos copolímeros aleatórios de EVA foi apresentada por Keating, submetendo EVAs de diferentes composições a recozimentos subseqüentes a temperaturas progressivamente mais baixas, a partir dos polímeros fundidos. Desta forma se obteve cristais de diferentes tamanhos dentro de cada amostra. Um DSC de amostras tratadas dessa maneira mostrou múltiplos picos de fusão em todos os EVAs. A distribuição da área e posição desses picos é coerente com os tamanhos esperados das cadeias metilênicas interrompidas aleatoriamente pelos grupos VA [Keating1994].

O trabalho de Keating também apresenta evidências, por DSC, de que o perfil da fusão não se altera com o aumento da massa molar dos polímeros, embora o tempo necessário para a cristalização aumente [Keating1994]. A temperatura de fusão, T_f , definida como o pico da curva endotérmica, não apresenta variações significativas com as condições de cristalização das amostras mas sim com o número de ramificações da cadeia de PE [Chowdhury1998]. Gospodinova afirma que o efeito das ramificações VA nos parâmetros de fusão dos copolímeros é similar à influência das ramificações curtas no PEBD [Gospodinova1998].

É conhecido que velocidades de resfriamento mais lentas resultam em menores T_g s e que o valor da T_g depende também se a medida é feita durante o ciclo de aquecimento ou o de resfriamento. O motivo deste comportamento se deve ao fato de que o resfriamento através da T_g produz uma distribuição de estados conformacionais de não-equilíbrio que lentamente tendem a levar a amostra ao volume livre de equilíbrio. Desta forma, amostras "envelhecidas" tendem a ter aumentada a T_g efetiva [Davis1998]. Esses fatores e outros que poderiam melhorar a confiabilidade dos resultados obtidos para as T_g s por DSC não foram suficientemente explorados neste trabalho e os mesmos devem ser tomados como preliminares e usados principalmente como comparação entre as técnicas.

Os valores de T_g , T_f e percentagem de cristalinidade obtidos a partir dos dados de DSC estão mostrados na Tabela 5, ao final deste item 4.1. Os valores de T_g foram obtidos usando-se como critério o valor de temperatura referente ao ponto médio do degrau de variação da C_p . Os valores de T_f são assumidos como sendo os do máximo do pico endotérmico da fusão. Um exemplo de como estes valores são obtidos a partir da curva de DSC está mostrado para o EVA40 na Figura 21.

Para o cálculo de percentagem de cristalinidade ($w_{c,h}\%$)³ é inicialmente calculada a variação de entalpia de fusão do polímero. Para isso é traçada uma linha de base, na curva de DSC, que seja a continuação das linhas base antes e depois da fusão. Como se pode ver pela Figura 21, traçar esta linha base se torna particularmente difícil nos copolímeros. Para obter os valores para o ΔH de fusão traçamos as linhas de base entre o que supomos ser o fim da T_g e o fim do pico de fusão. O valor de entalpia obtido, em J/g, foi comparado ao valor da entalpia de fusão de 292 J/g para um monocristal de PE [Westphal1996].

4.1.3. Termogravimetria (TG)

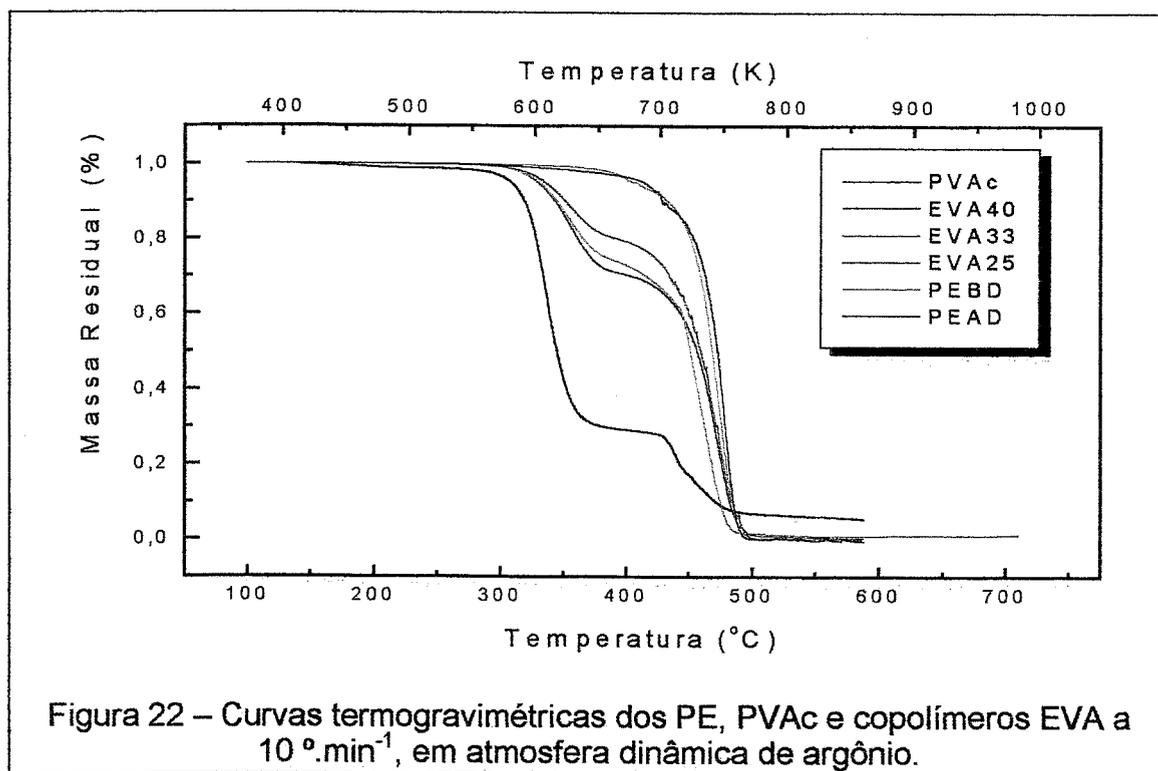
Em uma análise termogravimétrica se registra a massa de uma amostra que está sendo submetida a uma programação de temperatura em atmosfera controlada.

³ $w_{c,h}$ - w :indica a fração mássica; c: cristalinidade; h: entalpia [Definitions1989]

O aparelho é denominado termobalança [Ionashiro1991], pois o porta-amostra consiste geralmente de um prato de balança suspenso no interior de um forno.

A perda de massa em uma atmosfera não-oxidativa pode ser devida a restos de solvente ou à emissão de voláteis proveniente da degradação das cadeias. As reações que levam à quebra de cadeias em polímeros vinílicos por ação de calor geralmente envolvem espécies radicalares e estas tendem a produzir reticulação antes de gerar frações suficientemente pequenas para que possam volatilizar [Carlsson1988].

É também conhecido o fato de que fatores controláveis pelo operador tais como taxa de aquecimento, fluxo e composição da atmosfera e massa da amostra além da geometria e estado de agregação (densidade aparente) da amostra afetam as curvas de TG [Cavalheiro1995]. A padronização das condições de análise permite, porém, que se tracem comparações entre as amostras. Outros fatores que afetam as curvas dependem da configuração do equipamento [Wendlandt1986]. Este experimento foi feito para determinar o valor de %VAc nos copolímeros. Condições de análise idênticas foram usadas para todas as amostras deste trabalho, conforme o item 3.3.2.



A Figura 22 mostra que o PVAc e os EVAs sofrem decomposição térmica (em atmosfera inerte) em dois estágios, enquanto os PEs sofrem um processo de decomposição mais simples. A análise dos produtos de decomposição térmica dos EVAs por GC/IR (análise dos gases evoluídos) [McGrattan1994] mostra que no intervalo entre 600 a 725 K (325 a 450 °C) ácido acético é o produto principal. O sólido remanescente é composto de uma cadeia poliolefinica. As ligações duplas são

formadas durante a saída do grupo acetato e atuam como iniciadores da quebra posterior da cadeia. A maiores temperaturas, entre 725 e 825 K, os produtos são famílias de 1-alquenos e alcanos cujo tamanho diminui com o aumento da temperatura. Com o aumento da %VAc nos EVAs, o tamanho médio da família de hidrocarbonetos que evoluem da amostra analisada por TG diminui. A distribuição dos grupos VA ao longo das cadeias nos EVAs pode ser obtida por essa técnica [McGrattan1994]. Técnica similar já foi usada nos PEs para estimar o número e o tamanho de ramificações de uma amostra usando TG acoplada a CG/MS [Seeger1975].

O conteúdo de VA nos copolímeros é comumente estimado a partir de curvas de TG. Entretanto, o final do primeiro estágio não é claramente separado do início do segundo e a curvas de TG são afetadas por variáveis experimentais. Zhao propõe o uso do máximo da derivada da curva de TG do primeiro estágio corrigida por uma equação para obter o valor de %VA [Zhao1994]. Outros trabalhos encontraram boas correlações entre os dados de TG e os de FTIR [Williams1994] e de TG com os de DSC [Ramelow1994].

Todos os trabalhos que usam a técnica de TG indicam o fim do primeiro estágio diretamente na curva termogravimétrica. Para obtê-lo, nós usamos o ponto de menor derivada entre o primeiro e o segundo estágio de perda de massa como o fim da perda de AAc, mostrado na Figura 23, e assim obtivemos, para as condições de análise citadas, os valores de conteúdo em massa de VA nos polímeros, mostrados na Tabela 5.

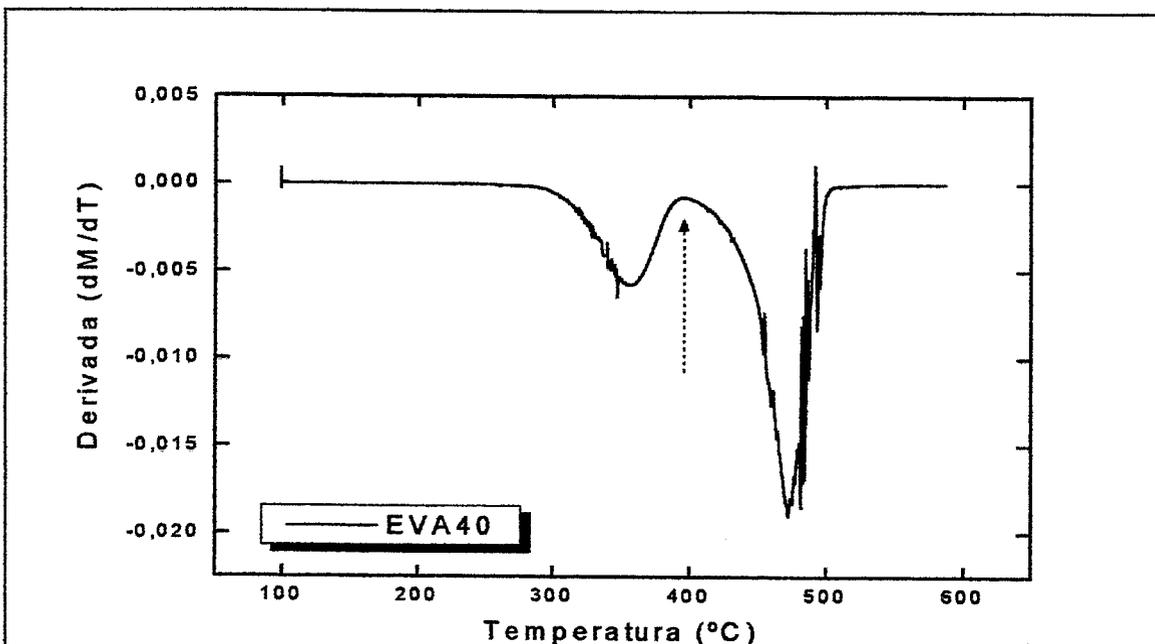


Figura 23 – Derivada em relação à temperatura de uma curva termogravimétrica de EVA40 a $10\text{ }^{\circ}\text{.min}^{-1}$, em atmosfera dinâmica de argônio. A seta marca o ponto de máximo usado para a determinação de % VA.

Os valores determinados por TG são apenas levemente maiores que os nominais e indicam que a esta taxa de aquecimento os dois estágios de perda de massa se sobrepõem, o segundo estágio inicia antes de terminar o primeiro, como mostra a Figura 23.

A redução da taxa de aquecimento separaria melhor os dois estágios, mas a custa de um tempo elevado de análise. Maurin [Maurin1992] mostra que a variação dos valores de resolução (soma da largura dos picos dividido pela distância entre seus máximos) para uma amostra de EVA40 foi de 1,45 para análise por TG a $40\text{ }^{\circ}\text{.min}^{-1}$ e de 3,46 para a mesma analisada no modo de alta resolução (a taxa de aquecimento diminui quando há grande variação de massa). Esse grande aumento de resolução apenas alterou o valor encontrado inicialmente de 41,6% de VA para 40,6% mas o tempo gasto pulou de 8,5 para 3700 minutos.

Todos os resultados obtidos por análise térmica para o conjunto dos polímeros estudados estão sumariados na Tabela 5. Os valores indicados por “-” não puderam ser determinados ou não fazem sentido para os polímeros a que se referem.

Tabela 5 – Propriedades térmicas e estruturais dos polímeros por TG e DSC.

	PVAc	EVA 40	EVA 33	EVA 25	EVA 18	EVA 09	PEBD	PEAD
Conteúdo nominal	100%	40%	33%	25%	18%	09%	0%	0%
Conteúdo real ^a	97%	41%	37%	28%	20%	10%	0%	0%
T_f (K) ^b	-	326	337	344	357	377	383	410
($^{\circ}\text{C}$)	-	53	64	71	84	104	110	137
T_g (K) ^b	303	255	264	263	262	Nd	251(?)	Nd
($^{\circ}\text{C}$)	30	-18	-9	-10	-11		-22(?)	
$w_{c,h}\%$ ^{b,c}	-	<1%	<3%	5,0	16	24	40	49

^a obtido por TG; ^b obtidos por DSC;

^c grau de cristalinidade: $w_{c,h}\% = \Delta H_f(\text{polímero}) / \Delta H_f(\text{monocristalPE})$

4.2. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A técnica de DMA foi usada, neste trabalho, na determinação das temperaturas de relaxações e transições de fase dos polímeros e copolímeros, permitindo que se compare os seus resultados com aqueles obtidos pelas análises de emissão das sondas fluorescentes. A Figura 24 mostra o comportamento do módulo de armazenamento (G') do conjunto das amostras, exceto o PEAD, obtidas a taxas de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{.min}^{-1}$ e frequência de 1 Hz, no modo de extensão. A Figura 25 apresenta o valor do log de $\tan\delta$ e a Figura 26 o valor do módulo de perda (G'') obtidas simultaneamente para o mesmo conjunto.

Como já foi mencionado (item 1.3.1.1) o módulo de perda será usado como referência de obtenção dos valores das temperaturas de relaxação. Neste caso, os picos com ponto de máximo (que correspondem às temperaturas em que existe um máximo na eficiência) do módulo de perda, serão consideradas os pontos representativos destas transições, da mesma forma que nos trabalhos de Khanna

[Khanna1985] e Popli [Popli1984]. Para a atribuição das relaxações usamos as regiões assinaladas na Figura 7 como referência.

Para a obtenção de sinais com melhor relação sinal/ruído seria ideal que se trabalhasse com amostras de espessura maior que as utilizadas, particularmente para polímeros de baixo módulo como estes. No caso de filmes mais finos, como a amostra de PEAD, o sinal obtido para o esforço mecânico é muito fraco para a medida. Entretanto, no caso das análises por luminescência, o inconveniente de usar amostras grossas é que estas aumentam o caminho óptico dos fótons emitidos, podendo aumentar a eficiência do processo de transferência trivial de energia, além de dificultar a obtenção de uma distribuição homogênea das sondas no seu interior.

Bistac chama a atenção para o fato de que filmes finos (prensados entre placas de aço) têm maiores T_{β} do que os espessos até o limite de 150-200 μm , o que foi atribuído à maior participação da superfície no processo de relaxação. A superfície se apresenta mais rígida que o interior pois possui cristais menores e em maior número. Isto seria causado pela maior percentagem de grupos VA na superfície, atraídos pela placa de aço. A variação para EVA14 foi entre 283 K (10 °C) para filmes com $\sim 20 \mu\text{m}$ e 248 K (-25 °C) para os filmes com 150 μm [Bistac1997].

É evidente também pela Figura 24 que bem antes das temperaturas de fusão o amolecimento dos materiais provoca uma deformação permanente das amostras antes que se rompam, impedindo a continuidade das medidas, o que não ocorre na análise por fluorescência. Devido a isso, não é possível realizar um segundo ciclo de aquecimento da mesma amostra usando a técnica de DMA e, portanto, a comparação dos dados envolvendo dois ciclos de aquecimento fica prejudicada devido à diferença na história térmica das mesmas. Entretanto, puderam ser identificadas as relaxações β e γ no primeiro ciclo de aquecimento em todos os materiais, exceto no filme de PEAD.

Os resultados mostrados na Figura 26 evidenciam que o PEBD apresenta a relaxação α em 335 K (62 °C) como um ombro largo e menos intenso que o da relaxação β , que está centrada em 270 K (-3 °C), sendo também largo. No PEBD a relaxação γ não tem um máximo bem definido e estima-se que a mesma inicia a temperaturas menores que 123 K (-150 °C), com seu centro em 135 K (-138 °C). Isto indica que a T_{γ} dos PE se inicia e provavelmente tem seu máximo abaixo do limite de operação do DMA que, no presente caso e na maioria destes aparelhos que são resfriados usando nitrogênio líquido é de aproximadamente 123 K (-150 °C).

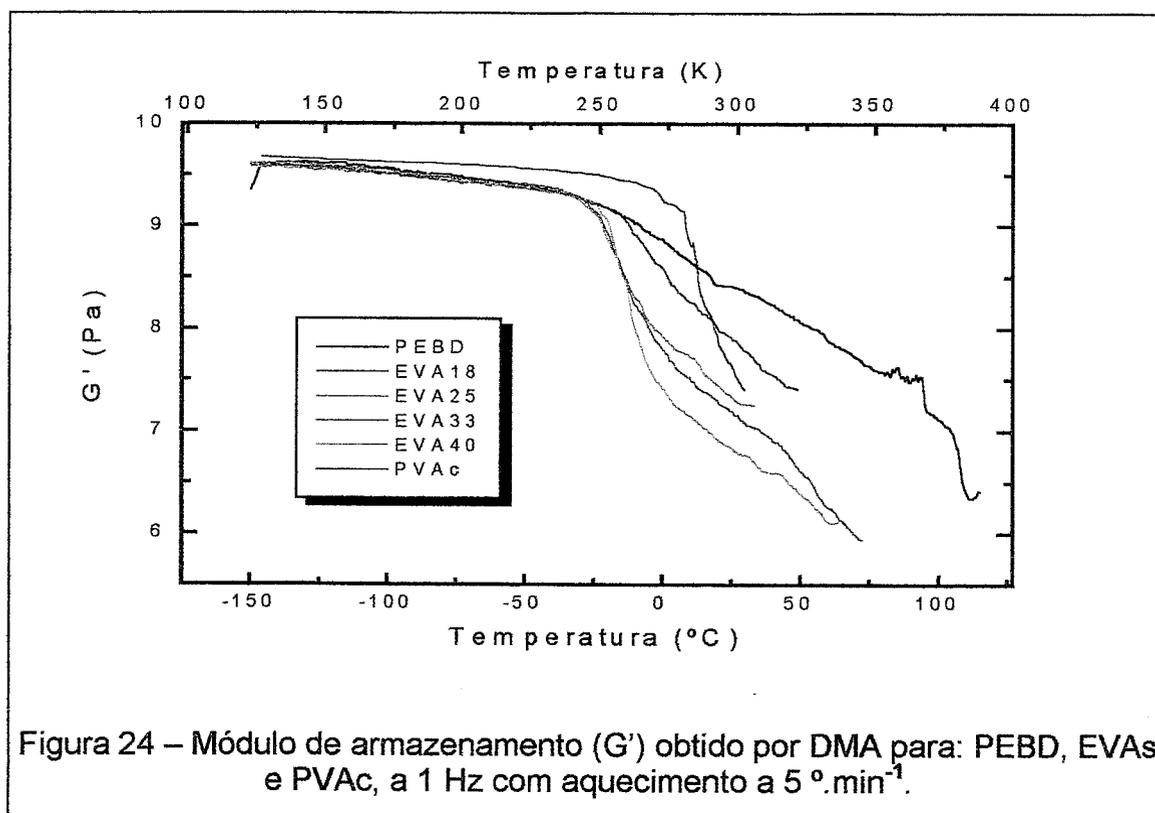
Segundo Westphal [Westphal1996] para polímeros com alto grau de cristalinidade o DMA passa a não ser uma técnica adequada para a determinação das relaxações β , pois esta passa a ser indistinguível da transição α .

O módulo de perda mostrado na Figura 26 não permite visualizar a relaxação α do EVA18. Se houver, esta deve ser menor em intensidade que no PEBD. A dificuldade em identificar a T_{α} já foi apontada para EVAs com conteúdo de VA maior que 18% [Porzucek1993].

A relaxação β no EVA18 ocorre a menor temperatura, se deslocando para 260 K (-13 °C), e aumenta de intensidade em relação ao PEBD. Já a relaxação γ não parece se alterar em relação à do PEBD. Isto também ocorre para os EVA25, 33 e 40 para os quais a relaxação γ parece ter seu máximo abaixo de 123 K (-150 °C).

Em EVA25, 33 e 40 há muita semelhança na posição e um estreitamento dos picos da relaxação β com o aumento do teor de VA. O EVA40, o mais rico em VA, é o único que apresenta um ombro em 223 K (-50 °C). Já o PVAc tem seu maior pico em 280 K (7 °C), alguns graus abaixo do valor da temperatura de transição vítrea medido por DSC (30 °C). Ainda pode-se ver um ombro muito suave e largo, centrado em 230 K e, finalmente, uma relaxação bem definida em 140 K.

Esses valores são apresentados na Tabela 6 com as propostas de atribuição, podendo também ser visualizados por meio do gráfico da Figura 27. A comparação feita na Tabela 6 com os valores encontrados por DSC indica que a relaxação β dos copolímeros é a responsável pela T_g observada por DSC. A T_f , como já mencionamos, ocorre a maiores temperaturas que não podem ser atingidas por DMA devido ao escoamento das amostras. Mais adiante, estes resultados serão comparados com aqueles obtidos para partes destas mesmas amostras, usando a técnica de luminescência.



Os valores obtidos a partir do módulo de perda (G'') - Figura 26, estão poucos graus abaixo daqueles obtidos analisando $\tan\delta$ - Figura 25. Isto é uma característica da medida e está em concordância com o descrito na literatura para transições que apresentam picos largos [Khanna1985].

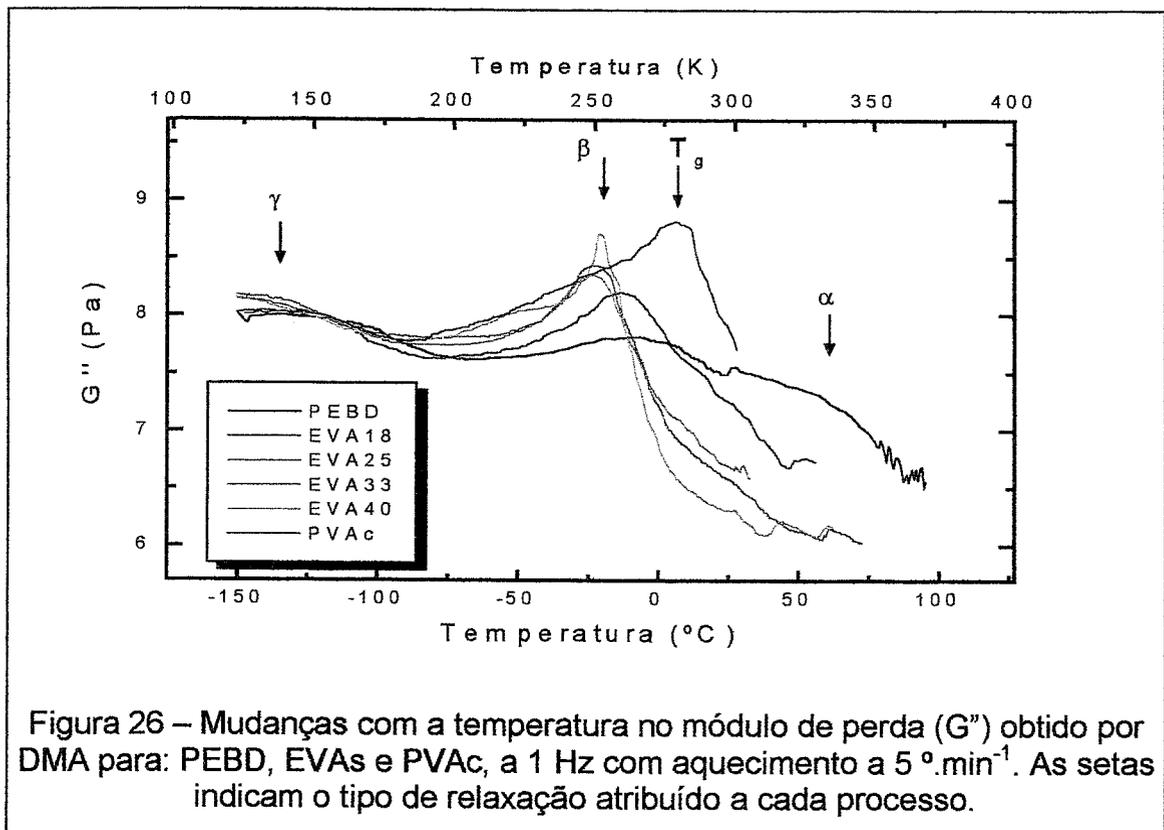
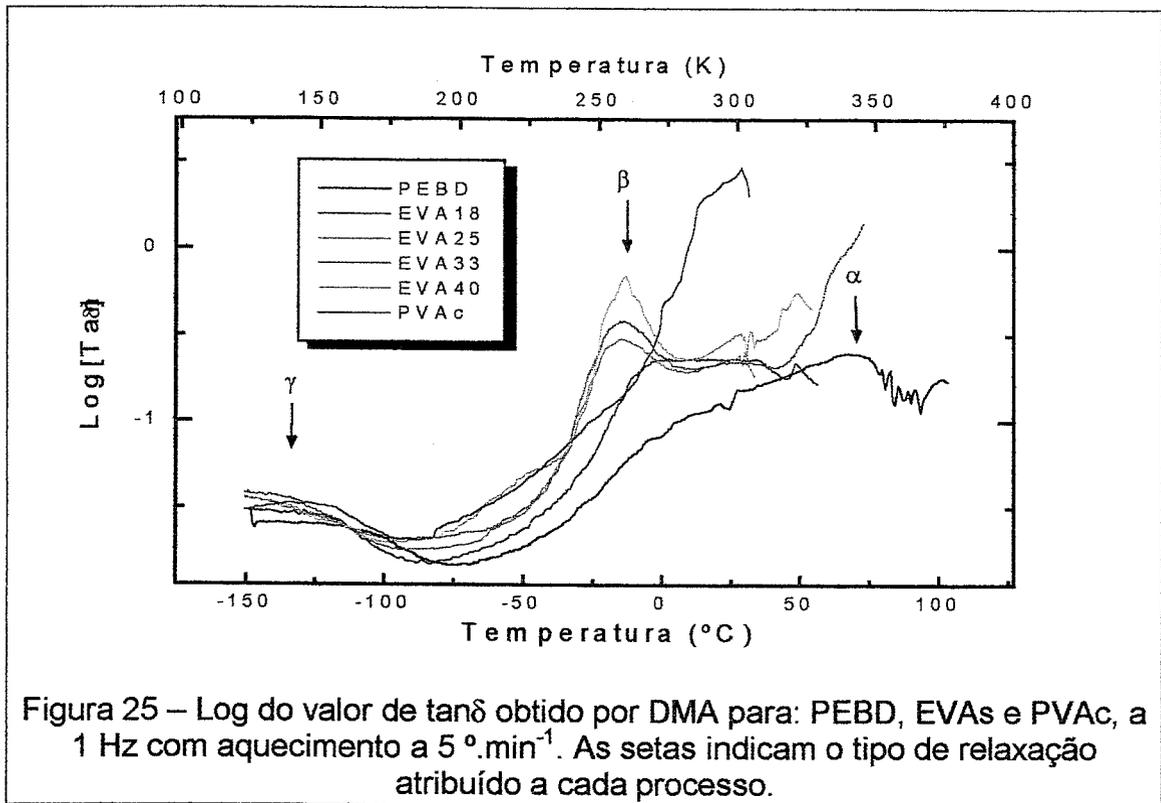


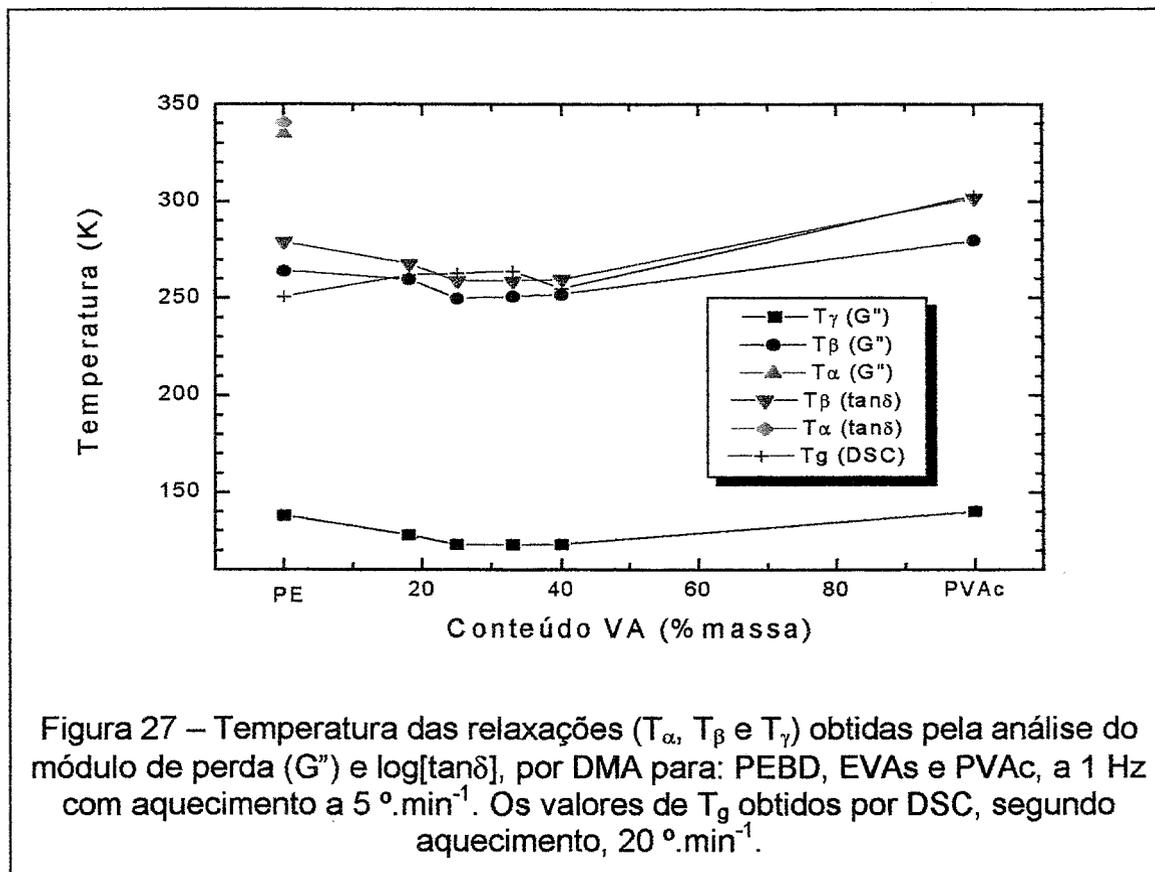
Tabela 6 – Resumo das temperaturas de relaxação de PE, EVAs e PVAc determinados a partir da variação do módulo de perda (G'') e do $\log[\tan\delta]$ (δ), obtidos por DMA. A última coluna apresenta os valores de T_g obtidos por DSC.

Polímero	T_γ (G'') (DMA)	T_β (G'') (DMA)	T_α (G'') (DMA)	T_β (δ) (DMA)	T_α (δ) (DMA)	T_g (K) (DSC)
PEBD	138	264	335	279	341	251
EVA18	128	260	-	268	-	262
EVA25	<123	250	-	259	-	263
EVA33	<123	251	-	259	-	264
EVA40	123	252	-	260	-	255
PVAc	140	280	-	302	-	303

O fato que se destaca e que já é conhecido por outros trabalhos [Brogly1997, Woo1994] é que o valor da T_β ou T_g dos copolímeros se mantém praticamente constante nos EVA estudados, enquanto que os valores de T_f e a cristalinidade sofrem sensível decréscimo com a variação do conteúdo de VA.

Dlubek [Dlubek2000] oferece a seguinte explicação para esse fenômeno: o PEBD contém ramificações curtas distribuídas aleatoriamente na cadeia principal. As partes que contém as ramificações são rejeitadas da fase cristalina, sendo responsáveis pela baixa cristalinidade. A copolimerização com VA resulta na inserção aleatória de ramificações acetato que são também rejeitadas do cristal, aumentando a quantidade de fase amorfa a custa de diminuição da fase cristalina, de forma que a concentração *total* de ramificações curtas se mantém constante na fase amorfa. Somente após toda a fase cristalina ser consumida (~45 %VA) o aumento adicional da quantidade de VA se reflete em um aumento da concentração de ramificações acetato na fase amorfa. Conforme mostrado ainda no trabalho de Dlubek, isto leva à diminuição do volume livre a medida que aumenta a percentagem de VA, levando a um aumento de T_g e T_β até atingir o valor correspondente ao PVAc.

Como já foi demonstrado por Bensason [Bensason1996], o aumento da quantidade de ramificações curtas nos PEs produz abaixamento de cristalinidade e da T_f mas não afeta o valor da T_β de maneira significativa. O que Dlubek postula é que o aumento de volume livre provocado pelos grupos VA é similar ao de uma ramificação curta. O fato de que estes grupos sejam mais polares não se torna importante até que concentrações suficientemente altas de VA permitam a interação entre esses grupos dispersos na matriz polietilênica. Isso aparentemente só acontece após 45% em massa de VA, quando o volume livre médio dos espaços abertos no interior dos copolímeros começa a diminuir [Dlubek2000]. Dois motivos podem explicar este comportamento: primeiro, em EVA45 temos 21 mol% de grupos VA, ou 10,5% de ramificações acetato, o que significa que dois grupos VA são separados por 9 unidades CH_2 , em média, dentro da cadeia polimérica principal (ver item 1.2.). Segundo, a partir de EVA45 o desaparecimento da cristalinidade aumenta a mobilidade das cadeias, facilitando a interação entre os grupos VA próximos.



Assim, nos copolímeros, a diminuição da fase cristalina, rica em PE ocorre simultaneamente à incorporação dos grupos VA, resultando em uma maior quantidade de fase amorfa onde o volume livre é constante devido aparentemente ao fato de que esses efeitos se compensam. Uma evidência experimental recente de nosso grupo de pesquisa é a comprovação de que a composição da fase amorfa varia continuamente com a variação do conteúdo de VA [Prado2000].

Nesse trabalho se mostrou que a relação das bandas vibracionais 1/3 da fluorescência do pireno varia de forma praticamente linear com o conteúdo de VA (em massa) nos copolímeros [Prado2000]. O aumento no conteúdo de VA e a diminuição na cristalinidade devem produzir uma variação muito pequena no volume livre de maneira similar ao que ocorre no PE com diferentes conteúdos de ramificações mas a polaridade da fase amorfa e interfacial varia continuamente pois, no caso dos EVAs, são grupos VA polares os responsáveis pela diminuição da cristalinidade.

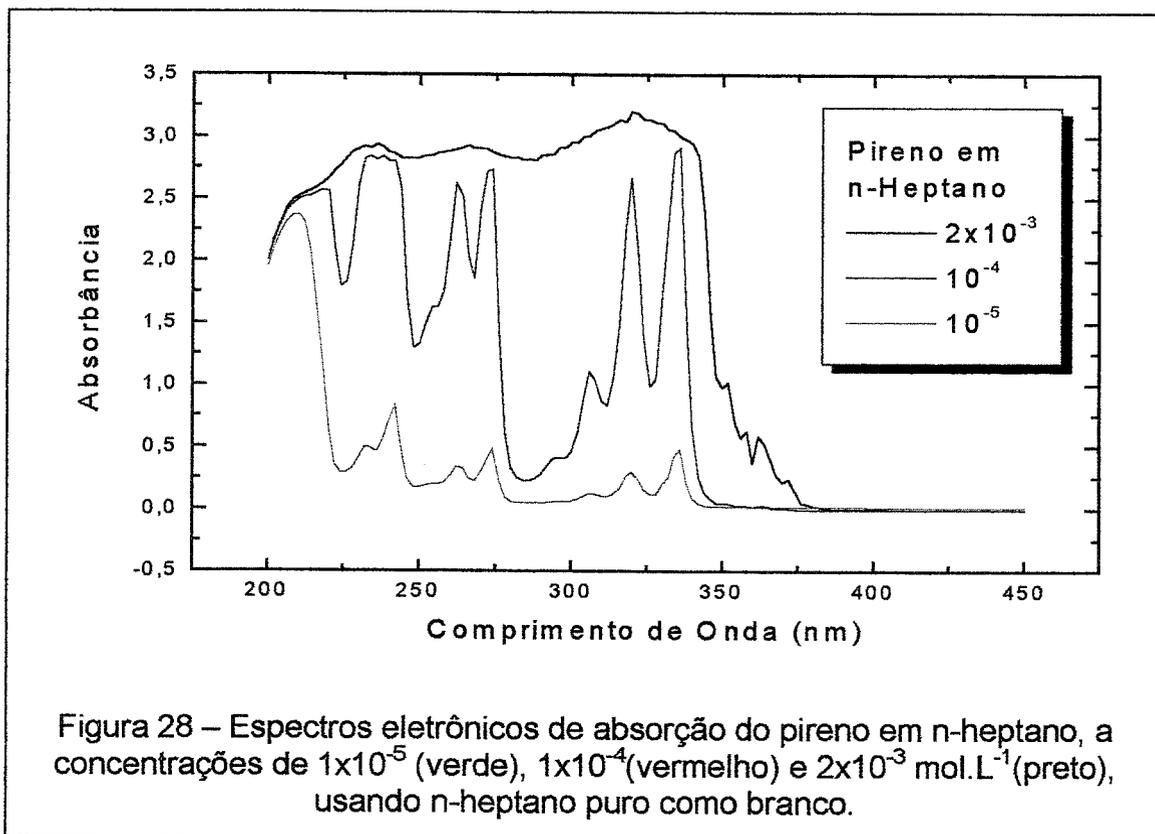
4.3. Espectrofotometria eletrônica de absorção

Neste item serão apresentados estudos preliminares das propriedades espectroscópicas (absorção e de fluorescência) do pireno em soluções para subsidiar, posteriormente a análise dos espectros deste fluoróforo sorvido na massa dos polímeros.

Desta forma foram escolhidos quatro solventes (tolueno, isoctano, n-heptano e acetato de etila) de grau de pureza espectroscópico sendo registrados espectros eletrônicos de absorção na região ultravioleta no espectrofotômetro HP 8452, citado no item 3.3. Os espectros eletrônicos de absorção no intervalo de 190 a 450 nm dos mesmos quando em solução a diferentes concentrações (2×10^{-3} , 1×10^{-4} e 1×10^{-5} mol.L⁻¹) estão mostrados na Figura 28 e Figura 29.

