

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

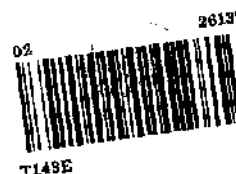
Este exemplar corresponde à redação final da dissertação,
defendida por Marcio Talhavini e aprovada pela comissão julgadora.

Teresa Dib Zambon Atvars

**ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA APLICADA AO ESTUDO DE
RELAXAÇÕES DE POLÍMEROS ESTIRADOS**

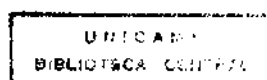
Marcio Talhavini

Dissertação de Mestrado



Orientadora: Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars

Campinas 1995



UNIDADE	IQ
N.º CHAMADA	117210001
	11422
V.	E.
TOMADA	02/26/34
PAGO	433,95
C	D X
PREÇO	84,11,00
DATA	18/11/95
N.º CPD	

CM-00080347-0

Agradecimentos

À FAPESP pela bolsa de estudos.

À FINEP, ao CNPq e PADCT/CNPq pelo apoio financeiro.

Ao Prof. Dr. R. G. Weiss pelas amostras fornecidas e pelas sugestões.

À Prof^a Teresa pela orientação e amizade.

À Idê.

Ao Iron Maiden, Black Sabbath, Led Zeppelin, Pink Floyd e Queen pelos momentos inspiradores.

Às Companhias Cervejeiras em geral, pelo indispensável acompanhamento nos referidos momentos inspiradores.

ÍNDICE

Introdução	
1.1. Processos Fotofísicos	1
1.1.1. Processos unimoleculares	2
1.1.2. Processos bimoleculares	4
1.1.3. Fatores que contribuem para a intensidade de fluorescência	4
1.2. Propriedades Fotofísicas do Antraceno	6
1.3. Sondas Luminescentes	10
1.4. Sítios de localização das sondas em matrizes poliméricas	12
1.5. Relaxações do Polietileno	17
1.6. Introdução ao Uso de Amplificadores Lock-In	24
1.7. Objetivos	29
Parte Experimental	
2.1. Materiais	30
2.2. Preparação das amostras	30
2.3. Estiramento das amostras	32
2.4. Aquisição dos espectros de emissão em função da temperatura	32
2.5. Aquisição de espectros com luz plano polarizada	36
2.6. Tratamento dos dados espectrais	36
2.7. Teste de aquisição de tempos de vida de fosforescência	37
2.8. Subrotinas em fase de criação	39
2.9. Difratoogramas de raios-X e calorimetria diferencial de varredura	40
Resultados e Discussão	
3.1. Caracterização das amostras	41
3.1.1. PEBD	41
3.1.2. PVAc	43
3.2. Espectros de fluorescência do AN versus a concentração	44
3.3. PEBD com AN ligado covalentemente	49
3.4. PEBD com AN dissolvido	58
3.5. PVAc com AN dissolvido	66
Conclusões	73
Bibliografia	75
Apêndice	81

ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA APLICADA AO ESTUDO DE RELAXAÇÕES EM POLÍMEROS ESTIRADOS

Aluno: Marcio Talhavini

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Teresa Dib Zambon Atvars

Resumo

A espectroscopia de sondas luminescentes dispersas em matrizes poliméricas tem sido utilizado como ferramenta para a detecção e interpretação em nível molecular de relaxações da matriz. As propriedades fotofísicas da molécula luminescente são alteradas por modificações físico-químicas ocorridas na matriz; dessa forma, o acompanhamento de espectros de emissão da amostra em função da temperatura permite inferências a respeito da natureza das relaxações e, também, dos sítios de sorção da matriz polimérica.

Neste trabalho utilizou-se o antraceno, uma molécula fortemente fluorescente, para se sondar as relaxações do polietileno de baixa densidade, um polímero semi-cristalino; o antraceno foi utilizado como "sonda" (quimicamente ligado ao polímero) e como "marcador" (simplesmente dissolvido na matriz). O antraceno foi também utilizado como sonda para matrizes de poli(acetato de vinila), um polímero completamente amorfo.

Os objetivos do trabalho foram divididos basicamente em três partes: 1) instalação e adaptação da instrumentação necessária; 2) utilização do instrumento na determinação dos processos de relaxação do polietileno; 3) utilização da instrumentação na determinação das relaxações do poli(acetato de vinila).

No caso do polietileno foram realizadas aquisições de espectros de fluorescência em várias temperaturas para as amostras contendo tanto antraceno ligado quanto dissolvido; as amostras foram utilizadas na forma não estirada e estiradas em 500% do comprimento original. No caso das amostras estiradas também foram realizadas aquisições de espectros com luz polarizada.

Foram detectadas, para o polietileno, três relaxações, e através da análise dos espectros de fluorescência em várias temperaturas para as diversas amostras foi possível inferir-se a origem das relaxações:

α , que aparece entre 310 e 330K e tem sua origem associada à presença de cristalitos do polímero.

β , em 230K e que ocorre na fase amorfa do polietileno.

γ , entre 120 e 150K, que, assim como α , é associada aos cristais.

STRETCHED POLYMER RELAXATIONS STUDY BY ELECTRONIC SPECTROSCOPY

Author: Marcio Talhavini

Adviser: Prof^a. Dr^a. Teresa Dib Zambon Atvars

Abstract

The relaxations of low density polyethylene (LDPE) and poly(vinyl acetate) PVAc have been probed by luminescence spectroscopy of anthracene (fluorescent) molecules dissolved (or covalently linked to) in the polymeric matrix.

The LDPE sample has been studied in two ways: unstretched, and 500% uniaxially stretched; The stretched films were analysed with both, unpolarized and plane-polarized light excitation and emission.

The basic objectives of this work were: 1) to build a microcomputer interfaced spectrofluorimeter coupled to a helium cryostat; 2) to use the instrument to determine the relaxation processes of LDPE (stretched and unstretched) and PVAc.

Three LDPE relaxations were detected, and their molecular origins were determined:

α , that appears between 310K - 330K and is related with the presence of polymer crystals.

β , at 230K, which occurs in amorphous phase

γ , between 120K - 150K, and, like α , is related to the crystals.

INTRODUÇÃO

Neste trabalho estudou-se o comportamento fotofísico do antraceno (AN) disperso em matrizes poliméricas estiradas. Foram utilizados, como matrizes, o polietileno de baixa densidade (PEBD) e o poli acetato de vinila (PVAc). No caso do PEBD, o AN foi utilizado de duas maneiras: simplesmente dissolvido na matriz, ou covalentemente ligado à cadeia; os resultados obtidos são substancialmente diferentes para os dois casos.

Foram registrados espectros de emissão das amostras na faixa de temperatura de 15 a 405K.

O trabalho foi, na verdade, dividido em duas etapas:

-em um primeiro momento o fluorímetro analógico existente no laboratório foi interfaceado a um microcomputador e acoplado a um criostato; sendo que um programa foi escrito especialmente para a realização dos experimentos com variação de temperatura.

-numa segunda fase as amostras foram preparadas de forma adequada e os experimentos de medidas de intensidade de emissão em diferentes temperaturas foram realizados.

Com base nos resultados, procurou-se elucidar as origens de algumas relaxações observadas no PEBD quando da variação da temperatura.

1.1. Processos Fotofísicos [1]

Um processo fotofísico pode ser entendido como o processo físico resultante da excitação eletrônica de uma molécula através da interação com radiação eletromagnética.

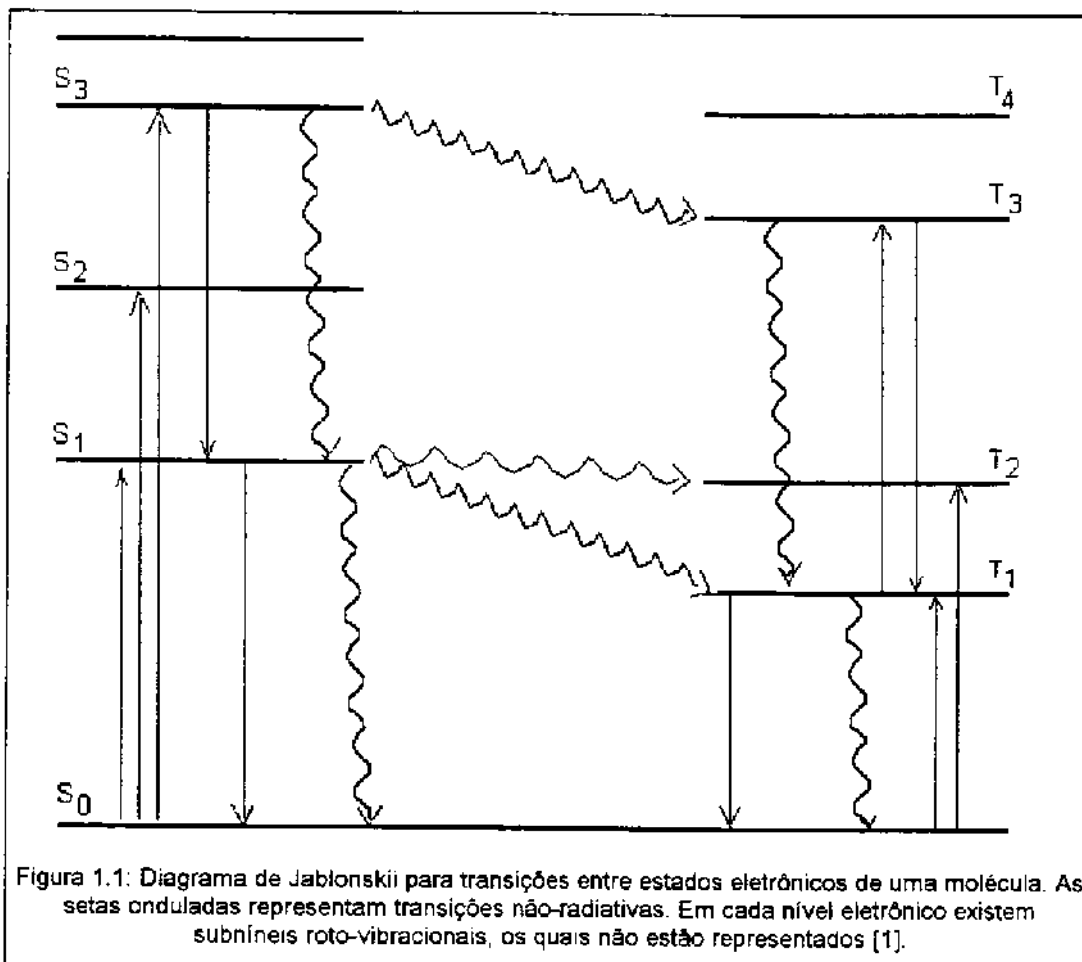
Pode-se, utilizando-se algumas notações adequadas, indicar o estado eletrônico de uma molécula:

S_n estados singlete,

T_n estados triplete,

onde n é um inteiro ≥ 0 ; quando $n=0$ diz-se que a molécula está no estado eletrônico fundamental, caso $n \neq 0$ diz-se que a molécula está em um estado eletrônico excitado.

As mudanças que uma molécula pode sofrer entre os vários estados eletrônicos possíveis podem ser representadas graficamente pelo diagrama de Jablonskii, mostrado na figura 1.1:



Os processos fotofísicos podem ser subdivididos em processos *unimoleculares* e *bimoleculares*, de acordo com o número de moléculas envolvidas no fenômeno.

1.1.1. Processos unimoleculares[1]

Os processos envolvendo uma única molécula ocorrem preferencialmente, mas não exclusivamente, em fase de vapor à baixa pressão ou em soluções diluídas, e são classificados em:

Absorção - transição na qual a molécula é excitada de um estado eletrônico de menor para outro de maior energia através da absorção de um fóton, podendo ocorrer entre:

- $S_n \rightarrow S_m$, onde $m > n$; absorções permitidas pela regra de seleção de multiplicidade de spin e observáveis com o uso de fontes de luz convencionais; essas transições podem ou não ser permitidas por simetria.

- $S_0 \rightarrow T_m$; absorções proibidas pela regra de seleção de multiplicidade de spin, porém observáveis quando utilizadas fontes de radiação laser ou métodos de perturbação, recebendo o nome de absorção direta ao estado tripleto.

- $T_1 \rightarrow T_m$; absorções que, embora permitidas por multiplicidade de spin, são de difícil observação pois exigem a prévia população de moléculas no estado eletrônico T_1 , o que somente pode ser obtido através de cruzamento intersistema ou absorção de radiação laser monocromática.

- $S_1 \rightarrow S_m$; absorções observadas em alguns tipos de experimentos, como por exemplo flash-photolysis de nanosegundo, quando S_1 é inicialmente populado por um flash laser de curta duração seguido de outro flash sincronizado e com a energia exata para a absorção $S_1 \rightarrow S_m$.

Luminescência - transições onde a molécula decai de um estado eletrônico de maior para outro de menor energia; o decaimento é necessariamente acompanhado da emissão de um fóton cuja energia é igual à diferença de energia entre os dois estados eletrônicos envolvidos na transição. Quando a desativação envolve estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin, ela é chamada fluorescência, sendo permitida pela regra de multiplicidade, do contrário é dita fosforescência, sendo proibida pela mesma regra.

- $S_1 \rightarrow S_0$; é a mais "comum" das fluorescências, tem tempo de vida da ordem de 10^{-9} segundos e envolve o nível vibracional fundamental do estado S_1 e níveis vibracionais excitados do estado eletrônico S_0

- $T_1 \rightarrow S_0$; fosforescência, cujo tempo de vida vai de μs a segundos, devido à proibição da transição por multiplicidade de spin.

- $S_n \rightarrow S_0$, onde $n > 1$; fluorescência observada em poucos compostos, por exemplo no azuleno.

- $T_n \rightarrow T_1$; fluorescência envolvendo dois estados eletrônicos tripleto; tal transição é bastante rara, ocorrendo em compostos como o fluoranteno.

Transições não-radiativas - processos de desativação envolvendo a passagem de um estado eletrônico de maior para outro de menor energia, sem

a emissão de radiação eletromagnética. Caso a transição ocorra envolvendo estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin, será chamada de conversão interna, do contrário será cruzamento intersistema.