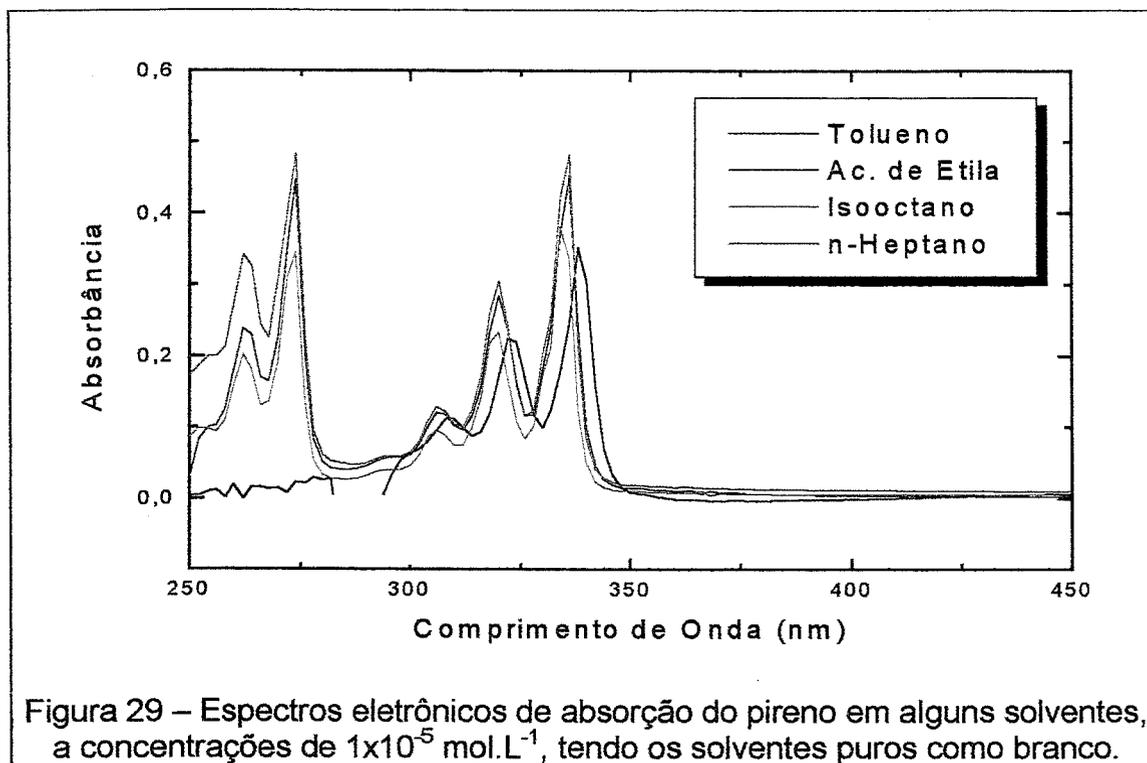
Na Figura 28 observa-se o efeito da concentração de pireno sobre seu próprio espectro de absorção, similar ao registrado na literatura [Wang1996]. Observa-se o aparecimento de absorção entre 350 e 370 nm para as concentrações mais altas, devido baixa absorptividade dessa transição. As denominações para as bandas de absorção são ¹L_b, ¹L_a, ¹B_b e ¹B_a, situadas em 373, 340, 275 e 243 nm, respectivamente [Yoshinaga1977].

Os espectros eletrônicos de absorção do pireno em diferentes solventes estão na Figura 29. Observa-se neste caso, que o efeito da polaridade do solvente interfere muito pouco nos valores dos comprimentos de onda dos espectros de absorção, o que é bem conhecido para o caso do pireno e de vários outros hidrocarbonetos aromáticos condensados [Birks1970].



Os espectros eletrônicos de absorção do pireno em alguns solventes com diferentes polaridades estão na Figura 29 e mostram que a polaridade do solvente interfere muito pouco nos valores dos comprimentos de onda das bandas, o que é bem conhecido para o caso do pireno e de vários outros hidrocarbonetos aromáticos condensados [Birks1970]. Os espectros para o pireno mostram que o perfil e as

posições das bandas se mantêm e somente no caso das soluções em tolueno sofrem um deslocamento de ~ 2 nm para maiores comprimentos de onda em relação aos demais.



4.4. Espectroscopia de Fluorescência do Pireno em solução

Os espectros desta seção foram obtidos na aparelhagem descrita no item 3.3.4., todos a temperatura ambiente. Considerando-se os espectros de absorção, mostrados anteriormente, selecionou-se para a obtenção dos espectros de fluorescência o comprimento de onda de excitação: 338 nm para o pireno.

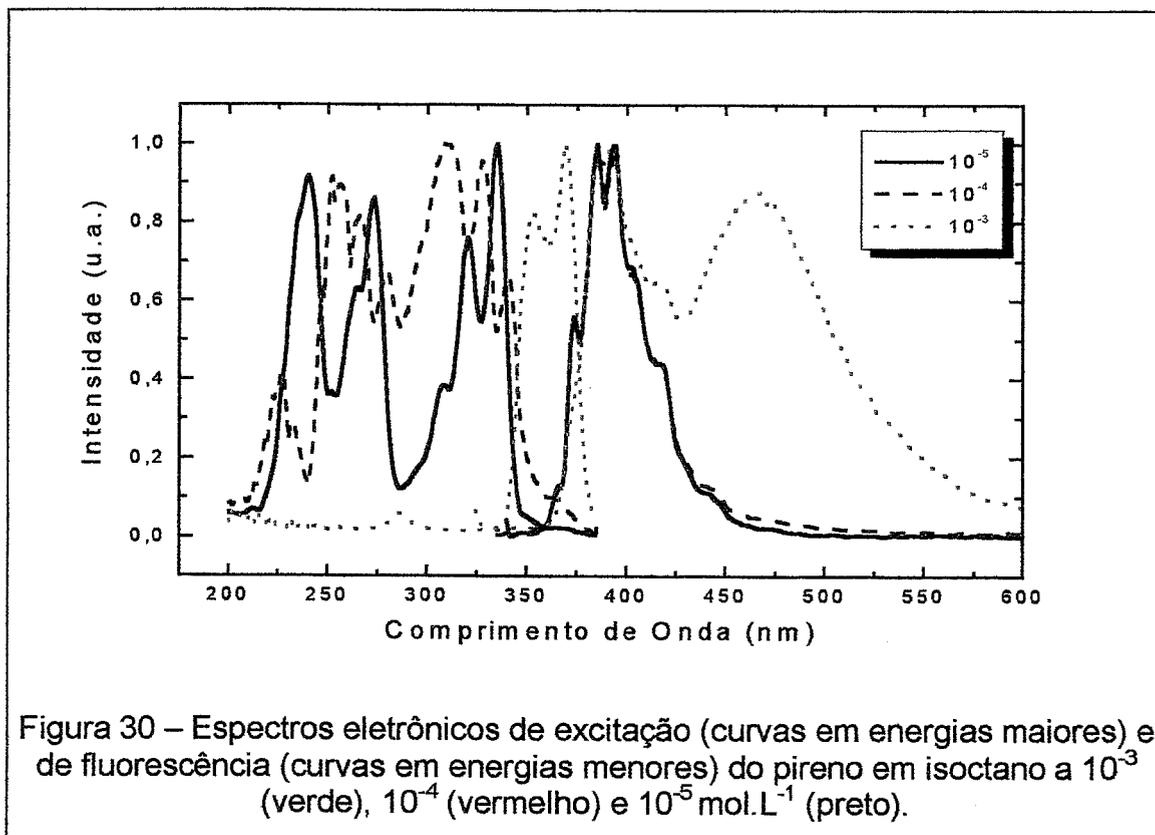
4.4.1 Nos solventes

Os espectros de excitação e de emissão do pireno em isoctano estão mostrados na Figura 30. Nota-se que estes espectros são bastante alterados pelo aumento da concentração. O espectro de excitação do pireno, obtido na concentração de 10^{-5} mol.L⁻¹ é semelhante ao obtido por espectroscopia de absorção conforme mostrado na Figura 28. Na concentração de 10^{-4} mol.L⁻¹, porém, já há uma grande alteração do perfil do espectro de excitação, provavelmente devida à absorção de dímeros pré-formados de pireno presentes. Observa-se entretanto que os espectros de fluorescência das soluções de 10^{-5} e 10^{-4} mol.L⁻¹ são idênticos, somente havendo emissão de excímeros para concentração de 10^{-3} mol.L⁻¹,

identificada pela banda não-estruturada centrada em ~ 480 nm [Bokobza1990]. O espectro de excitação poderá ser usado, portanto, como uma forma de verificação qualitativa da concentração local de pireno sorvido em filmes [Prado2000].

A emissão fluorescente do pireno nos diferentes solventes usados se altera muito pouco. O tolueno estabiliza o estado excitado destas moléculas de forma mais eficiente do que os demais solventes usados, diminuindo a energia envolvida nas transições, cujos espectros se deslocam para maiores comprimentos de onda. [Birks1970]. Quando o solvente é acetato de etila (não mostrado) a fluorescência acompanha a do heptano. Este resultado indica que se deva esperar que pouco deslocamento espectral por efeito do solvente por efeito da polaridade das matrizes poliméricas usadas neste trabalho

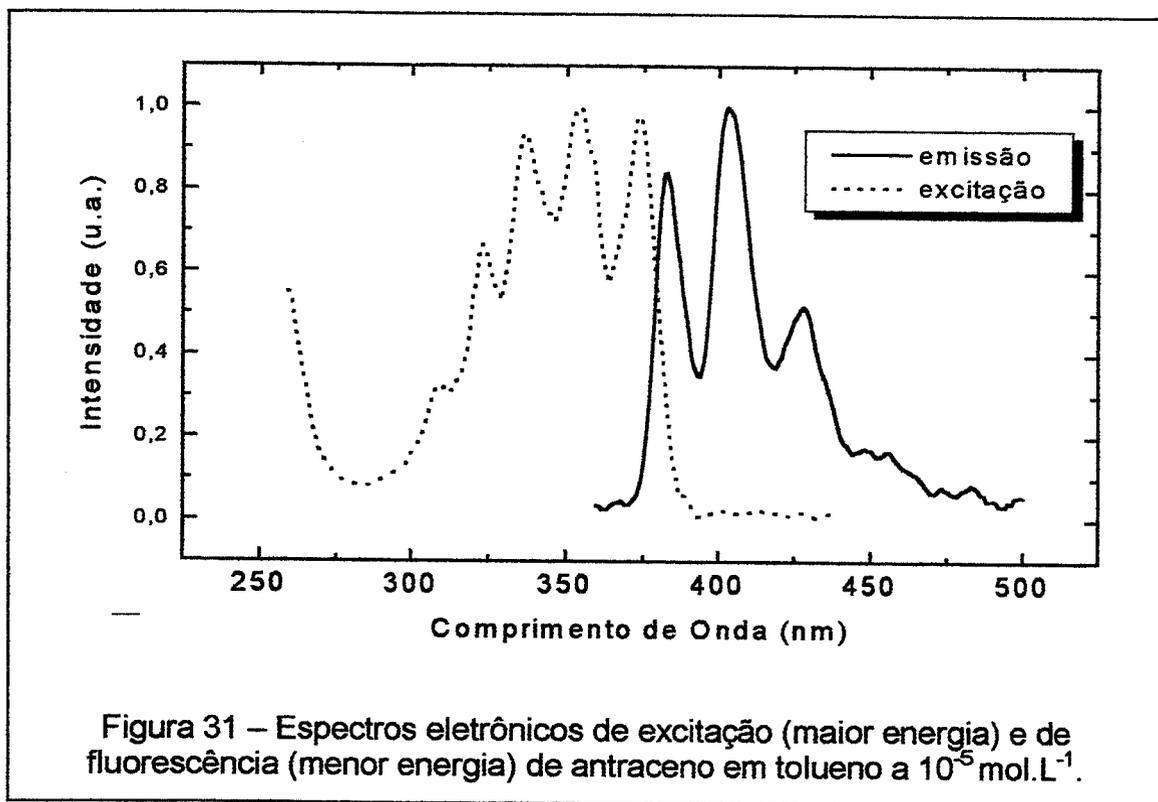
A Figura 30 mostra outra característica do espectro de fluorescência do pireno. Ao contrário de muitas moléculas aromáticas fluorescentes, o pireno não apresenta uma forte sobreposição entre espectros de excitação e emissão. Isto se deve ao fato de que a transição eletronicamente pura de $S_0 \rightarrow S_1$ é fortemente proibida por simetria e, portanto, aparece como uma banda muito fraca nos espectros eletrônicos de absorção. A transição inversa $S_1 \rightarrow S_0$ resulta no espectro de fluorescência devido à eficiência no acoplamento vibracional com os modos normais de vibração de simetria adequada. Já em altas concentrações aparece uma nova banda de absorção entre 350 e 380 nm, que é devida aos dímeros formados no estado eletrônico fundamental [Wang1996].



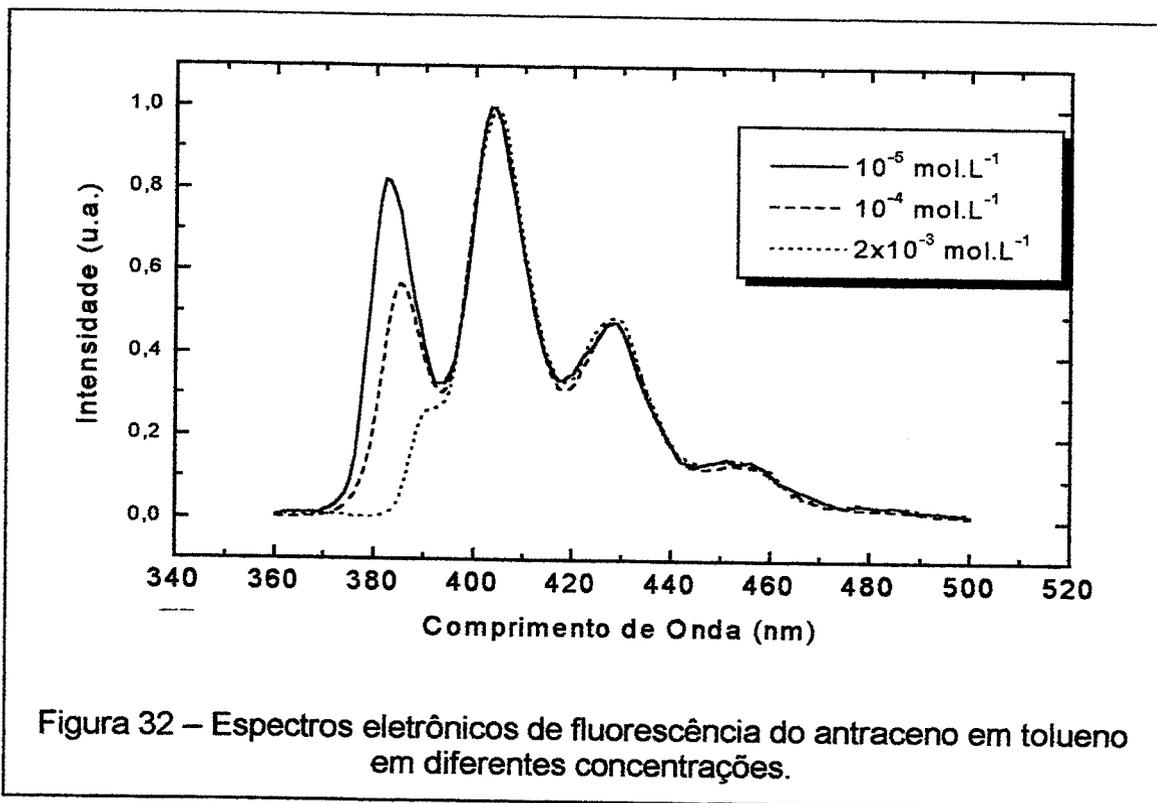
Dímeros excitados (excímeros) de pireno emitem uma banda larga (sem estrutura vibracional) de fluorescência centrada em 480 nm. Emissão nessa região é indicativo de alta concentração de moléculas de pireno no meio. A fotofísica dos excímeros é diferente da das moléculas isoladas. Assim, utilizou-se essa região como forma de monitorar excesso de concentração de pireno.

A migração de energia ocorre de maneira muito clara no antraceno. Esta molécula está sendo apresentada aqui para mostrar esse efeito sobre os espectros de fluorescência, visto que o mesmo efeito ocorre, em menor extensão, no pireno. Na Figura 31 são mostrados os espectros de excitação e fluorescência do antraceno a 10^{-5} mol.L⁻¹. Os espectros de excitação do antraceno a 10^{-5} mol.L⁻¹ e 10^{-4} mol.L⁻¹ (não mostrados) são similares, indicando que nessa ordem de grandeza de concentração não há formação de dímeros. Em baixas concentrações os espectros de excitação e de fluorescência se aproximam de imagens especulares e ocorre uma pequena superposição na região entre 350 e 400 nm, como mostra a Figura 31.

Quando a concentração aumenta, ocorre uma diminuição relativa da banda 0,0 (a banda de maior energia do espectro de fluorescência) centrada em 382-383 nm, como mostra a Figura 32.



Isto se deve a que as energias correspondentes a esta banda podem ser absorvidas por outras moléculas de antraceno. A probabilidade de que o fóton emitido encontre outra molécula de antraceno no estado eletrônico fundamental antes de abandonar o meio aumenta com a concentração, mantido o mesmo caminho óptico no filme.



O resultado disso é que nos espectros de fluorescência do antraceno a intensidade dessa banda decresce, como mostra a Figura 32. Desta forma, o efeito de concentração pode ser estimado pela relação entre as duas primeiras bandas do antraceno. Este fenômeno é denominado auto-absorção e reemissão e se deve a um processo trivial de transferência de energia, como foi visto na seção 1.3.1.2 [Birks1970].

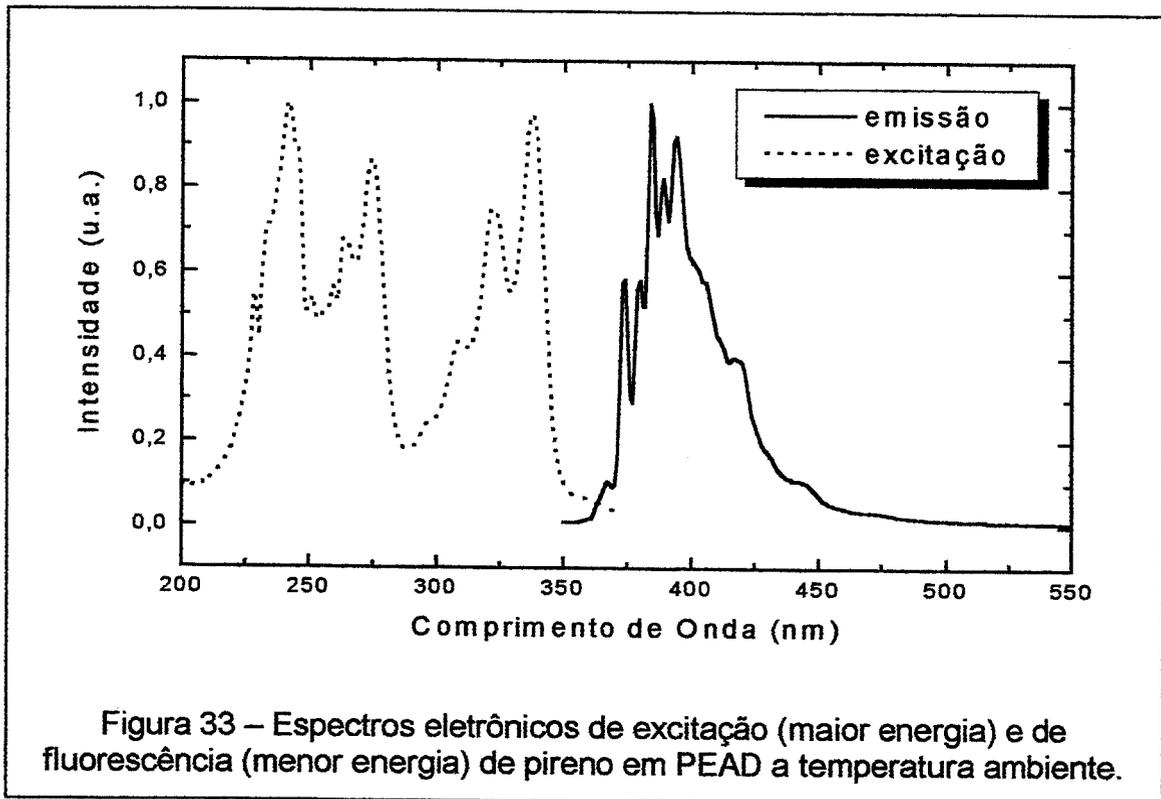
4.4.2. Nas amostras de polímeros

O objetivo destas medidas foi obter os espectros de fluorescência do pireno e do antraceno sorvidos nos filmes e de verificar como estes se comparam com os dos solventes.

A Figura 33 mostra os espectros de emissão e excitação obtidos para pireno sorvido em PEAD. Pode-se verificar que o máximo da banda de excitação do pireno se situa em 338 nm, que foi o comprimento de onda escolhido como padrão para as excitações para obter os espectros de fluorescência.

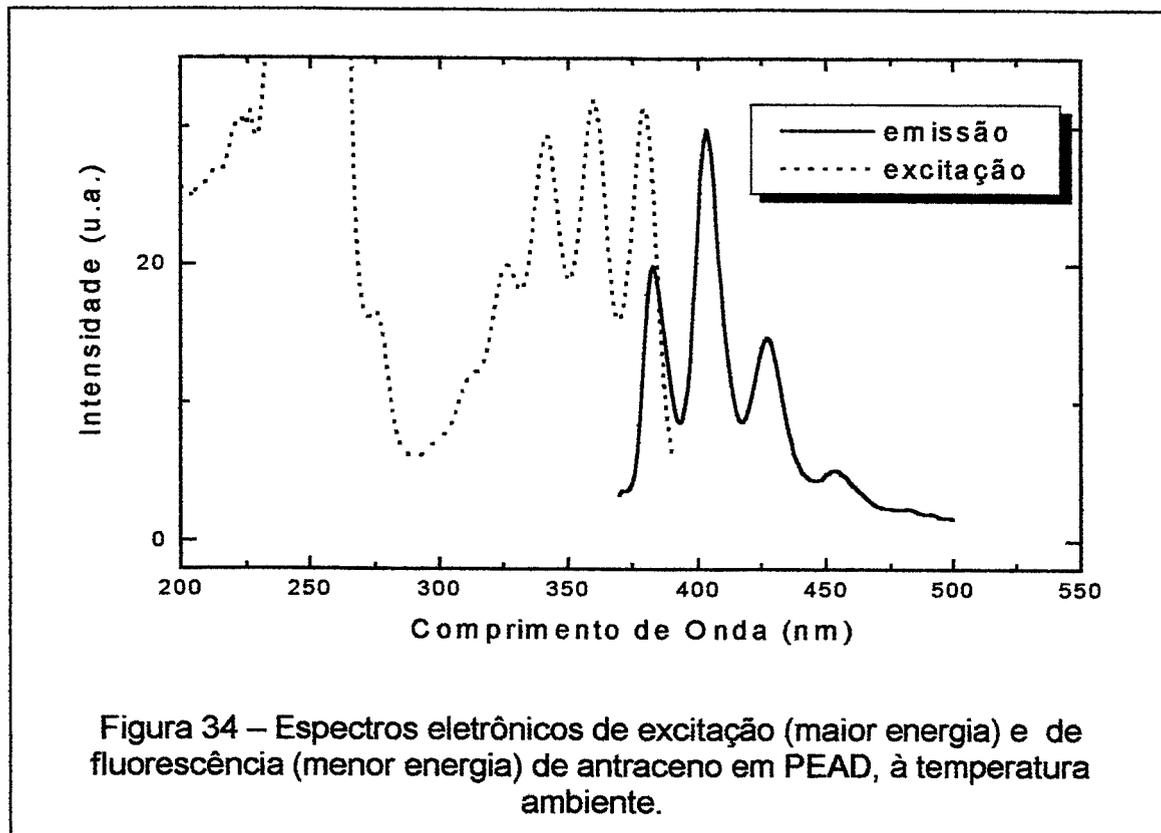
Comparando o espectro de excitação da Figura 33 com os da Figura 30 (pireno em isoctano) pode-se afirmar que o pireno neste filme está em uma concentração equivalente à de 10^{-5} mol.L⁻¹ ou menor e que não há formação de dímeros ou excímeros. Como já foi discutido anteriormente (item 1.3.1.2.), a sorção do pireno em PE se dá na zona amorfa e interfacial entre as regiões cristalinas e amorfas. Apesar disto diminuir o volume disponível para o pireno no interior dos polímeros semi-cristalinos, nota-se também, como esperado, a ausência de emissão devida a excímeros de pireno cujo máximo se situa em 480 nm. Além da baixa

concentração, contribui para a ausência da formação de excímeros de pireno o fato de que o volume médio dos espaços abertos nas matrizes de PE ($0,186 \text{ nm}^3 = 186 \text{ \AA}^3$, a temperatura ambiente, segundo [Diubek2000]) é menor que o volume de uma única molécula de pireno [Zimmerman1998], diminuindo a possibilidade de formação de dímeros de pireno no estado fundamental.



Pode-se também perceber, na Figura 33, que ocorre uma pequena superposição dos espectros de excitação e de fluorescência no caso do pireno que é muito menor do que no caso do antraceno, como observado no caso dos solventes. Na Figura 33 se observa ainda que a intensidade relativa da banda vibracional 1 é muito menor que a 3 no espectro de fluorescência, coerentemente com o fato de que o PEAD forma um meio apolar e a emissão do pireno é sabidamente dependente do meio em que se encontra [Kalyanasundaram1977]. A relação de intensidades destas duas bandas se correlaciona diretamente com as polaridades dos solventes [Kalyanasundaram1977]. Este efeito será abordado em mais detalhe posteriormente.

No caso do antraceno em PEAD, Figura 34, não ocorrem mudanças significativas nas posições e na forma dos espectros de excitação e de fluorescência em relação ao comportamento em solução. Os espectros de excitação e emissão se sobrepõem em torno da primeira banda de fluorescência e as intensidades relativa das bandas 1 e 2 indicam se está ou não havendo auto-absorção e re-emissão nas concentrações usadas. Particularmente no caso apresentado, observa-se que está ocorrendo um processo parcial de auto-absorção e re-emissão da fluorescência, dada a pequena relação entre as intensidade das bandas 1 e 2.



4.5. Efeito do tempo de imersão

Para se estabelecer o tempo adequado de imersão das amostras dos polímeros na solução contendo as sondas fluorescentes, de modo a obter concentrações adequadas das sondas sorvidas, verificou-se o efeito decorrente do tempo em que os filmes ficaram em contato com a solução que as continha. Assim, algumas amostras de filmes foram imersas em solução de pireno 10^{-5} mol.L⁻¹ em isoctano por tempos de exposição bastante diferentes. A Figura 35 mostra os espectros de fluorescência do pireno em PEBD nestes diferentes tempos de imersão (de 4 horas a 2 meses). Os espectros de fluorescência mostrados na Figura 35 para várias amostras foram obtidos sob condições experimentais rigorosamente equivalentes (temperatura, abertura das fendas, constante de tempo do amplificador “lock-in”) A temperatura em que foram medidos foi de 20 K. Observa-se que estes têm alguma variação nas intensidades relativas das bandas, ocorrendo um pequeno decréscimo na intensidade da banda 1, provavelmente devido a transferência trivial de energia, que no presente caso é pouco eficiente Figura 36. Observa-se também que não houve formação de excímeros e que a relação de intensidades das bandas 1 e 3 não foi sensivelmente alterada. O detalhe da Figura 35 mostra a banda 5 do pireno cuja intensidade pode ser relacionada com a concentração da sonda [Biscoglio1999]. Nota-se que da mesma forma que existe uma pequena diminuição na intensidade da banda 1, existe um pequeno aumento de intensidade na região de energias menores do espectro de fluorescência quando o tempo de imersão aumenta.

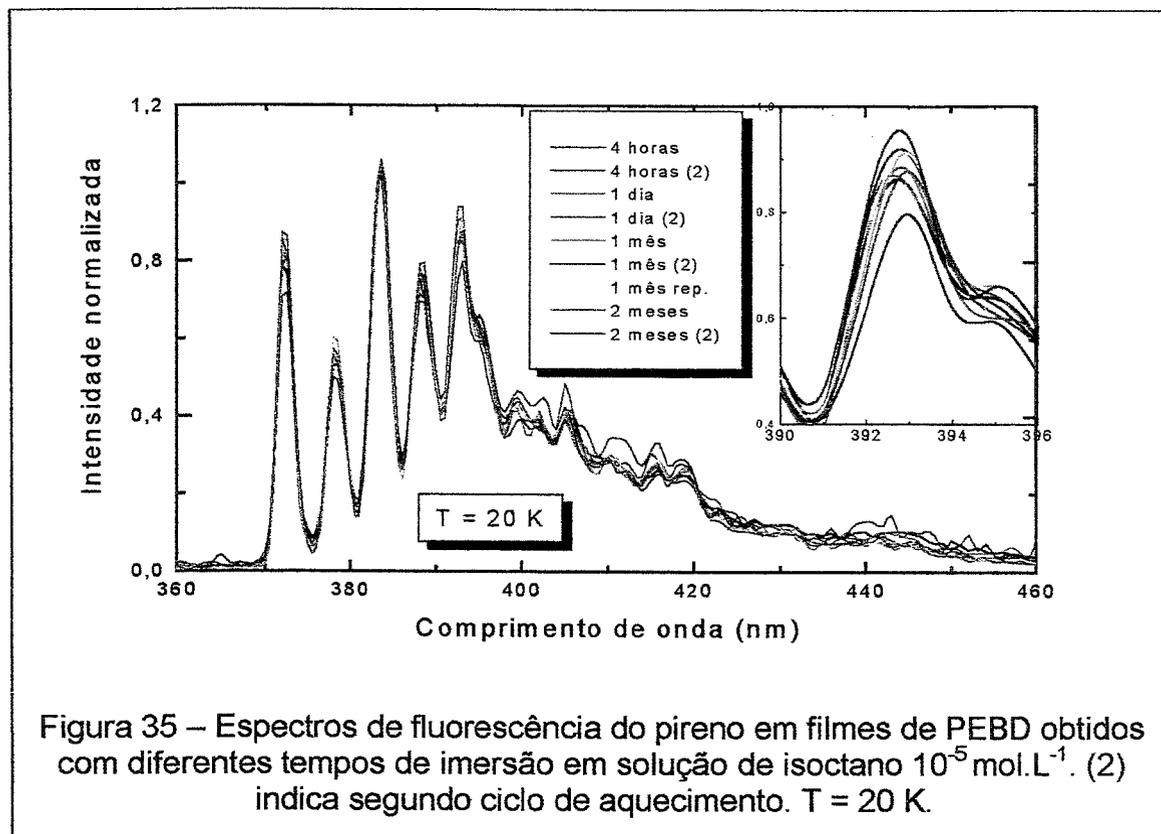


Figura 35 – Espectros de fluorescência do pireno em filmes de PEBD obtidos com diferentes tempos de imersão em solução de isoctano $10^{-5}\text{ mol.L}^{-1}$. (2) indica segundo ciclo de aquecimento. $T = 20\text{ K}$.

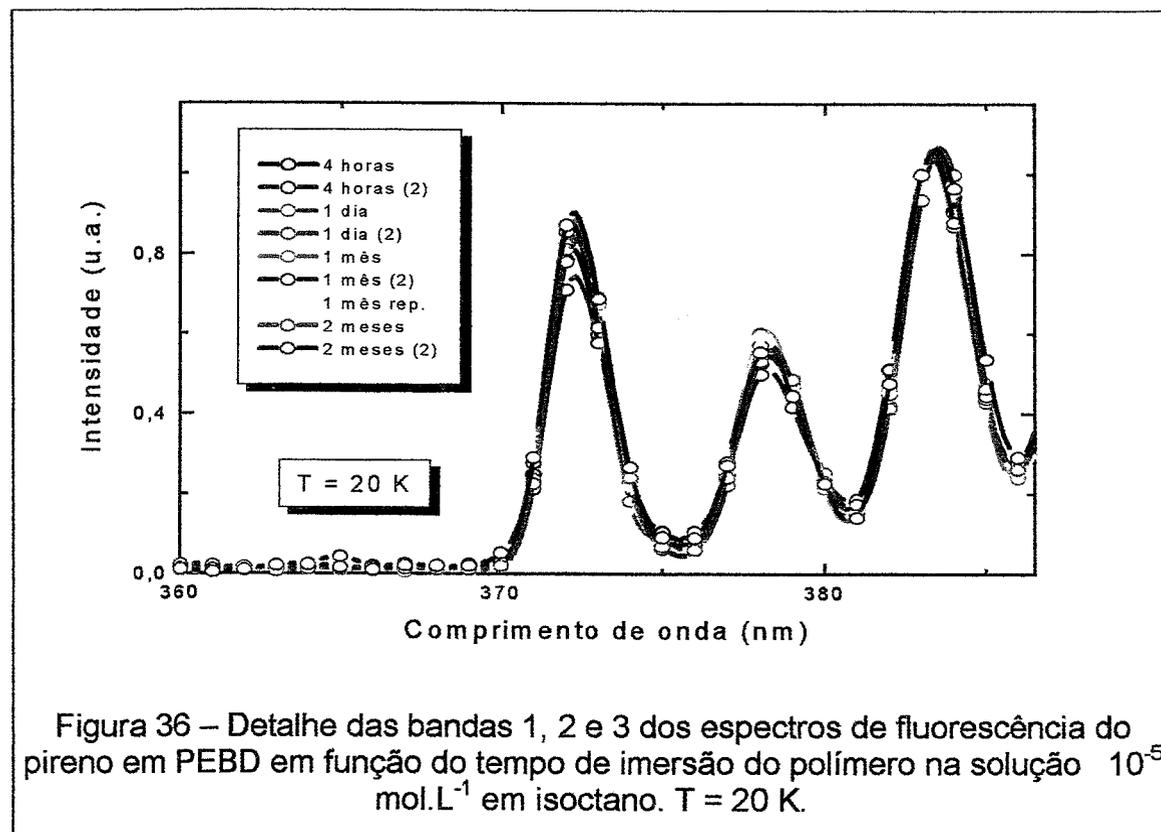


Figura 36 – Detalhe das bandas 1, 2 e 3 dos espectros de fluorescência do pireno em PEBD em função do tempo de imersão do polímero na solução $10^{-5}\text{ mol.L}^{-1}$ em isoctano. $T = 20\text{ K}$.

Isto está indicando que existe a formação de espécies moleculares agregadas, fora da configuração que resulta na formação dos excímeros do pireno [Prado2000]. Em PEAD (não mostrado) os espectros têm o mesmo comportamento que o PEBD.

4.6. Efeito da polaridade do meio sobre a relação das bandas 1/3 do espectro do pireno

As bandas vibracionais características da emissão fluorescente do pireno, assim como o de outros hidrocarbonetos aromáticos, se devem às diferenças de energia entre os modos vibracionais da molécula. Assim, quando ocorre um decaimento de um elétron do estado vibracional mais baixo do nível S_1 para o nível S_0 (chamada transição 0-0) temos a transição de maior energia, no caso do pireno representada pelo pico 1 [Vigil1997]. Decaimentos de S_1 para níveis vibracionais excitados de S_0 terão energias características e serão separados de acordo com os níveis de energia dos diferentes modos vibracionais. A dependência da relação das bandas 1 e 3 com a polaridade dos solventes é devida às diferenças entre os mecanismos de acoplamento nas diferentes bandas vibracionais e aparece para alguns hidrocarbonetos aromáticos condensados. Recebe, muitas vezes o nome de efeito Hamm [Karpovich1995, Kalyanasundaram1977].

A banda em ~ 372 nm é denominada banda vibracional 1 do espectro de fluorescência do pireno [Kalyanasundaram1977]. As demais são numeradas em ordem decrescente de energia da 2 até a 5. A Figura 37 demonstra os resultados experimentais, onde se pode observar o efeito da polaridade do meio sobre as intensidades relativas das bandas 1 e 3 do espectro de emissão do pireno sorvido em alguns polímeros, a 20 K. Na Figura 37 a intensidade da banda 3 foi normalizada para todos os espectros a fim de facilitar a comparação. Foi determinado que a relação 1/3 não depende do comprimento de onda escolhido para a excitação da amostra, como mostra a Figura 38 para o pireno em EVA25. O valor desta relação foi de $0,809 \pm 0,010$ para a relação 3/1. Valores para esta relação podem ser encontrados na literatura e se constituem na chamada escala "py" de polaridade do pireno, normalmente a 298K [Kalyanasundaram1977].

Na Tabela 7 podem ser vistos os valores da relação 3/1 nos polímeros e nos solventes estudados. Preservamos aqui a notação original do trabalho de Kalyanasundaram (relação 3/1) embora no resto do trabalho usemos a relação 1/3. Estes foram valores médios de vários espectros da mesma amostra, conforme será comentado mais adiante. A polaridade determinada desta forma é também uma indicação da localização das moléculas de pireno na matriz polimérica. Observou-se que em relação à polaridade as amostras podem ser organizadas em : $PEBD \cong PEAD < EVA-9 < EVA-18 < EVA-25 < EVA-33 < EVA-40 < PVAc$. Esta ordem reflete a polaridade média percebida pelo conjunto das moléculas de pireno e é praticamente a mesma que se observa a temperatura ambiente [Prado2000]. Isto é uma evidência de que o pireno não se aloja no interior dos cristais, de composição praticamente constante (cadeias de polietileno), mas nas regiões amorfas e interfaciais, visto que é nestas regiões que a polaridade varia com a composição dos copolímeros.

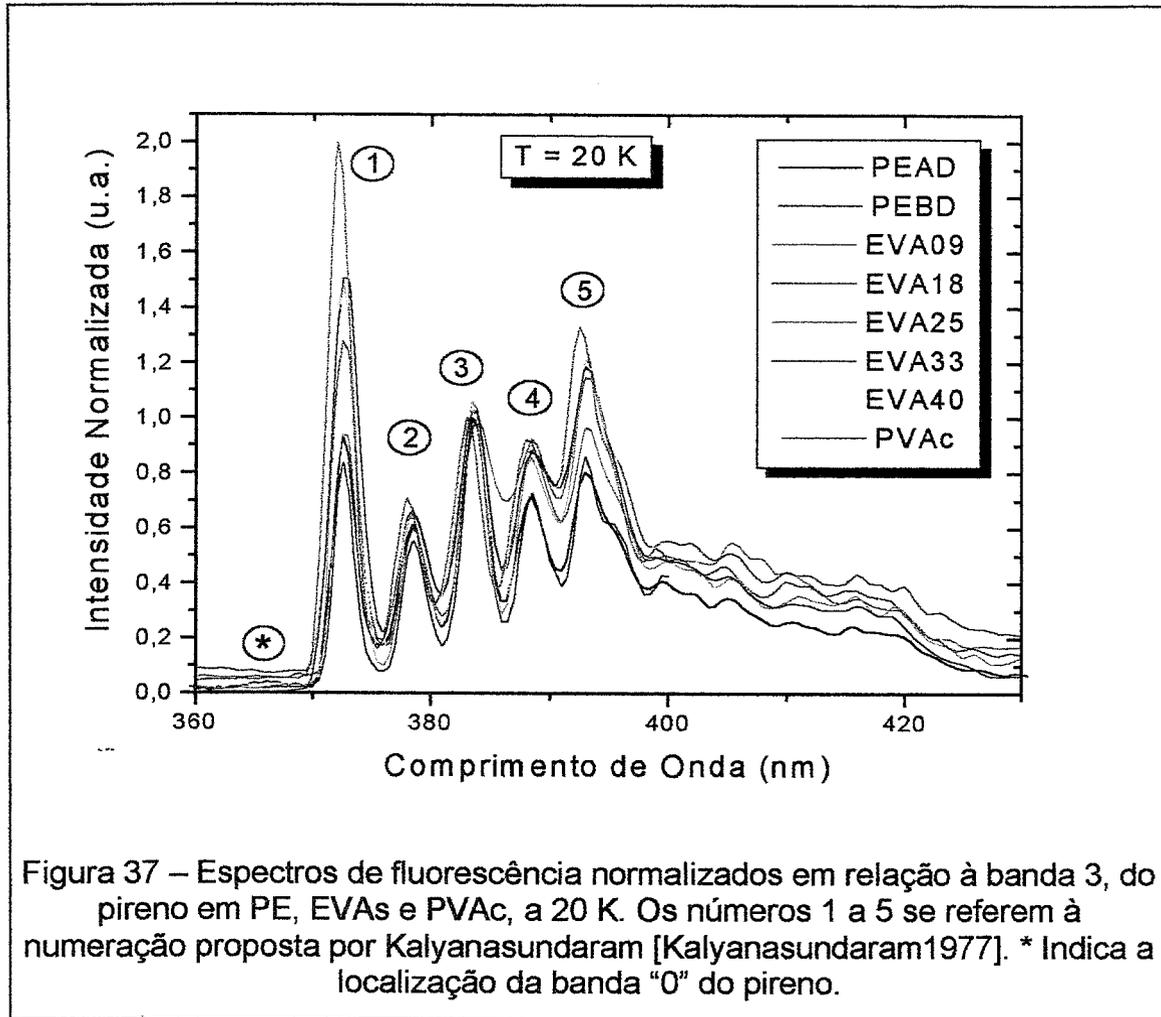
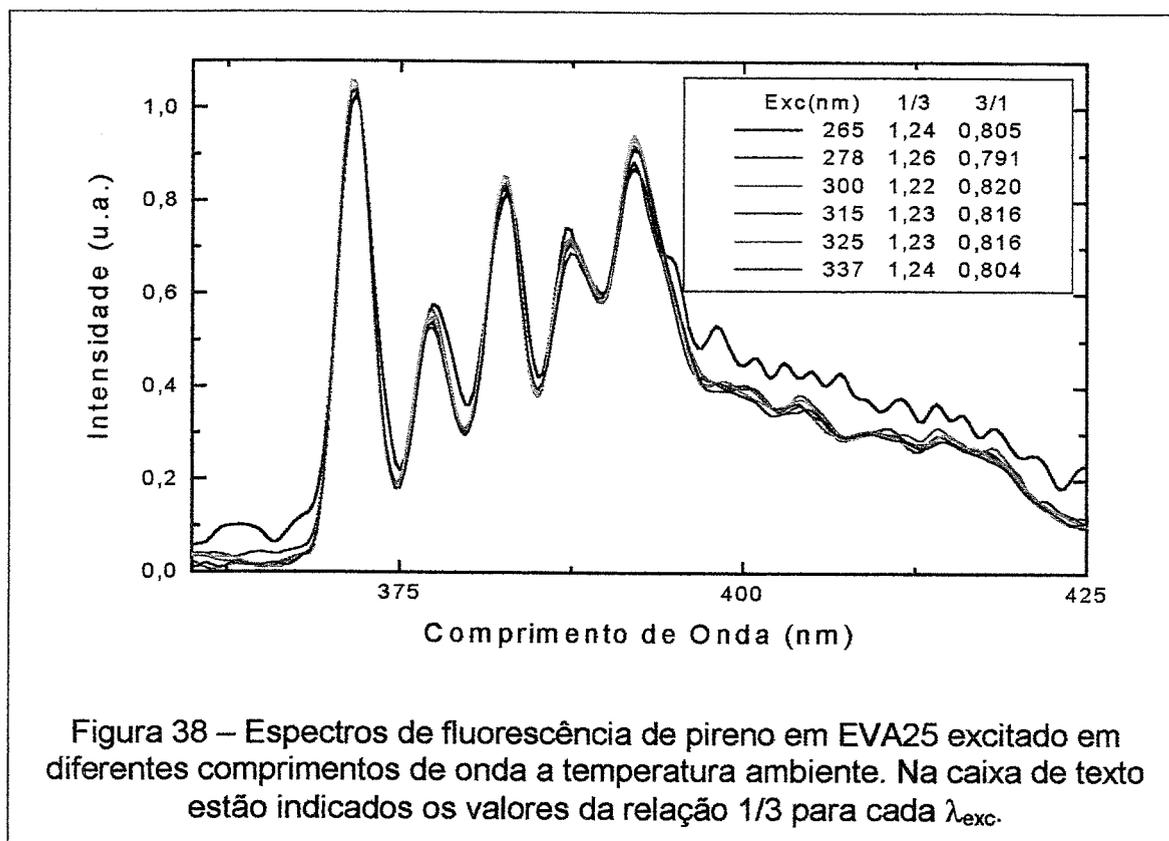


Tabela 7 – Relação entre as intensidades das bandas 3/1 do espectro de fluorescência do pireno em alguns solventes [Kalyanasundaram1977] em comparação com polímeros a 295K.

solvente	3/1	polímero	3/1
acetato de etila	0,69	PVAc	0,6
CH ₂ Cl ₂	0,73	EVA40	0,9
ácido acético	0,77	EVA33	0,9
C ₄ H ₈ O (THF)	0,83	EVA25	1,2
etanol	0,91	EVA18	1,0
p-xileno	1,00	EVA09	1,3
n-hexano	1,65	PEAD	1,6
isooctano	1,68	PEBD	1,8



Outro aspecto importante que as bandas vibracionais permitem analisar, são as relações entre suas intensidades como ferramentas auxiliares na interpretação dos fenômenos de transferência de energia intermolecular ou de translocação das sondas que estão ocorrendo no interior das matrizes poliméricas.

A relação das intensidades das bandas vibracionais 1/3 do pireno pode variar, como já mostramos, com a polaridade do meio. A origem deste efeito tem sido discutida em termos de perturbações causadas pelo solvente nas direções dos momentos de transição eletrônico do soluto e pela formação de complexos de pireno no estado fundamental com solventes polares [Wehry1990].

A relação 1/3 pode, também, variar devido à migração de energia que reduz a intensidade da banda 1 em relação aos demais. Na migração, um fóton emitido por uma molécula excitada pode ser absorvido por outra no estado fundamental desde que o fóton tenha um valor de energia que esteja dentro do intervalo do espectro de excitação desta última [Turro1991]. Quando se trata de duas moléculas idênticas, a energia que ao mesmo tempo está presente nos fótons emitidos e nos absorvidos é a da banda 0-0. Os fótons emitidos com esta energia são capturados pelas demais moléculas do pireno e os fótons que não possuem energia suficiente para serem reabsorvidos passam livremente. Uma mudança no índice de refração do filme, como consequência de uma relaxação, pode mudar o caminho médio dos fótons dentro do polímero, facilitando a migração e provocando a consequente alteração da relação 1/3. Entretanto este efeito é mais importante quando ocorre uma grande sobreposição entre as bandas 0-0 dos espectros de excitação e de fluorescência, e

portanto, este efeito é mais facilmente visualizado no caso do antraceno do que no caso do pireno embora ambos o apresentem.

4.7. A banda "0" do pireno

Uma observação que por muito tempo passou despercebida [Vigil1997, Vigil1998] é o aumento da intensidade da banda "0" do pireno ao se aquecer a amostra, ao contrário da redução da intensidade esperada e observada para todo o resto do espectro. Esta banda tem energia um pouco maior (365 nm) que o da banda 1 (372 nm) do espectro de fluorescência do pireno, sendo uma banda muito pouco intensa. Este comportamento foi observado para o pireno sorvido em polímeros amorfos, semicristalinos e de variada polaridade como mostra a Figura 39.

Em todos estes casos se pode visualizar um ponto isoemissivo entre as duas bandas citadas, o que indica um equilíbrio térmico de interconversão entre estas duas bandas do espectro.

O fato de que a intensidade relativa desta banda aumenta com o aumento da temperatura, leva à proposição de que isto ocorre provavelmente às custas de uma ativação térmica dos elétrons que emitiriam energia correspondente à banda 1.

Para reforçar que se trata de uma ativação térmica dos elétrons que se encontram em S_1 há duas evidências. A primeira é o ponto isoemissivo mostrado na Figura 39 e que está presente em todas as amostras analisadas. A segunda está no fato de que a razão entre as intensidades das bandas 0 e 1 cresce exponencialmente com a temperatura. Isso está mostrado na Figura 41 onde os pontos experimentais se ajustam bastante bem a um modelo de crescimento exponencial. A banda 0 segue aumentando exponencialmente em relação à 1 mesmo quando a intensidade de ambas decresce, o que caracteriza a ativação térmica. O ajuste da curva de crescimento exponencial da Figura 41 aos pontos experimentais é menos efetivo nas temperaturas finais do ciclo de aquecimento porque a intensidade de fluorescência é sensivelmente reduzida e o ruído tende a ser mais importante.

A Figura 40 mostra que a intensidade da banda "0" ($\lambda_{em} = 365$ nm) varia muito pouco durante os primeiros 150 K. A partir desta temperatura, sua intensidade relativa aumenta até um máximo em $T \sim 350$ K para depois decrescer continuamente. Foi feito um "polimento" ou "suavização" (smooth) dos pontos experimentais utilizando o filtro de Transformada de Fourier do Origin 5.0 (FFT Filter). O resultado é a linha mostrada na Figura 40. A banda em ~ 365 nm, indicada por um * na Figura 37 aumenta de intensidade até temperaturas próximas de 350 K, temperatura na qual a banda 1 tem reduzida sensivelmente sua intensidade. Ambas decrescem dessa temperatura em diante.

4.8. Variações da Fluorescência em função da Temperatura

Neste item serão analisados e apresentados, separadamente, em cada polímero a dependência com a temperatura dos espectros de fluorescência, quando a amostra é submetida a uma programação ascendente de temperatura, que é a condição padrão deste trabalho.

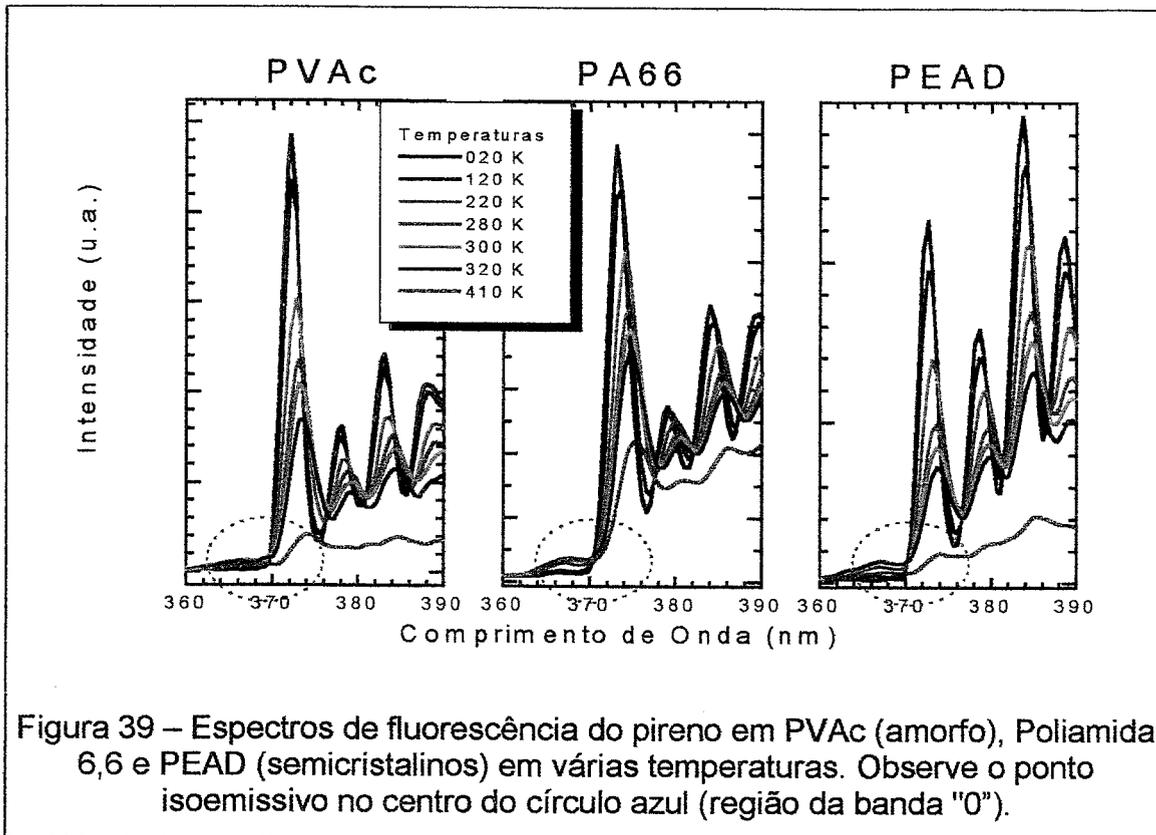


Figura 39 – Espectros de fluorescência do pireno em PVAc (amorfo), Poliamida 6,6 e PEAD (semicristalinos) em várias temperaturas. Observe o ponto isoemissivo no centro do círculo azul (região da banda "0").

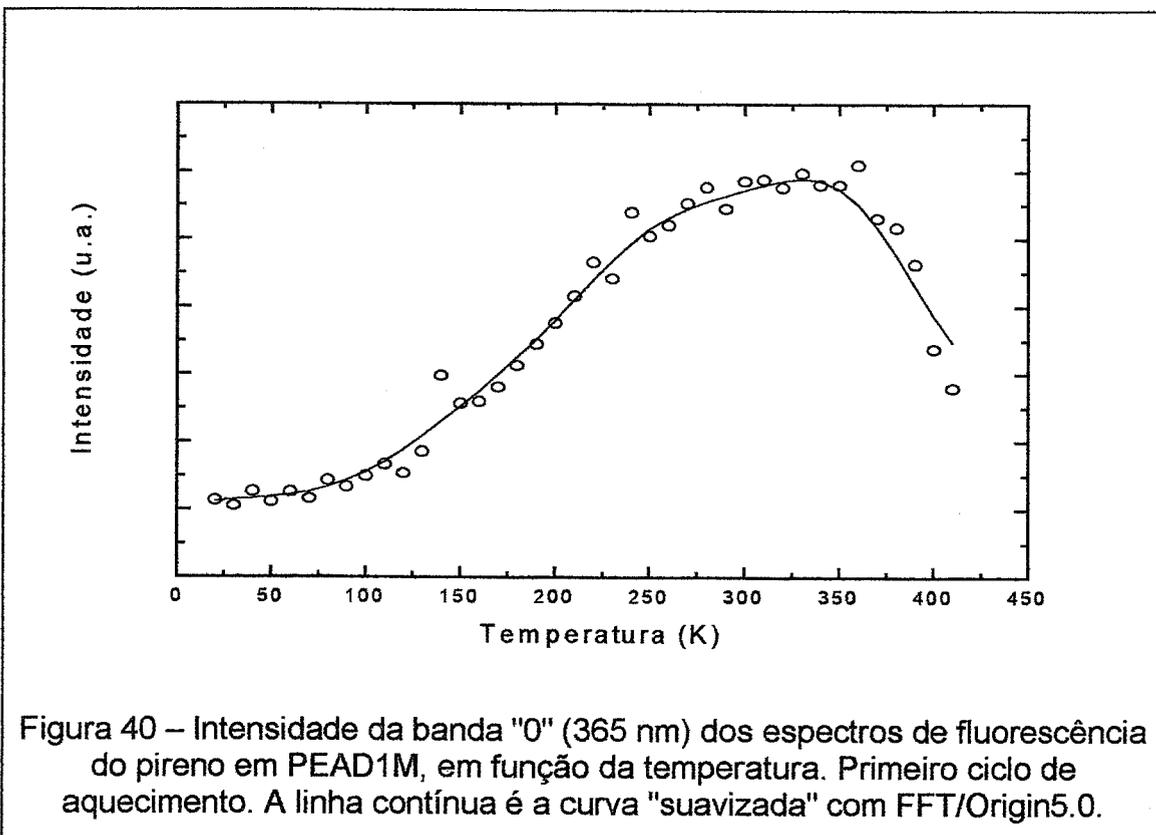
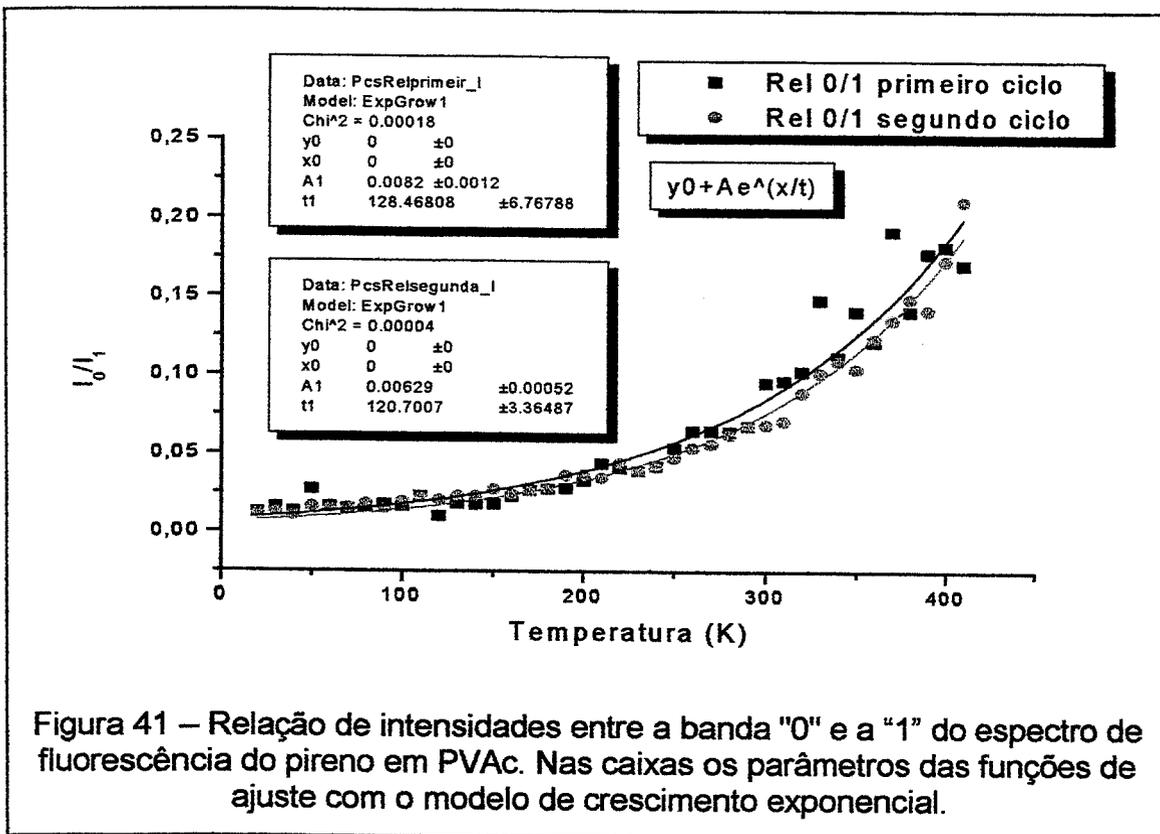


Figura 40 – Intensidade da banda "0" (365 nm) dos espectros de fluorescência do pireno em PEAD1M, em função da temperatura. Primeiro ciclo de aquecimento. A linha contínua é a curva "suavizada" com FFT/Origin5.0.



Os dados obtidos estão apresentados de três formas: medidas da intensidade total (integrada e normalizada) da banda de fluorescência versus temperatura; gráficos do tipo Arrhenius para o cálculo das E_a s aparentes dos processos; e análise da dependência da intensidade relativa das bandas vibracionais 1 e 3 do espectro de fluorescência do pireno.

Os espectros de fluorescência do pireno têm marcada dependência com a temperatura, tanto em termos da emissão total, a qual compete com a desativação não-radiativa, como na particularidade de ter no espectro bandas vibracionais cujas intensidades relativas e largura à meia altura também sofrem influência da temperatura. A baixas temperaturas as moléculas sorvidas estão em um ambiente de pouca mobilidade favorecendo a emissão radiativa a partir do estado eletrônico excitado. A medida que as unidades estruturais do polímero ganham mobilidade, aumentam o número de colisões dentro do tempo de meia vida do estado excitado e a eficiência de outros processos não radiativos, provocando a diminuição da intensidade de fluorescência [Birks1970, Guillet1985, Talhavini1996].

Os modos normais de vibração das sondas podem ter suas intensidades relativas afetadas pelo meio em que estas se encontram. Assim, as relações entre os valores das intensidades das bandas nos espectros de fluorescência já foram utilizados como indicadores da polaridade do meio no caso do pireno [Kalyanasundaram1977]. Entretanto, alterações nas relações entre as bandas vibracionais podem, também, ser indicadoras de alterações morfológicas que afetam determinados modos de vibração das moléculas de maneira diferenciada, podendo a

sua variação com a temperatura estar relacionada com as transições térmicas esperadas para o polímero. A interpretação destes resultados não é direta mas a análise destas informações pode permitir a obtenção de um conjunto de dados auxiliam na atribuição das relaxações destes polímeros.

As transições térmicas dependem da história térmica dos materiais, na medida em que esta é responsável por parâmetros tais como percentagem de cristalinidade, distribuição de tamanho e forma dos cristais e mesmo de um maior ou menor grau de ordenamento da fase amorfa. Além disso, a distribuição das moléculas sonda no interior do polímero também têm uma dinâmica própria e dependente da forma como é feita a inclusão das sondas no filme polimérico [Prado2000, Yamaki 2001]. Por isto foram feitos dois ciclos sucessivos de aquecimento de cada amostra de modo a homogeneizar a história térmica das mesmas já que no primeiro ciclo as sondas eram sorvidas nos filmes tendo o solvente como veículo. Nessa situação as sondas ocupam sítios mais "acessíveis" a ambos, solvente e sonda, nas regiões amorfas e nas interfaces entre as regiões cristalina e amorfa da matriz, mas, certamente, não penetram no interior dos cristais [Naciri1995, Atvars1993, Martins-Franchetti1993, Talhavini1996]. O aquecimento até a fusão leva a uma perda de memória da história térmica prévia resultante da preparação de cada uma das amostras [Richardson1989]. Ao finalizar o primeiro ciclo as amostras foram mantidas por 2 minutos a 420 K. Nessa temperatura, todos os polímeros encontram-se fundidos com as sondas dissolvidas no meio. Nessa situação, as sondas se encontram em um meio altamente viscoso, e, portanto, podem apresentar movimentos difusionais ausentes na matriz solidificada. Steenstrup identificou em 263 K (-10°C) a temperatura na qual moléculas de pireno previamente alinhadas na fase amorfa do PE perdem seu alinhamento durante o aquecimento [Steenstrup1997]. Ao resfriar a amostra e solidificar a matriz, a forma como estas se localizam na nova matriz pode ser diferente da situação anterior, podendo localizar-se em sítios de mobilidade mais restrita do que os sítios originais acessíveis ao solvente e certamente sem nenhum efeito de alinhamento (*Introdução).

Após o primeiro ciclo de aquecimento e o resfriamento posterior até 15-20 K para iniciar o segundo, a intensidade da emissão era sempre menor do que a intensidade inicial, mantidas constantes todas as demais condições de medida. Isto só não ocorreu quando o aquecimento foi próximo à temperatura ambiente. Neste caso a curva de intensidade total de fluorescência do ciclo incompleto e a do ciclo seguinte eram iguais em intensidade e perfil. Por isto, assume-se que, no final do ciclo de aquecimento, devido à mobilidade do meio em altas temperaturas e às baixas pressões a que a amostra está submetida, uma parte das moléculas sorvidas pode abandonar a matriz polimérica por vaporização, o que já havia sido observado para o antraceno sorvido em PE [Talhavini1996].

Como se trabalhou com várias amostras de um mesmo material e com vários tipos de materiais, as amostras foram codificadas de acordo com o tipo de polímero, com o número do ciclo de aquecimento (1 ou 2), com o tempo de contato com a solução de sonda (1 hora = 1H, 2 horas = 2H, 1 mês = 1M, 1 dia = 1D) e com a forma de preparação (S = sublimação). Portanto, a sigla do polímero é seguida por letras e números relativos às condições de preparação, de forma a ser praticamente auto-explicativo. Os códigos do conjunto de amostras analisadas estão mostrados nas tabelas de 8 a 12.

A Tabela 8 mostra o conjunto de amostras usadas com pireno em filmes de PEAD. Para algumas amostras os experimentos foram feitos em duplicata, como foi o caso das amostras designadas por: PEAD1H e PEAD1HR; e PEAD1H2 e PEAD1HR2.

Tabela 8 – Códigos para designação das amostras de pireno em PEAD.

Código*	Código**	Preparação da amostra [#]
PEAD1H	PEAD1H2	Imersão por 1 h
PEAD1HR	PEAD1HR2	Imersão por 1 h (repetição)
PEAD4H	PEAD4H2	Imersão por 4 h
PEAD1D	-	Imersão por 1 dia
PEAD1M	PEAD1M2	Imersão por 1 mês
PEAD2M	PEAD2M2	Imersão por 2 meses
PEADS	PEADS2	Sublimação

*primeiro, ** segundo ciclos de aquecimento; [#] imersão em pireno em isoctano 10^{-5} mol.L⁻¹.

A Tabela 9 mostra o conjunto de amostras usadas com pireno em filmes de PEBD, sendo a notação equivalente à do PEAD. Para algumas amostras os experimentos foram feitos em duplicata, como foi o caso das amostras designadas por PEBD1M2 e PEBD1MR2, PEBDS e PEBDSR

Tabela 9 – Códigos para designação das amostras de pireno em PEBD.

Código*	Código**	Preparação da amostra [#]
PEBD1H	PEBD1H2	Imersão por 1 h
PEBD4H	PEBD4H2	Imersão por 4 h
PEBD1D	PEBD1D2	Imersão por 1 dia
PEBD1M	PEBD1M2	imersão por 1 mês
PEBD1MR	PEBD1MR2	imersão por 1 mês (repetição)
PEBD2M	PEBD2M2	imersão por 2 meses
PEBDS	PEBDS2	sublimação
PEBDSR	-	sublimação (repetição)

*primeiro, ** segundo ciclos de aquecimento; [#] imersão em pireno em isoctano 10^{-5} mol.L⁻¹.

Para preparar as amostras de PVAc com pireno o polímero foi dissolvido em acetato de etila em quantidades calculadas para gerar uma concentração 10^{-5} mol.L⁻¹ no filme (PVAC1 e 2 – primeiro e segundo ciclos de aquecimento). A secagem foi contra o ambiente e suspeitamos que desta forma podia conter ainda restos de solvente. Outra forma de preparação envolveu a prensagem do PVAc a 403 K (130°C) por 2 min e resfriamento contra água a 0°C. O filme assim obtido, de ~2 mm de espessura, foi exposto a vapores de pireno em uma das faces (PVACS e PVACS2 – primeiro e segundo ciclos de aquecimento). Este último procedimento foi repetido com outra porção do mesmo filme prensado (PVACSR e PVACSR2 – primeiro e segundo). A designação destas amostras está mostrada na Tabela 10.

Tabela 10 – Códigos para designação das amostras de pireno em PVAc.

Código	Preparação da amostra
PVAC1*	“casting” em EtAc
PVAC2**	“casting” em EtAc
PVACS*	filme prensado, Py sublimado
PVACS2**	filme prensado, Py sublimado
PVACSR*	filme prensado, Py sublimado
PVACSR2**	filme prensado, Py sublimado

*primeiro e ** segundo ciclos de aquecimento.

A notação para as amostras de EVA, com exceção do EVA25, está mostrada na Tabela 11, sendo que os mesmos foram preparados de modo diferente dependendo da solubilidade dos mesmos. Os EVA09 e EVA18 foram prensados a quente devido à dificuldade em solubilizá-los. As condições foram: temperatura de 403 K (130 °C) por 2 min e a seguir as amostras foram resfriadas contra água a 0 °C. O primeiro filme, com ~0,5 mm de espessura e com aparência não homogênea, foi mergulhado em pireno 10^{-5} mol.L⁻¹ em isoctano por 15 s (EVA0901 e 02). Outra amostra prensada muito mais grossa (2 mm) de EVA09 foi mergulhada por 1h em uma solução de pireno em isoctano a 10^{-5} mol.L⁻¹ (EVA091H e EVA091H2 – primeiro e segundo ciclos de aquecimento). Foi feita repetição em um outro pedaço do mesmo filme (EVA091HR e EVA091HR2 – primeiro e segundo ciclos de aquecimento). No caso do EVA18, uma amostra foi prensada a 403 K (130°C) por dois minutos, resfriada contra água a 0 °C (~2 mm de espessura) e foi mergulhada por 1 min em uma solução de pireno em isoctano a 10^{-5} mol.L⁻¹ (EVA18m e EVA18m2). Como o EVA18 apresentou boa solubilidade a quente, um filme obtido por evaporação de solução em xileno foi obtido. Este foi imerso por 15 s na solução de pireno em isoctano a 10^{-5} mol.L⁻¹ (EVA1801).

Os filmes de EVA33 e EVA40 foram obtidos por evaporação de solução do polímero em tolueno. O filme de EVA33 assim obtido foi mergulhado em solução de pireno em isoctano por 30 s (EVA33 e EVA332 - primeiro e segundo ciclos de aquecimento). O filme de EVA40 foi mergulhado em solução de pireno em isoctano 10^{-5} mol.L⁻¹ por 15 s (EVA40A e EVA40A2 – primeiro e segundo ciclos de aquecimento) e por 60 s (EVA40B – primeiro ciclo de aquecimento). Os tempos de imersão tiveram que ser diminuídos a medida que se aumentou o conteúdo de VA devido a alta solubilidade dos polímeros em isoctano.

O EVA 25 foi uma das amostras mais estudadas por apresentar um conteúdo de grupos acetato intermediário ao dos outros EVAs. Foram analisadas amostras de uma série de repetições do mesmo filme de EVA25, obtido por evaporação a partir de solução (casting) em tolueno, imerso por 60 s em uma solução 10^{-5} mol.L⁻¹ de pireno em isoctano. Os ciclos de aquecimento foram feitos consecutivamente iniciando em EVA25 indo até o nono EVA2509. Em outra porção do mesmo filme o pireno foi adicionado por sublimação, EVA25 e EVA25S2 (primeiro e segundo ciclos de aquecimentos) sendo feito em duplicata na amostra EVA25SR (só para o primeiro ciclo). A Tabela 12 resume estas informações.

Tabela 11 – Códigos para designação das amostras de pireno nos EVA9, EVA18, EVA33 e EVA40.

Código	Preparação da amostra [†]
EVA0901*	Imersão por 15 s, filme obtido por prensagem
EVA0902**	Imersão por 15 s, filme obtido por prensagem
EVA091H *	Imersão por 1 hora , filme obtido por prensagem
EVA091H2**	Imersão por 1 hora, filme obtido por prensagem
EVA091HR*	Imersão por 1 hora (repetição), filme obtido por prensagem
EVA091HR2**	Imersão por 1 hora (repetição), filme obtido por prensagem
EVA18m*	Imersão por 1 min, filme obtido por prensagem
EVA18m2**	Imersão por 1 min, filme obtido por prensagem
EVA1801*	imersão por 15 s, filme obtido por "casting"
EVA33*	Imersão por 30 s, filme obtido por "casting"
EVA332**	Imersão por 30 s, filme obtido por "casting"
EVA40A*	Imersão por 15 s, filme obtido por "casting"
EVA40A2**	Imersão por 15 s, filme obtido por "casting"
EVA40B*	Imersão por 60 s, filme obtido por "casting"

*primeiro e ** segundo ciclos de aquecimento; [†] imersão em pireno em isoctano 10^{-5} mol.L⁻¹.

Tabela 12 – Códigos para designação das amostras de pireno em EVA25.

Código	Preparação da amostra
EVA25*	Imersão [#] por 1 min – 9 ciclos de aquecimento
EVA2502**	
EVA2503 ^a	
EVA2504 ^a	
EVA2505 ^a	
EVA2506 ^a	
EVA2507 ^a	
EVA2508 ^a	
EVA2509 ^a	
EVA25S*	Sublimação
EVA25S2**	Sublimação
EVA25SR*	Sublimação

*primeiro, ** segundo ciclo de aquecimento, ^a outros ciclos de aquecimento até o 9(nono); [#] imersão em pireno em isoctano 10^{-5} mol.L⁻¹.

4.8.1. Fluorescência versus temperatura: tipos de análise

Este tópico apresenta os tipos de análise a que foram submetidas os espectros de fluorescência do pireno sorvido nas matrizes poliméricas e é feita uma discussão dos aspectos gerais observados nesta análise das relaxações dos polímeros.

4.8.1.a. Intensidade total de fluorescência

Define-se a intensidade total de fluorescência como intensidade integrada ao longo do intervalo de λ de emissão, para cada temperatura. O primeiro procedimento que será usado na análise das correlações entre variação da intensidade de fluorescência e relaxações em polímeros é o da variação da emissão total de fluorescência, I_F , com a temperatura. O maior valor, I_{FO} , é usado para normalizar o conjunto e o menor valor foi usado para a correção da linha base.

O valor da integral de intensidade de fluorescência representa a fração da quantidade inicial de luz que continua sendo emitida por fluorescência a cada temperatura. Na ausência de contaminação por luz espúria – mais crítica quanto menor a intensidade da emissão da amostra – este valor tem significado físico. Representa a emissão da fração das moléculas que emitem a baixa temperatura que mesmo nas temperaturas mais altas não são desativadas dentro do tempo de vida do estado excitado. Assim, I_F representa a razão das velocidades dos processos radiativos e não radiativos em cada temperatura. Assumindo que a intensidade da luz de excitação não varia e que não há perda de moléculas de sonda por evaporação, a área do espectro de fluorescência deve decrescer com o aumento da temperatura devido à desativação não-radiativa provocada pela maior agitação do meio. Em outras palavras, o rendimento quântico da fluorescência do pireno diminui sensivelmente com o aumento da temperatura mas nem sempre chega a zero até 410 K, temperatura limite das análises feitas, particularmente em PEAD.

Podemos comparar a influência de fatores experimentais no comportamento de I_F . No caso do PEBD, mesmo com variações na forma de preparação dos filmes dopados, conforme a Tabela 9, a reprodutibilidade obtida foi muito boa, de modo que para os outros casos não se procederá a medidas com tantas variações de forma de preparação. Na Figura 42 estão representados os primeiros ciclos de aquecimento de filmes de PEBD com pireno, adicionado via imersão em solução e por deposição de seu vapor.

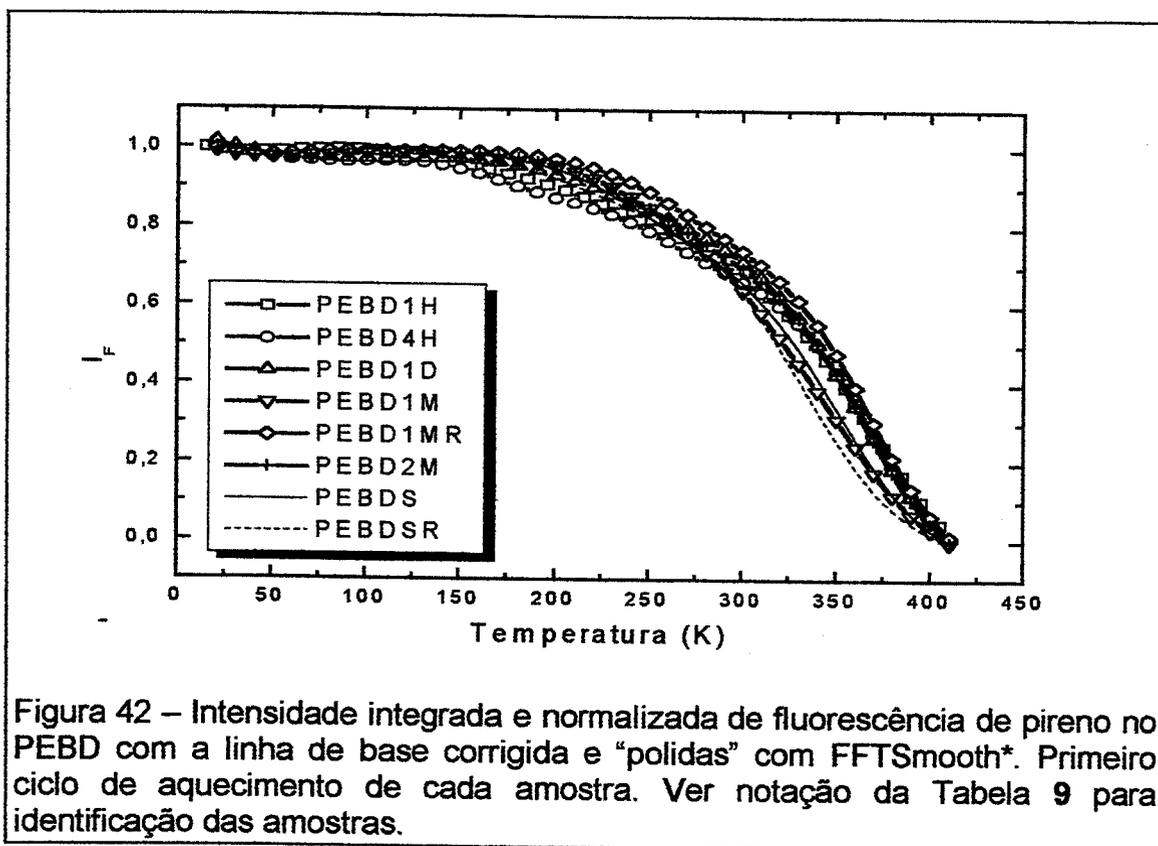
Lembramos que a T_f deste polímero foi de 383 K (Tabela 5), medida pelo máximo da curva de DSC. Pode-se perceber, pela Figura 42, que grande parte da perda de I_F ocorre antes dessa temperatura. Esta, entre outras evidências, nos leva a propor que a localização preferencial das sondas seja a região da interface cristal-amorfo que funde a temperaturas menores que o interior dos cristais.

Outra comparação que pode ser feita está mostrada na Figura 43, que ilustra o comportamento da intensidade total de fluorescência em função da temperatura do pireno em PEBD1M em dois ciclos consecutivos de aquecimento. Pode-se ver neste exemplo que ocorre uma variação de perfil das curvas e isto será explicado na discussão, caso a caso, dos processos de relaxação de cada polímero. Isto deve estar correlacionado com a mudança na história térmica da amostra e, em decorrência, com as alterações na micro-morfologia das mesmas.

O PVAc tem um comportamento particular, onde o perfil do primeiro e do segundo ciclo são marcadamente diferentes. Esse comportamento particular será analisado mais adiante, no sub-item C.1.

A comparação do comportamento de I_F versus temperatura para todos os polímeros usados neste estudo está no gráfico da Figura 44, que mostra a

intensidade total de fluorescência do pireno sorvido nas matrizes de PEs e EVAs, durante o primeiro ciclo de aquecimento. O PVAc foi excluído deste conjunto e será analisado em separado.



* utilizando o filtro de transformada de Fourier no programa Origin 5.0 (FFT filter)

A Figura 44 mostra que a fluorescência do pireno se mantém praticamente constante nos PEs, durante os primeiros 170 K. Nos EVAs, porém, a intensidade de fluorescência começa a diminuir a menores temperaturas. Além disso, para todos os polímeros, a queda mais abrupta de intensidade se dá a temperaturas acima de 350 K: em um intervalo de aproximadamente 60 K, entre 350 e 410 K todas as amostras perdem pelo menos 50% da intensidade. Pode-se também perceber que neste trecho final a eficiência do processo de desativação aumenta com o conteúdo de VA, com o pireno em PEAD mantendo a intensidade de fluorescência até valores mais altos de temperatura e a emissão nos EVAs chegando a zero a temperaturas mais baixas a medida que aumenta o conteúdo de VA.

Nos copolímeros, as moléculas de pireno que estão sorvidas na região amorfa são, por isso, desativadas pelos movimentos moleculares anteriores à fusão. Ainda assim, pelo menos 50% da intensidade total de fluorescência é perdida no intervalo de temperatura entre 350 e 400 K para todos os copolímeros, excluído o PVAc. Por analogia, atribuímos este processo de perda de intensidade de fluorescência à fusão da região interfacial dos cristais formados pelas unidades $-(CH_2)-$ presentes nos copolímeros.

Esta afirmação é apoiada no fato de que os copolímeros apresentaram picos de fusão, por DSC, a temperaturas progressivamente menores, com menores ΔH e mais largos, a medida que aumentou o conteúdo de VA. Esses dados já foram mostrados na Tabela 5 e na Figura 20.

É surpreendente, porém, que um polímero de baixa cristalinidade (<1%) como o EVA 40 perca metade da intensidade durante a fusão. O motivo deve ser que a T_f também menor (326 K) é devida a cristais de menor tamanho, onde o volume da região interfacial é provavelmente maior que o dos próprios cristais. O fato de que a eficiência do processo de supressão aumenta muito em torno das temperaturas de fusão dos cristais é uma evidência de que parte das moléculas-sonda se alojam na região interface cristal-amorfo. Nesse tipo de sítio a mobilidade é bastante restrita antes da T_f do cristal e muito maior a partir do início da fusão do mesmo. Isto deve diminuir bastante a viscosidade dos sítios próximos aos cristais, favorecendo a desativação não-radiativa da sonda.

Como foi mostrado na Tabela 1 a percentagem molar de grupos acetato nos EVA utilizados neste estudo varia entre 1,5 e 8,9 para o EVA09 e EVA40, respectivamente. Isso significa que cada ramificação acetato está localizada em média entre 66 grupos metileno no EVA09 enquanto que podemos esperar 11 grupos CH_2 entre cada ramificação acetato no EVA40. O trabalho de Keating [Keating1994] mostra que um EVA com 38,6% de VA, ou seja, com na média 11,8 grupos CH_2 entre cada VA, resfriado lentamente, apresenta 3,3% de cristalinidade (por DSC) com um máximo em 318 K (45 °C) e nenhum cristal que funda acima de 343 K (70 °C). É razoável supor, portanto, que este processo que inicia em ~330 K no EVA40 seja em grande parte devido à fusão dos cristais de unidades metilênicas.