1.1.2. Processos bimoleculares[1]

Os processos bimoleculares podem ocorrer em sistemas concentrados ou agregados, devido à interação entre moléculas, as quais podem ou não ser da mesma espécie. O aumento da concentração, embora favoreça os processos bimoleculares, dificilmente inibe totalmente os unimoleculares. Tais processos são divididos em:

Processos de perturbação - onde a interação entre duas moléculas suficientemente próximas causa a modificação das propriedades fotofísicas das moléculas; como exemplo pode-se citar o desdobramento de Davydov que modifica as características de absorção de cristais aromáticos, ou o aumento na eficiência de cruzamento intersistema através da interação com moléculas paramagnéticas ou átomos pesados.

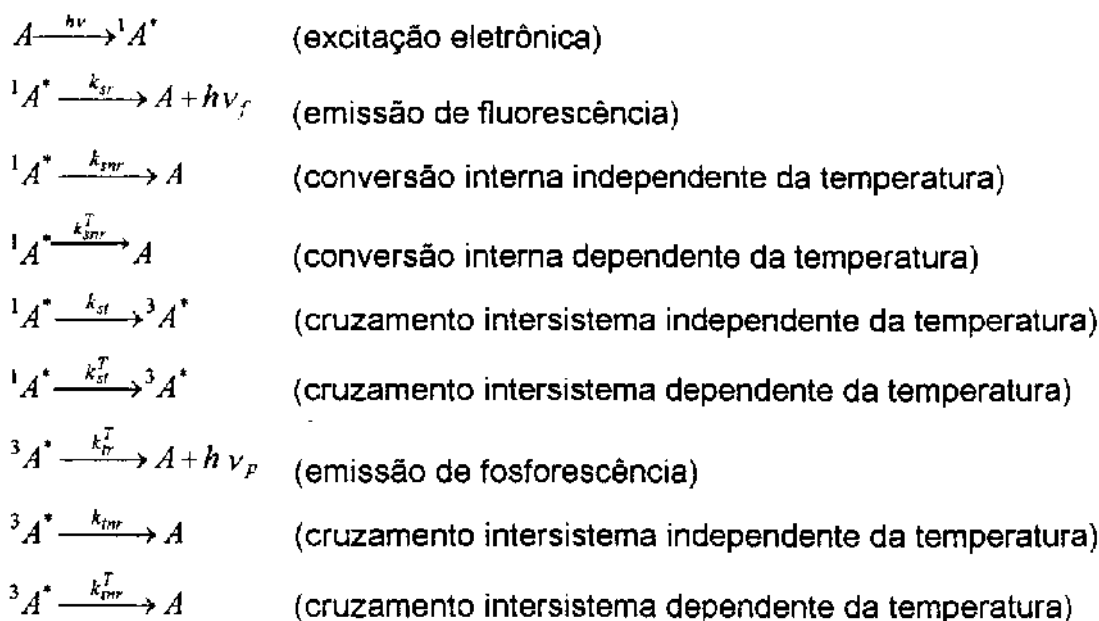
Transferência e migração energética - a interação entre uma molécula excitada e outra no estado eletrônico fundamental, levando à transferência da energia de excitação de uma molécula para outra.

Formação de complexos em estado eletrônico fundamental - o aumento da concentração leva à associação de duas ou mais moléculas no estado eletrônico fundamental.

Formação de complexos em estado eletrônico excitado - a associação entre uma molécula em estado eletrônico excitado com uma molécula em estado fundamental leva à formação dos excimeros e exciplexos, os quais são dímeros estáveis apenas no estado eletrônico excitado. As formas de desativação, neste caso, levam à dissociação do complexo.

1.1.3. Fatores que contribuem para a intensidade de fluorescência[2]

A dependência da emissão de fluorescência de um sistema pode ser analisada se considerarmos os diversos processos fotofísicos possíveis que uma molécula pode vir a sofrer, e as respectivas taxas de ocorrência desses processos; considerando apenas os processos unimoleculares:



onde A , ${}^1A^*$, e ${}^3A^*$ representam a molécula A nos estados eletrônicos fundamental, singlete excitado e triplete excitado, respectivamente; e k são as constantes de velocidade para as transições representadas; nr indica processos não radiativos.

Baseando-se nas equações acima, e considerando-se apenas os processos unimoleculares, pode-se descrever o rendimento quântico de fluorescência como [1,2]:

$$\Phi_F = k_{sr} / (k_{sr} + k_{snr} + k_{st} + k_{st}^T + k_{snr}^T) \quad (1.1)$$

e a intensidade de fluorescência é definida por:

$$I_F = I_0 \cdot k_1 \cdot \Phi_F \quad (1.2)$$

onde I_F é a intensidade de fluorescência, I_0 é a intensidade de excitação e k_1 é uma constante de proporcionalidade que depende de condições instrumentais.

Trabalhando-se em baixas temperaturas os processos dependentes da mesma poderão ser desprezados; assim a intensidade de fluorescência a baixa temperatura será:

$$I_{F0} = k_1 \cdot I_0 \cdot k_{sr} / (k_{sr} + k_{snr} + k_{st}) \quad (1.3)$$

Pode-se, através de manipulações das equações (1.1, 1.2 e 1.3), obter-se:

$$(I_{F0}/I_F) - 1 = (k_{srr}^T + k_{st}^T) / (k_{sr} + k_{srr} + k_{st}) \quad (1.4)$$

Assumindo-se que as constantes de velocidade dependentes da temperatura são determinadas por relações de Arrhenius,

$$K_x^T = A \exp(-E_a/RT) \quad (1.5)$$

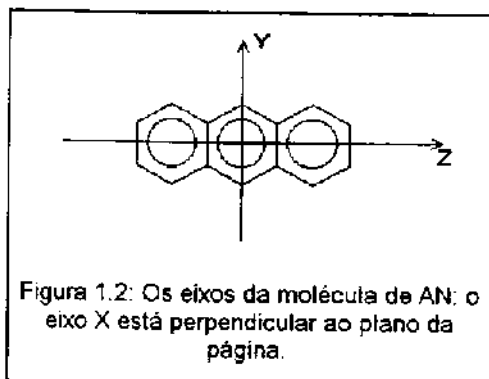
pode-se construir uma curva linear com $\ln[(I_{F0}/I_F) - 1]$ versus $1/T$; na realidade, tal curva será linear apenas se a variação das constantes com a temperatura seguir uma função mono-exponencial e se as energias de ativação (E_a) para todos os processos forem idênticas, do contrário o gráfico será não-linear, podendo também apresentar inflexões.

1.2. Propriedades Fotofísicas do Antraceno

O antraceno faz parte de uma série de moléculas aromáticas condensadas conhecidas pela alta eficiência quântica de fluorescência e pela boa resolução vibracional dos espectros de absorção e de emissão; a essa série pertencem o benzeno, naftaleno, pireno, perileno, etc...

O espectro eletrônico de absorção do antraceno apresenta duas bandas distintas. A mais energética está localizada na região de 260nm (40000cm^{-1}) e é uma transição quase puramente eletrônica, sendo atribuída aos estados: ${}^1B_{3u} \leftarrow {}^1A_{1g}$. Essa transição é polarizada ao longo do eixo mais longo da molécula (eixo Z, figura 1.2) [3,4].

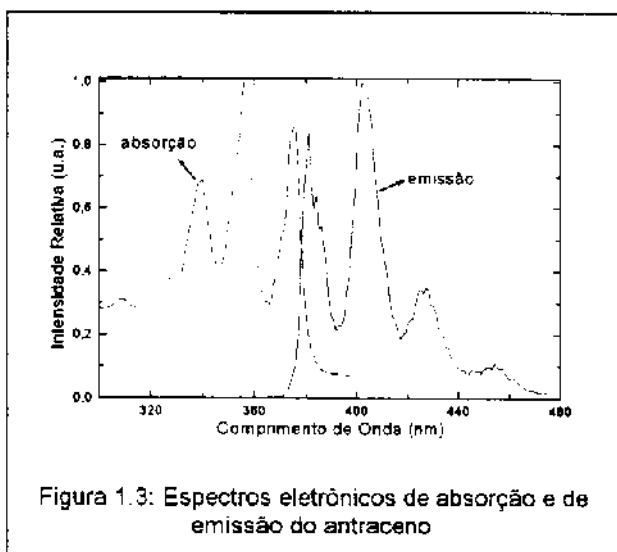
A transição menos energética está por volta de 380nm (25000cm^{-1}) e possui estrutura vibrônica bem definida; essa transição é polarizada ao longo do menor eixo molecular (eixo Y) e é atribuída a: ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$.



O coeficiente de absorção para essa última transição é da ordem de 10 vezes maior que o coeficiente da transição mais energética.

O antraceno apresenta forte emissão de fluorescência correspondente à transição ${}^1B_{2u} \rightarrow {}^1A_{1g}$; tal emissão é resolvida vibracionalmente e possui uma boa relação

especular com a respectiva banda de absorção (figura 1.3) [3,4].



Tanto a posição das bandas quanto a resolução vibrônica do espectro de emissão dependem do ambiente no qual a molécula se encontra. Assim, por exemplo, o aumento da temperatura ocasiona uma diminuição da resolução vibrônica e do rendimento quântico de fluorescência, enquanto que uma diminuição da concentração de cromóforos contribui para o aumento da resolução.

O espectro de emissão do antraceno na forma de vapor constitui-se num espectro de linhas (na verdade quatro grupos de linhas) separadas por 1405cm^{-1} ; o espectro pode então ser descrito pela progressão:

$$\bar{\nu}_f = \bar{\nu}_{0,0} - 1405n \quad (\nu_{0,0} = 27685\text{cm}^{-1}). \quad (1.6)$$

Cada grupo de linhas da figura 1.4 é correspondente a uma banda larga do espectro difuso do antraceno, o qual é obtido quando a molécula está em solução concentrada e/ou altas temperaturas (figura 1.3). Tal alargamento é causado principalmente por processos de relaxação *intermoleculares*, como colisões, os quais são obviamente intensificados pelos aumentos de concentração e temperatura; o aumento de temperatura ocasiona também o aumento da velocidade média das moléculas de antraceno em solução ou em fase de vapor; assim, o efeito Doppler ocasionado pelas moléculas que se movem paralelamente à direção do detector também irá contribuir para o alargamento do espectro de emissão [5,6].

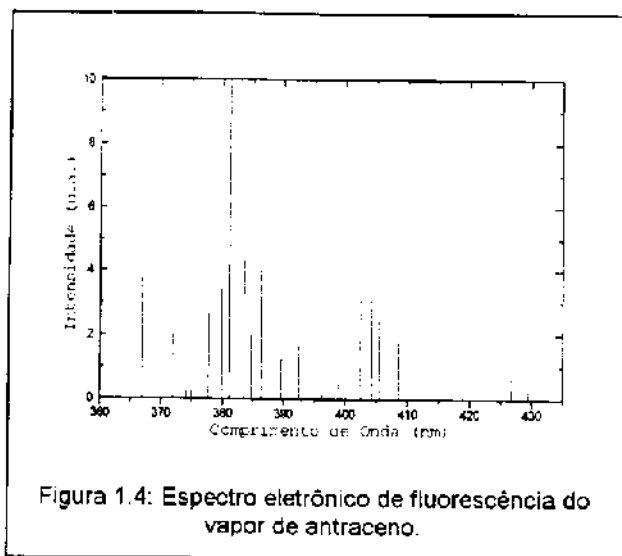


Figura 1.4: Espectro eletrônico de fluorescência do vapor de antraceno.

O aumento continuado da concentração de cromóforos pode levar, além do já esperado alargamento do espectro de emissão, à formação de agregados moleculares; tais agregados podem ou não existir de forma estável em diversos estados eletrônicos. Quando os agregados são estáveis apenas em estados eletrônicos excitados, são chamados *excímeros*; este tipo de

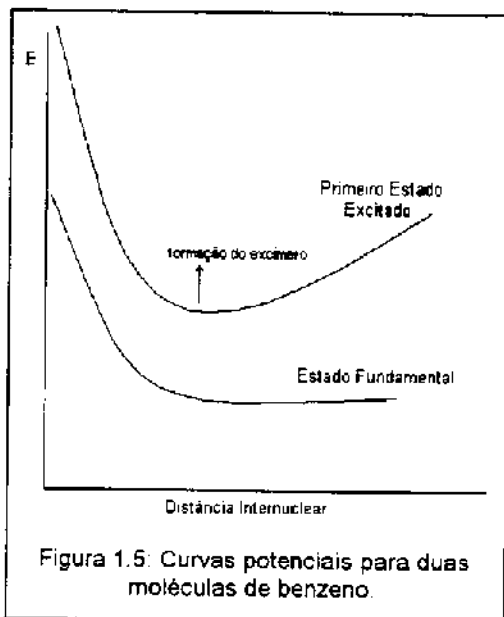
comportamento deve-se às diferenças entre as hipersuperfícies de energia potencial para o sistema nos estados eletrônicos fundamental e excitado (figura 1.5) [1].

Quando os agregados são estáveis também no estado eletrônico fundamental esses passam a ser chamados *dímeros*, *trímeros*, *tetrâmeros*, etc..., conforme o número de moléculas que os compõe. A formação tanto dos excímeros quanto dos dímeros, etc... é facilitada pelo aumento da concentração do cromóforo.

A distinção entre excímeros e dímeros pode ser feita facilmente através da análise dos espectros eletrônicos de absorção e de emissão de fluorescência do composto; uma vez que o excímero existe somente no estado excitado, o espectro de *absorção* de um composto não sofrerá grandes modificações com o aumento de concentração, ao passo que o espectro de emissão de fluorescência passará a exibir, em altas concentrações, uma banda larga e desestruturada na região de *menor* energia do espectro. Quando, porém, ocorre a formação de agregados também no estado eletrônico fundamental, o espectro de *absorção* do sistema será drasticamente alterado, bem como o espectro de emissão, uma vez que o agregado existe tanto no estado eletrônico fundamental quanto, no excitado.

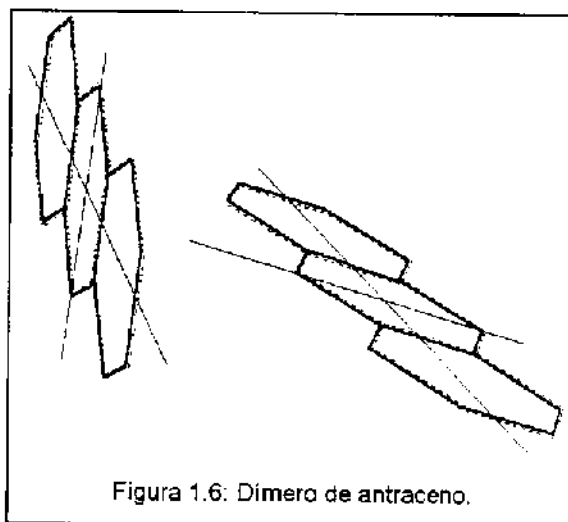
No caso específico do antraceno não é observada a formação de excímeros, no entanto, para soluções com concentração $\geq 10^{-5}M$ inicia-se a

formação de dímeros. Os efeitos produzidos pela presença de tais dímeros podem ser facilmente observados nos espectros de emissão de fluorescência, onde o efeito de *filtro interno* (auto-absorção) torna-se visível, devido à sobreposição parcial das bandas 0-0 de emissão e de absorção (figura 1.3): o efeito filtro interno não é consequência somente da formação de dímeros, o aumento de concentração aumenta também a probabilidade de que a emissão de uma molécula seja reabsorvida por outra molécula da vizinhança da primeira; a consequência do fenômeno é a diminuição relativa da intensidade da banda 0-0 de emissão com o aumento da concentração. O alinhamento dos momentos de dipolo de transição das moléculas de antraceno também aumenta a probabilidade de auto-absorção na região da primeira banda de emissão, de forma que, em sistemas orientados, o fenômeno de filtro interno pode vir a ser observado em concentrações menores que $10^{-5}M$ [7].



Embora os espectros de emissão de hidrocarbonetos aromáticos condensados sejam lineares apenas na fase de vapor, ocorrendo perda de resolução com o aumento da temperatura ou trabalhando-se em fases condensadas como as soluções (mesmo que diluídas), existem técnicas de-

Chandross e colaboradores, através da análise de espectros eletrônicos de absorção e emissão de soluções de antraceno, chegaram à conclusão de que a configuração mais provável para o dímero apresentaria os eixos principais das moléculas paralelos, porém os dois eixos secundários apresentariam um ângulo de 55° , numa orientação parecida com àquela observada na cela unitária do cristal de antraceno [8] (figura 1.6).



envolvidas para o estudo vibracional desses hidrocarbonetos aromáticos que permitem o registro de espectros *quase-lineares*. Tal técnica, desenvolvida por Shpolskii, consiste em se obter uma solução bastante diluída do hidrocarboneto aromático em um n-alcano, essa solução é cuidadosamente resfriada até $T \leq -196^{\circ}\text{C}$, registra-se então o espectro de emissão do sistema. Observa-se que o espectro torna-se parecido com o exibido na figura 1.4, tendo as linhas apenas um pouco alargadas. Quando se eleva a temperatura observa-se o aumento da intensidade de um espectro difuso, parecido com o espectro eletrônico do cromóforo em solução, sobrepondo-se ao espectro quase-linear [7].

A melhor resolução possível do espectro quase-linear é obtida quando o hidrocarboneto aromático em estudo é dissolvido em um n-alcano cuja molécula ocupa, na rede cristalina, um espaço igual ao volume molecular do hidrocarboneto aromático; na prática deve-se escolher um n-alcano linear cujo comprimento da cadeia seja o mais próximo possível do tamanho do maior eixo de inércia do hidrocarboneto aromático a ser estudado. A tabela 1.1 mostra tais relações para alguns compostos.

Tabela 1.1: Combinações soluto/solvente para a obtenção de máxima resolução para espectros de emissão quase-lineares.

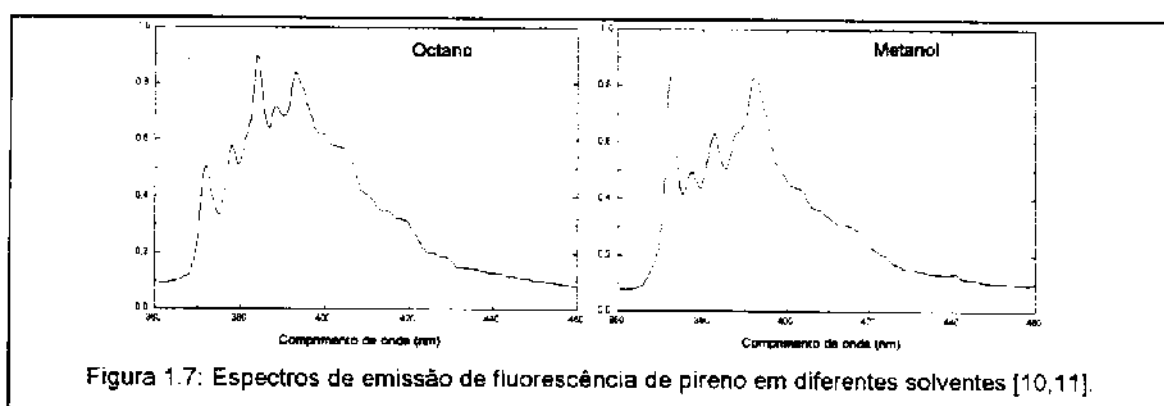
molécula de soluto	comprimento molecular (Å)	molécula de solvente	comprimento molecular (Å)
pireno	7,0	n-hexano	8,75
naftaleno	7,2	n-pentano	7,36
antraceno	10,0	n-heptano	10,0
3,4-benzo-pireno	10,0	n-pentano/n-octano	10,0/11,0
tetraceno	12,8	n-nonano	12,8

1.3. Sondas Luminescentes [9-15]

As moléculas luminescentes podem ser utilizadas para a sondagem de propriedades do meio no qual estão inseridas. O princípio dessa sondagem baseia-se em interações específicas entre a sonda e o meio, tais interações devem necessariamente influenciar a fotofísica da sonda.

Como exemplo pode-se citar a benzofenona, uma molécula fortemente fosforescente. O oxigênio molecular é conhecido por ser um supressor particularmente eficiente para a fosforescência da benzofenona, no entanto, é

fundamental que o oxigênio tenha a possibilidade de difundir através da matriz que contém a molécula luminescente para que possa haver a desativação. Então, se tomarmos uma matriz polimérica na qual benzofenona foi dispersa, podemos observar indiretamente variações na difusibilidade de gases dessa matriz simplesmente registrando-se espectros de fosforescência do sistema em várias temperaturas; ao se atingir a temperatura onde ocorra alguma relaxação do polímero (a transição vítrea, por exemplo) observar-se-a uma súbita diminuição na intensidade de emissão da benzofenona, ocasionada pelo aumento na velocidade de difusão do oxigênio em temperaturas acima da T_g [9].



Um outro exemplo, dessa vez com uma molécula fluorescente, é o caso do pireno; essa molécula possui o espectro de fluorescência estruturado sendo que a relação entre as intensidades de suas várias bandas é uma função da *polaridade* do meio. Assim, o espectro de fluorescência de pireno pode ser utilizado para se determinar a polaridade de um meio, ou, em um experimento mais sofisticado, para se sondar a polaridade de micro ambientes de uma matriz rígida na qual pireno está disperso [10,11] (figura 1.7).

A molécula de antraceno, também fortemente fluorescente, pode ser usada como sonda para modificações de propriedades em polímeros; nesse caso o espectro estruturado de fluorescência do antraceno terá sua intensidade integrada e as relações de intensidades entre as bandas fortemente alteradas pelas propriedades da matriz. Essa característica do antraceno e a alta sensibilidade da fluorimetria tornam possível a sondagem de processos de relaxação de polímeros em temperaturas bastante baixas.

Na verdade, a utilização de moléculas luminescentes para o estudo fotofísico de sistemas poliméricos não se constitui apenas em uma alternativa

aos métodos já considerados clássicos, como calorimetria diferencial de varredura, termogravimetria, relaxações dielétricas, depolarização térmica de corrente, etc...; a espectroscopia de luminescência possui, como os demais métodos, características e técnicas próprias e, portanto, é capaz de fornecer dados únicos e complementares aos outros métodos, permitindo o estudo de propriedades inacessíveis pelos demais.

Como exemplo de propriedades de polímeros que podem ser inferidas através do estudo com sondas luminescentes temos: alterações de volumes livres, microviscosidades, difusibilidades, determinação do tamanho de segmentos "móveis" em uma cadeia, acoplamentos vibracionais da matriz, compatibilidades entre os componentes de uma blenda, etc...

1.4. Sítios de localização das sondas em matrizes poliméricas [16]

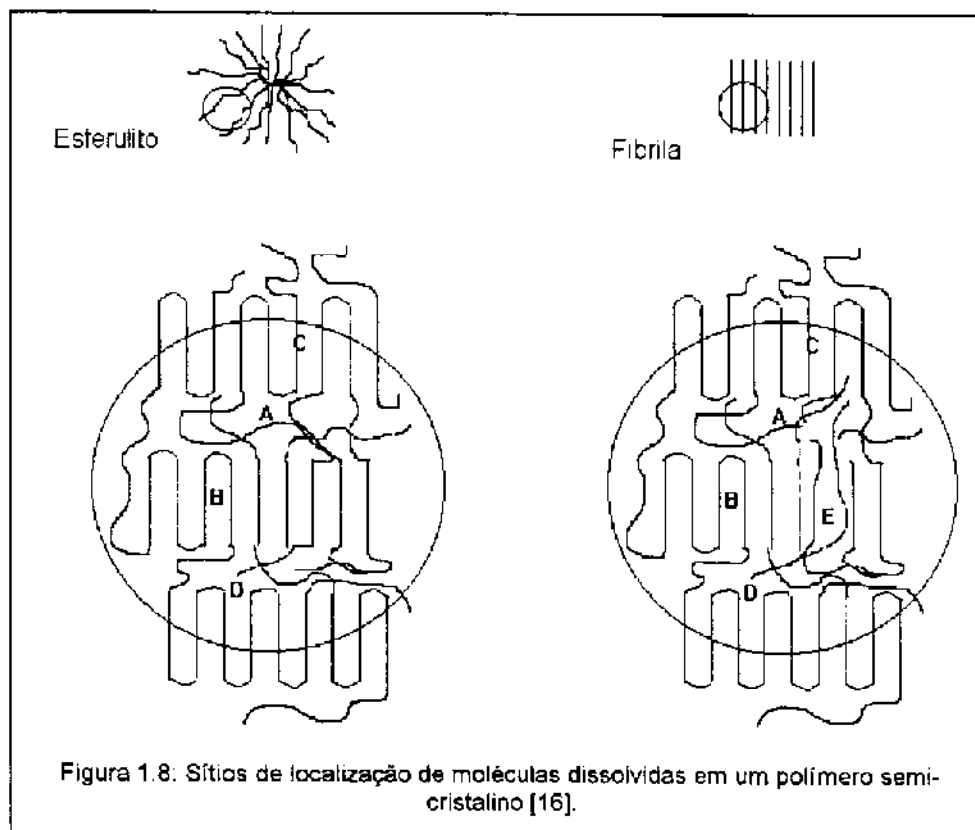
Quando uma molécula é dispersa em um polímero semi-cristalino, a mesma pode ocupar, em princípio, quatro sítios de sorção diferentes (figura 1.8):

- (A). fase amorfa,
- (B). interior dos cristais,
- (C). superfície lateral dos cristais,
- (D). superfície "dobrada" (folded) dos cristais.

Desses possíveis sítios, somente em (A) e (C) são experimentalmente observadas sorções; medidas de relaxação dielétrica de hidrocarbonetos aromáticos bromados dissolvidos em polietileno provaram que as sondas definitivamente não estão inseridas no interior dos cristais, a aquisição de difratogramas de R-X de filmes daquele polímero puro e com antraceno dissolvido confirma que a sonda não está localizada nos cristais. Quanto ao sítio (D), a grande rugosidade local dificulta a inserção das sondas, tornando-o uma possibilidade remota de localização.

Quando o filme polimérico é estirado mecanicamente, parte dos esferulitos são destruídos, as lamelas separam-se e os cristais se reorganizam em forma microfibrilar. Esse fenômeno gera um novo sítio de sorção para as sondas:

(E). fase amorfa interfibrilar.



Na verdade, após os trabalhos de Coltro pode-se considerar mais uma espécie de sítio de localização em polímeros semi cristalinos (mais especificamente para o polietileno): a região do filme próxima à superfície. Os filmes de polietileno preparados por fusão sofrem um gradiente de temperatura durante o resfriamento; esse processo faz com que a região superficial seja menos cristalina que o interior do filme [17]. Assim, quando se realiza a dopagem daqueles filmes através da sorção de vapores da molécula sonda, serão observadas propriedades relacionadas aos sítios de sorção superficiais as quais são diferentes do bulk polimérico.

O fato das moléculas sonda estarem localizadas em diferentes sítios faz com que suas hipersuperfícies de energia potencial, tanto do estado eletrônico fundamental quanto dos excitados, sejam ligeiramente diferentes para cada sítio; assim, considerando-se que moléculas dissolvidas em polietileno (um polímero semi cristalino) tendem a se alojar preferencialmente nas laterais dos cristalitos, uma amostra de polietileno/antraceno uniaxialmente orientada terá os eixos inerciais do antraceno preferencialmente inclinados na direção da orientação [18].

Trabalhos envolvendo espectroscopia de absorção e excitação com luz polarizada de antraceno disperso em polietileno estirado revelaram que esse sistema não é homogêneo com relação aos sítios de sorção, e que existem ao menos dois tipos de sítios de sorção "amorfo": uma região com características ópticas semelhantes à nujol, localizada no bulk amorfo; e outra região sujeita a maior orientação e interação com os cristais, localizada próximo à superfície dos cristais [18].