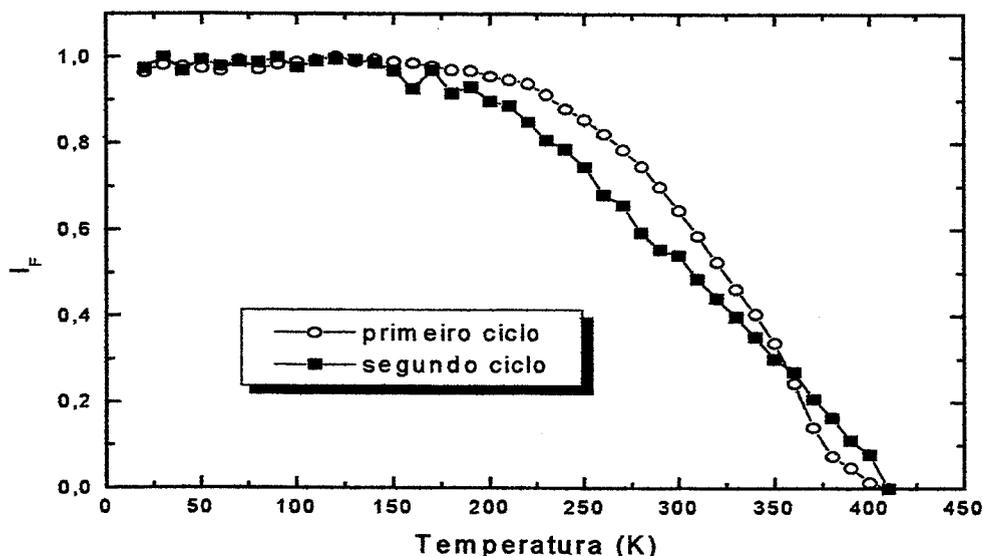
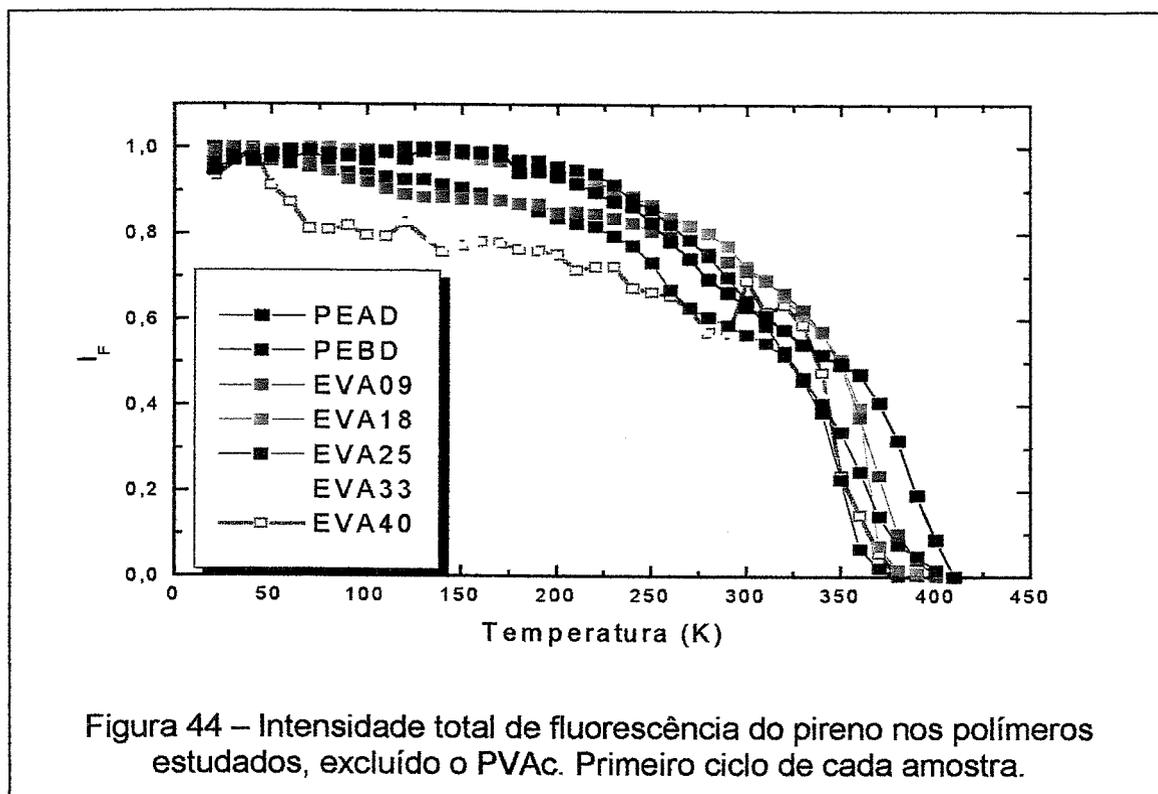


Figura 43 – Intensidade total de fluorescência do pireno em PEBD1M versus temperatura. Primeiro e segundo ciclos de aquecimento de cada amostra.

Nossos resultados por DSC e por DMA (Tabela 6) mostraram que a T_g dos copolímeros está entre 263 e 253 K (-10° e -20 °C) para os EVAs estudados neste trabalho. Ou seja, ocorre a temperaturas menores que a do PVAc (~30 °C) e similares às dos PEs. Uma parte importante da perda de intensidade de fluorescência ocorre em torno dessas temperaturas. Abaixo da T_g ocorre uma perda de intensidade menor, apesar da grande variação de temperatura. Esta certamente é devida aos processos de relaxação "sub-glass" que analisaremos mais adiante.



4.8.1.b. Representação do tipo Arrhenius

O segundo tipo de procedimento de análise da dependência da fluorescência com a temperatura envolve o tratamento das curvas experimentais e a determinação das energias de ativação aparentes, usando uma função do tipo Arrhenius, utilizando a expressão:

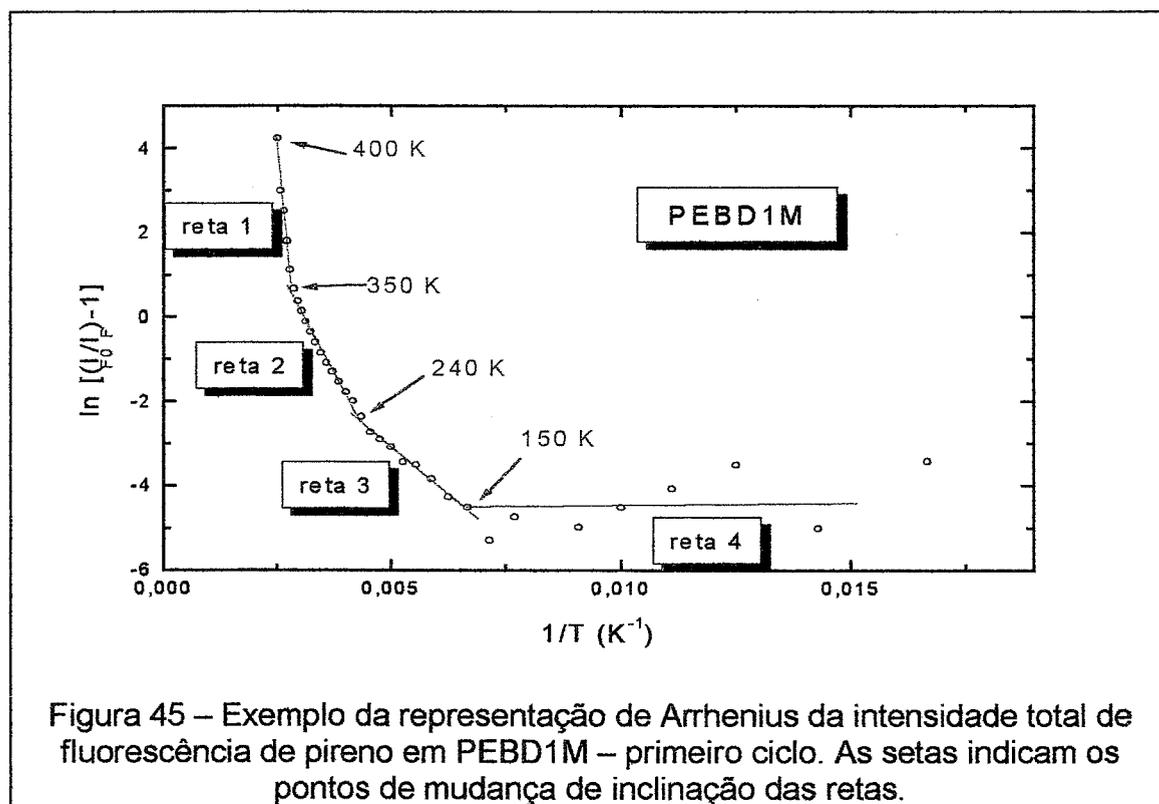
$$\ln [(I_{F0}/I_F)-1] = A - E_a/RT \quad \text{eq 20}$$

onde I_F representa a intensidade total de emissão de fluorescência em uma dada temperatura T (área sob o espectro) e I_{F0} representa a intensidade de fluorescência inicial, ou o maior valor que esta tenha ao longo de um ciclo de aquecimento.

Considerando-se as intensidades integradas, normalizadas e com a linha base corrigida, e graficando $\ln [(I_{F0}/I_F)-1]$ versus $1/T$ temos uma curva onde a inclinação é a energia de ativação aparente que governa o processo [Guillet1985, Atvars1993, Talhavini1996].

Assume-se que cada ponto representa uma "velocidade" do processo de decaimento não-radiativo, que aumenta ($I_{F0}/I_F \geq 1$) com o aumento de temperatura. Assume-se também que o material permaneceu na temperatura de estudo por tempo suficiente para atingir o equilíbrio térmico e, portanto, o experimento é isotérmico e a equação de Arrhenius pode ser utilizada.

A Figura 45 ilustra este tratamento dos dados da intensidade de fluorescência integrada e normalizada do primeiro ciclo de aquecimento da amostra PEBD1M.



Entretanto, o fato de alguma região deste tipo de gráfico apresentar um comportamento linear com pouca dispersão entre os pontos e permitir que se obtenha um valor numérico de E_a não garante que este número tenha um significado termodinâmico simples, definindo claramente um determinado "estado de transição". Note-se ainda que em sistemas micro-heterogêneos como os das presentes amostras poliméricas, a variação da intensidade integrada do espectro de fluorescência é um processo com uma cinética muito complexa, com processos paralelos, cada um deles com um tipo diferente de dependência com a temperatura e com as propriedades do meio. Um valor de E_a pode representar, na melhor das hipóteses, uma média ponderada de todos esses processos.

Se cada segmento de reta nestes gráficos corresponde a um processo governado por uma única energia de ativação aparente, E_a , isso significa que o

decaimento da fluorescência tem uma dependência com a temperatura descrita pela equação de Arrhenius para cada intervalo dado. Embora não se possa, portanto, interpretar facilmente os valores absolutos de E_a assim obtidos, certamente podemos conhecer a ordem de grandeza dos processos que governam a emissão fluorescente em uma região de temperaturas.

Outra informação importante que se obtém deste tipo de análise são as temperaturas em que ocorre mudança de inclinação. Nesses pontos certamente se situa o início de um novo modo de desativação da fluorescência e que podemos associar, portanto, ao início de uma relaxação do polímero.

4.8.1.c. Relação de intensidades das bandas vibracionais

Aproveitando a boa resolução das bandas vibrônicas características do espectro de fluorescência do pireno pode-se acompanhar a evolução de cada uma das bandas do espectro separadamente ou a evolução da relação das intensidades das bandas vibracionais 1 e 3 com a variação da temperatura, já que as mudanças no espectro do pireno se manifestam por alterações nas intensidades relativas das bandas quando se modifica o meio em que este se encontra.

O terceiro procedimento, portanto, envolve a análise da dependência com a temperatura da relação entre as intensidade das bandas vibracionais 1 e 3 do espectro de fluorescência do pireno, cujos valores são calculados utilizando a rotina tratamen.bas (item 3.5.6.). Ressalta-se, entretanto, que como em temperaturas mais altas as bandas se alargam, a relação 1/3 tende a perder a exatidão. Este alargamento está exemplificado na Figura 46, na qual estão mostrados os espectros de fluorescência do pireno em algumas temperaturas.

Mesmo que o valor numérico da relação 1/3 não possa ser considerado como o mais exato possível, em temperaturas altas, as alterações que este parâmetro experimenta ao longo de um ciclo de temperatura fornecem dados úteis para identificar alterações no micro-ambiente que queremos estudar. A título de exemplo, a Figura 47 mostra a variação no valor numérico de I_1/I_3 ao longo de dois ciclos de aquecimento de uma mesma amostra de PEAD.

A análise das relações entre as intensidade das bandas e sua variação com a temperatura tem uma vantagem clara em relação à análise da intensidade integrada: uma certa banda pode ser considerada como um "padrão interno" para as demais. A relação entre as bandas não é afetada por variações na intensidade da lâmpada de excitação, já que, se isto ocorrer, todo o espectro será afetado da mesma maneira.

O valor da relação 1/3 do espectro de fluorescência do pireno é sabidamente dependente da polaridade do meio, a temperatura ambiente [Prado2000]. Entretanto, como é visto na Figura 48, os valores da relação I_1/I_3 nas temperaturas acima ou abaixo da ambiente guardam o mesmo ordenamento relativo para todos os polímeros estudados, ou seja, sempre os valores do PVAc são maiores que os dos EVAs e os destes maiores que os dos PEs.

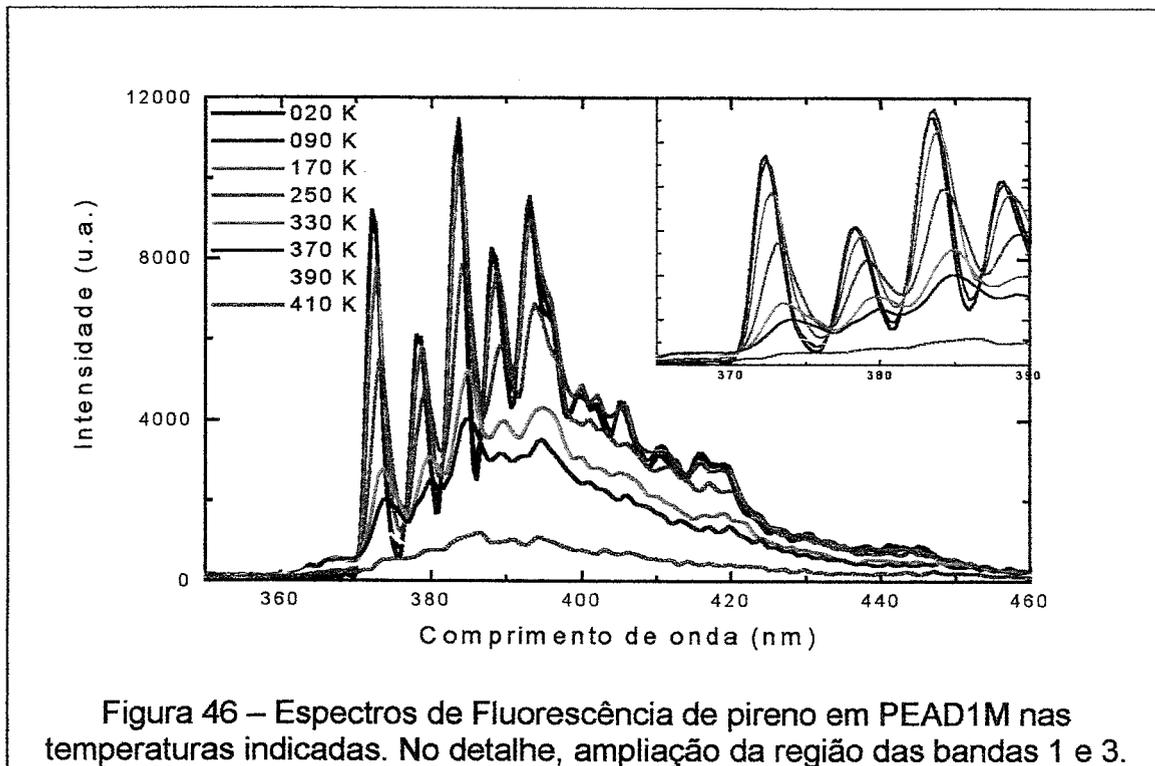


Figura 46 – Espectros de Fluorescência de pireno em PEAD1M nas temperaturas indicadas. No detalhe, ampliação da região das bandas 1 e 3.

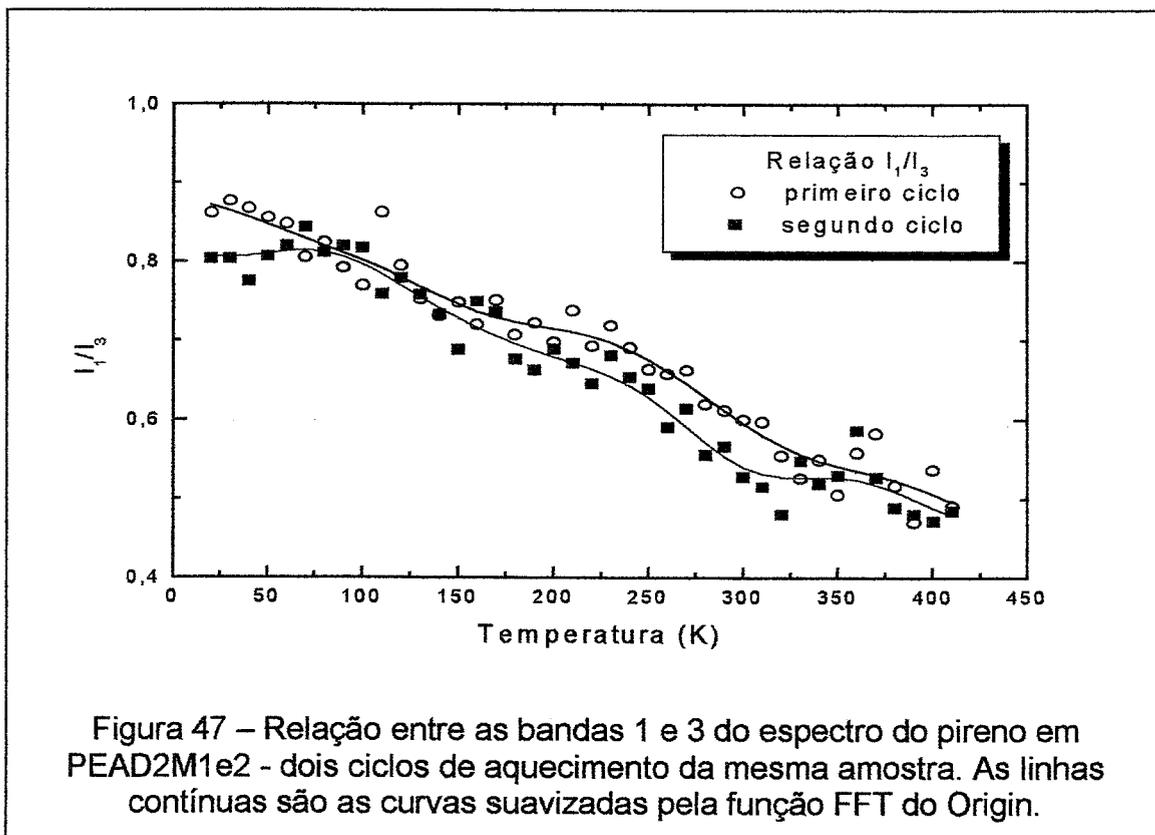
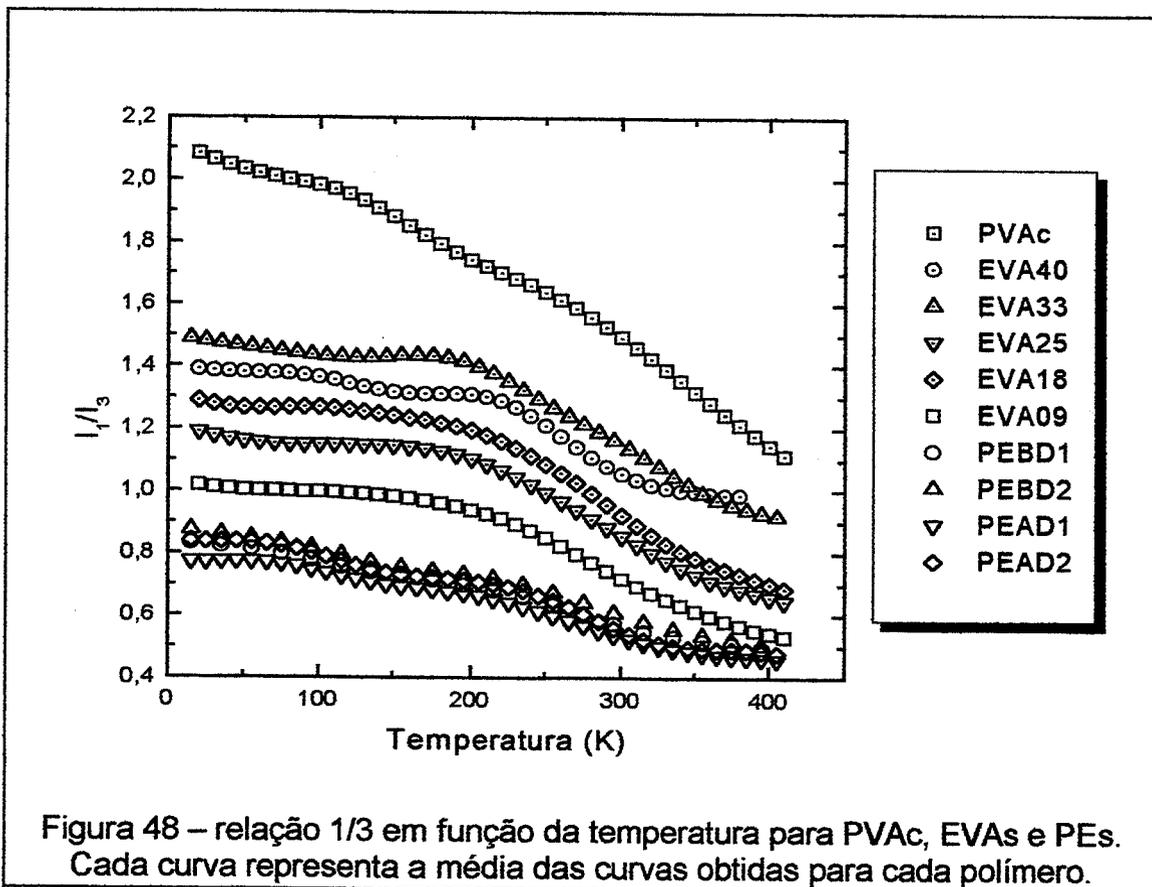


Figura 47 – Relação entre as bandas 1 e 3 do espectro do pireno em PEAD2M1e2 - dois ciclos de aquecimento da mesma amostra. As linhas contínuas são as curvas suavizadas pela função FFT do Origin.

O valor da relação 1/3 do espectro de fluorescência do pireno é sabidamente dependente da polaridade do meio, a temperatura ambiente [Prado2000]. Entretanto, como é visto na Figura 48, os valores da relação I_1/I_3 nas temperaturas acima ou abaixo da ambiente guardam o mesmo ordenamento relativo para todos os polímeros estudados, ou seja, sempre os valores do PVAc são maiores que os dos EVAs e os destes maiores que os dos PEs.

A variação da relação das intensidades das bandas 1/3 do espectro de fluorescência do pireno com a temperatura tem sido utilizada recentemente para monitorar transições térmicas em lipossomas [Benatti1999]. Os autores afirmam que os resultados obtidos pelo acompanhamento da relação 1/3 se mostraram consistentes com os obtidos por DSC e pela análise do rendimento quântico, embora a associação dos resultados dessas diferentes técnicas não seja simples. Outro exemplo interessante de uso da relação 1/3 do pireno é na determinação da polaridade de matéria orgânica em amostras de solos. Esta informação é usada para a determinação dos coeficientes de partição solo/água de contaminantes orgânicos, assunto de crescente interesse ambiental [Ganaye1997]. Nestes estudos, entretanto, a faixa de temperatura não foi tão ampla como na presente tese e, portanto, a explicação foi mais simples.



O valor da relação 1/3 decresce com o aumento da temperatura para todos os polímeros mas a forma como isso ocorre difere para cada um. A curva do topo do gráfico da Figura 48 é a do PVAc, as curvas intermediárias são dos copolímeros de

EVA e as de menor valor pertencem ao PEBD e PEAD. Como já foi dito, alguns polímeros como EVA25, os PEs e PVAc foram repetidas vezes analisados sob condições variadas. As curvas da Figura 48 são a média de todas as análises feitas. Nos demais polímeros geralmente se escolheu uma simples curva para representá-los. Essas questões são discutidas a seguir. O propósito desta figura é apresentar uma visão preliminar dos resultados.

O fato de que todas as curvas decresçam com a temperatura não pode ser explicado unicamente como fruto de variações de polaridade. A variação não-linear na relação 1/3 também não é produto do alargamento das bandas devido ao efeito da temperatura no interior das matrizes poliméricas mostrado na Figura 46. A explicação mais razoável parece ser a de que aumentando os espaços livres em torno do pireno este vai tendendo a se comportar como se estivesse isolado, sendo a situação limite a do pireno na fase vapor, onde o valor da relação 1/3 é de 0,41 [Dong1984].

4.8.2. Relaxações dos polímeros via fluorescência do pireno

Os três métodos de análise citados no item anterior serão empregados para se estudar, caso a caso, as relaxações dos polímeros.

A.1. Relaxações do PEAD - gráfico de Arrhenius

A Figura 46 mostrada anteriormente ilustrou como se comporta o espectro de fluorescência do pireno em PEAD durante um ciclo de aquecimento da amostra. A primeira vista nota-se que é pequena a variação na intensidade total dos espectros nas temperaturas entre 20 e 170 K. Somente nas temperaturas acima desta é que as alterações da intensidade e forma do espectro são facilmente identificáveis. No detalhe da figura se percebe o deslocamento do máximo das bandas, razão pela qual não é possível acompanhar o comportamento da emissão monitorando um único comprimento de onda do espectro.

Uma melhor visualização do efeito da temperatura no espectro de fluorescência do pireno pode ser vista na Figura 49, que compara os espectros a temperatura ambiente e a 20 K de uma mesma amostra de PEAD, normalizados em relação à banda mais intensa do espectro. É visível que o perfil do espectro sofre alterações: quando aumenta a temperatura surge a banda "0" em 365 nm, todas as bandas se alargam e as intensidades relativas das bandas vibracionais se alteram.

A intensidade total de fluorescência do pireno em PEAD durante o primeiro e o segundo ciclos de aquecimento da mesma amostra tende a decrescer com a temperatura, como mostra a Figura 50, para I_f com correção da linha base.

Pode-se notar que até ~170 K as alterações que ocorrem no valor da integral são da ordem de grandeza do ruído da medida. Entretanto, pode-se observar que existe uma pequena queda de intensidade em $T = 120-130$ K, que pode ser atribuída à relaxação γ_1 e outra mais evidente a $T = 170$ K atribuída à γ_2 do polietileno [Franchetti1993, Talhavini 1996, Yamaki 2001 e outras referências citadas nestas]. A relaxação γ_1 é associada a movimentos de pequenos segmentos metilênicos na

região amorfa interlamelar [Anada1984a]. Após esta temperatura ocorre um aumento mais evidente da eficiência dos processos de desativação não-radiativa em $T \sim 250$ K, temperatura que pode ser atribuída a relaxação β do polietileno. Finalmente, pode-se observar o início do processo de fusão em $T \sim 360$ K. Estes pontos de mudança nos coeficientes angulares das curvas estão, portanto, relacionados com os processos de relaxação do PEAD.

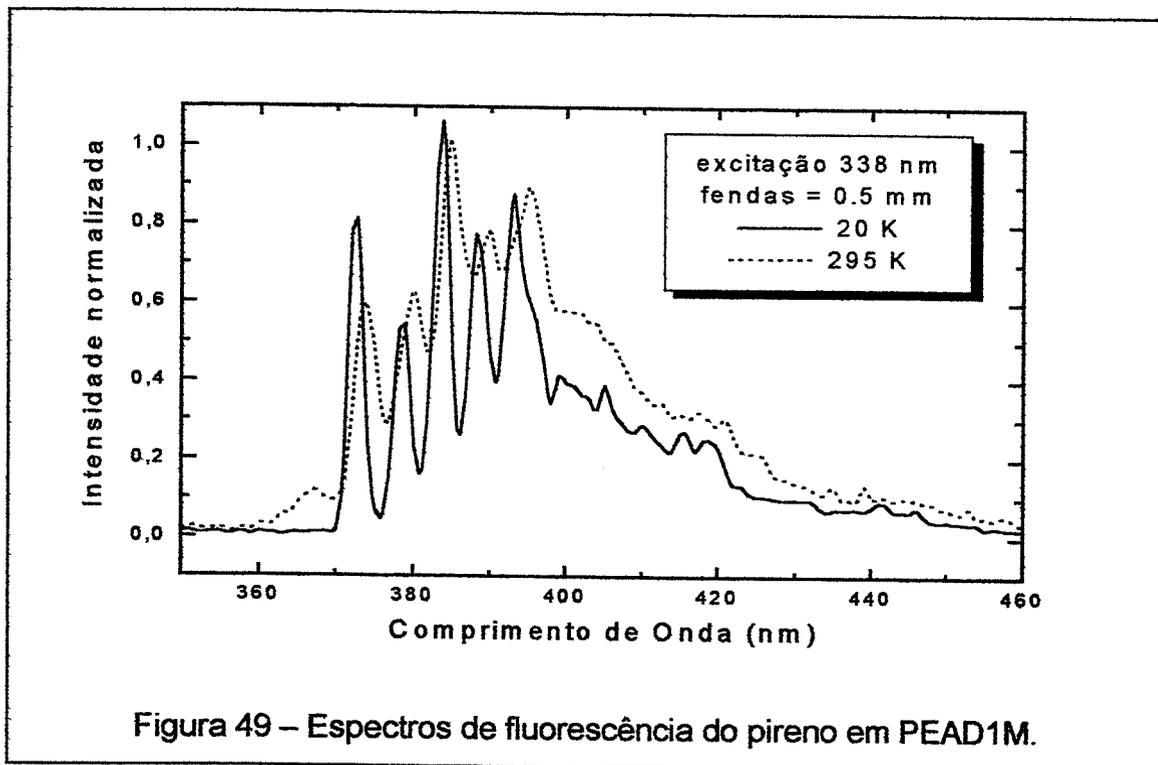
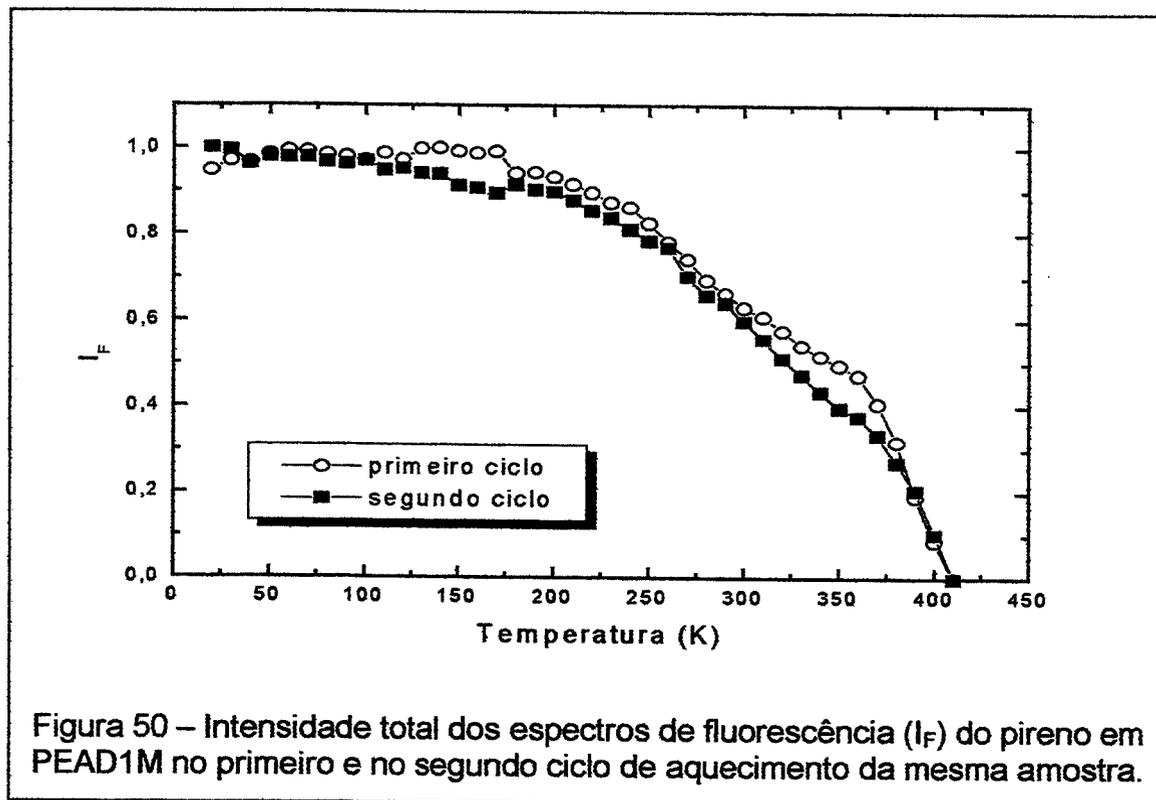


Figura 49 – Espectros de fluorescência do pireno em PEAD1M.

A representação do tipo Arrhenius para a intensidade total de fluorescência é mostrada na Figura 51 (primeiro e segundo ciclos). Podemos observar que as curvas se dividem, a primeira vista, em três regiões que podem ser representadas por segmentos lineares. A menores temperaturas (à direita) a inclinação é pequena, nas temperaturas mais elevadas está a maior inclinação e, entre elas, uma ou mais retas de inclinação intermediária.

Como já se pôde verificar, na Figura 44, a intensidade total de fluorescência do pireno em PEAD varia relativamente pouco até ~ 170 K. Particularmente para o primeiro ciclo ocorre que o valor de $I = 1$ está em 140 K (Figura 50). Ou seja, a intensidade de fluorescência no intervalo de temperaturas de 20 a 140 K oscilou entre $\sim 0,95$ e 1,0. Nesse intervalo temos $\ln[(1/I_F)-1]$ com I_F muito perto de 1, o que faz que pequenas diferenças de intensidade produzam grandes afastamentos entre valores subseqüentes. Isto demonstra que nesta faixa de temperaturas o comportamento da curva não é facilmente acompanhado por uma função do tipo Arrhenius para a intensidade de fluorescência versus o inverso da temperatura e, portanto, os processos de desativação não radiativos são pouco importantes. Por isto, os valores de intervalo de temperatura escolhido para o eixo das abscissas em todos os gráficos deste tipo, iniciam em 60 K, o que não significa que esta

temperatura indique o início de algum processo de relaxação. Os resultados da regressão linear das retas assim obtidas estão na Tabela 13 bem como o erro padrão para o valor do coeficiente angular e o coeficiente de correlação (R^2) do ajuste. Para obter esses valores foi usado o programa Origin 5.0.



A Tabela 13 mostra que é muito grande a semelhança dos valores de E_a do primeiro ciclo com os do segundo, inclusive em termos das temperaturas dos intervalos. Aos valores de temperaturas em que ocorre mudança de inclinação na representação de Arrhenius, foram atribuídos a temperatura do início dos processos de relaxação do PEAD, ressaltando que, como cada um ponto é obtido em intervalos de 10 K, o erro intrínseco (mínimo) no valor destes pontos é de ± 5 K. Assim tem-se, no primeiro ciclo desta amostra, a temperatura de início da relaxação γ_2 em 190 ± 5 K, o início da relaxação β em 250 ± 5 K e o início da fusão, sobreposta à relaxação α , em 360 ± 5 K. Para o segundo ciclo se atribuiu o início da relaxação γ_2 em 200 ± 5 K, o início da relaxação β em 260 ± 5 K e o início da fusão em 370 ± 5 K. Em ambos os ciclos não se pôde identificar a relaxação γ_1 por este gráfico devido ao ruído da medida nessa região de temperatura. Os demais valores são concordantes com os intervalos de temperatura previstos para cada uma das relaxações (Tabela 2) e com outros obtidos por nosso grupo de pesquisa com a transição β do PEBD em 233 K, a transição α em 310-330 K e a transição γ em 120-150 K através do uso de antraceno como sonda luminescente sorvida no polímero [Talhavini1995a, Martins-Franchetti1992].

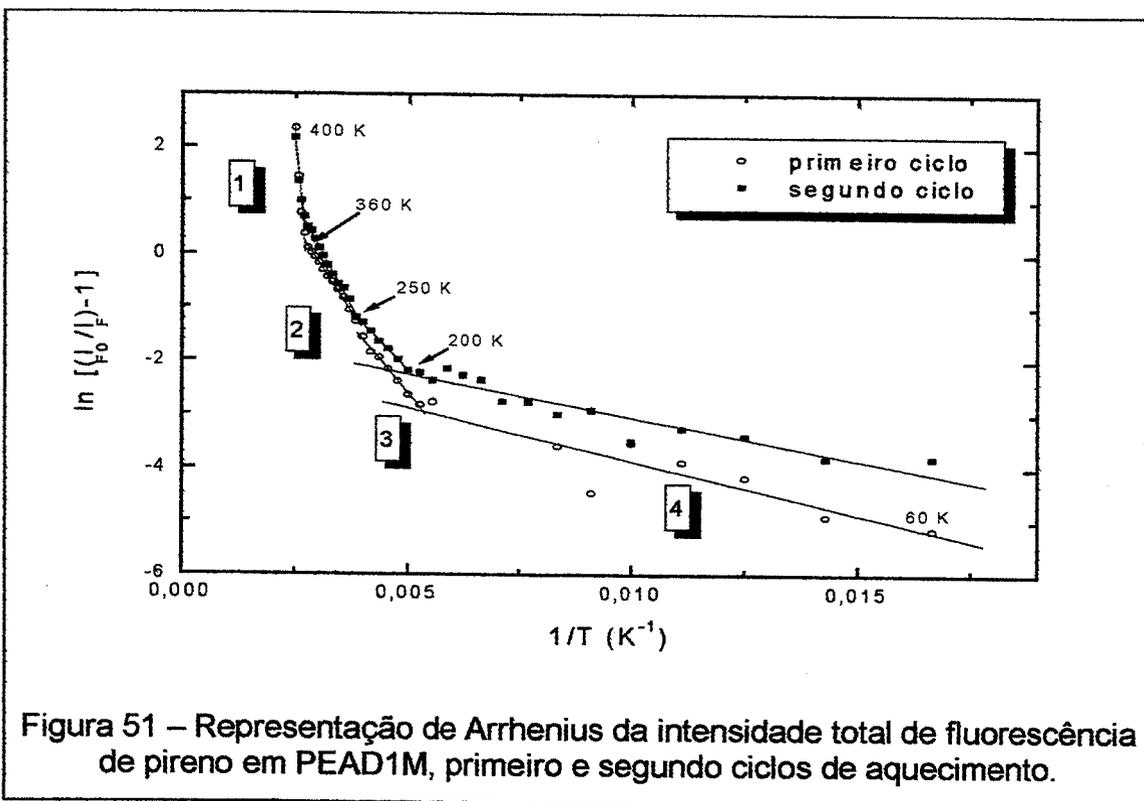


Figura 51 – Representação de Arrhenius da intensidade total de fluorescência de pireno em PEAD1M, primeiro e segundo ciclos de aquecimento.

Tabela 13 – Valores das energias aparentes de ativação e temperaturas do início dos processos de relaxação de pireno em PEAD1M a partir dos gráficos da Figura 51.

segmento	primeiro ciclo			segundo ciclo		
	T (K)	E_a (kJ.mol ⁻¹)	R^*	T (K)	E_a (kJ.mol ⁻¹)	R^*
1	370	81 ± 11	-0,98058	370	58 ± 11	-0,96352
2	250	11 ± 0,3	-0,99597	260	12,9 ± 0,4	-0,99670
3	190	7,9 ± 0,3	-0,99674	200	7,2 ± 0,2	-0,99871
4	60	1,7 ± 0,3	-0,89278	60	1,3 ± 0,1	-0,94698

A explicação para o comportamento da intensidade de fluorescência nas temperaturas mais altas do ciclo de aquecimento para PEAD é a de que nesta região de temperaturas ocorre o processo de fusão nestes materiais semicristalinos. O PEAD funde entre 383 e 423 K (110° e 150 °C), com máximo em 410 K (137 °C), como vimos na análise por DSC a 20 °.min⁻¹ (Figura 20). Não pudemos ultrapassar a temperatura limite de uso do nosso instrumento, 410 K (137 °C), e talvez não tenhamos completado a fusão do polímero, apesar de que como a velocidade de aquecimento deste ciclo no fluorímetro, de ~2 °.min⁻¹ (ver item 3.4.1.), é menor que a do DSC, 20 °.min⁻¹, deve haver um deslocamento da fusão para alguns graus abaixo.

Entretanto, o fato de que o processo que produz a maior diminuição de I_F inicia em 370 K, indica que o que as moléculas de pireno estão respondendo à fusão da região parcialmente ordenada da interface dos cristais e não propriamente à fusão do interior dos mesmos, da forma como é detectada por DSC. Além disso podemos esperar uma grande alteração da viscosidade do meio nas imediações dos cristais,

em temperaturas próximas à da fusão desses cristais, já que haverá um grande aumento de mobilidade devido às cadeias que se “desprendem” da estrutura cristalina.