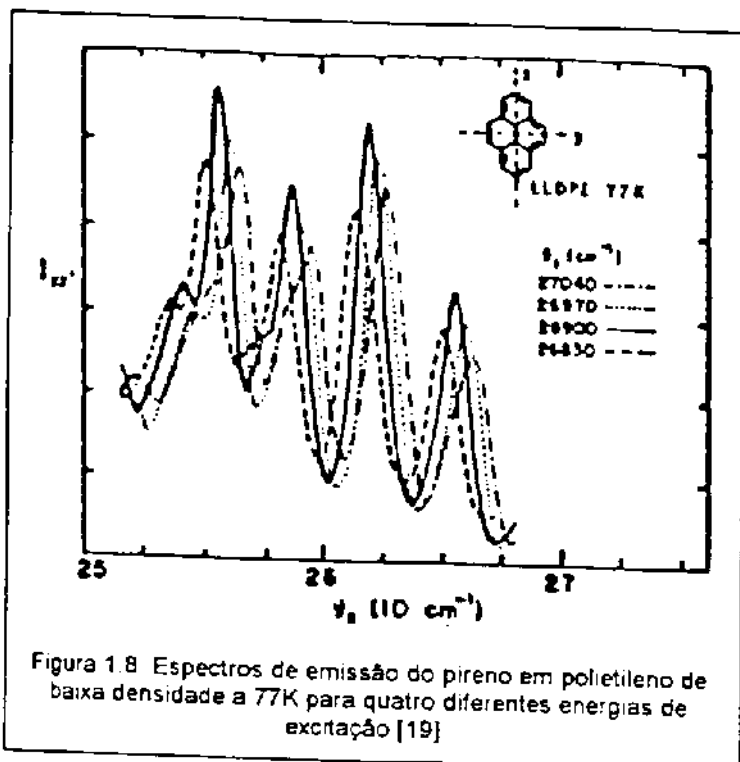
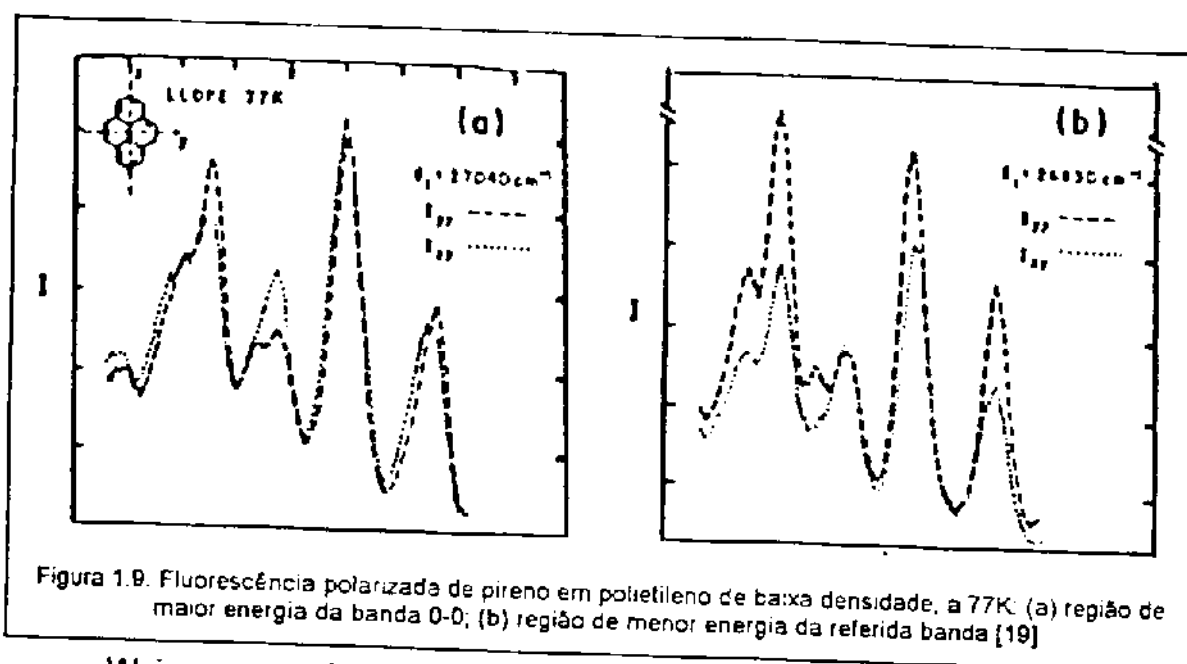


Figura 1.8 Espectros de emissão do pireno em polietileno de baixa densidade a 77K para quatro diferentes energias de excitação [19]

Espectroscopia de emissão do pireno dissolvido em polietileno estirado e excitado em diferentes comprimentos de onda tem confirmado a existência de diferentes sítios de localização para o pireno, os quais são traduzidos como deslocamentos espectrais de emissão para os vários comprimentos de onda de excitação. As razões dicróicas para os espectros de emissão polarizados e

excitados em diferentes comprimentos de onda também são diferentes, indicando assim que os sítios com energias distintas também apresentam diferentes graus de orientação para a sorção de moléculas (figuras 1.8 e 1.9) [19].

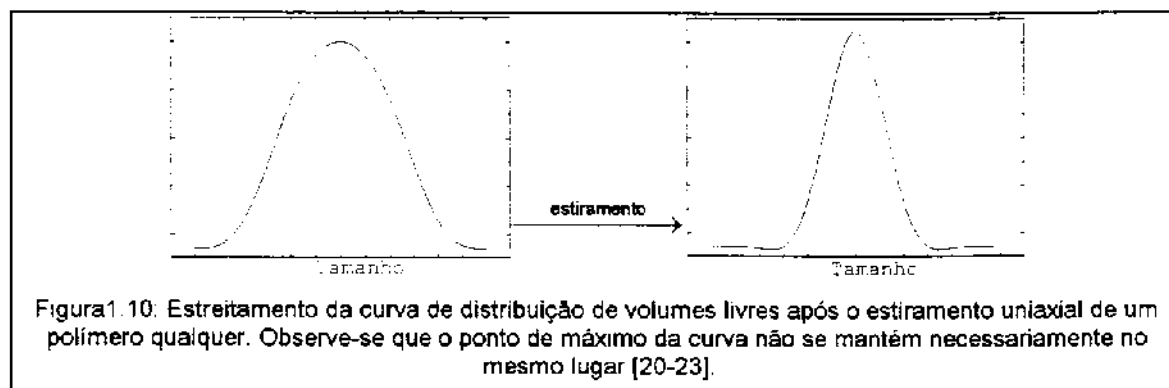


Weiss e colaboradores, utilizando técnicas de supressão de fluorescência, realizaram um trabalho bastante minucioso na direção de se determinar a natureza, tamanhos e funções de distribuição dos volumes livres* de polietilenos; esse trabalho envolveu também o estudo da modificação das propriedades anteriores com o estiramento uniaxial do polímero [20-23].

A técnica básica do autor consiste em se dissolver um composto fluorescente (pireno, antraceno e similares) em um filme de polietileno e acompanhar a variação da intensidade de emissão da amostra enquanto uma molécula supressora de fluorescência se difunde pelo filme; a construção das curvas intensidade versus tempo permite a obtenção de coeficientes de difusão para o sistema supressor/polímero e também inferências a respeito do tamanho dos sítios ocupados pela sonda luminescente.

Os resultados obtidos por Weiss levam a conclusão de que o estiramento do polietileno não modifica o "formato" dos sítios, mas apenas seu tamanho; assim o estiramento causaria um estreitamento da função de distribuição de tamanhos dos volumes livres, conforme ilustrado na figura 1.10. Uma vez que o formato do sítio não é modificado, a orientação experimentada pela sonda durante o estiramento deve ser causada principalmente pela orientação das fibrilas e lamelas, que acabam "arrastando" as sondas.

* O "volume livre" aqui citado refere-se às porções do polímero nas quais uma molécula sonda pode ser inserida ou seja, no presente contexto o termo "volume livre" está intimamente relacionado com "sítio dopante".



Com o intuito de desenvolver uma metodologia para a determinação precisa da direção de momentos de dipolo de transição de moléculas, Michl e Thulstrup estudaram exaustivamente os mecanismos de orientação de mais de uma centena de compostos (em sua maioria hidrocarbonetos aromáticos) em diversos polímeros orientados, principalmente polietileno [24-32].

Os autores realizaram as investigações utilizando espectroscopia eletrônica de absorção com luz polarizada; nessa técnica o que se observa é na verdade a orientação média dos momento de transição, e não dos eixos inerciais da molécula.

Consideremos a f_{ij} transição de uma molécula sonda, a qual tem um momento de transição M_f . Os ângulos entre M_f e os eixos de referência do laboratório serão (M_f, X) , (M_f, Y) e (M_f, Z) , então a contribuição das moléculas para a absorção total de luz plano polarizada ao longo do eixo U ($U=X, Y$ ou Z) será: $M_{fU}^2 = |M_f|^2 \cdot \cos^2(M_f, U)$.

Se tomarmos a média das contribuições de todas as moléculas em observação teremos:

$$\langle M_{fU}^2 \rangle = |M_f|^2 \langle \cos^2(M_f, U) \rangle$$

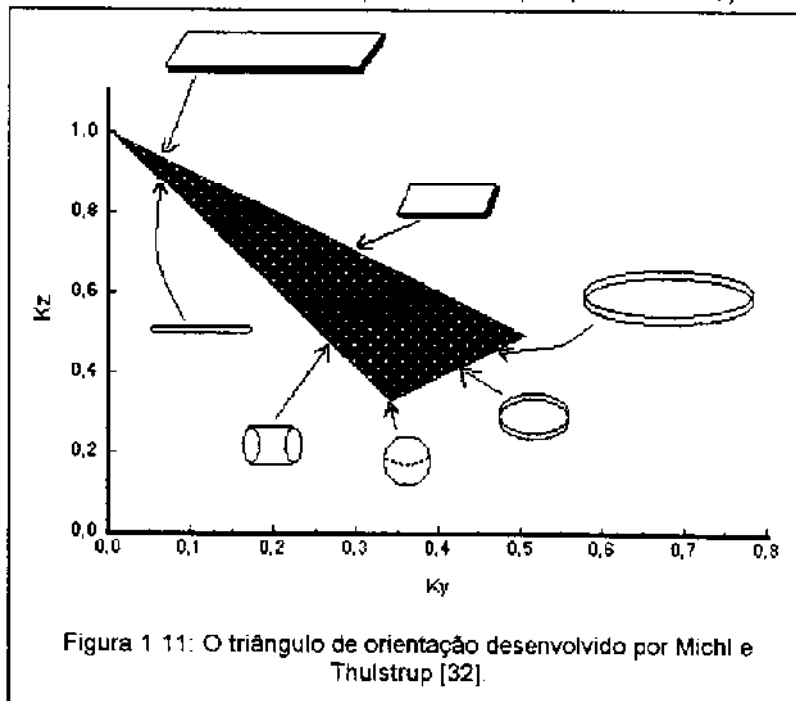
Das propriedades trigonométricas dos cossenos teremos que

$$\cos^2(M_f, X) + \cos^2(M_f, Y) + \cos^2(M_f, Z) = 1$$

para cada molécula. Então o valor médio dos quadrados dos cossenos também terá soma igual a um. Uma vez que a amostra é uniaxial, a média dos valores de $\langle \cos^2(M_f, x) \rangle$ deve ser igual a $\langle \cos^2(M_f, y) \rangle$; dessa forma a orientação média das moléculas em um meio uniaxial pode ser descrita por um único fator, K_f , o qual será chamado fator de orientação da f_{ij} transição:

$$K_z = \langle \cos^2(M_r, Z) \rangle \text{ e } K_x + K_y + K_z = 1$$

e as outras duas médias tornam-se: $\langle \cos^2(M_r, X) \rangle = \langle \cos^2(M_r, Y) \rangle = \frac{(1 - K_z)}{2}$



Todos esses dados podem ser visualizados graficamente através do chamado "triângulo de orientação", que relaciona o formato de uma molécula com sua capacidade de se orientar na direção de um estiramento uniaxial (figura 1.11).

1.5. Relaxações do Polietileno

O termo "relaxação" é normalmente utilizado para indicar um "retorno ao equilíbrio"; por exemplo, o retorno a uma distribuição aleatória de spins após a excitação por radiofrequência em um experimento de RMN pulsado. Quando aplicado a polímeros a relaxação geralmente se refere à transposição de uma barreira potencial que permite a movimentação de porções da cadeia polimérica; assim, o termo relaxação normalmente está relacionado a um processo "mecânico" do sistema.

Os métodos para se estudar relaxações em polímeros incluem dilatometria, calorimetria diferencial de varredura, relaxações dielétricas, RMN, infra-vermelho, etc...; os dois primeiros métodos registram diretamente variações em propriedades mecânicas do sistema, os demais podem ser

considerados como métodos "indiretos", no sentido de que verificam variações que podem não ser devidas exclusivamente à movimentos moleculares. Os espectros de transmitância na região do infra-vermelho, por exemplo, são sensíveis à variação no índice de refração da amostra.

De acordo com o parágrafo anterior pode-se perceber que, dependendo do método utilizado, a temperatura na qual se observa determinada relaxação pode variar; é necessário, portanto, levar sempre em consideração o método utilizado quando da interpretação do resultado de um experimento de relaxações. No caso presente, a utilização de sondas luminescentes, o que se observa não é diretamente a relaxação, mas sim processos físico-químicos que ocasionem mudanças no comportamento fotofísico das sondas.

O polietileno possui três regiões de temperatura nas quais ocorrem fenômenos normalmente atribuídos a três relaxações: α , β e γ em ordem decrescente de temperatura. Das três relaxações, α e γ geralmente são subdivididas em α e α' , γ_1 , γ_2 e γ_3 ; as subdivisões são, muitas vezes, chamadas de "estrutura fina" da relaxação.