A.2. A relação de intensidades I_1/I_3 em PEAD

A Figura 47 mostrou a relação entre as intensidades das bandas 1 e 3 do espectro de fluorescência do pireno em PEAD2M nos dois ciclos de aquecimento da mesma amostra. A oscilação dos valores é significativa, e maior no segundo ciclo, mas a variação do valor da relação 1/3 é claramente maior do que eles. Estes ruídos têm provavelmente a origem aleatória discutida no item 3.5.. Para amenizá-los foi feito um polimento (“smooth”) utilizando o Filtro de Transformada de Fourier do Origin 5.0 (FFT Filter). As curvas “suavizadas” desta forma são mostradas como linhas contínuas na Figura 47 e mostram que o primeiro e o segundo ciclo têm comportamentos semelhantes.

Pode-se observar que, assim como as curvas de intensidade integrada (Figura 50), as curvas da relação de intensidade das bandas 1/3 (Figura 47) apresentam mudanças reprodutíveis de coeficientes angulares em certos intervalos de temperatura, o que está sendo associado aos processos de relaxação da matriz. Também é evidente que a variação da relação entre as intensidades das bandas 1 e 3 dos espectros do pireno não segue o mesmo perfil da dependência da intensidade total com a temperatura, mostrada na Figura 50, onde a I_F se manteve quase constante até 170 K e teve sua maior variação durante o processo de fusão (de ~350 a 400 K). Um comportamento bem diferente aparece na análise da variação da relação 1/3. Desde o início do aquecimento ocorre uma redução contínua e significativa do valor de I_1/I_3 .

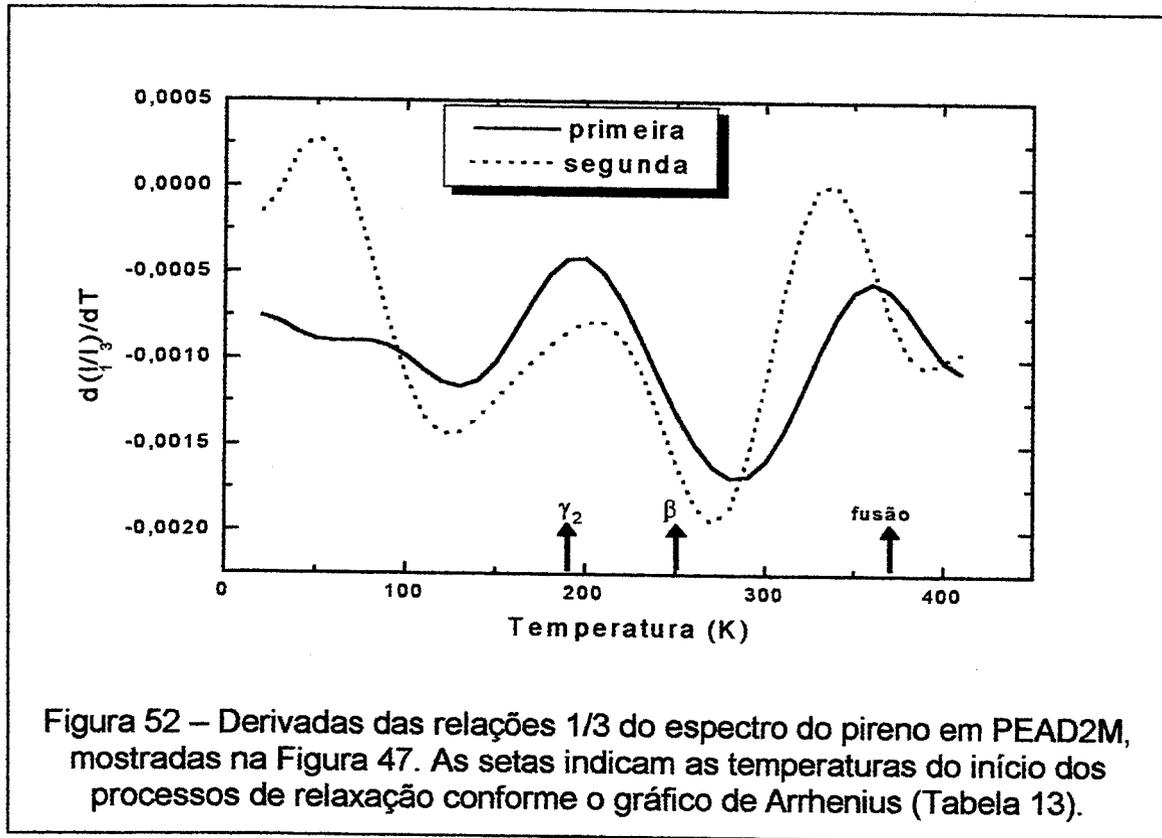
Para visualizar melhor estas variações, calculamos as derivadas das curvas “suavizadas” da Figura 47, que são mostradas na Figura 52, como $d(I_1/I_3)/dT$ versus T. Nos dois ciclos de aquecimento há uma coincidência de forma e posição das derivadas, com dois picos de intensidade semelhante que indicam a região de temperaturas em que ocorre a maior variação no valor da relação 1/3.

Como a relação 1/3 sempre diminui com a temperatura, os pontos de mínimo destas curvas indicam as temperaturas em que a relação 1/3 varia mais acentuadamente. Quando o valor desta derivada se aproxima a zero é sinal de que nessa temperatura a relação 1/3 não tem variação significativa.

Na Figura 52 estão indicadas com flechas as temperaturas do início dos processos de relaxações γ_2 , β , e a fusão, determinados através da dependência da intensidade total de fluorescência com a temperatura (representação de Arrhenius), conforme os dados da Tabela 13 e da Figura 51.

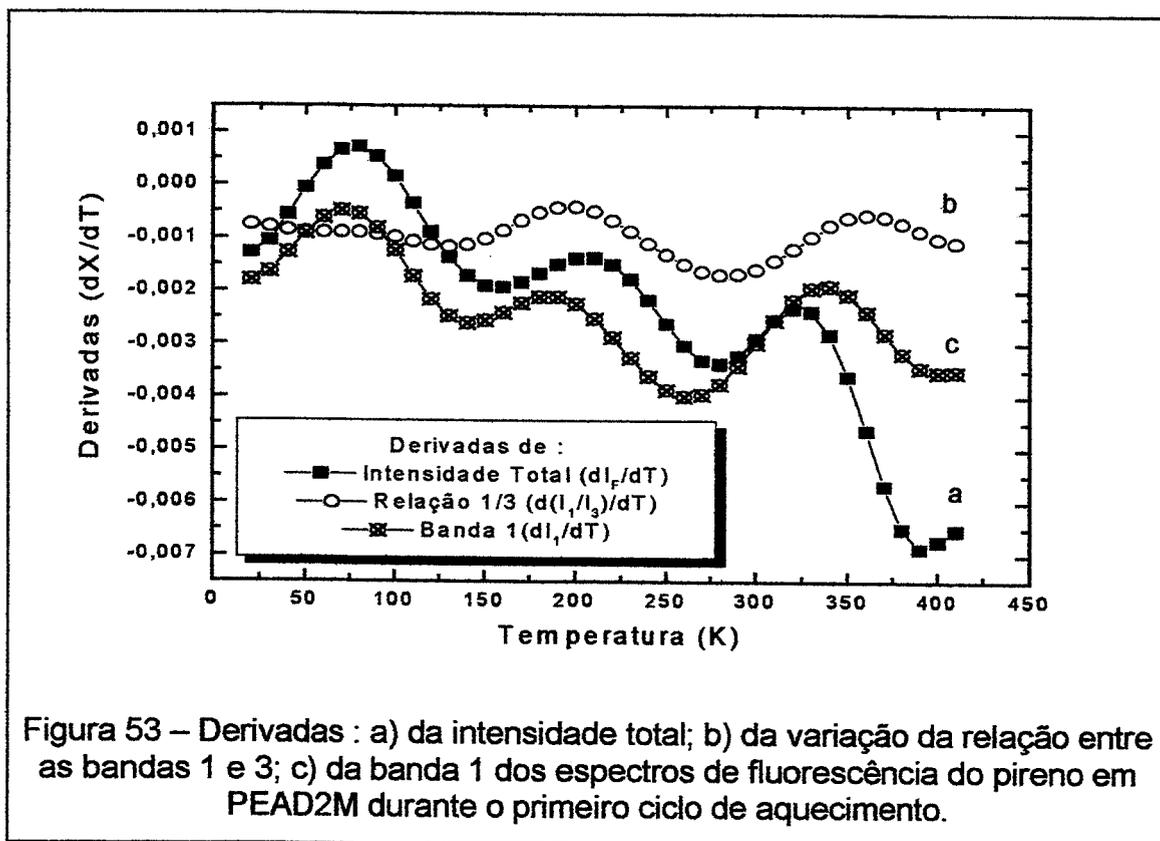
No caso do PEAD, há um pico que se estende por todo o intervalo de baixas temperaturas e está centrado em 120-130 K, temperatura que se atribui à relaxação γ_1 , e um segundo pico que se centra na região da transição β e se estende ao longo da região da transição α até perto da fusão, com máximo em 270-280 K. Em torno de 190 K, durante a relaxação γ_2 a relação 1/3 varia muito pouco, indicando que o tipo de movimento associado a esta relaxação não exerce influência sobre as intensidades relativas dessas duas bandas do espectro de fluorescência do pireno.

Igualmente, durante a fusão menor a relação 1/3 é menos afetada do que pelas relaxações anteriores.



Pode-se, portanto, comparar, o tipo de curva obtido usando a derivada da intensidade total de fluorescência e a derivada da variação da relação entre as bandas 1 e 3 do espectro de fluorescência do pireno. Os pontos de mudança nos coeficientes angulares das curvas de I_F versus T devem ser representados por pontos de máximo ou de mínimo nas curvas das derivadas e estarão relacionados com as temperaturas das relaxações do PEAD. A Figura 53 mostra a comparação entre a derivada da variação da intensidade total de fluorescência (a mesma da Figura 50) e a derivada da variação da relação entre as bandas 1 e 3 de fluorescência do pireno sorvido em PEAD2M (a mesma da Figura 52) ao longo do primeiro ciclo de aquecimento. Foi acrescentada aqui a derivada da variação da intensidade da banda 1 de fluorescência do pireno, todas obtidas simultaneamente. A banda 1, assim como a intensidade total, foram normalizadas e tiveram a linha de base corrigida antes de ser obtida a derivada da Figura 53. Desta forma, a área sobre as derivadas destas é igual. A relação 1/3, por outro lado, é obtida a partir dos valores medidos em um espectro do pireno. A derivada da variação deste valor é feita diretamente e a área sobre ela representa o total da $\Delta(I_1/I_3)$, que caiu de 0,9 para 0,5 durante o ciclo de aquecimento. É interessante notar que os máximos e os mínimos não ocorrem exatamente nas mesmas temperaturas, mostrando que a banda 1 tem uma contribuição diferenciada na composição da intensidade total, quando a temperatura se altera. Portanto, a análise da Figura 53 permite afirmar que

diferentes regiões do espectro de fluorescência do pireno respondem de maneira diferenciada ao aumento da temperatura dentro da matriz polimérica.



A primeira possibilidade de interpretação do comportamento diferenciado da banda 1 pode ser em função desta ser a única banda do espectro de emissão de fluorescência do pireno capaz de ser reabsorvida pelas próprias moléculas no estado fundamental, devido à sobreposição parcial dos espectros de absorção e emissão da molécula. A variação da temperatura pode provocar alterações no índice de refração do meio, este afeta o caminho óptico dos fótons emitidos pela sonda, o que muda a probabilidade de que estes encontrem uma molécula de pireno no estado fundamental antes de abandonar o meio, produzindo a reabsorção dos mesmos e afetando a intensidade desta banda. Ao contrário do comportamento em solução, pode-se esperar uma dependência muito maior do caminho óptico em função da temperatura para os polímeros estudados pois são microheterogêneos e, portanto, a luz sofre múltiplos desvios de trajetória antes de abandonar o sólido. O resto do espectro, de menor energia, não pode ser reabsorvido e se mantém com o mesmo perfil.

Outro fator que pode estar contribuindo para a maior diminuição da banda 1 é a transferência não-radiativa de energia, que aumenta com a diminuição das distâncias entre os fluoróforos (efeito de concentração), mas cuja eficiência também depende da extensão em que os espectros de absorção e emissão se sobrepõem. Neste caso, a diminuição da banda 1 seria devida a uma aproximação entre as moléculas de pireno causada por uma segregação maior entre a matriz e as sondas

a altas temperaturas. Como o aumento da segregação já foi verificado para o caso do antraceno [Talhavini1996, Martins-Franchett1992] em PEBD, é muito provável que esteja também acontecendo para uma molécula quimicamente semelhante, como o pireno.

A outra razão que não se pode excluir são as alterações que o meio provoca nos mecanismos de acoplamento dos modos vibracionais da sonda à transição eletrônica [Karpovich1995, Kalyanasundaram1977], responsáveis pela alteração das relações entre as bandas, particularmente pelas diferenças entre os valores das intensidade das bandas I_1/I_3 . Como em um homopolímero como o PEAD a variação de polaridade não ocorre, não se pode usá-la para explicar as variações com a temperatura na relação das intensidades. Assume-se, então, que a variação se deva a variações dos processos de migração de energia produzidas pela variação no índice de refração e na micromorfologia das amostras, resultantes dos processos de relaxações das mesmas. Não há registro na literatura de estudos que justifiquem a alteração da relação das bandas $1/3$ com a temperatura até o momento, mas os resultados do presente trabalho parecem indicar que esta relação se altera de maneira significativa com a temperatura.

A.3. Efeito da preparação da amostra sobre os processos de relaxação do PEAD

O objetivo deste sub-item é verificar se o comportamento da relação $1/3$, mostrado no item anterior, se reproduz em outras amostras de PEAD, mesmo alterando a forma de preparação da amostra.

Aqui são apresentados os valores que assumem as relações $1/3$ do espectro de fluorescência do pireno ao longo do ciclo de temperatura para os polímeros de PEAD preparados conforme os códigos listados na Tabela 8. Seguindo o procedimento descrito no item 4.8.1.c., foram calculados os valores das relações das intensidades das bandas 1 e 3 dos espectros de pireno nos polímeros estudados, obtidos a cada temperatura. Na Figura 54 os pontos experimentais foram substituídos pelas curvas suavizadas pela função FFT. A relação $1/3$ tem nestes polímeros uma variação, entre 0,9 e 0,5. Há uma boa coincidência entre as curvas obtidas para diferentes amostras, com as inflexões ocorrendo aproximadamente nas mesmas temperaturas. Isto demonstra uma boa reprodutibilidade, já evidenciada anteriormente para o PEBD.

Seguindo o mesmo procedimento já mostrado, chegamos às derivadas da relação $1/3$ para estes polímeros, mostradas na Figura 55. O PEAD segue um padrão de duas etapas de variação da relação $1/3$. A primeira centrada em 110 K (região da relaxação γ_1) e a segunda em torno de 270 K (região intermediária entre as relaxações α e β), com importâncias variáveis para cada amostra.

Nos segundos ciclos de aquecimento das amostras de PEAD (não mostrados) há maior dispersão das curvas e maior ruído, pelos motivos já comentados, mas o comportamento médio (de 7 corridas) não se altera. Pode-se ver que há dois picos na mesma posição e forma que se verificou nos primeiros ciclos.

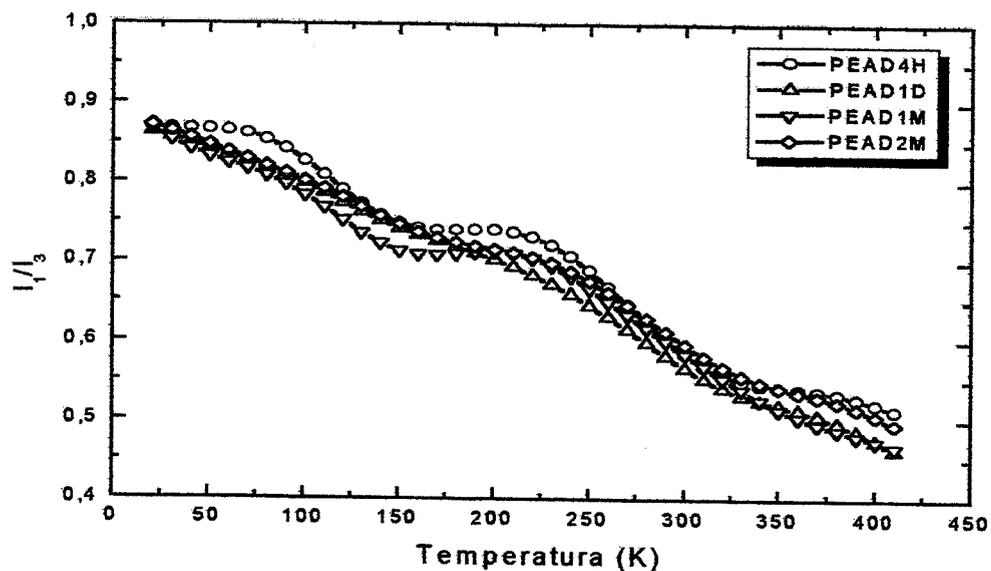


Figura 54 – Valores da relação entre as bandas 1 e 3 do espectro de fluorescência do pireno nas várias amostras de PEAD. Todas referem ao primeiro ciclo de aquecimento. Os códigos das amostras estão na Tabela 8.

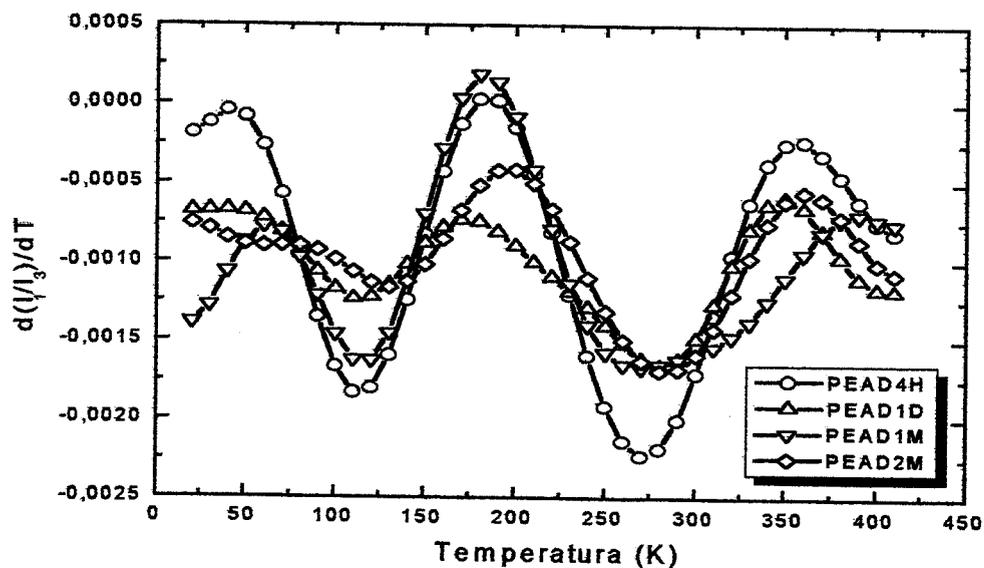
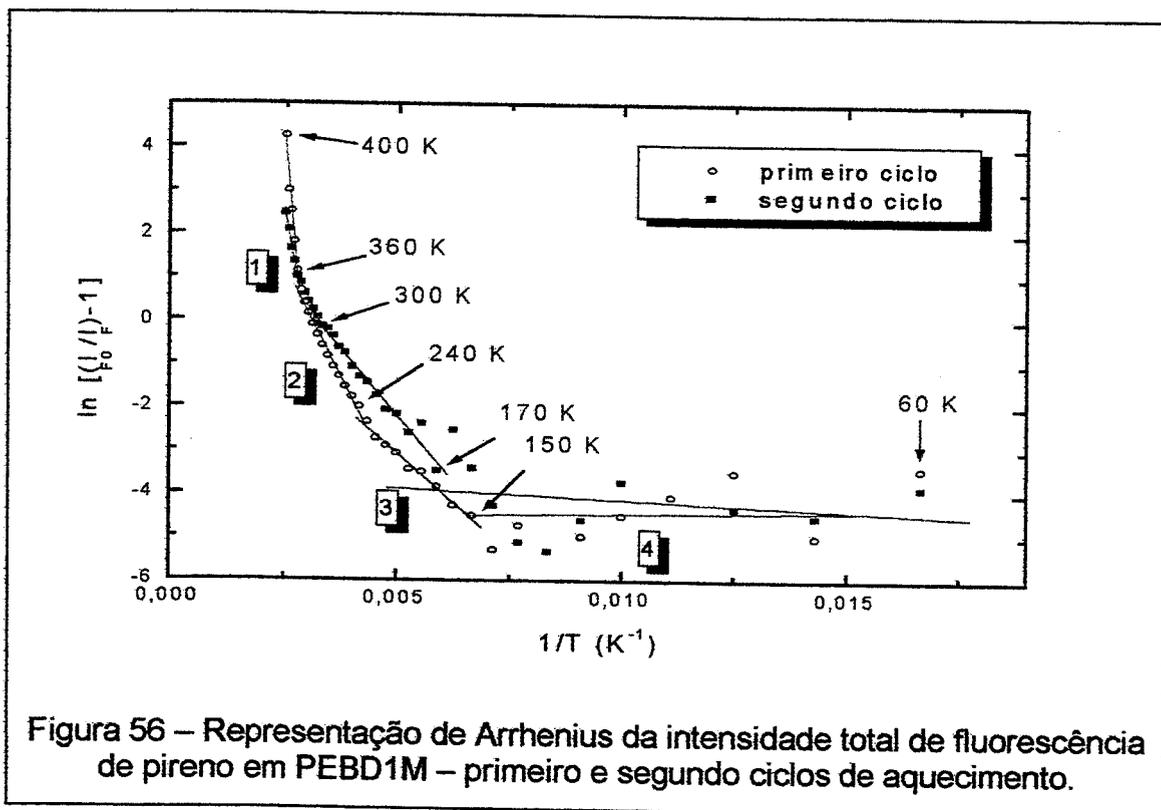


Figura 55 – Derivadas da relação I_1/I_3 em função da temperatura mostradas na Figura 54.

B.1. Relaxações no PEBD - gráfico de Arrhenius

O gráfico para a fluorescência do pireno em PEBD1M já foi mostrado na Figura 43. Na Figura 56 estão apresentados os correspondentes gráficos do tipo Arrhenius para a fluorescência nos primeiro e segundo ciclos de aquecimento.



Os valores das temperatura escolhidos para a regressão linear, o erro estimado, o coeficiente de linearidade do ajuste e as energias aparentes de ativação estão na Tabela 14. Nota-se que existem três regiões em que os pontos na representação de Arrhenius apresentam comportamento linear. Entretanto, no intervalo de temperaturas abaixo de 170-150 K, ao contrário do PEAD, o coeficiente de ajuste está longe da linearidade, como mostra a Tabela 14.

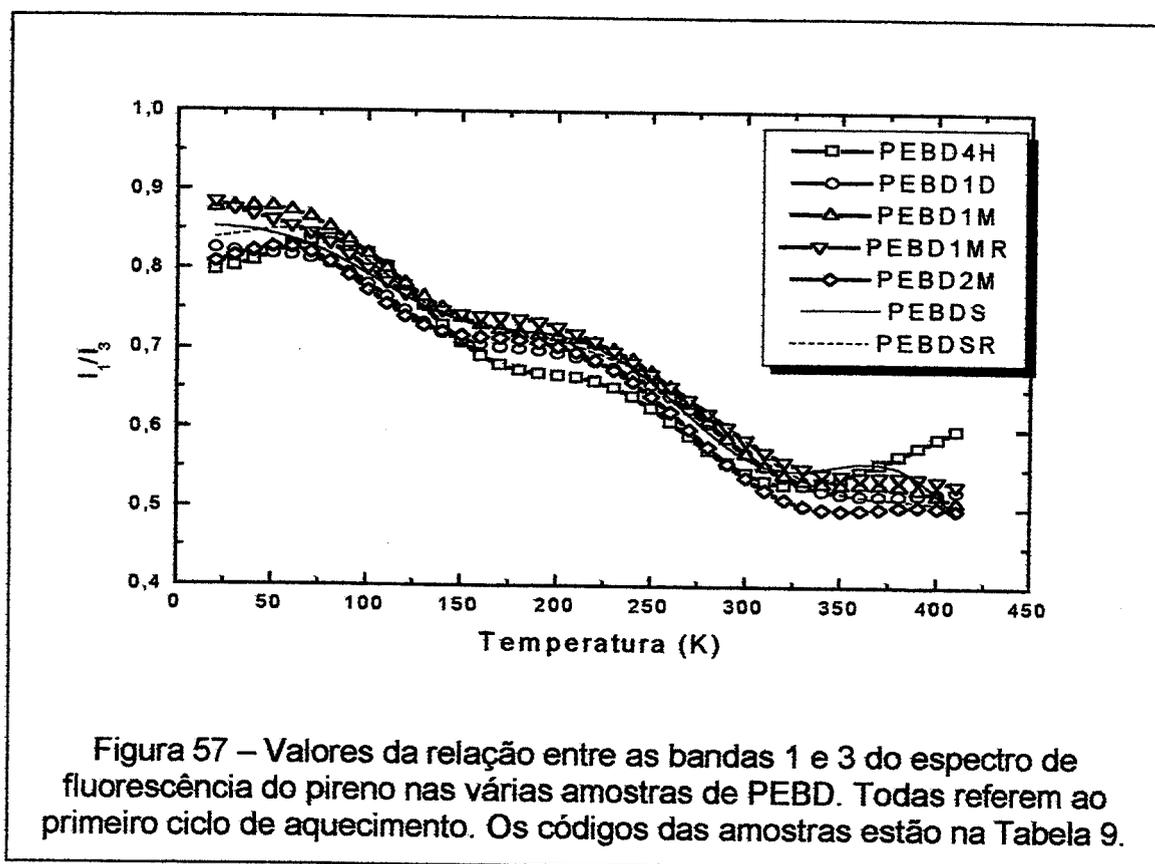
O maior ruído apresentado nos dados do segundo ciclo torna mais difícil a escolha dos intervalos de temperatura para cada segmento de reta mas a ordem de grandeza dos valores das E_a s é semelhante nos dois PEs, por isso mantemos as atribuições iguais para as relaxações de ambos polímeros.

Tabela 14 – Valores das temperaturas do início dos processos de relaxação, energias aparentes de ativação e os coeficientes de linearidade do ajuste para fluorescência de pireno em PEBD1M, a partir dos gráficos da Figura 56.

segmento	primeiro ciclo			segundo ciclo		
	T (K)	E_a (kJ.mol ⁻¹)	R*	T (K)	E_a (kJ.mol ⁻¹)	R*
1	360	89 ± 9	-0,98425	370	47 ± 3	-0,99555
2	240	17 ± 0,7	-0,9919	300	17 ± 0,5	-0,99778
3	150	7,5 ± 0,3	-0,99331	170	10 ± 0,6	-0,98383
4	70	0,1 ± 0,6	-0,05485	60	0,4 ± 0,6	-0,2149

B.2. A relação de intensidades I_1/I_3 em PEBD.

No PEBD a relação 1/3 tem um comportamento similar ao observado no PEAD mas este polímero apresentou uma reprodutibilidade de comportamento muito maior. Como se observa na Figura 57 a relação das bandas vibracionais 1/3 tem no primeiro ciclo das amostras de PEBD utilizadas uma variação, entre 0,9 (em baixas temperaturas) e 0,5 (em temperaturas mais altas), idêntica à dos primeiros ciclos do PEAD (Figura 54). Há uma boa coincidência de perfil de todas as curvas e se nota que há dois degraus bastante claros em todas as amostras.



Seguindo o mesmo procedimento de análise anteriormente utilizada, foram obtidas as derivadas das curvas para a relação 1/3 em função da temperatura, para estas amostras (Figura 58). A relação 1/3 do espectro do pireno em PEBD mostrou pontos de mínimos ou de máximos em algumas temperaturas bem definidas. A primeira centrada em 100-110 K (relaxação γ_1); a segunda em torno de 270 K (região da relaxação β), com largura e intensidade muito semelhantes para todas as amostras; uma terceira menos claramente definida em 320 K (região da relaxação α) e o início da fusão em torno de 350 K. Interessante notar que são os mesmos valores de temperatura dos picos observados para o PEAD, embora no PEBD se note que os processos apresentem faixas de temperaturas levemente mais largas que no PEAD (Figura 55).

Pode-se relacionar o pico em 100-110 K com a relaxação γ_1 , embora poucas referências a ela sejam descritas na literatura (Tabela 2), provavelmente porque a maioria dos trabalhos inicia as medidas em 150K. Os dados de DMA e os de I_F deste trabalho não identificam esta relaxação que afeta pouco o valor de I_F e só apontam os valores de γ_2 . Os motivos podem ser devidos ao fato de que: (1) mudanças da relação 1/3 não afetam a intensidade total de fluorescência porque ambas bandas são muito finas e contribuem pouco para o valor total da área do espectro. (2) Picos de perda no DMA são associados a modos de relaxação “viscosos” que permitem que o material “flua” (altere posições relativas das moléculas) ou dissipe calor. Movimentos “perfeitamente elásticos” no material não alteram o valor do módulo e não apareceriam como picos de perda. Assim, movimentos de terminações de cadeias, ou vibração da cadeia principal sem deslizamento, estariam alterando o volume em torno das moléculas de pireno (previamente pressionadas pela matriz por ocuparem volume maior que o disponível [Zimmerman1998]) favorecendo certos modos vibracionais em detrimento de outros. A derivada volta a zero em ~175 K porque a essa altura todas as moléculas de pireno têm seus principais modos de vibração igualmente liberados.

O segundo pico da Figura 58 está na região da T_β (~270 K, Tabela 6). Dessa forma pode-se inferir que a relação 1/3 está sendo grandemente afetada pela T_g . A fusão dos PEs, medida por DSC, está em 380 K, (Tabela 5). Nessa região de temperatura, quando a variação da I_F é máxima devido à fusão dos cristais do PEBD a variação da relação 1/3 volta a ter valores perto de zero. Ou seja, a fusão não afeta de maneira significativa a relação 1/3. A similaridade entre o PEBD e o PEAD é o dado mais significativo desta análise, embora a interpretação não nos pareça fácil, pois, como vemos a seguir, este comportamento é claramente diferenciado do apresentado pelo PVAc e os EVAs

Ao longo das segundas varreduras de temperatura os valores que assume a relação 1/3 do pireno para os polímeros de PEBD têm uma variação, entre 0,9 e 0,4, maior, portanto que as dos primeiros ciclos das mesmas amostras, da mesma forma que os PEAD e pelas mesmas razões. O que há de comum entre todas as curvas é que a variação entre o maior e o menor valor é semelhante e ainda se nota que há dois degraus em todas as amostras.

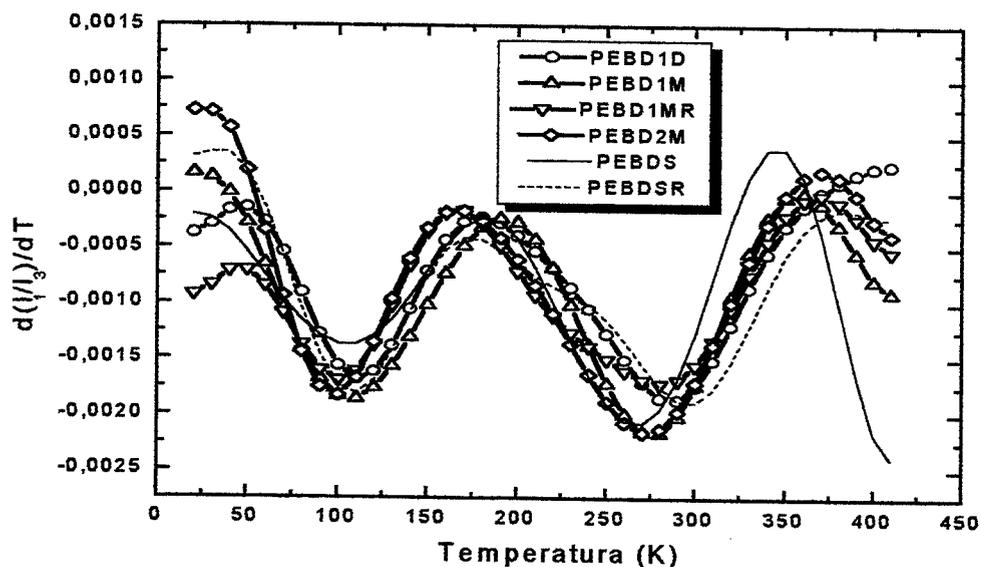


Figura 58 – Derivadas das curvas mostradas na Figura 57 da relação 1/3 nos PEBD. Os códigos das amostras estão na Tabela 9.

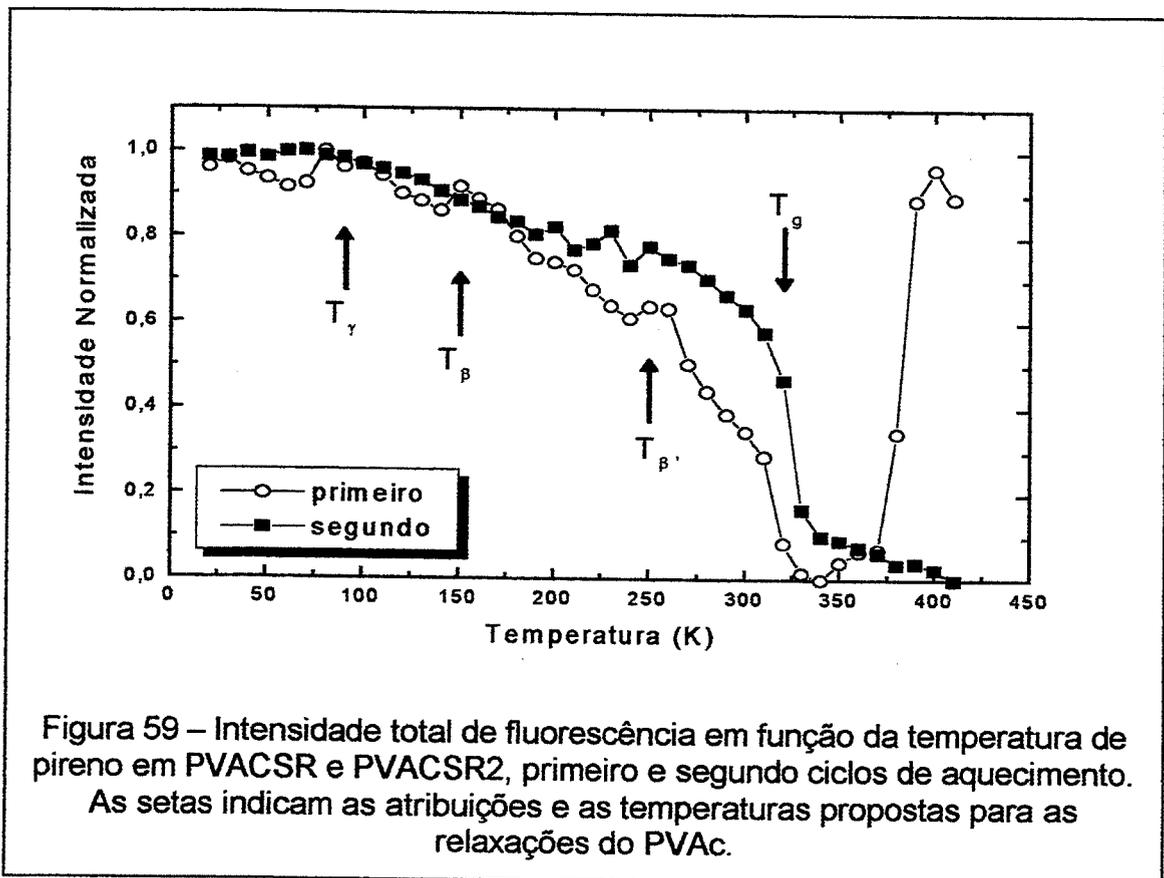
C.1. Relaxações no PVAc - gráfico de Arrhenius

As amostras preparadas conforme descrito na Tabela 10 foram submetidas ao mesmo procedimento de análise dos dados de fluorescência de pireno. O PVAc mostra um comportamento claramente diferenciado do conjunto dos polímeros anteriores. Isso já foi mencionado anteriormente e é rerepresentado em detalhe na Figura 59, que mostra a intensidade de fluorescência do pireno em um filme de PVAc, preparado por prensagem a quente, com o pireno sorvido por deposição do seu vapor. As intensidades foram obtidas durante os primeiro e segundo ciclos de aquecimento. Ao se aproximar da T_g do PVAc, entre 303 K (DSC) e 313 K (DMA), a intensidade de fluorescência diminui acentuadamente, como esperado. Isso é uma evidência da desativação causada pelos movimentos moleculares da matriz e, conforme já sugerido antes, introduz ao mecanismo de supressão de fluorescência um componente colisional dinâmico. O surpreendente é o aumento da intensidade que ocorre logo após a T_g e só acontece no primeiro ciclo de aquecimento. O perfil dos espectros de fluorescência do pireno em PVAc não sofre nenhuma outra alteração apreciável nesse intervalo de temperatura além do aumento de intensidade. No segundo ciclo de aquecimento, a intensidade continua a diminuir em um processo bem claro iniciando na T_g . Esse comportamento foi reproduzível em medidas com outros filmes de PVAc produzidos da mesma forma. Aumento de intensidade de fluorescência de moléculas de antraceno em PVAc a partir da T_g do polímero já havia sido identificada em outros trabalhos do grupo [Dibbern1995].

Foi notado experimentalmente que o aumento de intensidade logo após a T_g se deve à formação das bolhas macroscópicas no filme, possivelmente decorrentes da relaxação de tensões mecânicas impostas ao material pela prensagem e/ou da coalescência de bolhas microscópicas de ar retidas no filme durante a prensagem.

As macrobolhas tornam o material bifásico, pelo qual os fótons não podem mais passar sem sofrer desvio de trajetória causado por múltiplas reflexões. Na prática isto acarreta que os fótons da radiação incidente aumentam seu caminho óptico e a probabilidade de excitar um luminóforo antes de abandonar a matriz aumentando, por consequência, a emissão [Canpolat1996], sem que isso represente qualquer alteração no rendimento quântico de fluorescência. O trabalho de Canpolat [Canpolat1996] usa essa explicação para interpretar o aumento da emissão de fluorescência de pireno ligado a PMMA observado durante a formação de filme polimérico homogêneo a partir de pequenas partículas de látex.

Na Figura 59 vê-se que a intensidade em ambos ciclos de aquecimento se comporta de maneira similar até 330 K. A maior queda de I_F ocorre no intervalo de 310 a 330 K, onde se situa a T_g do polímero. A partir dessa temperatura ocorre uma grande diferença no comportamento da I_F . A intensidade final do primeiro ciclo volta praticamente ao valor inicial e a do segundo ciclo se aproxima suavemente de zero. Por esse motivo, os valores da representação de Arrhenius para o primeiro ciclo estão mostrados somente até a temperatura de 330 K (Figura 60). Acima dessa temperatura, devido ao aumento da intensidade da emissão as energias de ativação aparente assumem valores negativos, o que não tem significado físico.



No segundo ciclo consecutivo de aquecimento, o material já possui as bolhas formadas no primeiro ciclo. Dessa forma a intensidade inicial do primeiro ciclo é maior que a do segundo, mantidas as demais variáveis operacionais fixas. Por inspeção visual pode-se notar que as macrobolhas permanecem no filme durante todo o segundo ciclo de aquecimento. A alteração da intensidade de fluorescência do segundo ciclo segue um padrão reprodutível, com a maior diminuição ocorrendo a partir da T_g .

É interessante comentar aqui que os filmes de PVAc nos quais foi incorporado o pireno através de imersão em solução da sonda (amostras PVAc1e2) não apresentaram aumento de intensidade perto da T_g e que seu perfil foi semelhante ao do segundo ciclo da Figura 59, embora com a T_g a menor temperatura, devido à plastificação produzida pelo solvente.

Ambas as curvas da Figura 59 mostram que ocorrem visíveis alterações de I_F em 320 K e 250 K. A primeira é atribuída à T_g e a segunda, em 250 K, já foi registrada como indicando a ocorrência de uma relaxação β' devida aos movimentos de isomerização cis-trans dos grupos éster [Smith1992].

Menores alterações ocorrem em 150 K e 90 K. A primeira é identificada em vários trabalhos com PVAc (item 1.3.2.2.) e é atribuída à movimentação dos grupos éster pendentes da cadeia principal [Dibbern1995]. A relaxação observada em 90 K não foi até agora registrada na literatura mas é detectada também em antraceno [Yamaki2001]. Provavelmente isto se deva a que a maioria dos trabalhos não alcança esta faixa de baixas temperaturas. Esta relaxação deve ser relacionada a movimentos de pequenos segmentos, provavelmente localizados nos finais de cadeia do PVAc. No trabalho de Ye [Ye1997] nota-se que o tempo de vida da sonda fluorescente em PVAc se mantém constante entre 10 e 70 K, após o que começa a diminuir continuamente, o autor sugere como interpretação o início da rotação do grupo metila do éster.