Segundo vários autores as faixas de temperatura das relaxações são [33,34]:

α	$30^\circ \leq T \leq 120^\circ$
β	$-30^\circ \leq T \leq 10^\circ$
γ	$-160^\circ \leq T \leq -110^\circ$

As relaxações γ ocorrem na faixa de temperatura entre -110 e -160° . Duas de suas componentes, γ_1 e γ_2 , são geralmente atribuídas a movimentos de pequenas porções da cadeia do polietileno (envolvendo dois ou três átomos somente), sendo que γ_1 vem de movimentações da camada amorfa interlamelar, enquanto que γ_2 seria devida às mesmas movimentações ocorrendo na superfície das lamelas. Segundo Illers e col.[35] a componente γ_3 é devida à difusão de defeitos nos cristais de polietileno. Tais "defeitos" podem ser entendidos da seguinte forma:

A estrutura do polímero no estado vítreo consiste em estruturas repetitivas empacotadas em uma certa configuração; como em qualquer sistema físico, em escala molecular existe uma distribuição aleatória de sítios com diferentes energias. Entretanto, no polímero vítreo tais sítios estão imobilizados,

ou seja a distribuição de energia está fixa no espaço quando o polímero está em uma temperatura abaixo da temperatura de transição. Após a transição a barreira energética pode ser transposta e os defeitos podem difundir pelo cristalito.

Estendendo os trabalhos para a interpretação molecular das relaxações γ , Fukui e Hideshima mostraram, através do método dinâmico-mecânico, que tais relaxações se devem a [36-38]:

γ_1 - movimentos que ocorrem na região amorfa interlamelar; é influenciada pelo grau de cristalinidade, e uma vez que a região interlamelar deve ser heterogeneamente tensionada com o aumento do grau de cristalinidade, tal aumento deve ocasionar um alargamento nos tempos de relaxação; esta relaxação está ausente em monocristais e, portanto, deve ser atribuída a movimentos de cílios, dobras tensionadas e entrelaçamentos tensionados que se modificam com o tratamento térmico. γ_1 aparece nos polietilenos ramificados a uma temperatura aproximadamente 20°C menor do que nos polietilenos lineares, apresentando uma energia de ativação $E_a=20\text{kcal/mol}$.

γ_2 - é insensível ao grau de cristalinidade, e está associada aos movimentos que ocorrem nas superfícies das lamelas. A independência de T_γ com relação à cristalinidade deve-se ao fato de que o aumento de cristalinidade aumenta o número de cadeias dobradas nas superfícies das lamelas, mas não modifica suas energias. A energia de ativação observada para essa relaxação é de $E_a=11\text{kcal/mol}$; a intensidade da relaxação aumenta com o aumento do grau de ramificação, tendendo porém para um limite.

γ_3 - atribuída a movimentos de cílios na região amorfa, cuja quantidade é modificada com o tratamento térmico; assim, do mesmo modo que γ_2 , o pico de temperatura é pouco deslocado pela cristalinidade, mas a magnitude do sinal é afetada. A energia de ativação observada para essa relaxação é de $E_a=6\text{Kcal/mol}$; de acordo com resultados obtidos utilizando-se polietileno intumescido, a relaxação se origina em regiões amorfas, justificando o fato da mesma não ser claramente observada em polietileno linear. Nos polietilenos ramificados o número de cílios aumenta com o número de ramificações na superfície lamelar e na região amorfa interlamelar. Conseqüentemente a intensidade da relaxação γ_3 aumenta monotonicamente com o grau de

ramificação; entretanto, segmentos muito longos provavelmente não participem da relaxação, devido a entrelaçamentos, os quais produzem segmentos curtos.

Hideshima e col. indicam que as relaxações mecânicas, dielétricas e as mudanças de largura de bandas de RMN observadas na mesma temperatura são causadas pelo mesmo tipo de movimento molecular; os autores realizaram então um estudo comparativo das três técnicas, utilizando polietilenos lineares e buscando esclarecimentos sobre a estrutura fina das relaxações α , β e γ . Estes trabalhos mostraram que γ_1 e γ_2 aparecem nas três técnicas, porém γ_3 não é detectada por RMN e não pode ser claramente observada por relaxações dielétricas. Devido à semelhança entre os perfis e intensidades das relaxações observadas nas curvas de atenuação mecânica e dielétrica e nos tempos de correlação (para o caso de RMN), os autores sugerem que γ_1 e γ_2 são insensíveis à morfologia e os espectros devem ser independentes da propriedade física medida [39-41].

Os autores ainda demonstram que γ_1 predomina nas amostras obtidas por cristalização do fundido, enquanto γ_2 é mais intensa em amostras obtidas por solidificação a partir de solução. Finalmente mostram também que γ_1 e β aparentemente ocorrem na mesma região amorfa.

Segundo Khana [42] o pico de relaxação dinâmico-mecânica que aparece em -107°C para o polietileno de alta densidade, -111°C para o PE linear de baixa densidade e -114°C para o PE ramificado de baixa densidade deve-se à relaxação γ . O autor propõe que esta relaxação envolve movimentos de segmentos curtos (3 a 4 átomos) do polietileno amorfo, além da reorientação de cadeias que pertencem tanto à fase amorfa quanto à cristalina, conforme também é indicado por Boyer [43] através da análise de dados sobre coeficientes de expansão térmica.

A questão sobre a participação da região interfacial nas relaxações γ foi abordada por outros autores. Mandelkern e col. determinaram as quantidades relativas de região interfacial em amostras de polietileno utilizando espectroscopia Raman [44]. Os autores observaram que o conteúdo interfacial dos cristais pode ser modificado pela incorporação de irregularidades e defeitos estruturais das cadeias; este resultado sugere a possibilidade de influência estrutural da interface sobre as relaxações poliméricas.

A relaxação β não tem sua origem esclarecida mas é geralmente atribuída à fase amorfa ou à região amorfa interlamelar; no entanto Hoffman [33] e colaboradores dão como origem dessa transição a mobilidade de ramificações da cadeia. Esta transição é muitas vezes relacionada à transição vítrea do polietileno; Boyd [45,46] relaciona a relaxação β à transição vítrea baseado em alguns fatores:

1. a intensidade da relaxação é maior para polietileno de baixa densidade, que possui uma fração amorfa maior do que o polímero de alta densidade;

2. avaliações da diferença de capacidade calorífica entre polietileno amorfo e cristalino indicam que a T_g do mesmo deve situar-se por volta de -35°C , temperatura que está dentro da faixa observada para a relaxação β .

Segundo Boyer, na faixa de temperatura de -40°C a -10°C existem, para o polietileno linear semi-cristalino, duas transições vítreas e não a relaxação β . Essas duas transições, denominadas $T_g(U)$ e $T_g(L)$ são relacionadas, respectivamente, a movimentos de moléculas entrelaçadas e à ciliar de cadeias rejeitadas pelos cristalitos. Em termos de movimentos tem sido proposto que a T_g envolve movimentos micro-brownianos de até 50 átomos consecutivos da cadeia; tal processo é relacionado à relaxação β_a , onde a =região amorfa [43,47].

Davis e Eby [48] propuseram que a T_g do polietileno seria definida através da técnica de dilatométrica, como forma dinâmica de estudo do processo; utilizando então a teoria WLF poderia-se definir o valor da T_g como uma temperatura de referência. Nesse caso tem-se, para o PE linear $T_g = -42^\circ$.

Utilizando RMN ^{13}C , Mandelkern e col. afirmam que a relaxação β não se relaciona à T_g do polietileno. Esta afirmação é baseada na seguinte interpretação [44, 49-53]:

1. polímeros com T_g bem definida apresentam um espectro de RMN ^{13}C que se alarga e colapsa em temperaturas entre 30 e 90°C acima da T_g .

2. no caso dos polietilenos estudados, o espectro foi bem resolvido mesmo em temperaturas próximas de $\pm 1^\circ\text{C}$ de T_β (sendo esta última medida por relaxação dinâmico-mecânica).

3. o tempo de correlação foi da ordem de 10^{-8}s para as amostras de polietileno ramificado estudadas, enquanto que valores típicos esperados para polímeros em $T=T_g$ são maiores que 10^{+2}s . Assim, em $T=T_\beta$ os movimentos dos grupos metilênicos são muito mais rápidos que o esperado para T_g .

Além desses fatos, os movimentos envolvidos em $T=T_\beta$ para polietilenos lineares e ramificados são similares, o que indica que movimentos da cadeia principal do polímero não influenciam a presente relaxação. Estes autores, então, atribuem a relaxação β a movimentos de grupos laterais presos ao carbono metino; como os movimentos dos grupos laterais e dos pontos de ramificação podem ser associados às regiões interfaciais dos polímeros semicristalinos, o fenômeno pode ser influenciado pela fusão ou cristalização, sem estar associado à T_g .

Mandelkern e col. alegam ter provado que a relaxação β definitivamente não está associada à T_g do polietileno, e Hendra e col. [34] afirmam ter encontrado componentes de uma transição de primeira ordem na relaxação β , tal componente seria associada à fusão da região interlamelar, a qual seria originalmente amorfa, mas se cristalizaria após alguns meses de repouso a uma temperatura inferior a T_β . Observaram também que a temperatura de T_β tende a se elevar com o aumento da massa molar do polímero, sendo também influenciada pelo grau de ramificação; Hendra e col. e Mandelkern e col. contrariam todas as constatações de Boyer e Hideshima a respeito da massa molar e ramificação.

Como se pode observar, a transição β é ainda hoje motivo para controvérsias; no entanto é necessário ressaltar que os artigos de Hideshima refletem um trabalho exaustivo e metódico no estudo da relaxação β . Trabalhos estes cujos resultados concordam com os estudos de Illers e col.. Assim, caso haja a necessidade de se embasar em trabalhos anteriores, os artigos dos autores citados nesse parágrafo serão tomados como referência.

Segundo Khana e colaboradores [42], utilizando relaxações dielétricas de sondas paramagnéticas, a relaxação α envolve movimentos ou deformações da

macromolécula dentro das regiões interfaciais produzidas pela mobilidade das cadeias no interior dos cristais; tais movimentos precedem a fusão do polietileno e a temperatura na qual ocorrem depende da espessura dos cristais, sendo que a temperatura da relaxação aumenta com o aumento da espessura dos cristais.

No entanto, também não há um consenso sobre o mecanismo dessa relaxação; segundo Boyd [46] a relaxação α ocorre na fase amorfa, exigindo porém a mobilidade dos cristais.

Trabalhando com o método dinâmico-mecânico, Popli e col. [49] atribuíram a relaxação α de polietilenos lineares a movimentos de unidades da cadeia no interior dos cristais.

Experimentos de relaxação dielétrica com amostras solidificadas em diferentes velocidades de resfriamento mostraram que a temperatura na qual a relaxação é detectada pode variar em até 40°C. Uma vez que o processo de tratamento térmico influencia não somente o grau de cristalinidade, mas também a espessura das lamelas, alguns autores consideram que estes dois últimos fatores interferem na relaxação α [38].

Hideshima e col. [39,40] verificaram que, para polietilenos lineares, surge uma segunda relaxação denominada α_1 , a qual é atribuída a movimentos de cadeias nas regiões vizinhas aos cristalitos. Para polietilenos ramificados foram identificados dois tipos de relaxações α_1 e α_2 , sendo que α_1 depende do grau de ramificação, e portanto da espessura das lamelas.

Estudos de polietilenos lineares utilizando RMN apresentaram também duas relaxações na faixa de temperatura da relaxação α . Uma comparação entre as temperaturas de relaxação encontradas utilizando-se diferentes técnicas de sondagem permite a seguinte correlação entre os dados: as medidas de RMN levaram a dois processos de relaxação α , que são classificados como α' (que se correlaciona com a relaxação α observada por relaxação dielétrica) e α (que se correlaciona com o processo de relaxação mecânica α_2 atribuído a movimentos moleculares no interior dos cristais). O processo de relaxação α_1 observado pelos métodos mecânicos não se correlaciona com os processos α' (RMN) e α (dielétrico). A partir dessa análise os autores atribuíram os processos de relaxação dielétrico α e de RMN α' a movimentos moleculares na superfície lamelar, enquanto que o processo

mecânico α_1 se deve a movimentos na região de recobrimento dos limites dos cristalitos [39,40].

Buscando detalhar a importância da fase cristalina para a relaxação α , Alberola e col. [54] usaram o método dinâmico-mecânico para o estudo desse processo em polietileno de alta densidade. Os autores observaram que essa relaxação tem dois componentes α_1 e α_2 , sendo que apenas α_2 depende da história térmica da amostra; as relaxações foram atribuídas à difusão de defeitos dentro dos cristalitos.

A partir do conjunto de dados sobre a relaxação α pode-se dizer que a mesma exige a presença de uma fase cristalina, mas ainda não está esclarecido se o movimento molecular que participa da relaxação ocorre apenas no interior dos cristais ou nas suas interfaces.

1.6. Introdução ao Uso de Amplificadores Lock-In [55-57]

A técnica lock-in é utilizada na detecção e quantificação de sinais de pequena intensidade; um amplificador lock-in operando em condições ideais é capaz de medir pequenos sinais obscurecidos por ruídos milhares de vezes mais intensos.

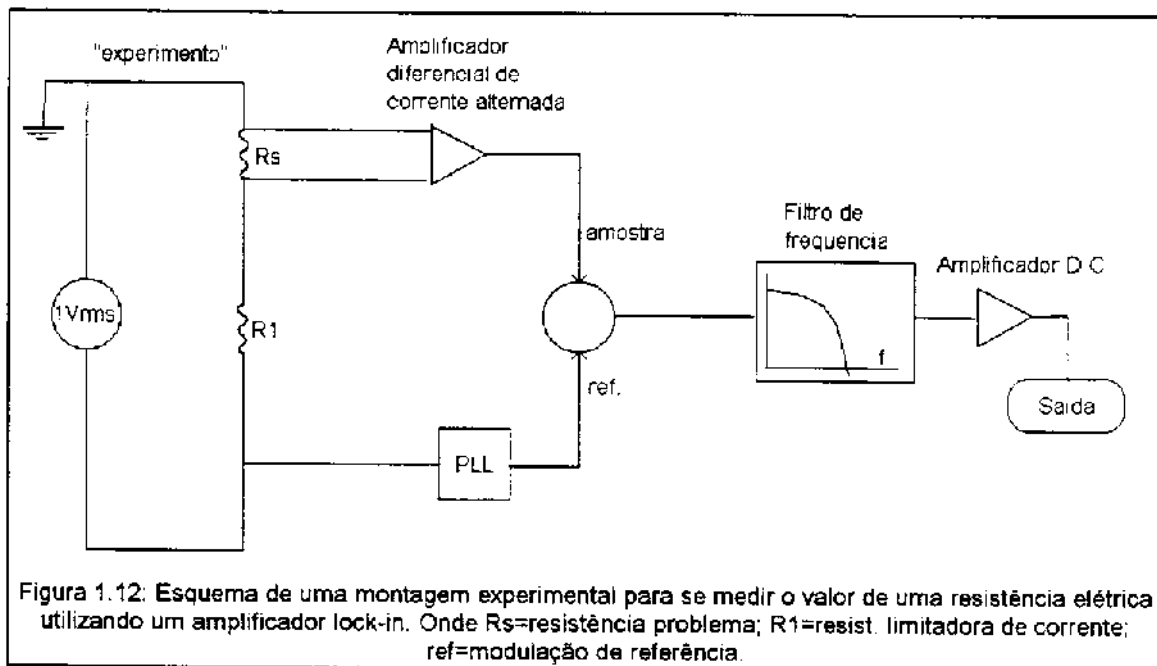
Essencialmente, um lock-in é um filtro eletrônico com largura de banda ajustável e sintonizável à frequência do sinal a ser medido; dessa forma a maioria do ruído indesejável pode ser eficientemente eliminada. Esse filtro é acoplado a um amplificador diferencial, o qual permite ganhos de até um bilhão de vezes o sinal original.

As aplicações dos amplificadores lock-in incluem detecção de baixos níveis de luz, construção de micro-ohmímetros de precisão, construção de detectores para ressonância paramagnética eletrônica e para ressonância magnética nuclear entre outros.

Seja qual for a aplicação, a técnica básica de filtragem e amplificação lock-in é sempre a mesma: o sinal a ser medido deve ser modulado em uma região relativamente "silenciosa" do espectro de ruído, o amplificador lock-in realiza então a detecção varrendo uma região com largura de banda arbitrariamente estreita, a qual é centrada na frequência de modulação.

Para melhor ilustrar o funcionamento desses amplificadores consideremos um exemplo prático da medida da resistência elétrica de um material qualquer; exige-se no entanto que se dissipe o mínimo de energia na amostra durante a medida. Sabe-se que a resistência tem um valor em torno de $0,1\Omega$ e a corrente está restrita a $1\mu\text{A}$; espera-se então uma diferença de potencial em torno de 100nV na resistência. Diferenças de potencial maiores que 100nV são geradas facilmente pelas junções metálicas de soldas em circuitos eletrônicos ou pelo campo eletromagnético variável das linhas de energia (60Hz), então, realizar a medida da resistência com um multímetro de precisão "comum" torna-se impraticável.

O diagrama da figura 1.12 ilustra uma montagem que utiliza o amplificador lock-in para a realização da medida. Utiliza-se um gerador de ondas cossenoidais de tensão como fonte de "excitação" para a resistência e também como referência de fase para o amplificador.



Dois sinais são fornecidos ao amplificador: o sinal de referência do gerador de ondas e a diferença de potencial, que também é uma cossenoide variando no tempo, medida na resistência problema.

O sinal de referência seguirá então uma função $V_r = \cos \omega_t \cdot t$. Esse sinal de referência modulado passa a ser utilizado pelo "Phase-Lock Loop" (PLL), e o sinal proveniente da amostra seguirá a função $V_a = V_s \cos(\omega_s t + \Phi)$.

O instrumento realiza então as seguintes operações: o sinal proveniente da amostra é amplificado por um amplificador de corrente alternada de alto ganho; após a amplificação o sinal é multiplicado pela função proveniente do PLL por meio de um detector sensível à fase. Como resultado global das duas operações é obtido o sinal de saída final do amplificador:

$$\begin{aligned}V_{\text{saída}} &= V_s \cdot \cos(\omega_r t) \cdot \cos(\omega_s t + \Phi) \\ &= 1/2 V_s \cdot \cos[(\omega_r + \omega_s) \cdot t + \Phi] + \\ &\quad + 1/2 V_s \cdot \cos[(\omega_r - \omega_s) \cdot t + \Phi]\end{aligned}\tag{1.7}$$

Percebe-se, pelas equações anteriores, que o sinal de saída será máximo quando a "excitação" do sistema estiver em fase ($\Phi=0$) com a referência, e virtualmente zero quando a fase for de 90° . Na verdade, o sinal de saída será proporcional ao cosseno do ângulo de fase, e será, portanto, maximizado quando tal ângulo tiver valor zero*.

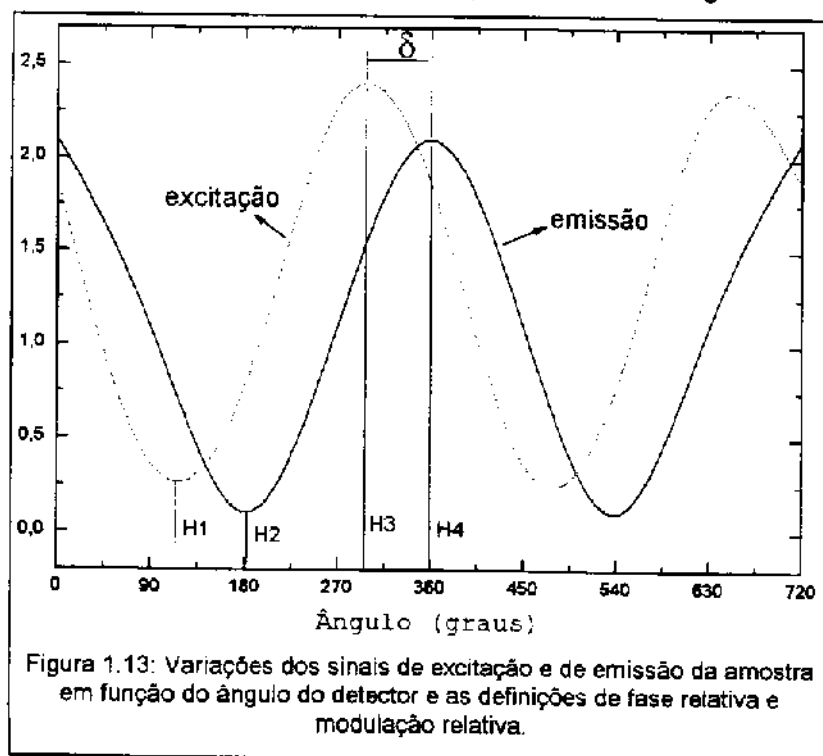
A vantagem em se utilizar um lock-in para medidas de sinais ruidosos pode agora ser compreendida considerando-se que sinais modulados à mesma frequência da referência são fortemente amplificados, enquanto que ruídos (que geralmente têm frequência aleatória) apresentam sinal médio igual a zero após o processamento do amplificador. Assim, medidas como a proposta nos parágrafos anteriores podem ser realizadas com relativa facilidade utilizando-se a técnica de amplificação lock-in.

Alguns modelos de amplificadores, chamados "dual-phase", permitem medições simultâneas tanto da amplitude quanto da fase relativa do sinal; tais sistemas têm uma aplicação especialmente importante em espectroscopia de luminescência: além da aquisição de espectros de emissão, tornam também possível a medida do tempo de vida das espécies luminescentes.

Quando um conjunto de moléculas luminescentes é excitado eletronicamente através da absorção de radiação eletromagnética, a qual é modulada de forma senoidal (ou cossenoidal), a emissão de luminescência da amostra será também modulada senoidalmente e terá a mesma frequência da excitação, no entanto, a emissão será defasada (atrasada) de um certo ângulo

* Todas as equações foram descritas como funções cossenoides mas, na verdade, senos podem ser utilizados com a mesma facilidade e os amplificadores lock-in em geral apresentam saídas para ambas as funções simultaneamente.

(Φ) em relação à fase de excitação. Tal defasagem está, obviamente, relacionada ao atraso da emissão ocasionado pelo tempo de vida finito das moléculas excitadas; esse processo está representado na figura 1.13.



A quantificação do tempo de vida de uma determinada espécie luminescente pode então ser feita de duas maneiras:

- (A). medida do atraso de fase,
- (B). medida da modulação relativa.

Na figura 1.13 a diferença de fase está representada por δ , e a modulação relativa é definida como:

$$D = \text{modulação de fluorescência} / \text{modulação de excitação} \quad (1.8)$$

$$\text{modulação de fluorescência} = (H_4 - H_2) / ((H_4 + H_2)) \quad (1.9)$$

$$\text{modulação de excitação} = (H_3 - H_1) / ((H_3 + H_1)) \quad (1.10)$$

No caso da diferença de fases, o tempo de vida da molécula está relacionado ao atraso de fase por:

$$\text{tg} \delta = w\tau \quad (1.11)$$

onde w é a frequência e τ é o tempo de vida.

Para medidas de modulação relativa temos:

$$D = \cos \delta = (1 + W^2 \tau^2)^{-1/2} \quad (1.12)$$

É possível então, inferir-se o tempo de vida de luminescência de uma espécie simplesmente pela medida do ângulo de fase de um único ponto do espectro modulado de emissão da mesma.

Existe, no entanto, um método mais trabalhoso mas que fornece resultados mais acurados e permite análises de dados inacessíveis pelo método anterior. Tal método consiste em se varrer todo o espectro de emissão da amostra, porém, em cada comprimento de onda realiza-se a aquisição de N pontos, cada um obtido em uma determinada fase pré escolhida para o detector. Após a aquisição realiza-se uma regressão senoidal para cada comprimento de onda, obtendo-se assim uma superfície intensidade *versus* comprimento de onda *versus* fase; tal superfície permite que se construa um gráfico de distribuição de tempos de vida *versus* comprimento de onda.

O amplificador instalado no espectrofluorímetro de nosso laboratório está adaptado para realizar esse tipo de aquisição, porém o instrumento pode atingir somente tempos de vida da ordem de microsegundos (fosforescência). Um teste de funcionamento do aparelho será apresentado na parte experimental. A subrotina de aquisição de espectros com resolução de fases ainda está em desenvolvimento e implantação, portanto somente testes desse tipo de aquisição foram feitos.

1.7. Objetivos

Os objetivos deste trabalho podem ser divididos basicamente em duas partes:

1. Instalação da instrumentação, produção do software de controle e testes do fluorímetro com sistema de aquisição via amplificador lock-in acoplado ao criostato.

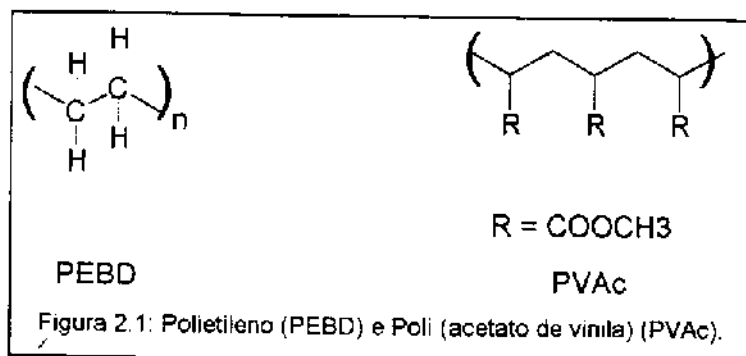
2. Utilização do instrumento na determinação dos processos de relaxação do polietileno, um polímero semi-cristalino, estirado e não estirado, visando o estudo de alguns mecanismos.

3. Utilização da instrumentação na determinação dos processos de relaxação do poli(acetato de vinila), um polímero completamente amorfo.

PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiais

Foram utilizados os polímeros: polietileno de baixa densidade (PEBD) - Polialden e Sclairfilm - e poli(acetato de vinila) (PVAc) de alto peso molar - Aldrich (figura 2.1).

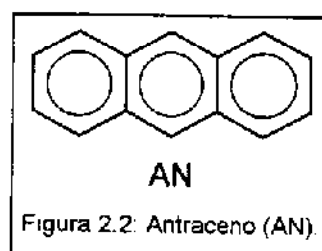


A molécula fluorescente utilizada foi o antraceno (AN) - Fluorescência - recristalizado pelo resfriamento de uma solução saturada em n-heptano (figura 2.2).

Foram utilizados como solventes n-heptano (para espectroscopia), clorofórmio, dicloroetano e metanol (PA) - Merck. Os solventes foram utilizados tal qual recebidos.

O PEBD foi cortado em tiras de 10cm por 3cm; todas as tiras permaneceram imersas em clorofórmio por 24 horas a fim de se retirar graxa, gorduras e aditivos do filme. A espessura dos filmes é de 45 μ m.

Todo o material (polímeros, antraceno e solventes) foi armazenado em local escuro e refrigerado.



2.2. Preparação das amostras

-PVAc corado com antraceno: o filme de PVAc é preparado pela lenta evaporação de uma mistura de 10ml de uma solução 30g/l de polímero em dicloroetano e o volume adequado de uma solução 0,15g/l de AN no mesmo solvente; o volume de solução de AN foi calculado a fim de se obter proporções

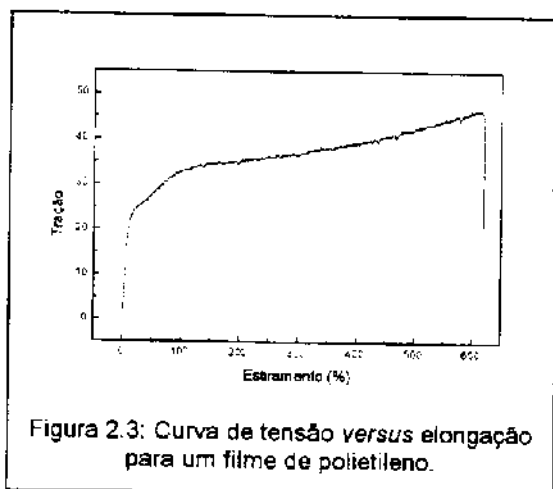
finais de corante de 0,1%, 0,05% e 0,005% em relação à massa do PVAc. A solução é depositada em uma placa de Petri com 9,5cm de diâmetro e a evaporação se dá sob uma cúpula com atmosfera saturada de vapores do solvente.

-PEBD corado com antraceno: os filmes de PEBD são mergulhados em solução de AN/n-heptano por um, quinze e noventa minutos; após a imersão os mesmos são lavados com várias porções de metanol e secos ao ar.