Os gráficos de Arrhenius do PVAc estão na Figura 60, que mostra o primeiro ciclo de aquecimento somente até 330 K, como mencionamos, e na Figura 61, que mostra o segundo ciclo. O segmento de maior inclinação nas duas figuras é inequivocamente associado à T_g (ou T_α) do PVAc. A relaxação β' em 250 K é confirmada por esta análise. O gráfico de Arrhenius não permite a visualização inequívoca do processo β , detectado em ~140 K pelo gráfico de I_F . Também não é possível visualizar, no segundo ciclo, nenhuma alteração de inclinação no longo intervalo que vai de 60 a 250 K. No primeiro ciclo, a oscilação dos valores a baixas temperaturas não permite a determinação clara de nenhuma transição. Podemos apenas acrescentar que acima e abaixo do intervalo de temperatura da T_g , a variação é bem mais suave que no intervalo desta, expressa por menores valores de energias de ativação aparente, como mostra a Tabela 15.

Comparando estes resultados com os de DMA (Tabela 6) podemos verificar que a T_g foi detectada em 302 K, a $T_{\beta'}$ em 280 K e a T_β em 140 K. Uma boa concordância, portanto, com as atribuições das relaxações obtidas por fluorescência.

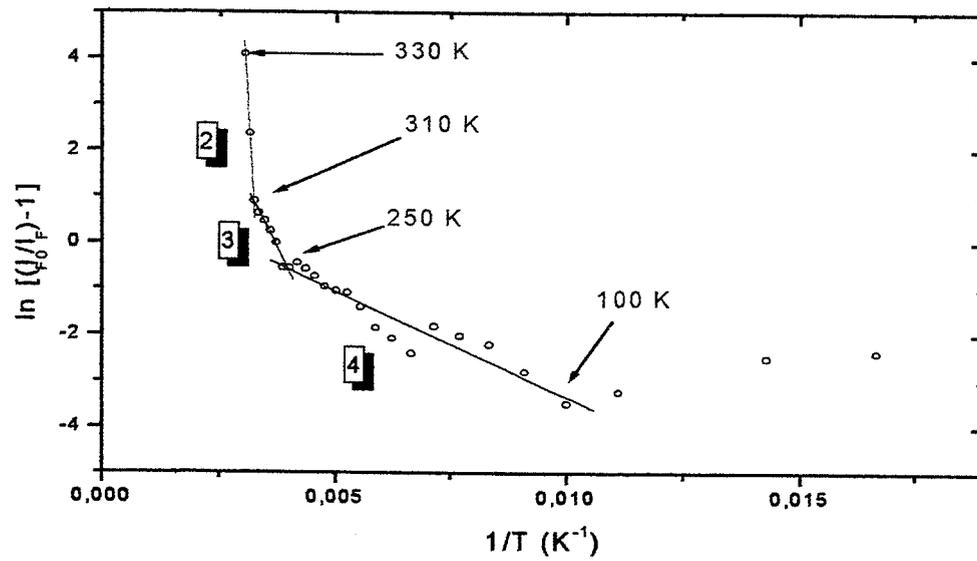


Figura 60 – Representação de Arrhenius da intensidade total de fluorescência de pireno em PVACSR – primeiro ciclo.

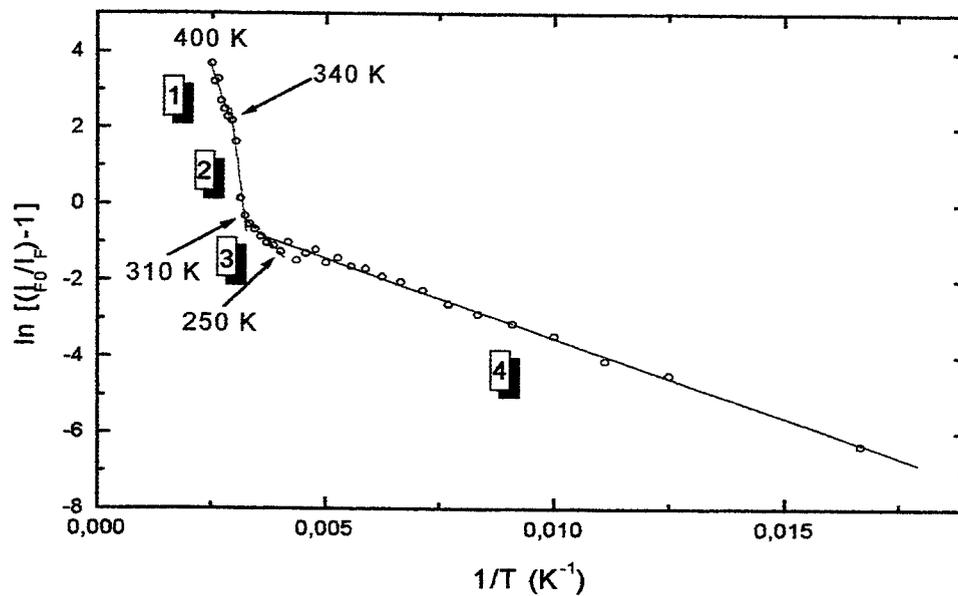


Figura 61 – Representação de Arrhenius da intensidade total de fluorescência de pireno em PVACSR2 – segundo ciclo.

Tabela 15 – Valores das energias de ativação aparente e temperaturas de início dos processos de relaxação em PVACSR conforme os gráficos da Figura 60 e Figura 61.

segmento	primeiro ciclo			segundo ciclo		
	T (K)	E_a (kJ.mol ⁻¹)	R*	T (K)	E_a (kJ.mol ⁻¹)	R*
1	> 330	-	-	340	29 ± 3	-0,96854
2	310	136 ± 9	-0,99789	310	79 ± 13	-0,97514
3	250	17 ± 1,3	-0,9861	250	10 ± 0,7	-0,98649
4	100	3,8 ± 0,4	-0,94709	60	3,5 ± 0,1	-0,99673

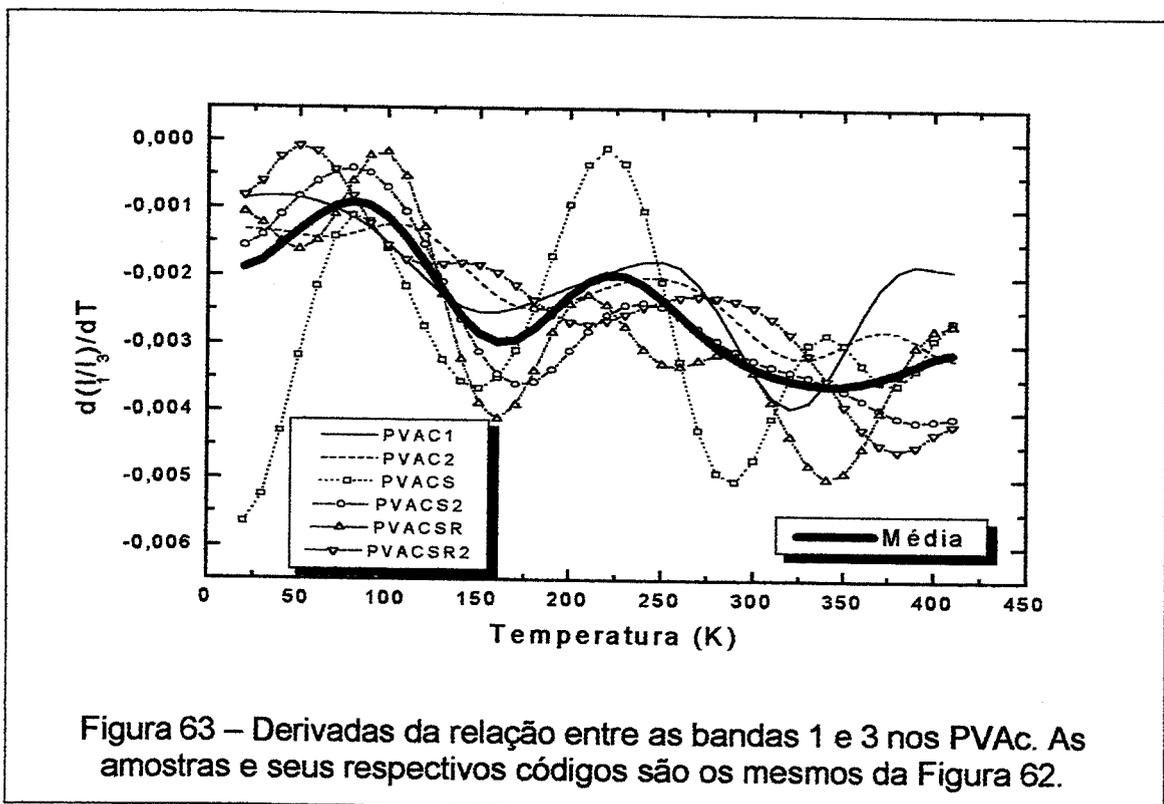
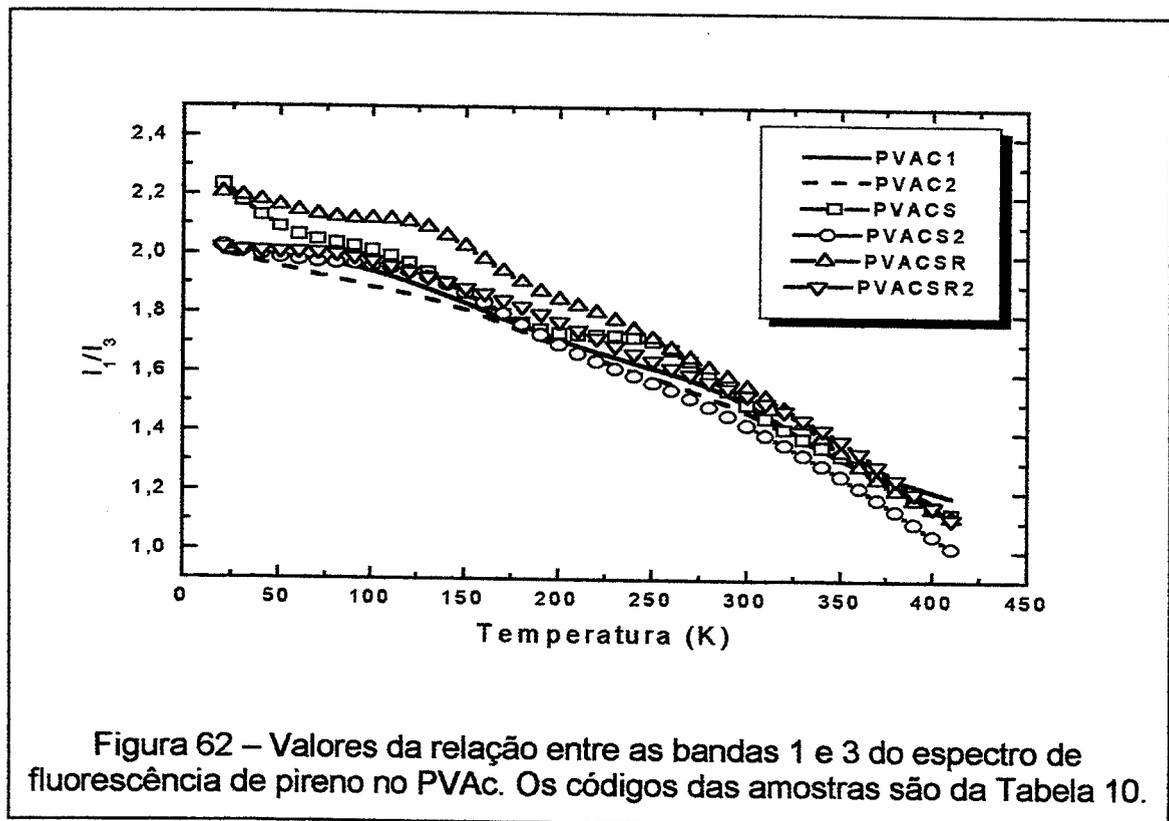
C.2. A relação de intensidades I_1/I_3 em PVAc.

Aqui são apresentados os valores que a relação 1/3 das bandas vibracionais do espectro de fluorescência do pireno em PVAc assume ao longo dos ciclos de aquecimento. As curvas obtidas têm nestes polímeros uma variação muito grande, comparada aos demais polímeros estudados, estando entre 2,2 (para menor temperatura) e 1,0 (para a temperatura mais alta) e mantém-se uma boa reprodutibilidade em todas as curvas, como mostra a Figura 62.

É interessante lembrar que no primeiro ciclo de aquecimento do PVAc, representado pelas curvas PVACS e PVACSR, houve um aumento brusco de intensidade de fluorescência a partir de 350 K, mostrado na Figura 59. Esse aumento da intensidade total, porém, não afetou a relação entre as bandas 1 e 3, pois I_1/I_3 se manteve semelhante nos primeiros e segundos ciclos.

Na Figura 62 não vemos degraus bem definidos, ao contrário do comportamento dos PEs e dos EVAs. A queda do valor da relação 1/3 é grande mas ocorre de forma contínua e bastante regular nas amostras de PVAc. Isto também reforça a idéia de que o aumento de intensidade em PVACS e PVACR (Figura 59) foi devido a uma alteração do caminho óptico dos fótons na matriz polimérica.

Seguindo o mesmo procedimento já mostrado, foram obtidas as derivadas das curvas da relação 1/3 para estas amostras, mostradas na Figura 63. A diferença notável aqui é que o valor da derivada não retorna a zero, pois o valor de I_1/I_3 decresce continuamente. Entretanto, os picos que aparecem na Figura 63, quando comparados aos dos demais polímeros deste estudo, são de intensidade comparável. O motivo é que a área sobre estas derivadas representa o valor total de $\Delta(I_1/I_3)$, que é grande nos PVAc. O fato de que a posição e intensidade dos picos não tenha a reprodutibilidade dos demais polímeros é uma mostra da extrema sensibilidade da técnica a pequenas variações das condições de análise de cada amostra.



Apesar da consideração anterior podemos identificar um padrão, usando a média das curvas de PVAc, na qual há um pico em 80-90 K onde $d(I_1/I_3)/dT$ se aproxima de zero, que pode ser atribuído à relaxação γ do PVAc, de movimentos de terminações de cadeia ou, talvez, de movimentos de rotação dos grupos metila dos ésteres [Ye1997]. Há ainda a proposta de atribuição desta a movimentos similares aos da relaxação γ do PE com os grupos éster “congelados” [Burger1989]. Entretanto, como a derivada da relação 1/3 tem os valores mais próximos de zero nessa região de temperaturas, portanto, exatamente o comportamento oposto ao dos PEs nesta mesma região de temperatura, isso, a nosso ver, descartaria esta última hipótese.

U

Um pico de grande variação de $d(I_1/I_3)/dT$ está em 160-170 K. A relaxação em 160 K tem atribuições diferentes na literatura, como sendo devida a movimentos rotatórios de pequena amplitude de uma ou duas unidades monoméricas [Murthy1990] e rotação dos grupos éster pendentes da cadeia [Smith1992]. O fato de que haja uma grande variação da relação 1/3 nesta região de temperatura é indicativo de que a polaridade sentida pela sonda é apreciavelmente alterada nesta região de temperaturas, confirmando que se trata de um tipo de movimento que altera a polaridade do ambiente em que estão situadas as moléculas de pireno. Nós o estamos atribuindo à relaxação β , conforme designada por Smith [Smith1992] (rotação de grupos éster do polímero).

Finalmente, nota-se um pico largo, que atravessa a região da T_g e da transição β' , iniciando em 220-230 K. Não há dúvidas sobre a atribuição principal deste processo ser da T_g , embora a largura do pico aponte para um possível acoplamento desta com a transição β' .

D.1. Relaxações no EVA09 - gráfico de Arrhenius

A Figura 64 mostra que a inclinação da representação de Arrhenius da intensidade de fluorescência do pireno em EVA091H durante o primeiro ciclo de aquecimento varia muito suavemente entre 220 e 350 K, fugindo do padrão de comportamento dos demais polímeros. Por esse motivo, a escolha dos intervalos de temperatura para o ajuste linear se torna um pouco arbitrária, pois os valores de E_a/R mudam continuamente mantendo os coeficientes de ajuste muito próximos. Já no segundo ciclo há uma clara separação dos segmentos lineares, de forma que se pode identificar mais claramente os intervalos de temperatura de cada processo. Apesar dessa diferença entre os ciclos, a ordem de grandeza das E_a s obtidas se mantém, com exceção do processo de fusão, como se vê na Tabela 16.

Assim designamos, tomando por base principalmente o segundo ciclo, a temperatura de 360 K como o início da fusão do EVA09, a relaxação β na temperatura de 270 K e a relaxação γ_2 em 150 K.

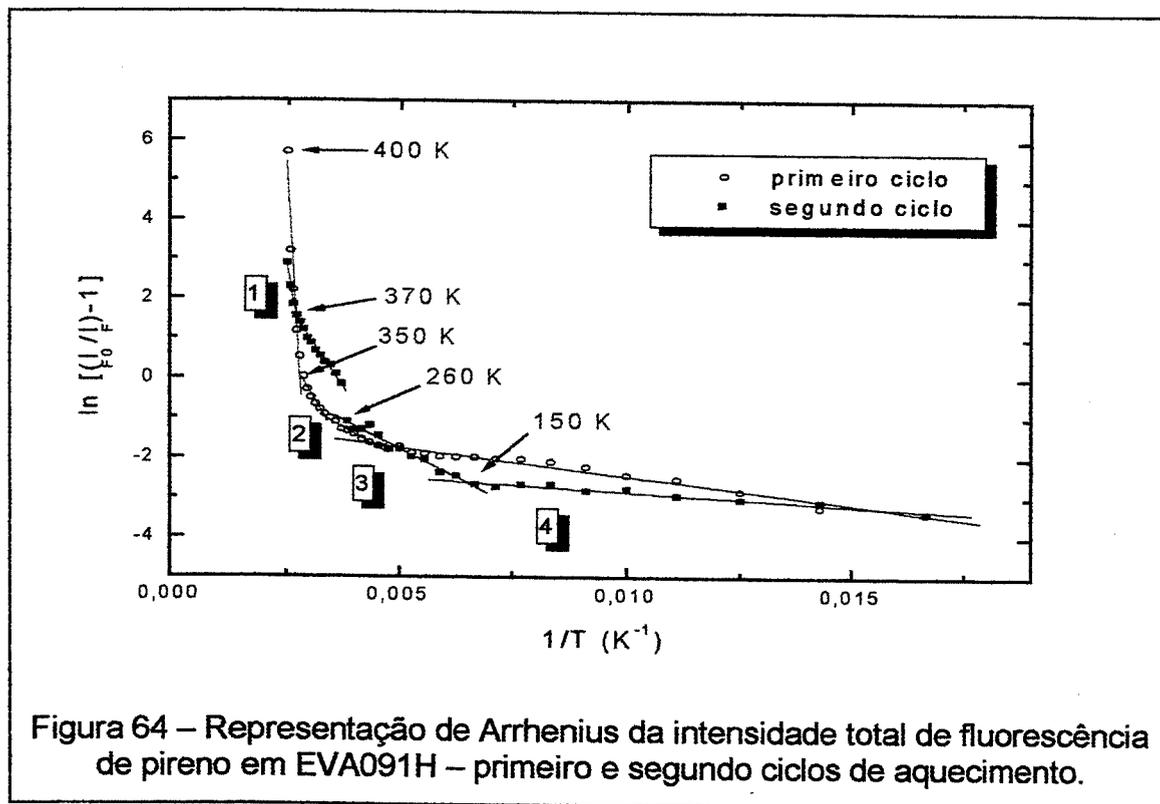


Tabela 16 – Valores das energias aparentes de ativação e temperaturas do início dos processos de relaxação de pireno em EVA091H a partir dos gráficos da Figura 64.

segmento	primeiro ciclo			segundo ciclo		
	T (K)	E_a (kJ.mol ⁻¹)	R*	T (K)	E_a (kJ.mol ⁻¹)	R*
1	360	147 ± 26	-0,9564	360	55 ± 7	-0,98481
2	300	16 ± 2	-0,97314	270	13 ± 0,6	-0,99269
3	220	5 ± 0,4	-0,98559	150	4,7 ± 0,3	-0,98294
4	60	1,2 ± 0,1	-0,98588	60	0,6 ± 0,1	-0,97493

D.2 A relação de intensidades I_1/I_3 em EVA09

A Figura 65 mostra as curvas da relação 1/3 do pireno nos EVA09. As amostras estão designadas pelos códigos atribuídos na Tabela 11. Pode-se notar que há aqui, como nos outros EVAs, um único degrau, bastante intenso em todas. Há também uma grande semelhança quanto à forma e à região de temperaturas em que ocorre essa variação brusca.

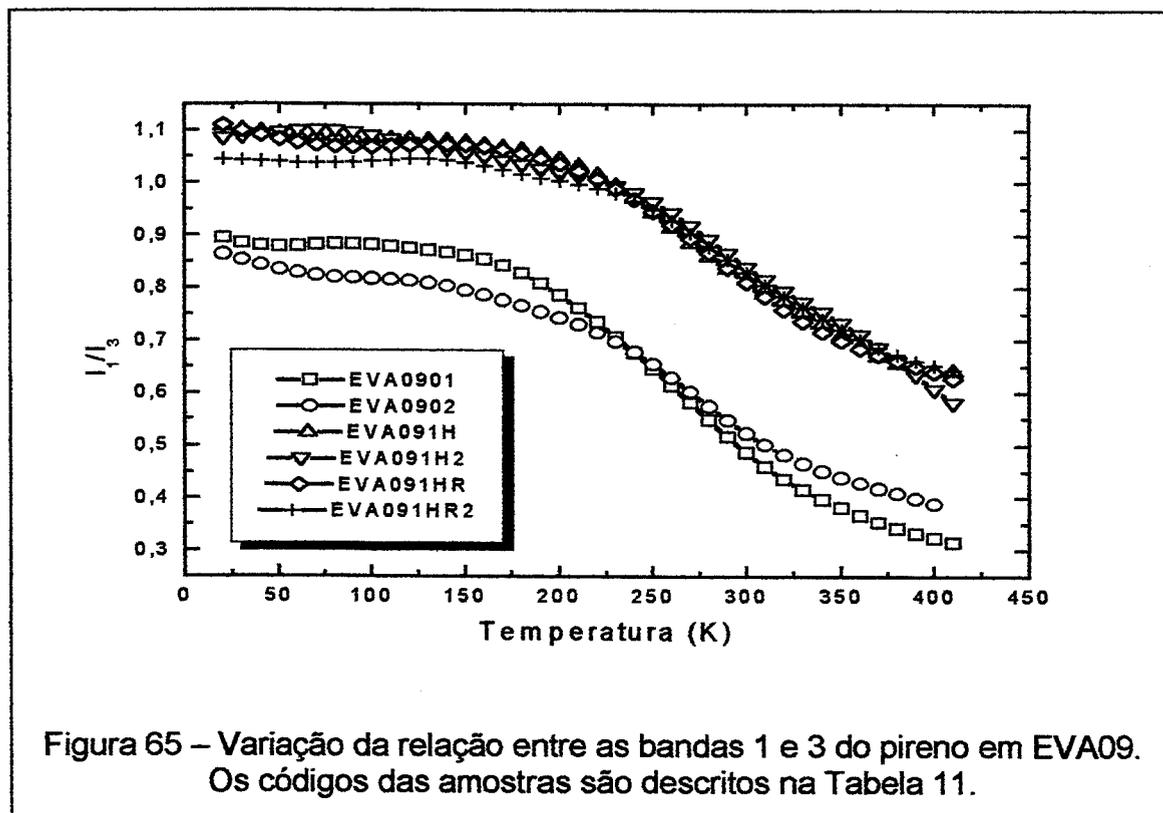
Os valores da relação 1/3 para EVA0901 e EVA0902 são muito mais baixos que os demais, são menores até que os dos PEs. Estes filmes ficaram menos tempo em contato com a solução de pireno (15 s) que os demais EVA09 (1h). As curvas obtidas para os PEs mostraram pouca influência do tempo de imersão mas em todas elas este tempo era maior de 1h. Estes resultados para o EVA09 assim como os de

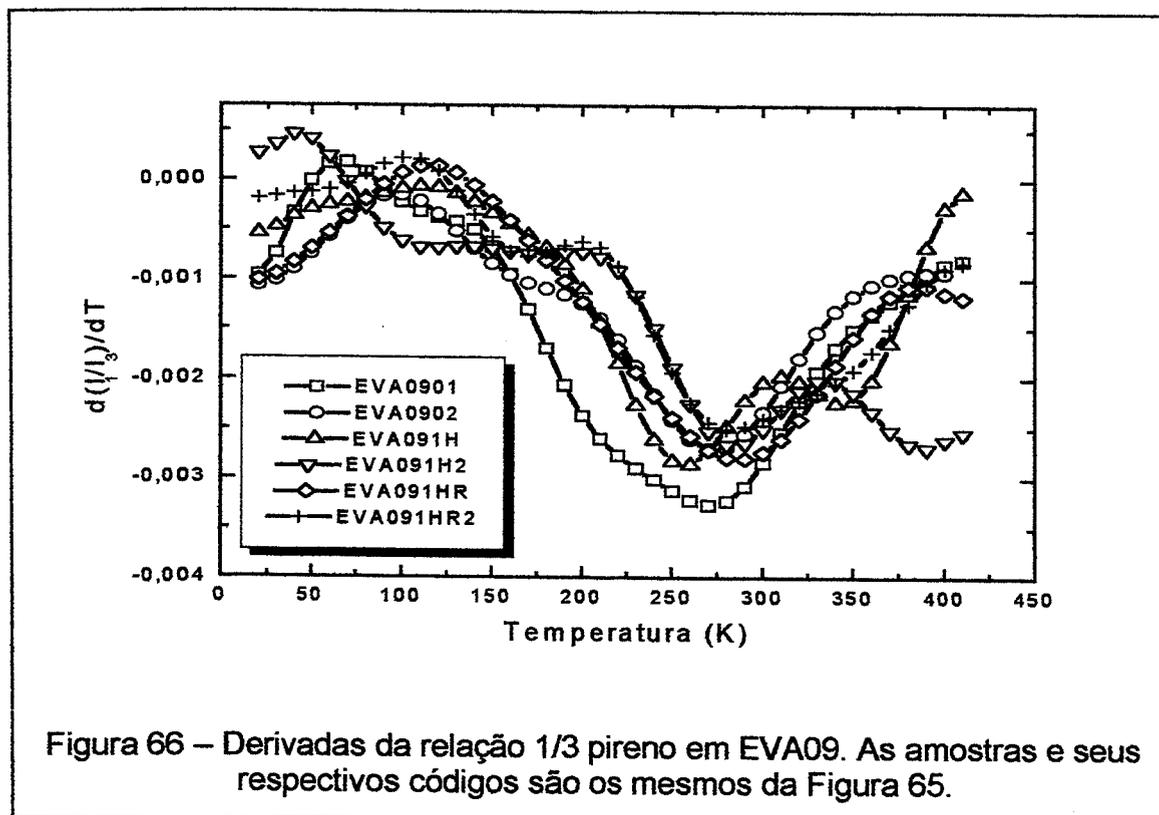
outros EVAs mostrados a seguir, indicam que tempos de imersão dos filmes nas soluções 10^{-5} mol.L⁻¹ de pireno parecem ser importantes quando esse tempo é menor que 1h.

Os valores da relação 1/3 para os EVA09 varia entre 1,1 e 0,6 nas amostras que permaneceram 1 h em solução, valores maiores que os dos PEs e com boa reprodutibilidade.

As derivadas das curvas da Figura 65 estão mostradas na Figura 66. Mesmo com diferenças nos valores da relação 1/3 o comportamento da variação ao longo da temperatura é muito semelhante, com um evento importante ocorrendo ao longo de uma grande faixa de temperatura.

O pico que aparece em PEAD e PEBD em 110 K atribuído à relaxação γ_1 praticamente não aparece em nenhuma destas amostras da mesma forma que não está presente em nenhum dos demais EVAs. No PVAc a relação 1/3 também apresenta dois processos embora bem menos definidos e a diferentes temperaturas que nos PEs. Estas são diferenças qualitativas claras entre os copolímeros de EVA e seus homopolímeros. Por analogia com o PVAc e com os PEs, atribuímos à T_g o pico em 270 K que aparece nestas amostras de EVA09.





E.1 Relaxações no EVA25 - gráfico de Arrhenius

A Figura 67 mostra que a representação de Arrhenius para a desativação do pireno em EVA25 tem um comportamento bastante regular, com retas bem definidas em todo o intervalo de temperaturas. Isso permite que todas as retas tenham um coeficiente de correlação muito perto de 1, como pode ser acompanhado pelos valores do ajuste de cada reta mostrados na Tabela 17. Nesta tabela também estão mostrados os valores de E_a/R e o erro estimado para cada uma.

A regularidade pode ser fruto da possibilidade de escolha das curvas com melhor sinal/ruído entre as amostras analisadas. A linearidade dos segmentos de reta analisados e a semelhança entre os valores das E_a s do primeiro e segundo ciclos, porém, nos dão muita confiança nos valores obtidos para o início dos diferentes processos de relaxação dos polímeros. Dessa forma, pode-se dizer que as amostras de EVA25 exibem uma leve mudança de inclinação em 130-140 K que não é perceptível nos gráficos de Arrhenius dos PEs e que só aparece no segundo ciclo do EVA09.

Ainda podemos ver que o início do processo de fusão não é claramente delimitado, tendo o primeiro ciclo sido assinalado a 340 K enquanto o segundo apresenta duas componentes, a 320 e 370 K, com a primeira de mais baixa E_a . Isto pode ser fruto de duas distribuições de tamanho de cristal produzidas no resfriamento entre os ciclos. Já as relaxações β , em 240 K e γ , em 140 K apresentam boa reprodutibilidade entre os ciclos.

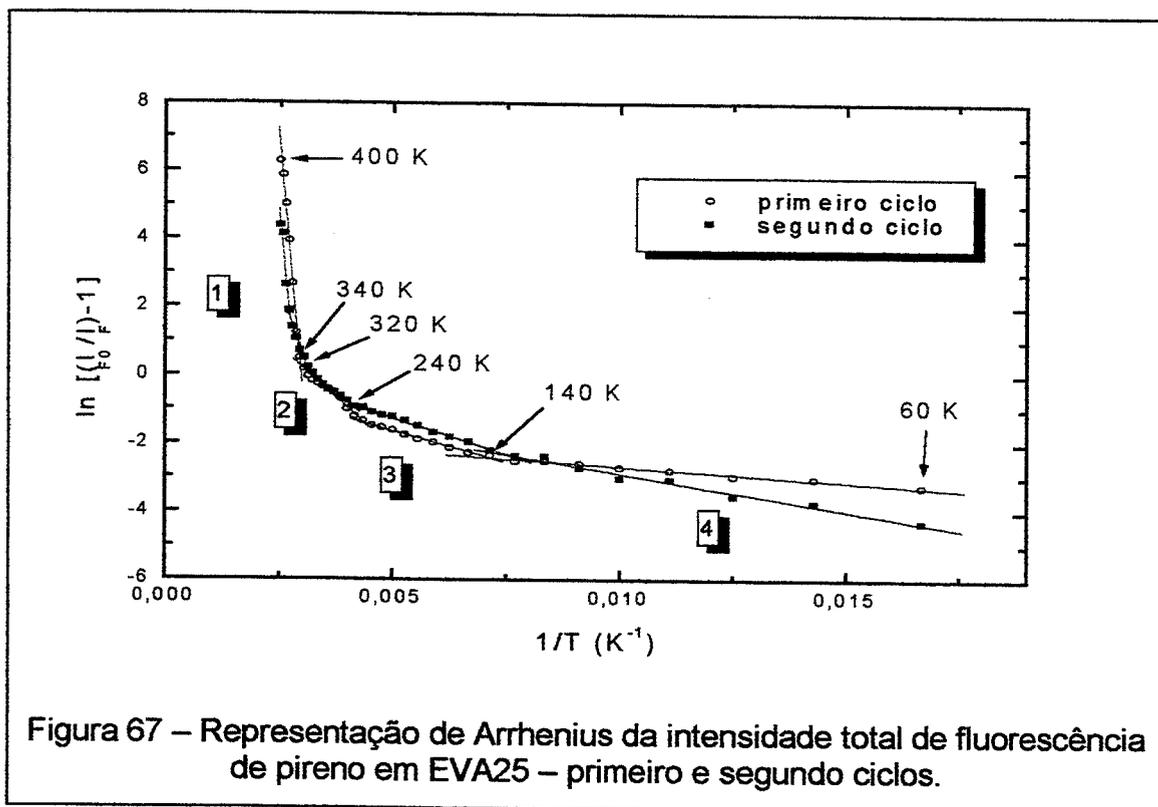


Tabela 17 – Valores das energias aparentes de ativação e temperaturas do início dos processos de relaxação de pireno em EVA25 a partir dos gráficos da Figura 67.

segmento	primeiro ciclo			segundo ciclo		
	T (K)	E_a (kJ.mol ⁻¹)	R*	T (K)	E_a (kJ.mol ⁻¹)	R*
1	340	117 ± 6	-0,99402	370	112 ± 19	-0,97198
				320	31,6 ± 2,8	-0,98503
2	230	9,8 ± 0,6	-0,98487	240	8,8 ± 0,6	-0,98467
3	140	3,0 ± 0,1	-0,99407	130	3,5 ± 0,1	-0,99807
4	60	0,7 ± 0,1	-0,98992	60	1,8 ± 0,1	-0,99029

E.2. A relação de intensidades I_1/I_3 em EVA 25.

O EVA 25 é um polímero com conteúdo de VA intermediário aos EVAs estudados, razão pela qual, também, foi objeto de muito mais repetições que os demais EVAs. A forma de preparação das amostras e os respectivos códigos estão mostrados na Tabela 12.

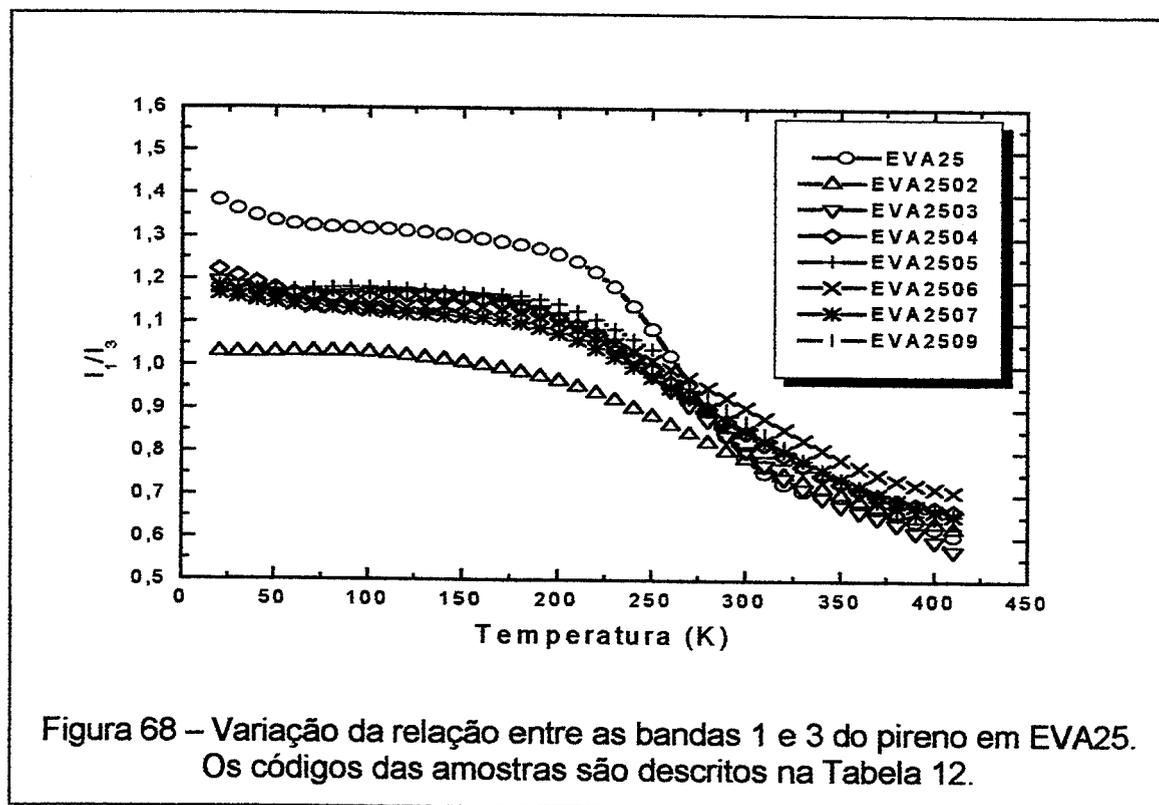
A Figura 68 mostra as curvas da relação 1/3 dos EVA25. Pode-se notar que há aqui, ao contrário dos PEs e do PVAc, um único degrau, bastante intenso em todas. Há também uma grande semelhança quanto à forma e à região de temperaturas em que ocorre essa variação brusca.

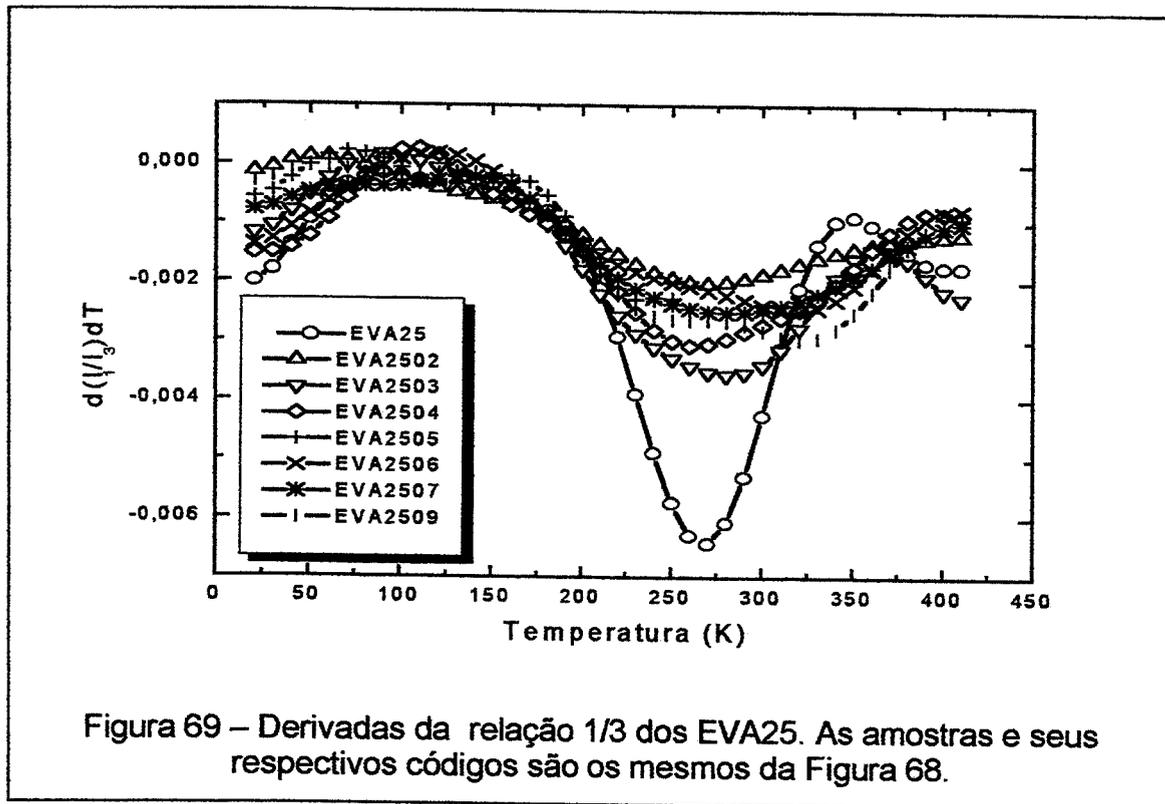
Na série citada o primeiro e o segundo ciclo destoam dos seguintes em relação ao valor numérico de I_1/I_3 . A partir da terceira, porém, todas os ciclos subseqüentes são totalmente coincidentes. Isso nos leva a afirmar que as diferenças observadas entre estas amostras tem, seguramente, origem em sutis alterações nas suas histórias térmicas/morfologia e mesmo na distribuição das moléculas-sonda nesses diferentes ambientes. Esta é uma importante conclusão e voltaremos a ela mais adiante.

As derivadas das curvas da Figura 68 estão mostradas na Figura 69. A primeira e a segunda curva da série têm valores de $d(I_1/I_3)/dT$ diferentes das seguintes, que têm reprodutibilidade ótima, mas todas apresentaram o mesmo perfil, com um único pico importante com máximo em torno de 270 K.

Esse comportamento no EVA25 se repetiu nos demais EVAs estudados neste trabalho. Embora nestes tenham sido feitas menos repetições é facilmente identificável que o padrão de variação da relação 1/3 do pireno sorvido nos EVAs é claramente diferente do que se apresenta nos PEs e diferente também do observado em PVAc. O EVA25 apresenta um único pico largo em torno de 270 K que atribuímos à T_g . Em temperaturas acima e abaixo desta região a derivada de I_1/I_3 se aproxima de zero, mostrando que a relação entre os picos não é afetada sensivelmente.

Por analogia com os PEs, em que a relaxação γ_1 afeta a relação 1/3 enquanto que a γ_2 ocorre em uma região de temperatura em que $d(I_1/I_3)/dT$ se aproxima de zero, atribuímos a relaxação observada no gráfico de Arrhenius para estes EVA25 em 130-140 K à relaxação γ_2 .





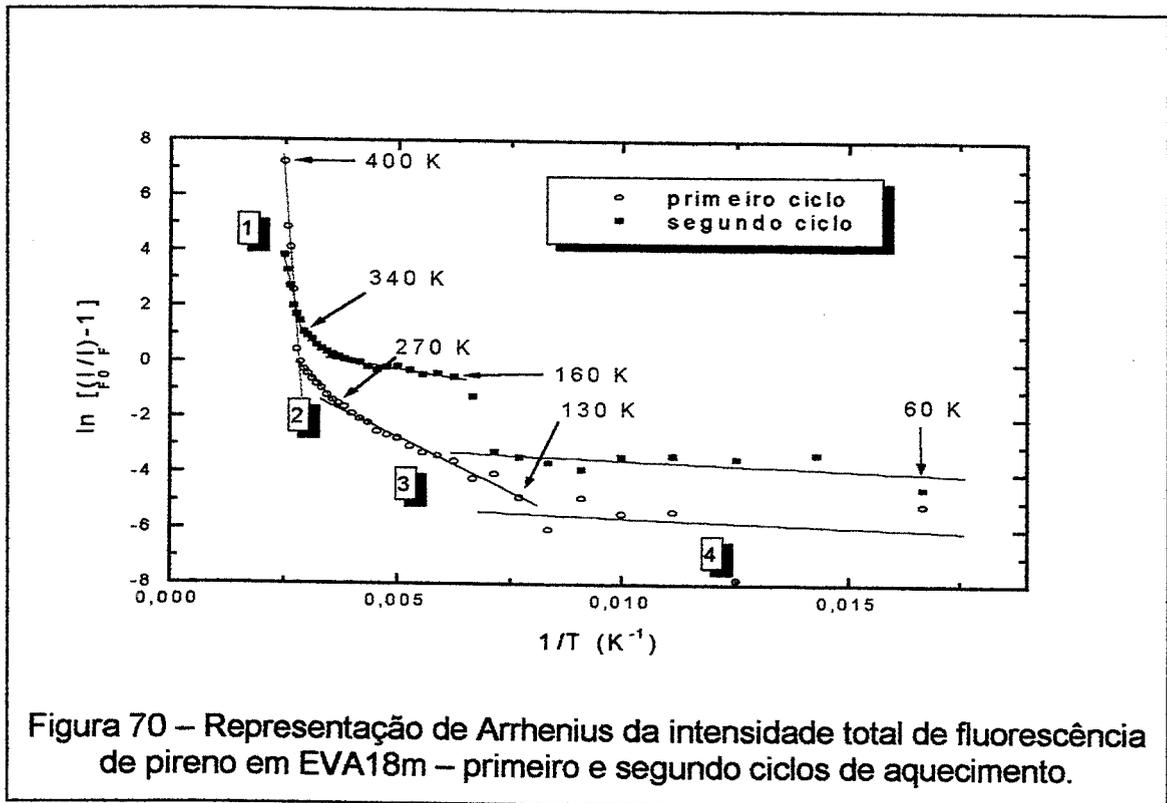
F.1. Relaxações no EVA18, EVA33 e EVA 40 - gráfico de Arrhenius

F.1.1. EVA18

A Figura 70 mostra que a representação de Arrhenius para a desativação do pireno em EVA18m pode ser dividida em três segmentos de reta com coeficientes angulares diferentes e bem definidos em temperaturas altas, mas com pouca linearidade nas temperaturas mais baixas, conforme mostra a Tabela 18. Na referida tabela estão também os valores de E_a/R e o erro estimado. No segundo ciclo o comportamento se reproduz com exceção de um salto em 140 K que é devido a um artefato experimental.

Tabela 18 – Valores das energias aparentes de ativação e temperaturas do início dos processos de relaxação de pireno em EVA18m a partir dos gráficos da Figura 70.

segmento	primeiro ciclo			segundo ciclo		
	T (K)	E_a (kJ.mol ⁻¹)	R^*	T (K)	E_a (kJ.mol ⁻¹)	R^*
1	350	169 ± 15	-0,98375	350	57 ± 6	-0,97995
2	270	15 ± 0,6	-0,99327	270	9,9 ± 0,8	-0,98107
3	130	6,5 ± 0,3	-0,9885	160	2,0 ± 0,3	-0,93585
4	60	0,5 ± 1,2	-0,18888	60	0,6 ± 0,3	-0,55057



F.1.2. EVA33

A Figura 71 mostra que a representação de Arrhenius para a desativação do pireno em EVA33 pode também ser dividida em quatro segmentos de reta com coeficientes angulares diferentes e bem definidos, cujos valores de E_a/R , erro estimado e coeficiente de correlação da reta estão mostrados na Tabela 19. A diferença entre a segunda e a terceira reta obtidas é bem menos pronunciada do que nos outros polímeros e poderia ter sido considerada um segmento com comportamento constante sem grande variação no coeficiente de linearidade da reta. Optamos por traçar duas retas separadas para buscar relacionar este comportamento ao dos polímeros analisados anteriormente. O EVA40, porém, apresenta uma reta única nesta mesma região de temperaturas, como veremos a seguir, parecendo indicar, portanto, que a diferença entre estes dois processos de relaxação perde importância a medida que aumenta o conteúdo de acetato no copolímero.

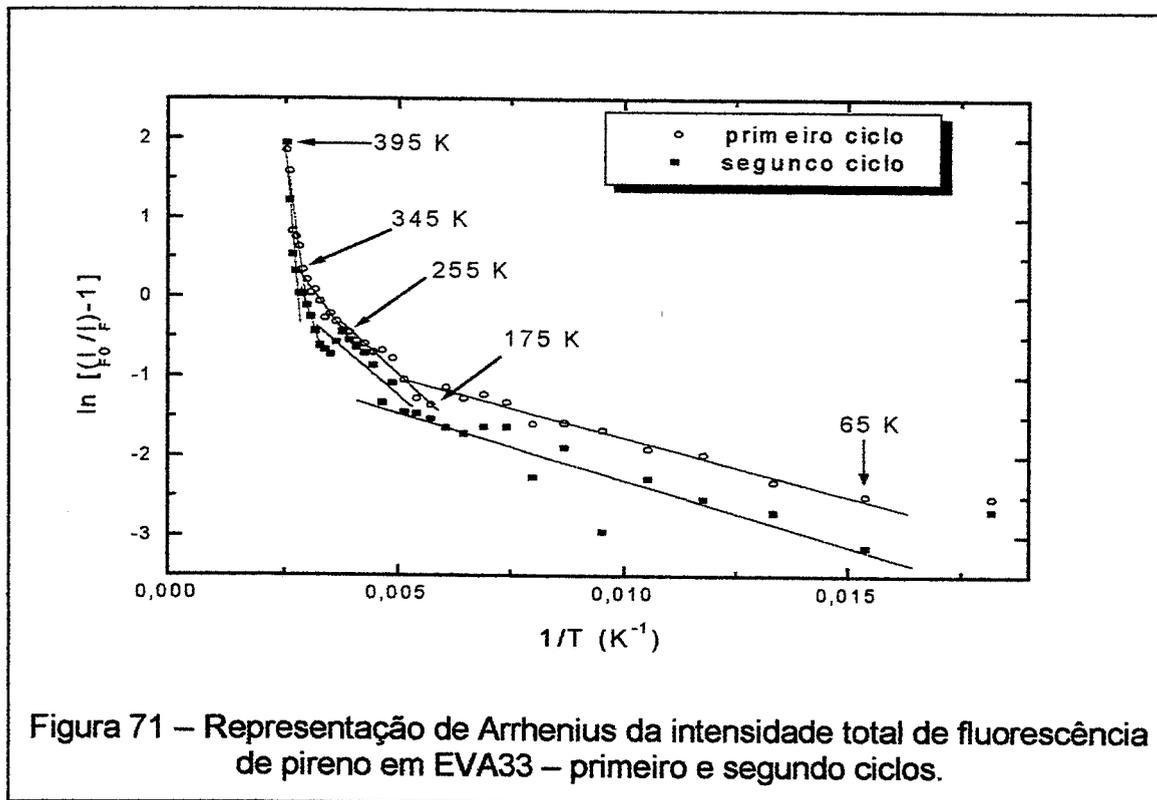


Tabela 19 – Valores das energias aparentes de ativação e temperaturas do início dos processos de relaxação de pireno em EVA33 a partir dos gráficos da Figura 71.

segmento	primeiro ciclo			segundo ciclo		
	T (K)	E_a (kJ.mol ⁻¹)	R^*	T (K)	E_a (kJ.mol ⁻¹)	R^*
1	345	34 ± 6	-0,94459	345	54 ± 9	-0,96025
2	255	6,4 ± 0,6	-0,96685	305	14 ± 0,3	-0,99946
3	175	4,3 ± 0,4	-0,97124	195	4,0 ± 0,9	-0,83988
4	65	1,2 ± 0,1	-0,98913	65	1,4 ± 0,2	-0,90665

F.1.3. EVA40

A representação de Arrhenius para a desativação do pireno em EVA40, mostrado na Figura 72, apresenta apenas três regiões bem definidas de comportamento linear. Neste caso se assemelha ao comportamento do EVA33 que na região intermediária de temperaturas apresentou duas retas de inclinação muito próximas. Ainda podemos ver que os valores de E_a/R mostrados na Tabela 20 são semelhantes aos do EVA33, apenas levemente menores:

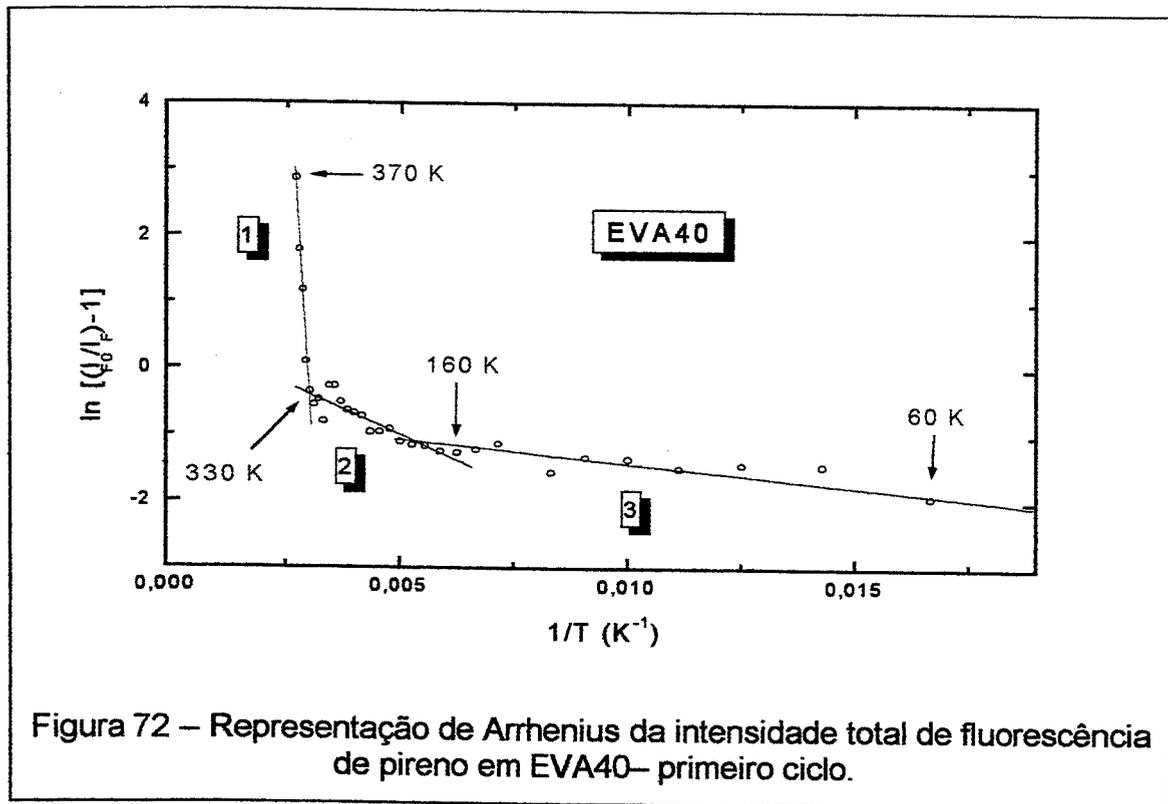


Tabela 20 – Valores das temperaturas do início dos processos de relaxação e energias de ativação em EVA40 – primeiro ciclo – a partir do gráfico da Figura 72.

segmento	$\Delta T(K)$	$E_a (kJ.mol^{-1})$	R^*
1	330	82 ± 7	-0,98869
2	160	$2,5 \pm 0,3$	-0,9057
3	60	$0,6 \pm 0,1$	-0,89924

F.2. A relação de intensidades I_1/I_3 em EVA18, EVA33 e EVA40.

Estes três polímeros foram os menos ensaiados e por isso são apresentados em conjunto. A preparação das amostras está descrita na Tabela 11.

A Figura 73 mostra a variação da relação I_1/I_3 do pireno nos EVA 18, 33 e 40. Embora as poucas repetições destas amostras diminuam a confiabilidade dos resultados, nota-se que a forma é de um único degrau no intervalo de temperatura considerado. As posições que as curvas ocupam no gráfico são relacionadas à polaridade indicada pelo valor da relação I_1/I_3 . Os EVA33 estão acima dos EVA40 mas isto pode ser devido ao fato de termos poucas repetições destes experimentos e podem refletir diferenças nas condições de preparação e análise.

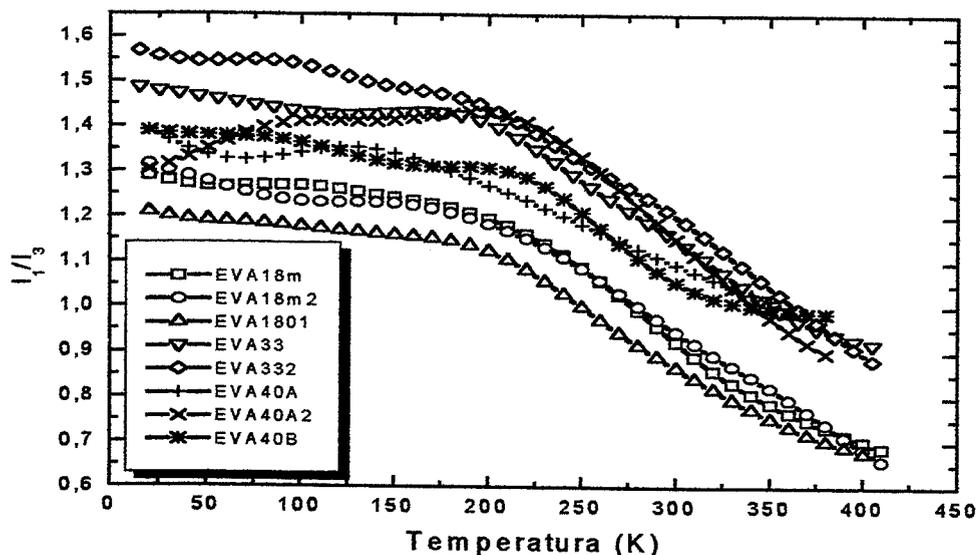
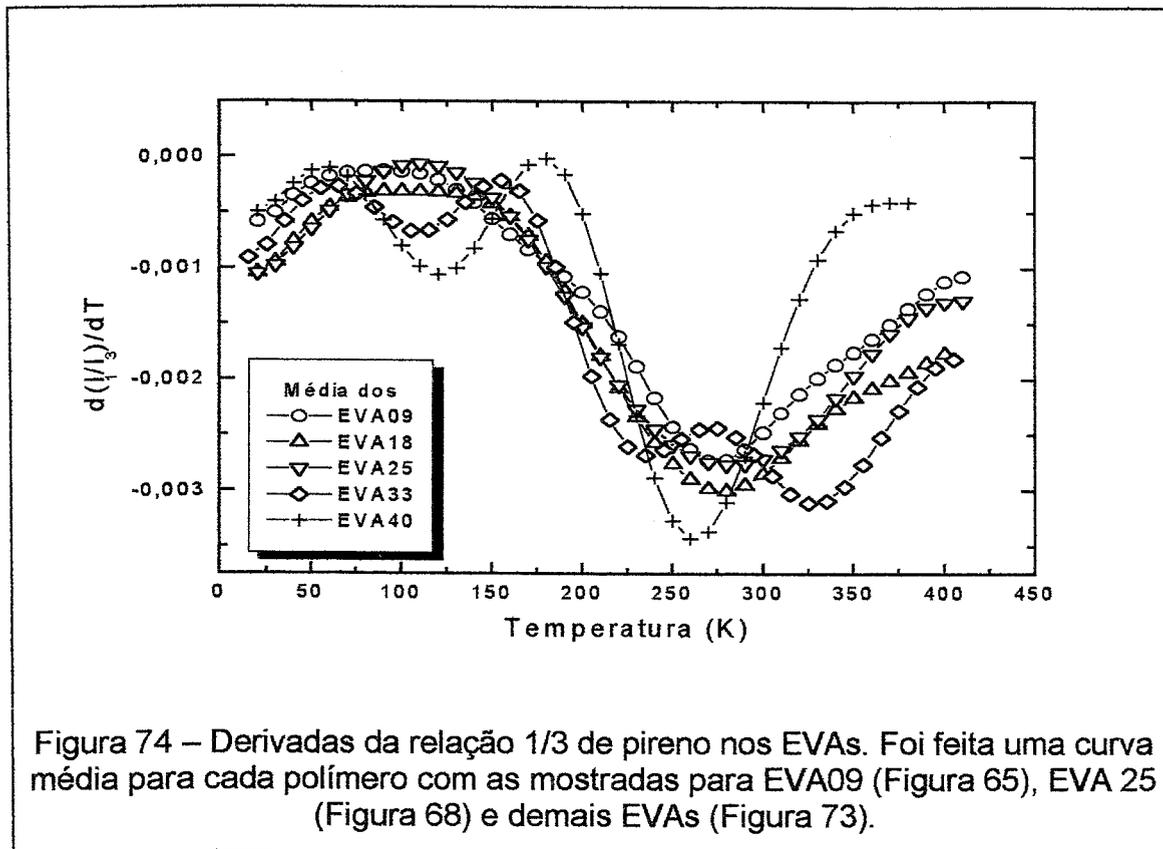


Figura 73 – Variação da relação entre as bandas 1 e 3 do pireno em EVA18, EVA33 e EVA40. Os códigos das amostras são descritos na Tabela 11.

As derivadas das curvas da Figura 73 estão mostradas na Figura 74. Para facilitar a comparação substituímos as derivadas de cada conjunto de EVA por uma curva feita com a média das derivadas de cada polímero. Esta média foi de 03 ciclos no EVA18, duas no EVA33 e apenas uma no EVA40. Todos os EVA apresentam um pico importante entre 230 e 270 K e EVA33 e EVA 40 incluem um pequeno em 120 K. O PVAc apresenta um pico suave em 150 K e estes copolímeros podem estar iniciando a detecção deste comportamento devido a seus conteúdos elevados de VA.

Na Figura 74 estão as derivadas da relação $I_{1/3}$ para todos os EVAs. Incluímos além dos EVAs da Figura 73, as médias dos 06 ciclos de EVA09 e a curva média da série de EVA250. É claro que as médias obscurecem uma comparação dos detalhes do comportamento de cada polímero. Entretanto, como discutimos anteriormente, esses detalhes teriam que ser confiavelmente separados dos efeitos instrumentais e da história de preparação e térmica das amostras. Por outro lado, ao representarem a média de várias medidas estas curvas fornecem uma confiabilidade maior. O objetivo desta figura é mais ter uma visão qualitativa de como este perfil dos EVAs é concordante entre os copolímeros e ao mesmo tempo destoa dos homopolímeros que os originam.

Assim, um pico largo, que provavelmente contém mais de um processo, é comum a todos. Não há nos EVAs de baixo conteúdo de VA alteração na relação $I_{1/3}$ até antes de 160 K. Nessa região de temperaturas os PEs variam muito rapidamente e o PVAc mais ainda. Já EVA33 e 40 mostram uma tendência a ter um pico nessa região que pode ser o início daquele observado em PVAc a 150 K.



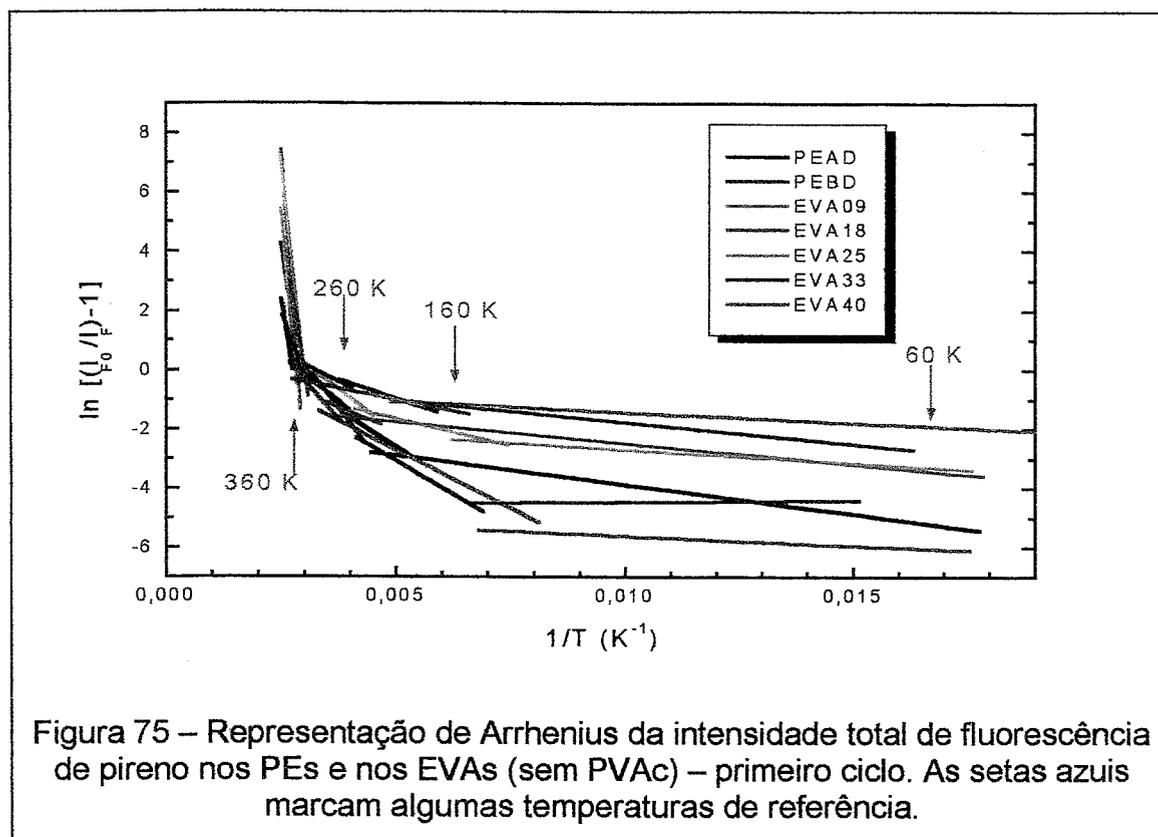
5. Discussão

5.1. Análise das curvas de Arrhenius

A comparação global do comportamento da fluorescência com a temperatura, do pireno sorvido em todos os polímeros estudados foi feita através da análise dos segmentos lineares das curvas dos gráficos de Arrhenius anteriormente obtidos, como resumidamente mostrado na Figura 75. O PVAc destoa claramente do conjunto e não está mostrado. Entre estes polímeros podemos ver que há uma tendência de que a região de menor temperatura tenha valores de $\ln[(I_{F0}/I_F)-1]$ progressivamente maiores com o aumento do conteúdo de VA, mostrando que a eficiência da desativação das moléculas excitadas aumenta nesta região de baixas temperaturas com o aumento do conteúdo de VA. Somente a amostra de EVA18 não segue este padrão, provavelmente por erro experimental.

A semelhança observada na região de maiores temperaturas é indicativo da importância do processo de fusão sobre a I_F em todos estes polímeros, excluído o PVAc. Isto é interessante porque o grau de cristalinidade medido por DSC é muito pequeno para os EVA, principalmente o EVA33 e o EVA40 e ainda assim este processo aparece como responsável por uma grande perda de intensidade em todos,

indicando a preferência das moléculas de pireno por sítios interfaciais, próximos às superfícies dos cristais.



O ponto com $\ln[(I_0/I)-1] = 0$ corresponde à temperatura em que a amostra perdeu 50% da intensidade inicial (pois $I_0/I = 2$). Em todas as amostras da Figura 75 (PEs e EVAs) ele ocorre em uma região estreita de temperaturas, que atribuímos à fusão da interface dos cristais. A exceção é o PVAc, que chega a esse valor em torno da sua T_g . Isso implica que nas amostras que possuem cristais de PE, mesmo imperfeitos e de baixa cristalinidade, as regiões interfaciais são sítios preferenciais para as moléculas de pireno.

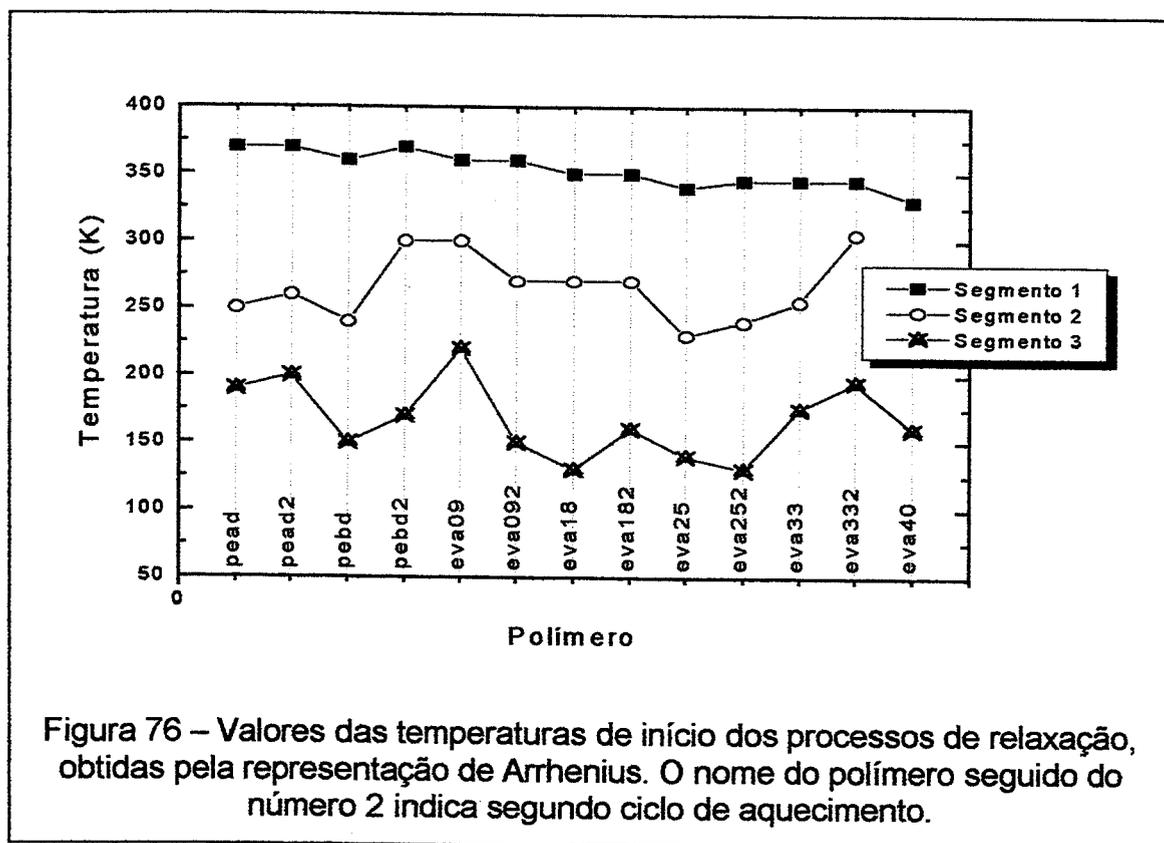
Entretanto, considerando que 50% da intensidade é perdida antes da fusão uma boa parte das moléculas de pireno se encontra em outros tipos de sítios. Esses sítios refletem a polaridade crescente nos EVAs com o aumento no conteúdo de VA [Prado2000].

Os segundos ciclos de aquecimento destes polímeros apresentam algumas variações em relação aos primeiros, como já foi visto, por exemplo, na Figura 43, mas o comportamento geral (não mostrado) é bastante semelhante, inclusive com a tendência de que a região de menor temperatura tenha energias de ativação progressivamente maiores com o aumento do conteúdo de VA.

Em praticamente a totalidade dos gráficos de Arrhenius mostrados nesta seção e nos valores apresentados nas tabelas de 13 a 20, foram obtidos 4 segmentos de reta. Os valores das energias de ativação aparente foram separados

para esses 4 conjuntos e os valores encontrados foram bastante próximos dentro de cada conjunto. Novamente, o PVAc destoa claramente e será tratado em separado.

As temperaturas em que se separam cada um dos segmentos lineares (mudança de inclinação) na representação de Arrhenius estão mostradas na Figura 76. O segmento 1 foi atribuído ao processo de fusão dos polímeros, enquanto que os segmentos 2 e 3 indicam as relaxações β e γ_2 , respectivamente. O que se pode perceber pelas tabelas anteriores e também pela Figura 76 é que a temperatura em que ocorre o início do processo de fusão diminui progressivamente a medida que aumenta o conteúdo de VA e isso é coerente com os dados de DSC. Ao mesmo tempo se observa uma certa constância no valor da temperatura da relaxação β e também da γ_2 . A oscilação dos valores, entretanto, indica que estas temperaturas não puderam ser detectadas com precisão através destas condições de análise.



A visualização dos valores numéricos das energias de ativação aparente é apresentada na Figura 77, separadas nos quatro grupos mencionados anteriormente. Nota-se que as energias envolvidas no processo de fusão são apreciavelmente maiores que as envolvidas nas demais relaxações a menores temperaturas.

Pode-se presumir que a desativação da fluorescência de pireno dentro destes polímeros segue uma cinética complexa. Entretanto observamos, em quase todo o intervalo de temperatura analisado, um comportamento que parece obedecer a uma dependência da temperatura do tipo Arrhenius com retas de boa linearidade. É de se esperar oscilações nos valores encontrados de temperatura, pois estes têm um erro mínimo de $\pm 5K$, por conta de coletarmos espectros a cada 10 K.

Ao contrário de alguns trabalhos que analisaram vários modelos para ajustar o comportamento de fluorescência em polímeros em função da temperatura [Ye1997], foi nas temperaturas mais baixas que obtivemos maiores desvios da linearidade. Nestes casos o motivo mais provável parece ser a influência do ruído da medida sobre o sinal de fluorescência. Isto poderia ser minimizado pela obtenção de um número maior de pontos nestas baixas temperaturas juntamente com um controle maior das variáveis experimentais responsáveis pelo ruído. Em função dessas considerações, faremos uma análise geral do significado dos valores de E_a encontrados por este procedimento.

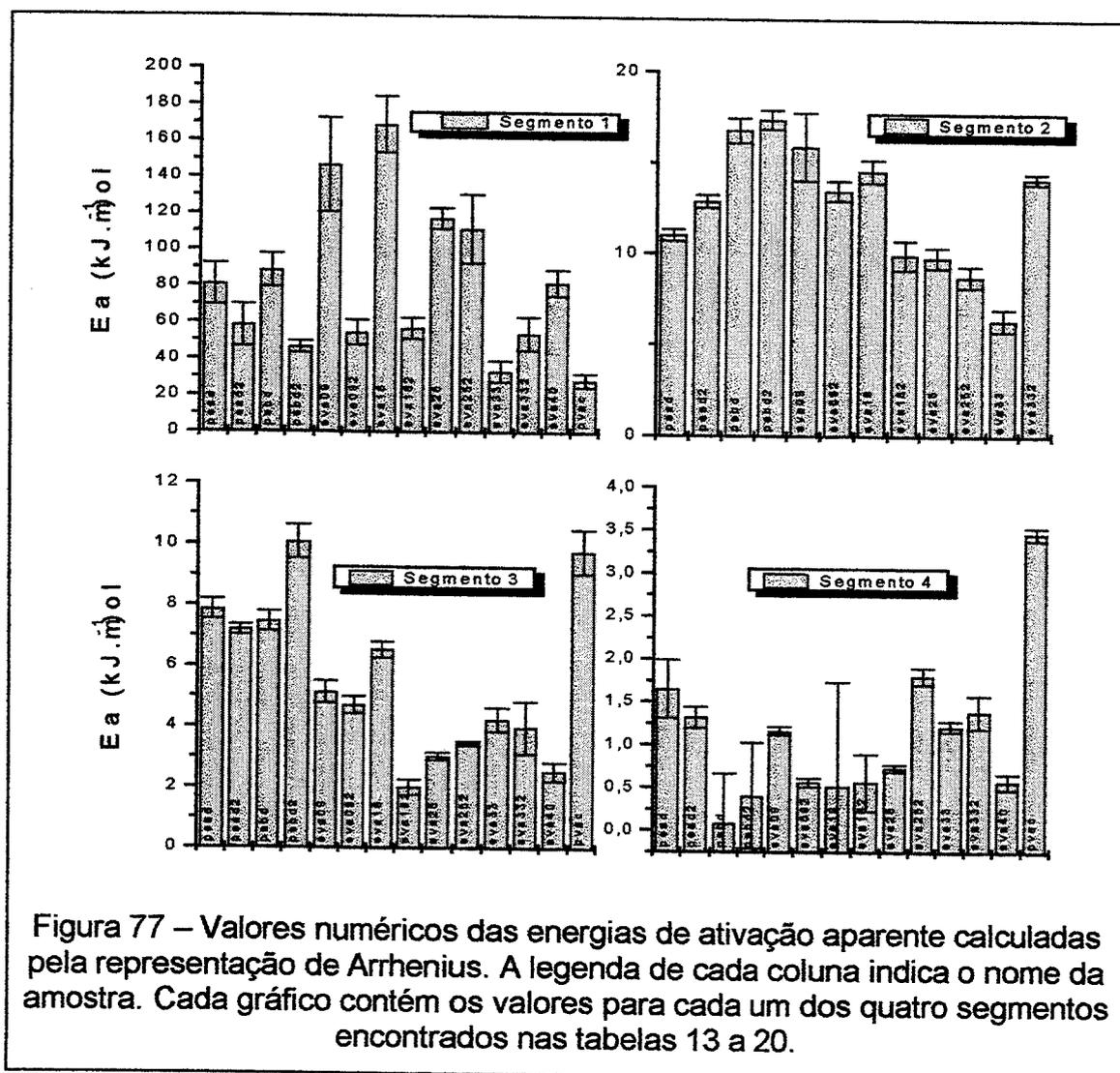
O segmento 1, na Figura 77, que atribuímos ao processo de fusão incorporando a relaxação α , apresenta os valores mais elevados. Esses valores de energias muito maiores do que os dos demais processos de relaxação, a menores temperaturas, eram esperados, como consequência da importância do processo de fusão na mobilidade dos polímeros semicristalinos. Apesar da variação entre os resultados, o que se nota de comum é que o segundo ciclo de aquecimento tem uma redução significativa no valor da energia de ativação aparente em relação ao primeiro. Isso está relacionado à observação de que ocorre uma variação da intensidade de fluorescência durante o processo de fusão mais suave no segundo do que no primeiro ciclo. O motivo desse comportamento é a redistribuição menos homogênea das sondas após a fusão, um ambiente de muito maior viscosidade, quando comparada com o tipo de ambientes em que as sondas se alojam quando são sorvidas no polímero com o auxílio do solvente, durante um tempo relativamente mais longo. No PVAc o segmento 1 representa a processo que se dá após a T_g . Seu valor de E_a (29 kJ.mol^{-1}) é muito menor que o obtido na T_g (136 kJ.mol^{-1} - segmento 2 - não mostrado) e representa o fato de que o PVAc após a T_g ainda é um fluido viscoso onde uma fração razoável das moléculas de pireno se desativa por emissão radiativa numa cinética do tipo Arrhenius.

O segmento 2 da Figura 77 é o que tem o comportamento mais definido. Ele é atribuído à transição vítrea, ou seja, relaxação β , no caso dos PEs e dos EVAs, ou relaxação α , no caso do PVAc. O valor da energia de ativação para o PVAc neste segmento foi muito maior que para os demais polímeros, razão pela qual foi excluído. Os resultados por DMA mostraram que este processo ocorre a menores temperaturas para os EVAs do que para os PEs e do que para o PVAc, em parte devido à maior regularidade da estrutura dos homopolímeros. Os valores das energias aqui mostrados diminuem a medida que aumenta o conteúdo de VA nos copolímeros. Isto é provavelmente devido à menor restrição ao movimento de grupos na fase amorfa a medida que a cristalinidade diminui.

O segmento 3 da Figura 77 é atribuído à relaxação γ_2 e a energia de ativação aparente mostra tendência de queda dentro da série de amostras. Podemos perceber dois comportamentos distintos entre os PEs e os EVAs, com estes últimos apresentando menores energias. Esta relaxação é relacionada à movimentação de pequenos segmentos de cadeia metilênica localizados nas regiões interfaciais dos PEs [Anada1984a]. Para o PVAc este segmento é atribuído ao processo de rotação dos grupos éster [Smith1992]. As energias de ativação e regiões de temperatura são semelhantes e por isso os EVAs devem estar apresentando os dois modos de

relaxação simultaneamente, sendo que nos EVAs o atrito para a rotação dos poucos grupos éster presentes é menor do que nos PEs e no próprio PVAc.

O segmento 4 se refere às temperaturas abaixo da relaxação γ_2 . Por produzirem valores muito pequenos de variação de I_F , a variação aleatória é atribuída ao erro experimental. Assim, o cálculo das energias de ativação aparente nessa região de temperaturas fornece valores com erros muito grandes, devido à baixa linearidade desses segmentos. Apesar das considerações anteriores podemos notar que com o aumento da quantidade de VA entre os EVAs e o PVAc ocorre tendência ao crescimento do valor da energia associada a este processo. Como vimos, para os PEs pôde ser detectada a transição γ_1 , a menores temperaturas que a γ_2 , sendo esta devida a movimentos de segmentos metilênicos curtos na região interlamelar [Anada1984a]. Já para o PVAc pode ser devido à rotação dos grupos metila dos ésteres [Ye1997].



5.2. Resumo dos valores das temperaturas de transição para cada polímero obtidas usando a derivada da variação de intensidade das bandas 1 e 3 de fluorescência do pireno

Os valores obtidos pela análise da relação entre as bandas 1 e 3 de fluorescência do pireno, no item 4.8.2. estão sumariamente representados na Tabela 21. A derivada da variação da relação entre as bandas 1 e 3 do espectro de fluorescência do pireno sorvido no interior de cada matriz apresenta vários picos, que são os pontos de máxima variação da relação 1/3 com a temperatura.

Como vimos, a variação de I_1/I_3 representa o favorecimento de um dos modos vibracionais em relação ao outro e, portanto, é afetada por variações de polaridade do meio como já é amplamente conhecido [Kalyanasundaram1977]. Entretanto, a variação deste valor com a temperatura, por meio de padrões de comportamento reprodutíveis e claramente diferenciados para os polímeros analisados nos faz propor que esta relação esteja refletindo relaxações da matriz.

O fato de que este procedimento de análise seja mais eficiente para identificar certos tipos de relaxações, as relaxações γ_1 e β nos PEs e γ e α no PVAc, e que não detecte outros tipos de relaxações que são muito evidentes por DMA e I_F (γ_2) ou DSC e I_F (T_f) é interessante. Não sabemos explicar o modo como isso ocorre mas podemos propor que seja a combinação de vários processos: a) movimentos de pequeno alcance da matriz que não são necessariamente eficientes para a desativação não-radiativa da molécula de pireno (I_F) nem para dissipação de energia para a matriz (DMA) mas que alteram o microambiente de forma a favorecer um dos modos vibracionais relacionados às bandas 1 e 3; b) alterações no índice de refração do meio com a temperatura, influenciando na eficiência da transferência de energia entre as moléculas de pireno, que se dá através da reabsorção da radiação emitida com a energia da banda 1; c) transferência de fótons da banda 1 para a banda "0", por ativação térmica e d) o fato de que as bandas 1 e 3 do pireno sejam muito finas faz com que variações apreciáveis da intensidade destas não afetem sensivelmente o valor de I_F .