A determinação da concentração de AN nestes filmes é feita por absorção UV/VIS em um espectrofotômetro de arranjo de diodos HP-8452. A quantificação é feita comparando-se as absorbâncias dos filmes com a intensidade de uma solução 10^{-5} M de AN/n-heptano. Como se está trabalhando com filmes sólidos, deve-se atentar para as diferenças entre o caminho óptico "aparente" (a espessura do filme), e o caminho real percorrido pelo fóton; para se corrigir este fator um filme de PEBD foi corado com AN, seu espectro eletrônico de absorção registrado, a seguir este filme foi exaustivamente extraído com n-heptano até que o filme não apresentasse mais nenhuma absorção característica do AN. A solução resultante da extração foi evaporada até um volume conveniente e conhecido, seu espectro eletrônico de absorção foi então registrado e comparado ao espectro do filme original. A relação entre os valores de absorbância pode então ser utilizada como um fator de correção para o caminho óptico; obtém-se assim as seguintes concentrações:

tempo (minutos)	Concentração (%)
1	0,00103
15	0,00141
90	0,01888

PEBD contendo AN ligado covalentemente à cadeia polimérica: amostras preparadas pelo Prof. Dr. R.G. Weiss (Department of Chemistry, Georgetown University, Washington, D.C.) através de decomposição térmica do 9-antrildiazometano, o qual é inserido no bulk do polímero pelo processo de imersão do PEBD em uma solução de corante/éter etílico.



2.3. Estiramento das amostras

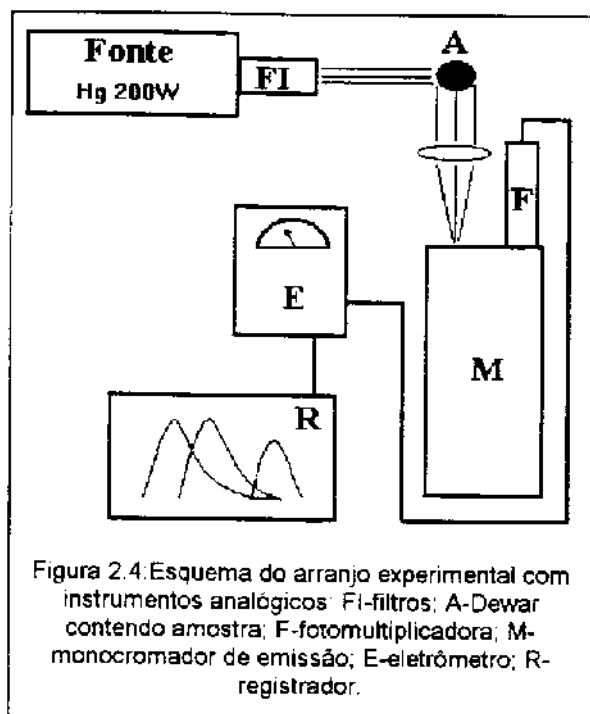
O estiramento das amostras foi realizado em uma máquina de ensaios universais EMIC, a uma velocidade de estiramento de 5 a 10 mm/min. Utilizam-se amostras com comprimento original de 5cm, as quais são estiradas até 500% de seu tamanho original.

O estiramento foi realizado no interior de uma câmara com aquecimento elétrico, de forma que a temperatura das amostras durante o estiramento foi mantida em 30°C.

A figura 2.3 exibe uma curva da tensão versus alongação para uma amostra típica de polietileno.

2.4. Aquisição dos espectros de emissão em função da temperatura

O acompanhamento de espectros de emissão com variação da temperatura da amostra já foi realizado em trabalhos anteriores [9], naqueles casos, porém, a aquisição era obtida em um instrumento totalmente analógico, e a variação da temperatura da amostra se dava em um frasco de Dewar com janela de quartzo, no interior do qual nitrogênio líquido se evaporava lentamente (figura 2.4); o sistema de excitação da amostra consistia em uma lâmpada de mercúrio e uma bateria de filtros adequados ao comprimento de onda de excitação desejado; o módulo de detecção compunha-se de um monocromador Jarrel-Ash 82-020, de 50 cm de caminho óptico, com uma grade holográfica de 1800 linhas/mm, uma fotomultiplicadora EMI-6256-B, um eletrômetro Keithley 610C e um registrador potenciométrico de pena X/T Hewlett Packard 7100BM. A função do eletrômetro nesse arranjo experimental é a de transformar a corrente da fotomultiplicadora em diferença de potencial como sinal de entrada para o registrador potenciométrico. Neste sistema não existe controle da temperatura da amostra e a faixa de temperaturas de varredura está restrita entre 77K (nitrogênio líquido) e temperatura ambiente. Uma varredura completa neste sistema demorava oito horas, exigindo a presença constante do pesquisador junto ao equipamento, além do posterior tratamento manual dos espectros obtidos.



Com o intuito de se aumentar a praticidade da instrumentação, e também a sensibilidade das medidas, várias modificações foram realizadas no fluorímetro original [9,60]:

No lugar do registrador potenciométrico foi instalado um amplificador lock-in (SR530 Stanford Instruments); este amplificador é facilmente controlado por micro-computadores (via interface RS232), dessa forma os espectros passaram a ser armazenados em forma digital em um PC/XT (Dicon-2800) [55-57].

Todo o bloco óptico do sistema foi modificado, de forma a aumentar sua flexibilidade. O monocromador de emissão foi transformado substituindo-se o sistema mecânico de acionamento da grade por um motor de passo (Berger Lahr de $0,72^\circ$ por passo); o sistema de excitação foi substituído por uma lâmpada de xenônio de 150W (ORIEL) e um monocromador de 25cm de caminho óptico (Thermo Jarrell Ash 82-415a) e grade de difração de 1800linhas/mm como filtro óptico, este monocromador é equipado com um motor de passo idêntico ao anterior; o monocromador foi montado sobre trilhos de alumínio, de forma que se pode facilmente adicionar filtros, lentes, espelhos, polarizadores e obturadores tanto antes quanto após o monocromador e o porta amostras (figura 2.5). Todos os espelhos, colimadores, lentes e condensadores são da Ealing Electro-Optics [58].

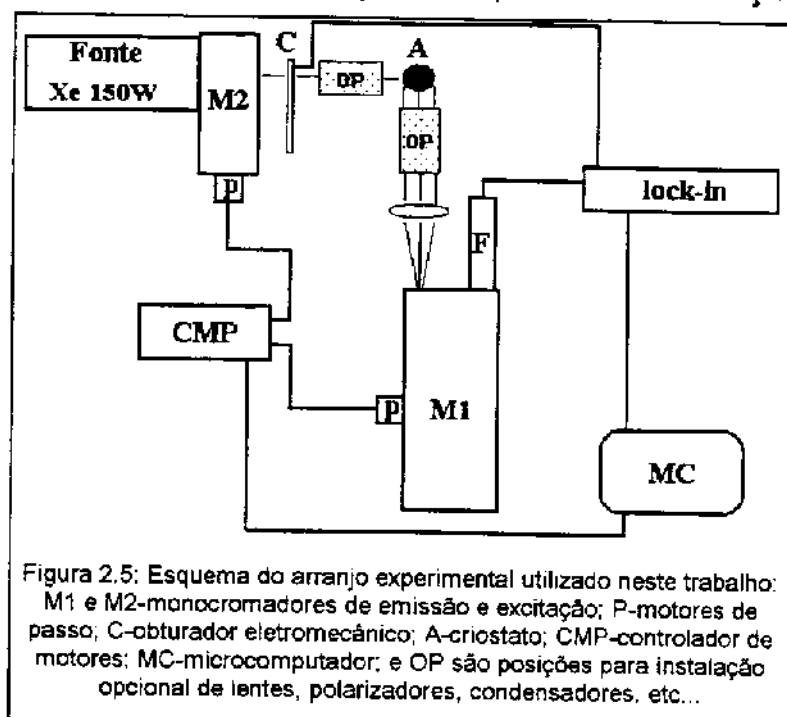
Os dois motores de passo dos monocromadores são comandados por um controlador digital (Spectradata SD85), o qual está ligado também ao micro-computador (via interface RS232).

Um programa, escrito em QuickBasic 4.50, foi desenvolvido de forma a controlar tanto o amplificador quanto os motores; desta forma o espectrofluorímetro apresentou um ganho real na relação sinal/ruído, pois, além da eliminação de toda radiação espúria que não seja modulada de forma idêntica à emissão da amostra, a aquisição em comprimentos de onda discretos permite a

escolha de tempos de integração elevados para o amplificador (de 300 a 1000ms) (ver apêndice).

O frasco de Dewar, onde se variava a temperatura da amostra, foi substituído por um criostato (APD Cryogenics DE-202) operando com hélio comprimido de alta-pureza como sistema refrigerante, e alto-vácuo como isolante térmico entre o porta-amostras e o meio exterior. Uma linha de vácuo foi construída para servir exclusivamente ao criostato; esta linha funciona com uma bomba mecânica Welch 1376 e uma bomba difusora de vidro SGA-Scientific Inc., operando com óleo de silicone VARIAN DC-704 e refrigerada a ar.

O criostato possibilitou uma ampliação significativa da faixa de temperatura acessível em um experimento; de 77-298K com o frasco de Dewar, para 10-405K (pode-se atingir até 450K em algumas condições). Além disso, o criostato permite um controle efetivo da temperatura, em condições experimentais é possível estabilizar a temperatura da amostra em $\pm 0,1K$ ao redor da temperatura desejada. A figura 2.5 mostra esquematicamente o sistema atual de aquisição de espectros com variação de temperatura.



O criostato possui um controlador digital (SI Instruments Inc. 9650) que permite a programação dos "setpoints" e das rampas de temperatura em função do tempo. A fim de se aproveitar esta capacidade o programa de controle do fluorímetro foi adaptado de forma a utilizar o relógio interno do micro como referência para o

início de cada aquisição; dessa forma, basta que se programe tanto o fluorímetro quanto o controlador de temperatura de maneira adequada para que uma varredura completa (aproximadamente cinco horas de experimento) seja

feita de forma totalmente automática, sem a presença do operador junto ao instrumento (apêndice).

As figuras 2.6 e 2.7 mostram um exemplo do ganho de sensibilidade da nova configuração em relação ao antigo instrumento e um diagrama simplificado da subrotina de aquisição de dados do fluorímetro, respectivamente.

A fim de se aproveitar ao máximo as possibilidades do sistema, novas subrotinas de aquisição foram progressivamente incluídas ao programa, tornando possíveis diversas formas de aquisição de dados*:

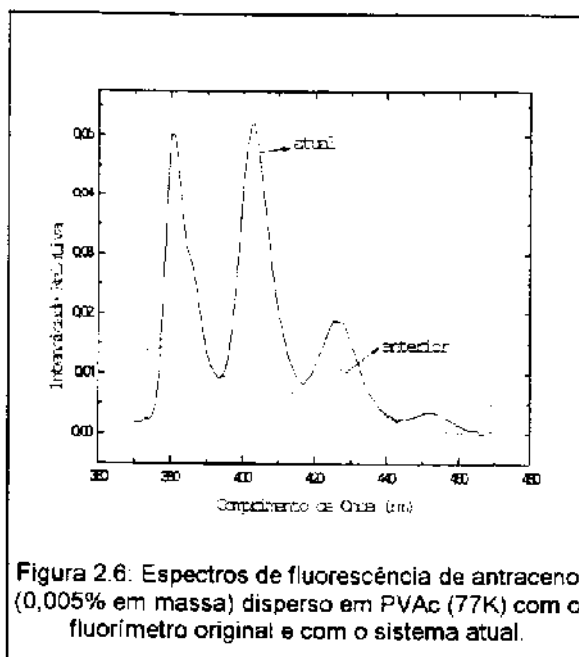


Figura 2.6: Espectros de fluorescência de antraceno (0,005% em massa) disperso em PVAc (77K) com o fluorímetro original e com o sistema atual.

-espectros eletrônicos de excitação e de emissão.

-varreduras sucessivas de emissão e excitação em temperaturas diferentes.

-varreduras de temperatura com aquisição de dois espectros em diferentes faixas de comprimento de onda.

-acompanhamento de variação de máximos de emissão e excitação em função do tempo ou da temperatura.

-aquisição de espectros de emissão ou excitação em diversos ângulos de fase do detector, permitindo a obtenção de tempos de vida de emissão.

O último item do software está ainda em implantação, porém já foram realizados alguns testes para aquisição de tempos de vida de fosforescência de benzofenona dispersa em poliestireno. Esse teste está descrito em detalhes no item 2.7, a seguir.

* O apêndice 1 apresenta a versão mais atualizada do programa.

2.5. Aquisição de espectros com luz plano polarizada

Utiliza-se o mesmo instrumento do item anterior (figura 2.5), porém o feixe de excitação passa por um polarizador antes de excitar a amostra, e a emissão desta passa por um analisador antes de atravessar a fenda do monocromador de emissão.

Os espectros obtidos com plano de polarização do analisador perpendicular ao plano do polarizador devem ser corrigidos através de um parâmetro empírico (fator G) que é a resposta instrumental do fluorímetro à luz polarizada em diferentes ângulos, nos estudos em que se quer determinar a anisotropia do material. Esta função foi obtida utilizando-se uma esfera integradora como elemento despolarizante, de acordo com os procedimentos de Dekkers [59].

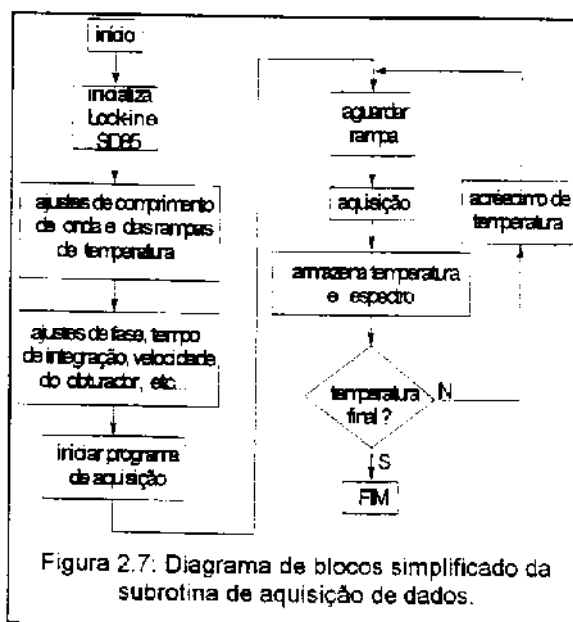
Esta função foi incluída na programação do fluorímetro, de forma que, quando se trabalha com os polarizadores, os espectros são automaticamente corrigidos.