Não há registros na literatura sobre a variação da relação 1/3 do pireno com a temperatura em um intervalo tão longo como o que usamos. Entretanto, a análise de nossos resultados permite afirmar que diferentes regiões de energia do espectro de fluorescência do pireno respondem de forma diferente às relaxações da matriz. A análise da relação 1/3 permite identificar movimentos que não são detectados, ou são detectado de maneira diferente, pela variação de I_F , assim como movimentos que alterem o volume livre em torno da molécula de pireno, mas de forma isotrópica, poderiam não alterar o valor da relação 1/3.

Entre as várias repetições feitas para cada polímero, escolhemos o valor médio ou o mais representativo. Eventuais oscilações poderiam ser minimizadas por um número maior de repetições. No parênteses ao lado de cada temperatura da Tabela 21 está indicada a intensidade de cada processo de acordo com a seguinte legenda: (i) = intenso; (m) = médio; (f) = fraco; (?) = fraco, interpretação duvidosa.

Os valores da tabela representam o ponto de máxima variação da relação 1/3 e, dessa forma, são tomados de forma diferente aos obtidos pelo gráfico de

Arrhenius, que identifica o início de cada processo. Isso pode ser a causa dos valores levemente maiores para T_{β} obtidos pela relação 1/3.

Tabela 21 – Resumo das temperaturas de relaxação dos polímeros obtidas através da utilização da derivada da variação da relação entre as bandas 1 e 3 do espectro de fluorescência do pireno sorvido no interior de cada matriz.

Polímero	$T_{\gamma 1}$ (K)	T_{β} (K)	T_g (K)
PEAD – 1º ciclo	110(i)	270(i)	-
PEAD – 2º ciclo	110(i)	270(i)	-
PEBD – 1º ciclo	100(i)	270(i)	-
PEBD – 2º ciclo	110(i)	270(i)	-
EVA09	110(?)	270(i)	-
EVA18	Nd	280 (i)	-
EVA25 – sorvidos	Nd	270(i)	-
EVA25 – sublimados	130(m)	270(i)	-
EVA33	120(f)	240(m)	320(?)
EVA40	120(f)	260(i)	-
PVAc – plastificado	150	Nd	340(i)
PVAc – sublimados	150	Nd	340(i)

5.3. Resumo Geral das atribuições das relaxações nos polímeros estudados

As relaxações da família de copolímeros de EVA e mesmo dos homopolímeros de PE e PVAc são processos complexos sobre os quais ainda não há total concordância sobre tipo, localização e mecanismo dos movimentos moleculares envolvidos. A análise dos fatores estruturais das matrizes poliméricas como massa molecular, tipo, tamanho e quantidade de ramificações, bem como sua distribuição ao longo da cadeia é um dos fatores que explicam a variedade de resultados obtidos mesmo sob similares condições experimentais.

O método utilizado para estudar as relaxações é igualmente importante para uma boa interpretação e comparação dos resultados. Nesse contexto, as informações provenientes da análise por espectroscopia de luminescência utilizada neste trabalho são úteis para complementar as provenientes de outras técnicas e são capazes de produzir visões originais para um problema que vem sendo extensivamente estudado.

Particularmente o uso de pireno como sonda fluorescente permite obter além das informações relativas à intensidade total de fluorescência as relativas à variação das intensidade das bandas vibracionais, como um indicativo de mobilidade e polaridade dos ambientes em que as sondas fluorescentes se alojam.

Uma vantagem evidente do uso das técnicas luminescentes no estudo das relaxações de matrizes poliméricas está na sua versatilidade. Estas técnicas permitem o uso de amostras sólidas de espessura variada e mesmo na forma gelificada ou líquida. O uso de pequenas concentrações de moléculas-sonda busca

minimizar o efeito da presença destas moléculas no comportamento da matriz. Elas exigem, por sua vez, uma aparelhagem capaz de medir pequenas intensidades luminosas com baixos níveis de ruído. O grande intervalo de temperatura em que se pode analisar a amostra, desde polímeros vítreos até massas fundidas, é também um grande atrativo. Por outro lado, movimentos de pequena extensão que sejam “cooperativos” podem produzir movimentos relativos das moléculas causando deformação permanente do material macroscópico que, dependendo da localização da sonda, podem passar “despercebidos”. Este é o caso, por exemplo, da relaxação α dos PEs, que ocorre pela difusão de defeitos no interior dos cristais [Khanna1985]. Essa relaxação praticamente não foi detectada pelo pireno em PE, devido à sua localização fora da fase cristalina.

Não se pode afirmar, também, que a sonda não perturbe em algum grau o ambiente que ela pretende observar. Nesse sentido, a análise por DMA reflete melhor o material e seu comportamento do ponto de vista macroscópico, o que tem aplicação tecnológica imediata. Picos de perda no DMA são associados a modos de relaxação “viscosos” que permitem que o material “flua” (altere posições relativas das moléculas) ou dissipe calor para a matriz. Movimentos “elásticos” baixam o valor do módulo mas não aparecem como picos de perda. Assim, movimentos de terminações de cadeias, ou vibração da cadeia principal sem deslizamento, estariam alterando o volume em torno das moléculas de pireno (previamente pressionadas pela matriz por ocuparem volume maior que o disponível [Zimerman1998]) favorecendo certos modos vibracionais em detrimento de outros, sem serem detectados pelo DMA.

Em relação à janela de tempo dos eventos monitorados por cada uma das técnicas o DMA tem maior versatilidade pela facilidade em se realizar medidas em diferentes freqüências de oscilação, enquanto medidas luminescentes são dependentes dos tempos de vida da emissão radiativa das sondas utilizadas.

A título de ter uma visão geral de todo o estudo realizado e os resultados das diferentes técnicas, é apresentada, na Figura 78, um resumo dos valores obtidos, fazendo uma comparação dos resultados por DMA, DSC, I_F (Arrhenius) e I_1/I_3 .

Na Figura 78 existe boa coincidência entre os valores para a temperatura de fusão, levando em conta o fato de que pela posição preferencial das moléculas de pireno na interface dos cristais estas devem ser menores que as obtidas por DSC, particularmente para cristais de maiores dimensões como as de maior conteúdo de etileno e os próprios PEs. Quando se trata de pequenos cristais, ou seja, maiores conteúdos de VA, as temperaturas se tornam muito mais próximas.

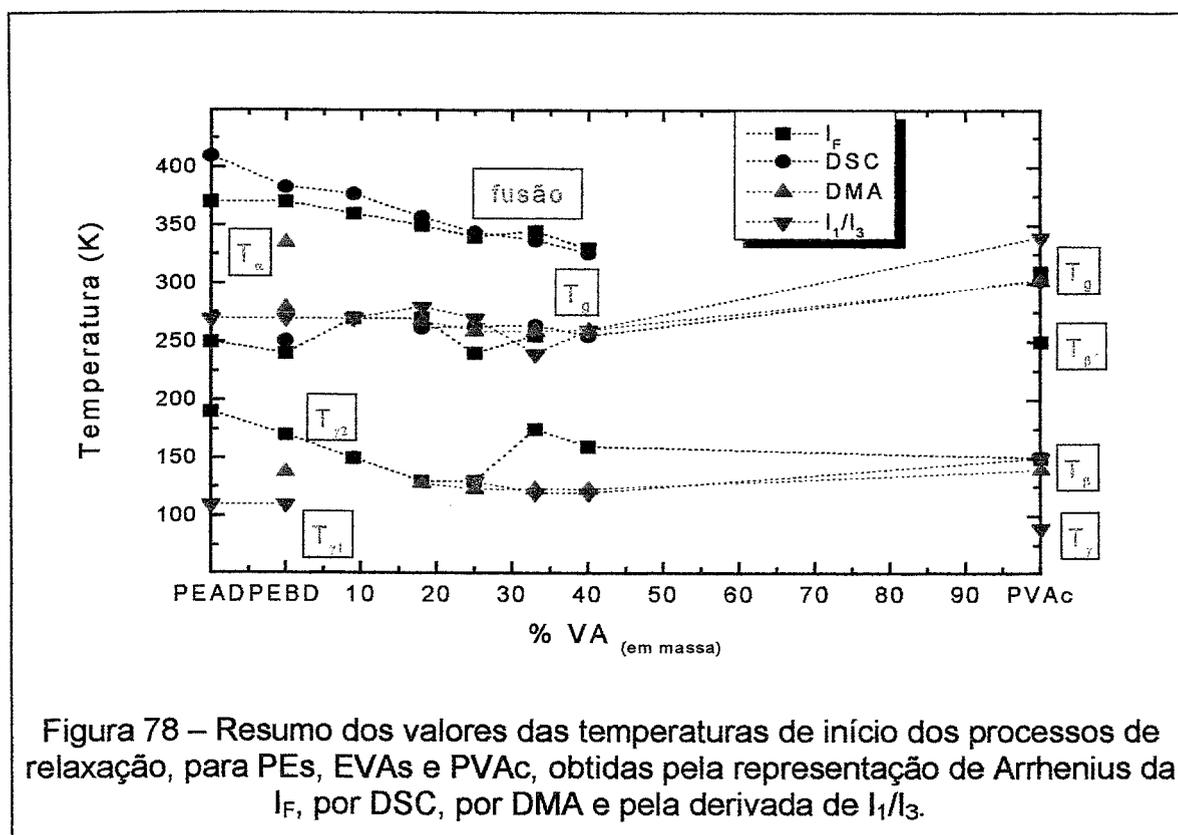
A relaxação α é característica dos polímeros cristalinos e é atribuída a movimentos na superfície e no interior dos cristais. Ela não é detectada por DSC e só é identificada por DMA em polímeros com alta cristalinidade. Com o aumento no número de ramificações das cadeias de PE a relaxação α diminui de intensidade e se desloca para menores temperaturas e, portanto, se aproxima da β , que aumenta de intensidade pelo mesmo motivo [Bensason1996]. Nossas medidas de DMA detectaram claramente a relaxação β mas só em PEBD pudemos detectar a α .

A relaxação β dos PEs, que corresponde à sua T_g , apresenta valores com pequena variação entre os copolímeros com baixo conteúdo de VA, sendo que sua determinação por DSC e DMA é dificultada em amostras com percentagens elevadas

de cristalinidade devido às restrições que esta provoca na mobilidade da fase amorfa. As determinações por fluorescência puderam identificar esta relaxação, proveniente da fase amorfa, em todas as amostras. A oscilação dos valores obtidos devido às condições experimentais são atualmente um fator limitante para a exatidão destas medidas.

As relaxações γ_1 e γ_2 são claramente diferenciadas nos PEs. Seus valores, entretanto, convergem para conteúdos intermediários e voltam a separar-se adiante, dando origem às relaxações γ e β do PVAc, respectivamente. A linha pontilhada que une os pontos se deve ao método utilizado para determinar as relaxações e não necessariamente ao mesmo mecanismo. A semelhança dos valores obtidos por DMA e pela relação I_1/I_3 para os EVAs e PVAc nesta região das relaxações γ igualmente não significa que ambas técnicas estejam detectando o mesmo tipo de movimento.

As tabelas a seguir resumem as informações obtidas ao longo deste trabalho para os homopolímeros de PE e PVAc e para os copolímeros de EVA, com as respectivas temperaturas características e a proposta de atribuição.



6. Conclusões

Resumidamente, as conclusões deste trabalho podem ser apresentadas como segue:

1. A Figura 78 e as tabelas 22 e 23 apresentam o mapa das temperaturas e as atribuições propostas para as relaxações da família de copolímeros de EVA, de PE e PVAc.
2. As técnicas de DMA e fluorescência aplicadas às mesmas amostras fornecem informações complementares para a identificação das relaxações.
3. As condições experimentais e a instrumentação com que se executa a técnica de fluorescência devem ser claramente definidas para permitir a reprodutibilidade dos ensaios.

Tabela 22 – Temperaturas das relaxações (K), para pireno sorvido em PE e PVAc.

polimero	T (K)	Origem	Atribuição
		nesta trabalho	
PEAD	$T_{\gamma 1} = 120 - 130$ K	relação I_1/I_3	Movimentos de segmentos metilênicos na fase amorfa.
	$T_{\gamma 2} = 190$ K	I_F	Movimentos de cadeias dobradas das regiões interfaciais.
	$T_{\beta} = 250 - 260$ K	I_F	Transição vítrea.
	$T_{\alpha} = 320$ K	*	Movimentos de segmentos de cadeia na superfície e interior dos cristais.
	$T_m = 365$ K / 410 K	I_F / DSC	Ponto de fusão
PEBD	$T_{\gamma 1} = 100 - 110$ K	relação I_1/I_3	Movimentos de segmentos metilênicos na fase amorfa.
	$T_{\gamma 2} = 170 / 138$ K	I_F / DMA	Movimentos de cadeias dobradas das regiões interfaciais.
	$T_{\beta} = 270 / 264-279$ K	I_F / DMA	Transição vítrea.
	$T_{\alpha} = 335 - 341$ K	DMA	Movimentos de segmentos de cadeia na superfície e interior dos cristais.
	$T_m = 360 / 380$ K	I_F / DSC	Ponto de fusão.
PVAc	$T_{\gamma} = 90$ K	I_F	Movimentos de terminações de cadeia
	$T_{\beta} = 150 / 140 / 160$ K	I_F / DMA / relação I_1/I_3	Movimentos rotatórios de pequena amplitude de uma ou duas unidades monoméricas.
	$T_{\beta'} = 250 / 280$ K	I_F / DMA	Rotação dos grupos éster levando à isomerização cis-trans.
	$T_{\beta} = 310 / 313 / 303$ K	I_F / DMA / DSC	Transição vítrea

* média dos valores obtidos da revisão da literatura (Tabela 2)

Tabela 23 – Temperaturas das relaxações (K), para pireno sorvido nos EVAs

polímero	T (K)	Origem neste trabalho	Atribuição
EVA-9 e	$T_{\gamma_1} = 110$ K (?)	relação I_1/I_3	Movimentos de segmentos metilênicos na fase amorfa.
	$T_{\gamma_2} = 150$ -130 / 130 K	I_f / DMA	Movimentos de cadeias dobradas das regiões interfaciais (E)
	$T_g = 270$ / 268 / 280 / 262 K	I_f / DMA / rel. I_1/I_3 / DSC	Transição vítrea.
EVA-18	$T_{\alpha} =$ Nd	-	Movimentos de segmentos de cadeia na superfície e interior dos cristais.
	$T_m = 350$ - 360 K	I_f / DSC	Ponto de fusão de cristais metilênicos.
EVA-25	$T_{\gamma_1} =$ Nd	-	Movimentos de segmentos metilênicos na fase amorfa.
	T_{γ_2} ou $T_{\beta} = 130$ / 123 / 130 K	I_f / DMA/ rel. I_1/I_3	Movimentos de cadeias dobradas das regiões interfaciais (E) e movimentos rotatórios de pequena amplitude de uma ou duas unidades monoméricas (VA).
	$T_g = 240$ / 263 / 270 / 259 K	I_f / DMA / rel. I_1/I_3 / DSC	Transição vítrea.
EVA-33 e	$T_m = 340$ -344 K	I_f / DSC	Ponto de fusão de cristais metilênicos.
	T_{γ_2} ou $T_{\beta} = 165$ / 123 / 120 K	I_f / DMA/ rel. I_1/I_3	Movimentos de cadeias dobradas das regiões interfaciais (E) e movimentos rotatórios de pequena amplitude de uma ou duas unidades monoméricas (VA).
EVA-40	$T_g = 255$ / 260 / 240 / 259 K	I_f / DMA / rel. I_1/I_3 / DSC	Transição vítrea.
	$T_m = 345$ K e 330 K	I_f / DSC	Ponto de fusão de cristais metilênicos.

7. Referências

- Alberola, N.; Cavaille, J.Y.; Perez, J., *Mechanical spectrometry of alpha-relaxations of high-density polyethylene*, J. Polym. Sci. Polym. Phys. 28: 569-586 **1990**.
- Alberola, N.; Cavaille, J.Y.; Perez, J., *Mechanical-gamma and beta-relaxations in polyethylene. I. Glass-transitions of polyethylene*, Eur. Polym. J. 28: 935-948 **1992**.
- Anada, Y.; Kakizaki, M.; Hideshima, T., *Nuclear magnetic and mechanical relaxations in the gamma-loss band of linear polyethylene treated with fuming nitric-acid*, Jpn. J. Appl. Phys. 1 23 247-252 **1984a**.
- Anada, Y.; Kakizaki, M.; Hideshima, T., *Nuclear magnetic and mechanical relaxations in the gamma-loss band of linear polyethylene irradiated with gamma-rays*, Jpn. J. Appl. Phys 1 23 497-500 **1984b**.
- ASTM, *Standard test method for transition temperatures of polymers by thermal analysis*, D 3418-82 (reapproved **1988**).
- Atvars, T. D. Z.; Dorado, A. P.; Piérola, I. F., *Thermal transitions in polymer networks. Fluorescence study of crosslinked polyethylacrylate*, Polym. Networks Blends, 7: 111 **1997**.
- Atvars, T.D.Z; Sabadini E.; Elias, C.A.B.; Talhavini, M.; Martins-Franchetti, S.M., *Studies of polymer relaxation processes using luminescent probes*, Trends Photochem. Photobio., 3: 9-53 **1994**.
- 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**.
- Benatti, C.R.; Tiera, M.J.; Feitosa, E.; Olofsson, G., *Phase behavior of synthetic amphiphilic vesicles investigated by calorimetry and fluorescence methods*, Thermochem. Acta, 328: 137-142 **1999**.
- Bensason, S.; Minick, J.; Moet, A.; Chum, S.; Hjltner, A.; Baer, E., *Classification of homogeneous ethylene-octene copolymers based on comonomer content*, J. Polym. Sci. Polym. Phys. 34: 1301-1315 **1996**.
- Billmeyer, F.W., *Textbook of Polymer Science*, 3rd ed., John Wiley Sons, New York, **1984**, Chapter 12.

- Birks, J.B., *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley Interscience, London, 1970.
- Biscoglio, M., *Photophysical studies of heterogeneous polymers: the effect of crystallinity on the distribution and mobility of probe molecules in partially crystalline polyethylene*, J. Phys. Chem. B. 103: 9070-9079 1999.
- Bistac, S.; Cheret, D.; Vallat, M.F.; Schultz, J., *Interphases in ethylene-vinyl acetate copolymer/steel sandwiches*, J. Appl. Polym. Sci. 65: 347-353 1997.
- Bokobza L., *Investigation of local dynamics of polymer-chains in the bulk by the excimer fluorescence technique*, Prog. Polym. Sci. 15: 337-360 1990.
- Bortolato, C.A.; Atvars, T.D.Z., Dibbern-Brunelli, D., *Exciton splitting of fluorescein disodium in polyethylene glycol-600*, J. Photochem. Photobiol. A 59: 123-130 1991.
- Boyer, R.F., *"Glassy transitions in semicrystalline polymers"*, J. Polym. Sci. Polym. Sym. 50: 189-242 1975.
- Brogly, M.; Nardin, M.; Schultz, J., *Effect of vinylacetate content on cristalinity and second-order transitions in ethylene- vinylacetate copolymers*, J. Appl. Polym. Sci., 64: 1903-1912 1997.
- Brown, M., *Introduction to Thermal Analysis*, Chapman and Hall, London, 1988, 211pp.
- Buerger, D.E.; Boyd, R.H., *Subglass relaxation processes - dielectric-relaxation in vinyl-acetate ethylene copolymers*, Macromolecules 22: (6) 2699-2705 1989.
- Canpolat, M.; Pekcan, O., *Healing and photon diffusion during sintering of high-T latex particles*, J. Polym. Sci. Polym. Phys. 34: 691-698 1996.
- Carlsson, D.J.; Wiles, D.M., *Degradation*, em *Enciclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed., John Wiley Sons, New York, 1988, Vol 4, p. 630.
- Cavalheiro, E.T.G.; Ionashiro, M.; Breviglieri, S.T.; Marino, G.; Chierice, G.O., *Influência de fatores experimentais nos resultados de análises termogravimétricas*, Quim. Nova 18: 305-308 1995.
- Chowdhury, F.; Haigh, J.A.; Mandelkern, L.; Alamo, R. G., *The supermolecular structure of ethylene-vinyl acetate copolymers*, Polym. Bull. 41: 463-470 1998.
- Christoff, M.; Atvars, T.D.Z., *Phosphorescent probes in studies of secondary relaxation of amorphous polystyrene and poly(n-alkyl methacrylate)s*, Macromolecules 32: 6093-6101 1999.

- Compañ, V.; Diaz-Calleja, R.; Ribes, A.; Andrio, A.; Lopez, M.L.; Riande E., *Mechanical relaxations and diffusive changes in linear low density polyethylene (LLDPE) films subject to induced stretching*, J. Appl. Polym. Sci. 60: 767-778 **1996**.
- Davis, W.J.; Pethrick, R.A., *Investigation of physical ageing in polymethylmethacrylate using positron annihilation, dielectric relaxation and dynamic mechanical thermal analysis*, Polymer 39: 255-266 **1998**.
- Definitions of terms relating to crystalline polymers (Recomendations 1988), Pure & Appl. Chem. 66: 769-785 **1989**.
- Dibbern-Brunelli, D.; Atvars, T.D.Z., *Study of miscibility of poly(vinyl acetate) and poly(vinyl alcohol) blends by fluorescence spectroscopy*, J. Appl. Polym. Sci. 55: 889-902 **1995**.
- Dlubek, G.; Lüpke, Th.; Stejni, J.; Alam, M.A.; Arnold, M., *Local free volume in Ethylene-Vinyl Acetate copolymers: A positron lifetime study*, Macromolecules 33: 990-996 **2000**.
- Doak, W.K., *Ethylene Polymers*, em *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 6, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, **1986**, p. 410-411.
- Dong, D.C.; Winnik, M.A., *The Py scale of solvent polarities*, Can. J. Chem. 62:2560-2565 **1984**.
- Donth, E., *Relaxation and Thermodynamics in Polymers: Glass Transition*, Akademie Verlag, Berlin, **1992**.
- Fargere, T.; Abdennadher, M.; Delmas, M.; Boutevin, B., *Determination of peroxides and hidroperoxides with 2,2-diphenyl-picrylhydrazyl (DPPH). Aplication to ozonized ethylene vinyl acetate (EVA)*, Eur. Polym. J. 31: 489-497 **1995**.
- Förster, T.; Seidel, H.P., Z. Phys. Chem. (Weisbaden) 45, 58, **1965**, conforme citado por [Itagaki1990].
- Fukamachi, M.; Matsui, T.; Shimoda, M.; Osajima, Y., *Cross-linking treatment of EVA film to improve flavor preservation*, J. Agr. Food Chem. 42: 1989-1992 **1994**.
- Fukui, S.; Hideshima, T., *Effect of nitric acid-treatment on gamma-loss band in linear polyethylene*, Jpn. J. Appl. Phys., 16 497-503 **1977a**.
- Fukui, S.; Hideshima, T., *Stress relaxation study of gamma-loss band in linear polyethylene*, Jpn. J. Appl. Phys., 16 159-166 **1977b**.

- Ganaye, V.A.; Keiding, K.; Vogel, T.M.; Viriot, M.L.; Block, J.C., *Evaluation of soil organic matter polarity by pyrene fluorescence spectrum variations*, Environm. Sci, Tech., 31 2701-2706 **1997**.
- Gospodinova, N.; Zlatkov, T.; Terlemezyan, L., *Relationship between microstructure and phase and relaxation transitions in ethylene-(vinylacetate) copolymers prepared by emulsion copolymerization*, Polymer 39: 2583-2588 **1998**.
- Gradin, P.; Howgate, P.G.; Seldén, R.; Brown, R.A., *Dynamical-Mechanical Properties*, em Allen, G.; Bevington, J.C. (eds.), *Comprehensive Polymer Science*, V.2, Cap 16, Pergamon Press, Oxford, **1989**.
- Groenewege, M.P.; Schuyer, J.; Smidt, J.; Tuijnman, C.A.; em Grayson, M. (ed), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed, Vol 16, Wiley-Interscience, New York, **1981**, Cap 14, pp 774-782.
- Guilbault, G.G., *General Aspects of Luminescence Espectroscopy*, in Guilbault, G.G.(ed.), *Practical Fluorescence*, 2nd ed., pp 1-40, Marcel Dekker Inc., New York, **1990**.
- Guillet, J., *Polymer Photophysics and Photochemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, **1985**.
- Hedvig, P., *Combined relaxation spectroscopy of polymers*, J. Polym. Sci.: Macromolecular Reviews, (15) 375, **1980**.
- Hendra, P.J.; Passingham, C.; Jones, S.A., *The effect of cold treatment on the β -relaxation of low-density polyethylene*, Eur. Polym. J. 27: 127-134 **1991**.
- Hill, D.J.T.; Dong, L.; Cai, Y.; Zhen, J., *Miscibility in blends of polystyrene and poly(methyl methacrylate) studied by nonradiative energy-transfer*, Polym. Bull., 32: 347-352 **1994**.
- Hogan, P.J., em Grayson, M. (ed.), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed., Vol 16, Wiley-Interscience, New York **1981**, pp 421-433.
- Holmström, A.; Sörvik, E., *Thermal-degradation of polyethylene in a nitrogen atmosphere of low oxygen-content. 2. Structural-changes occurring in low-density polyethylene at an oxygen-content less than 0.0005 percent*, J. Appl. Polym. Sci., 18: 761-778 **1974**.
- Horák, M.; Vitek, A., *Interpretation and Processing of Vibrational Spectra*, John Wiley & Sons, Chichester, **1978**.
- Illers, K.H., *Kolloid Z. Z. Polym.*, 231, 622 **1969**.

- Ionashiro, N., *Análise Térmica*, Química Nova, 14, 27 1991.
- Itagaki, H.; Horie, K.; Mita, I., *Luminescent probe studies of the microstructure and mobility of solid polymers*, Prog. Polym. Sci. 15: 361-424 1990.
- Jang, Y.T.; Phillips, P.J., *Dielectric-relaxation studies of dipolar aromatics in polyethylene. 1. Spherulitic low density polyethylene*, J. Polym. Sci. Polym. Phys. 24: 1259-1269 1986.
- Jin, Y.; Boyd, R.H., *Subglass chain dynamics and relaxation in polyethylene: A molecular dynamics simulation study*, J. Chem. Phys., 108: 9912-9923 1998.
- Kakizaki, M.; Kakudate, T.; Hideshima, T., *Comparative-study of dielectric, mechanical, and nuclear magnetic relaxations in linear polyethylene. 2. Relaxation spectroscopy of the alpha-loss, beta-loss, and gamma-loss bands with special emphasis on fine-structure*, J. Polym. Sci. Polym. Phys. 23: 809-824 1985.
- Kakudate, T.; Kakizaki, M.; Hideshima, T., *Comparative-study of dielectric, mechanical and nuclear magnetic relaxations of linear polyethylene. 1. Broad-line NMR investigation of the fine-structure of the alpha-loss and gamma-loss bands observed by dielectric and mechanical measurements*, J. Polym. Sci. Part B - Polym. Phys. 23: 787-808 1985.
- Kalyanasundaram, K.; Thomas, J.K., *Environmental effects on vibronic band intensities in pyrene monomer fluorescence and their application in studies of micellar systems*, J. Am. Chem Soc., 99: 2039-2044 1977.
- Karpovich, D. S.; Blanchard, G.J., *Relating the polarity-dependent fluorescence response of pyrene to vibronic coupling – achieving a fundamental understanding of the Py polarity scale*, J. Phys. Chem. 99: 3951-3958 1995.
- Keating, M.Y.; McCord, E.F., *Evaluation of the comonomer distribution in ethylene copolymers using DSC fractionation*, Thermochim. Acta, 243: 129-145 1994.
- Khanna Y.P., Turi E.A., Taylor T.J., Vickroy V.V., Abbott R.F., *Dynamic mechanical relaxations in polyethylene*, Macromolecules 18: 1302-1309 1985.
- Klopffer, M.H.; Bokobza, L.; Monnerie, L., *Structural side effects in the use of a fluorescent probe for monitoring polymer mobility*, Macromolecules 31: 8291-8296 1998.
- Lakowicz, J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Plenum Press, NY, 1983.
- Macklin, J.J.; Trautman, J.K.; Harris, T.D.; Brus, L.E., *Imaging and time-resolved spectroscopy of single molecules at interface*, Science 272: 255-258 1996.

- Martins-Franchetti, S.M. - Tese de Doutorado, Unicamp, **1992**.
- Martins-Franchetti, S.M.; Atvars, T.D.Z., *Photoluminescence study of β -relaxation of polyethylene blends*, J. Appl. Polym. Sci. 50: 1591-1599 **1993**.
- Mathias, L.J.; Hankins, M.G.; Bertolucci, C.M.; Grubb, T.L.; Muthiah, J., *Quantitative-analysis by FT-IR - thin-films of copolymers of ethylene and vinyl-acetate*, J. Chem. Educ. 69: A217-A219 **1992**.
- Maurin, M.B.; Pang, J.W.C.; Hussain, M.A., *Thermogravimetric analysis of ethylene-vinyl acetate copolymer with dynamic heating rates*, Thermochim. Acta, 209: 203-207 **1992**.
- McGrattan, B.J., *Examining the decomposition of ethylene-vinyl acetate copolymers using TG/GC/IR*, Appl. Spectrosc., 48: 1472-1476 **1994**.
- Mendelsohn, A.S.; Torkelson, J.M.; delaCruz, M.O., *Fluorescence nonradiative energy-transfer in bulk polymer and miscible and phase-separated polymer blends - a quantitative-analysis including correlation-effects*, J. Polym. Sci.: Polym. Phys, 32: 2667-2681 **1994**.
- Meyer, E.F.; Jamieson, A.M.; Simha, R.; Palmen, J.H.M.; Booij, H.C.; Maurer, F.H.J., *Free-volume changes in polyvinyl acetate measured by fluorescence spectroscopy*, Polymer 31: 243-247 **1990**.
- Michaelis Dicionário Soft Inglês-Português - 2ª edição Cia. Melhoramentos de São Paulo, Indústria de Papel S. A. - Software WDIC - *Dicionário Eletrônico para Windows* - Opção Informática - **1993**.
- Montfort, J.P.; Lebez, J.; Marin, G.; Monge, Ph., *Viscoelastic properties of copolymers: Relation with structure*, em Astarita, G. Nicolais, L. (eds.) *Polymer Processing and Properties*, Plenum Press, NY, **1984**.
- Morawetz, H.; Amrani, F., *New method for study of polymer compatibility*, Macromolecules, 11: 281-282 **1978**.
- Mori, Y.; Sumi, H.; Hirabayashi, T.; Inai, Y.; Yokota, K., *Synthesis of sequence-ordered copolymers .4. Glass-transition and melting temperatures of sequence-ordered and unordered ethylene-vinyl alcohol and ethylene-vinyl acetate copolymers*, Macromolecules 27: 1051-1056 **1994**.
- Murayama, T. *Dynamic Mechanical Properties*, em *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 6, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, **1986**, pp 299-329.

- Murthy, S.S.N., *J. Chem. Phys.*, 92: 2684 – 1990, conforme citado por [Dibbern1995]
- Naciri, J.; He, Z.Q.; Costantino, R.M.; Lu, L.D.; Hammond, G.S.; Weiss, R.G., *Photophysical approaches to characterization of guest sites and measurement of diffusion rates to and from them in unstretched and stretched low-density polyethylene films*, *Multidimensional Spectroscopy of Polymers - ACS Sym. Ser 598*: 425-445 1995.
- Pethrick, R.A., *Positron annihilation - A probe for nanoscale voids and free volume?*, *Prog. Polym. Sci.* 22: 1-47 1997.
- Phillips, P.J., *Mechanism of orientation of aromatic-molecules by stretched polyethylene*, *Chem. Rev.* 90: 425436 1990.¶
- Popli, R.; Glotin, M.; Mandelkern, L.; Benson, R. S., *Dynamic mechanical studies of alpha-relaxations and beta-relaxations of polyethylenes*, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, 22: 407-448 1984.
- Porzucek, K.; Lefebvre, J.M., *Low temperature slow rate penetration test: evidence for its sensibility to the thermomechanical relaxations in the case of ethylene-vinyl acetate copolymers*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 48: 969-979 1993.
- Prado, E.A.; Yamaki, S.B. Atvars, T.D.Z.; Zimerman, O.E.; Weiss, R.G., *Static and dynamic fluorescence of pyrene as probes of site polarity and morphology in ethylene-co-(vinyl acetate) (EVA) films*, *J. Phys. Chem. B*, 104: 5905-5914 2000.
- Prud'homme, R.E.; Zhao, Y., *Nonradiative energy-transfer of miscible polymer blends - influence of the concentration of fluorescent chromophores in labeled polymers*, *Macromolecules*, 24: 2103-2105 1991.
- Rabek, J.F., *Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics*, Vols. 1-2. Wiley-Interscience, Chichester, 1982.
- Raff, R., Doak, K.W. (eds.), *Crystalline Olefin Polymers*, John Wiley & Sons, Inc., New York, Parte 1, p.309, 1965.
- Ramelow, U.S.; Guidry, C.N., *Correlations between differential scanning calorimetry and infrared-spectroscopy for copolymer analysis of ethylene- vinyl acetate*, *Microchem. J.* 50: 57-67 1994.
- Richardson, M.J., *Thermal Analysis*, em Allen, G.; Bevington, J.C. (eds.), *Comprehensive Polymer Science*, V.1, Cap 36, Pergamon Press, Oxford, 1989.

- Royal, J. S.; Torkelson, J. M., *Molecular-scale asymmetry and memory behavior in poly(vinyl acetate) monitored with mobility-sensitive fluorescent molecules*, *Macromolecules* 25: 1705-1710 **1992**.
- Sabadini E.; Atvars, T.D.Z., *Estudo de relaxações em polímeros usando sondas luminescentes*, *Quim. Nova* 12: 318-324 **1989**.
- Schlosser, E.; Schonhals, A., *Dielectric-relaxation during physical ageing*, *Polymer* 32: 2135-2140 **1991**.
- Schlosser, E.; Schonhals, A.; Carius, H.E.; Goering, H., *Evaluation method of temperature-dependent relaxation behavior of polymers*, *Macromolecules* 26: 6027-6032 **1993**.
- Seeger, M.; Barrall, E.M., *Pyrolysis-gas chromatographic analysis of chain branching in polyethylene*, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 13: 1515-1529 **1975**.
- Shalaby, S. W., *Thermoplastic Polymers*, em Turi, E. A. (ed.), *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, Orlando, **1981**, p.225.
- Singhal, A.; Fina, L.J., *Dynamic two-dimensional infra-red spectroscopy of the crystal-amorphous interphase region in low-density polyethylene*, *Polymer*, 37: 2335-2343 **1996**.
- Smith, G.D.; Boyd, R.H., *A molecular-model for the strength of the dielectric beta-relaxation in methyl acrylate and vinyl-acetate polymers*, *Macromolecules* 24: 2731-2739, **1991**.
- Smith, G.D.; Liu, F.G.; Devereaux, R.W.; Boyd, R.H., *Subglass relaxations – mechanical versus dielectric-relaxation in poly(vinylacetate) and its ethylene copolymers*, *Macromolecules* 25: 703-708 **1992**.
- Steenstrup, F.R.; Christensen, K.; Svane, C.; Thulstrup, E.W., *Aligned solutes in stretched polyethylene: uniaxiality and temperature effects*, *J. Mol. Struct.* 408: 139-148 **1997**.
- Szadkowska-Nicze, M.; Wolszczak, M.; Kroh, J.; Mayer, J., *Concentration-dependence of pyrene excimer formation in doped polyethylene*, *J. Photoch. Photobiol. A.*, 75: 125-129, **1993**.
- Talhavini, M. - Tese de Doutorado, Unicamp, Maio, **2000**.
- 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: 3221-3232 **1998**.

- 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: 4365-4374 **1996**.
- Talhavini, M. - Tese de Mestrado, Unicamp, **1995a**.
- Talhavini, M.; Atvars, T.D.Z.; *Modificações em um espectrofluorímetro modulado para o uso dedicado ao estudo de relaxações em polímeros*, Quim. Nova, 3: 298 **1995b**.
- Tart, E.; Wood, G.; Wernsman, D.; Sangwatanaroj, U.; Howe, C.; Zhou, Q.; Zhang, S.; Tonelli, A.E., *C-13 NMR-spectroscopy as a means to probe the local microstructures and conformations of ethylene-vinylacetate copolymers*, Macromolecules, 26: 4283-4286 **1993**.
- Trautman, J.K.; Macklin, J.J.; Brus, L.E.; Betzig, E., *Near-field spectroscopy of single molecules at room temperature*, Nature, 369: 40-42 **1994**.
- Turro, N.J., *Modern Molecular Photochemistry*, Chap. 9, University Science Books, Sausalito, **1991**.
- Uedono, A.; Suzuki, R.; Ohdaira, T.; Uozumi, T.; Ban, M.; Kyoto, M.; Tanigawa, S.; Mikado, T., *Open spaces in the subsurface region of polyethylene probed by monoenergetic positron beams*, J. Polym. Sci. - Part B: Pol. Phys. 36: 2597-2605 **1998**.
- 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**.
- 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-Cryst. Solids 235: 554-558 **1998**.
- Wang, M.Q.; Qian, G.D.; Mang, W.; Fan, X.P.; Hong, Z.L., *The influence of the matrix on the fluorescence properties of pyrene*, Mat. Sci. Eng. B-Solid 40: 67-71 **1996**.
- Wehry, E.L., *Effects of Molecular Environment on Fluorescence and Phosphorescence*, in Guilbault, G.G.(ed.), *Practical Fluorescence*, 2nd ed., pp. 127-184, Marcel Dekker Inc., New York, **1990**
- Wendlandt, W. W., *Thermal analysis*, 3rd ed., New York; J. Wiley, **1986**.
- Westphal, S.P.; Ling, T.K.; Woo, L., *Polyethylene structural heterogeneity by thermal and rheological techniques*, Thermochim. Acta, 272: 181-189 **1996**.

- Williams K.R., *Analysis of ethylene-vinyl acetate copolymers – a combined TGA/FTIR experiment*, J. Chem. Educ. 71: A195-A198 1994.
- Winnik, M.A. (ed.), *Photophysical and Photochemical Tools in Polymer Science*, D. Reidel Publish. Co., Dordrecht, 1986.
- Woo L.; Ling, M.T.K.; Westphal, S.P., *Dynamic-mechanical studies on secondary relaxations of ethylene copolymers*, Thermochim Acta 243: 147-154 1994.
- Woo, L., Ling, M.T.K., Westphal, S.P., *Dynamic mechanical analysis (DMA) and low temperature impact properties of metallocene polyethylenes*, Thermochim. Acta 272: 171-179 1996.
- Wunderlich, B., *The Basis of Thermal Analysis*, em Turi, E.A.(ed.), *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, Orlando, 1981, p. 172.
- Xie, R.; Yang, B.; Jiang, B., *Excimer fluorescence study on the miscibility of poly(vinyl methyl-ether) and styrene-butadiene styrene triblock copolymer*, Polymer, 34: 5016-5019 1993.
- Yamada, Y.; Kakizaki, M.; Hideshima, T., *Stress-relaxation study of fine-structure of γ -loss band of branched polyethylene*, Jpn. J. Appl. Phys. 1, 21: 352-358 1982.
- Yamaki, S.B. Tese de Doutorado, Unicamp, em preparação.
- Yamaki, S.B.; Prado E.A.; Atvars, T.D.Z, *Phase transitions and relaxation processes in ethylene-vinyl acetate copolymers probed by fluorescence spectroscopy*, Macromolecules, 2001 (submetido)
- Ye, J.Y.; Hattori, T.; Nakatsuka, H.; Maruyama, Y.; Ishikawa, M., *Microscopic dynamics of the glass transition investigated by time-resolved fluorescence measurements of doped chromophores*, Phys. Rev. B, 56: 5286-5296 1997.
- Ye, J.Y.; Ishikawa, M.; Yogi, O.; Okada, T.; Maruyama, Y., *Bimodal site distribution of a polymer film revealed by flexible single-molecule probes*, Chem. Phys. Lett. 288: 885-890 1998.
- Yoshinaga, T.; Hiratsuka, H.; Tanizaki, Y., *Electronic absorption-spectra of pyrene and hydroxyrenes*, B. Chem. Soc. Jpn. 50: 3096-3102 1977.
- Zhao, W.; Zhong, X.; Yu, L.; Zhang, Y.; Sun J., *Determination of the vinyl-acetate content in ethylene-vinyl acetate copolymers by thermogravimetric analysis*, Polymer 35: 3348-3350 1994.

- 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. Phys. Chem. A 102: 5364-5374 **1998**.