2.6. Tratamento dos dados espectrais

Os tratamentos comumente realizados incluem:

- integração numérica e obtenção da curva área do espectro de luminescência *versus* temperatura.
- obtenção de curvas de máximos de emissão *versus* temperatura.
- obtenção de curvas de relação entre máximos *versus* temperatura.

Todos estes tratamentos, além da correção de linha base e correção para sensibilidade de fotomultiplicadora são feitos automaticamente pelo programa ao final do experimento.



2.7. Teste de aquisição de tempos de vida de fosforescência

Devido às limitações de frequência do obturador eletromecânico e da frequência operacional do amplificador lock-in (de 0,5Hz até 20KHz), a aquisição de tempos de vida tem um limite inferior de resolução da ordem de μs . Por este motivo foi utilizada a benzofenona (uma molécula fosforescente) para o teste da subrotina de aquisição de tempos de vida; quando em soluções pouco viscosas a benzofenona tem o tempo de vida de fosforescência entre 7 e 10 ms.

A amostra fosforescente utilizada foi um filme de poliestireno ($PM \approx 140.000$) dopado com 1% de benzofenona; o filme foi preparado pela lenta evaporação de uma solução do polímero/benzofenona em dicloroetano, de acordo com o procedimento de Sabadini [9,60].

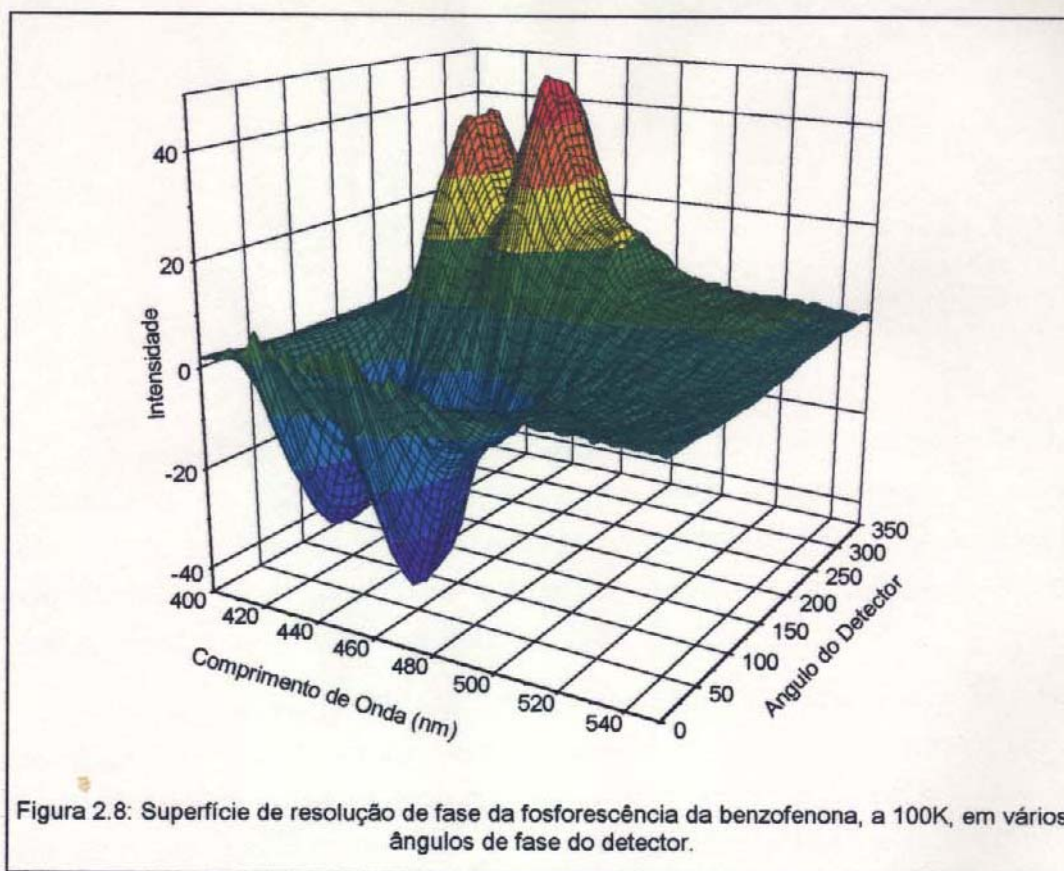
O experimento foi realizado à 100K, temperatura na qual a fosforescência da benzofenona deve suplantar a fluorescência.

A aquisição de dados consiste de duas etapas fundamentais:

1 - o monocromador de emissão é ajustado no mesmo comprimento de onda do monocromador de excitação, e o ângulo de fase do detector é ajustado de forma a maximizar o sinal de espalhamento.

2 - o monocromador de emissão é então ajustado para a varredura no intervalo de emissão da amostra; durante a varredura realiza-se, em cada comprimento de onda, a aquisição de N pontos, cada um deles em um ângulo de fase em relação à fase zero (a referência do espalhamento); aqueles ângulos de fase são previamente escolhidos durante a programação do fluorímetro e podem chegar a cinquenta pontos por comprimento de onda.

O resultado desse procedimento é um conjunto de N espectros na mesma faixa de comprimento de onda, porém cada espectro está defasado em um determinado número preestabelecido de graus; uma superfície de intensidade de emissão *versus* comprimento de onda *versus* ângulo do detector é mostrada na figura 2.8.



Quando se plota a intensidade de emissão observada *versus* o ângulo de fase do detector, obtém-se uma curva como a mostrada na figura 2.9; quando se realiza a regressão cossenoidal da equação $Y = Y_0 + A_1 \cdot \cos(X_0 - X)$, mantendo-se $Y_0=0$ obtém-se:

$$X_0 = 281,95$$

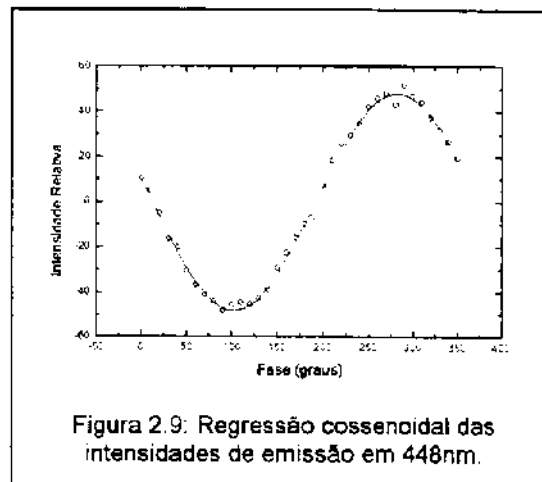
$$A_1 = 47,99$$

Substituindo estes valores na equação 1.11 e sabendo-se que a frequência do obturador estava em 150Hz, obtém-se:

$$\text{Tg}(281,95) = 150 \cdot \tau$$

$$\tau \cong 35\text{mS}$$

A regressão foi realizada com os valores de intensidade obtidos em 448nm; este é o comprimento de onda no qual obtém-se o máximo de intensidade de emissão quando a fase do detector é de 281,95 graus (figura 2.9).



A subrotina de detecção com resolução de fases, quando devidamente instalada e em pleno funcionamento, permitirá a construção de curvas de distribuição de tempos de vida *versus* comprimento de onda, separação das componentes de fluorescência e fosforescência em um espectro de emissão que apresente os dois fenômenos, etc...[61,62].

Apesar da aquisição de tempos de vida não fazer parte do projeto de pesquisas, a implementação dessa subrotina foi descrita pois a mesma faz parte da consolidação da instalação do instrumento, elaboração de software e testes em amostras reais de interesse de outros trabalhos em andamento no grupo.

2.8. Subrotinas em fase de criação

Outras subrotinas a serem, no futuro, acrescentadas ao programa principal de aquisição de dados já estão em fase de redação. Para a implementação de tais rotinas é necessária a aquisição de mais uma placa controladora de motores de passo, a ser instalada no controlador SD-85.

Estas subrotinas estão projetadas para a aquisição de "superfícies espectrais" do tipo comprimento de onda de excitação *versus* comprimento de onda de emissão *versus* intensidade de emissão e também para a obtenção de "espectros de emissão síncronos", os quais são utilizados para separação de espectros de emissão de diferentes espécies que se encontram sobrepostos, bem como para a obtenção de "impressões digitais" de emissão de diversos compostos.

A aquisição de mais uma placa controladora de motores é necessária pois os modos de aquisição descritos exigem a varredura simultânea tanto do comprimento de onda de excitação, quanto do de emissão.

Uma terceira rotina, já escrita mas ainda não testada, funciona de forma parecida com o sistema de resolução de fases, porém, no presente caso a frequência do obturador eletromecânico é variada enquanto o ângulo do detector é mantido em um valor fixo. As mesmas equações do item 2.7 são aplicáveis aos dados adquiridos.

2.9. Difratogramas de raios-X e calorimetria diferencial de varredura

A fim de se complementar as caracterizações dos filmes poliméricos preparados foram adquiridos difratogramas de raios-X e termogramas de calorimetria diferencial de varredura.

Os difratogramas foram obtidos empregando-se um difratômetro Shimadzu XD-3A, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$, corrente de 20mA e tensão de 30kV.

Os termogramas foram obtidos em um termoanalisador Dupont 9900, utilizando-se velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. O instrumento foi calibrado com padrão de índio metálico ($\Delta H_f=28,4\text{J/g}$; $T_f=158,6^\circ\text{C}$).

A dopagem dos filmes poliméricos com antraceno não causa modificações nos termogramas nem nos difratogramas de raios-X

RESULTADOS e DISCUSSÃO

3.1. Caracterização das amostras

3.1.1. PEBD

O grau de cristalinidade do PEBD pode ser obtido a partir dos termogramas mostrados na figura 3.1; tomando-se como referência o valor de 288,7 J/g [63] para a entalpia de fusão de um polietileno 100% cristalino. Os graus de cristalinidade obtidos estão exibidos na tabela 3.1. Observa-se que as curvas apresentadas para os dois termogramas são diferentes, notando-se principalmente um conjunto de picos endotérmicos entre 20 e 60°C, que podem ser atribuídos a processos endotérmicos relacionados com relaxações de segmentos de cadeias orientadas, mas não cristalizadas no sentido termodinâmico. Observa-se também que a temperatura de fusão não se modifica com o estiramento, mostrando desta forma que este processo apenas orienta os segmentos de cadeia da região amorfa.

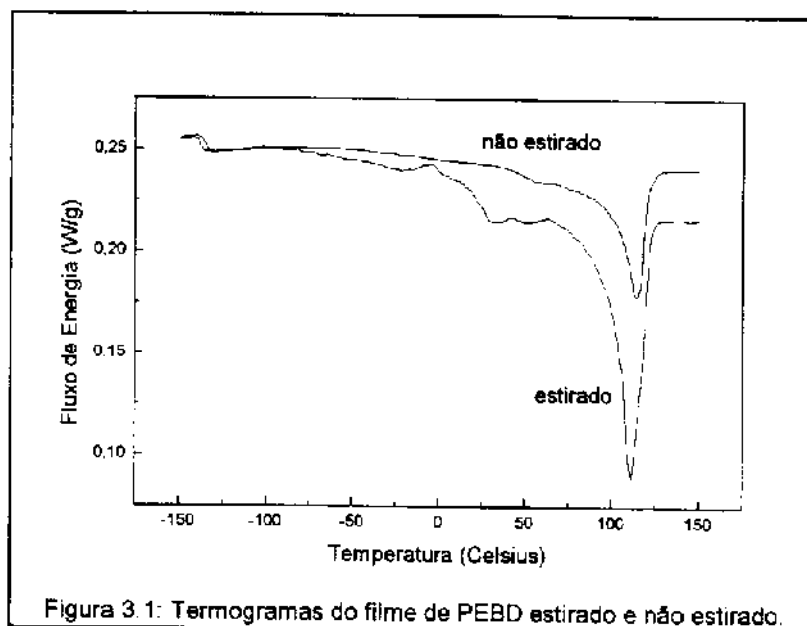
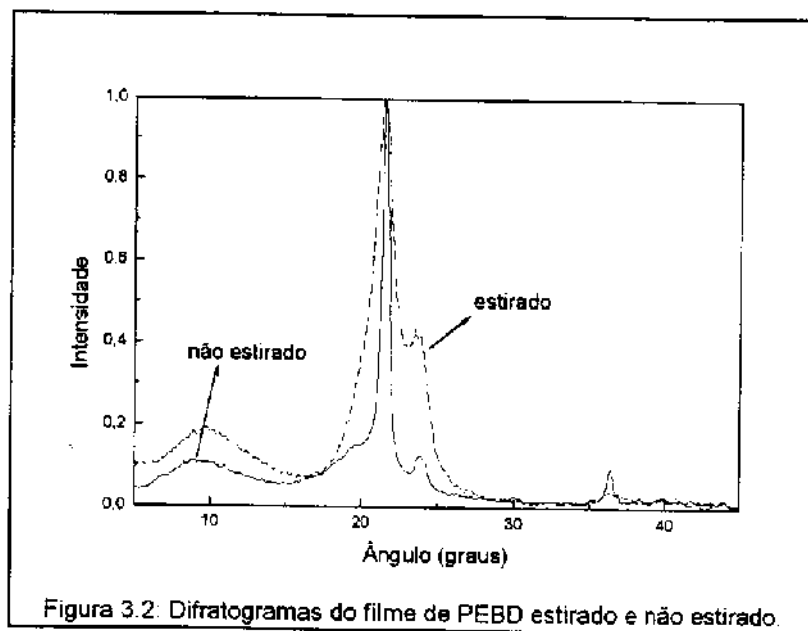


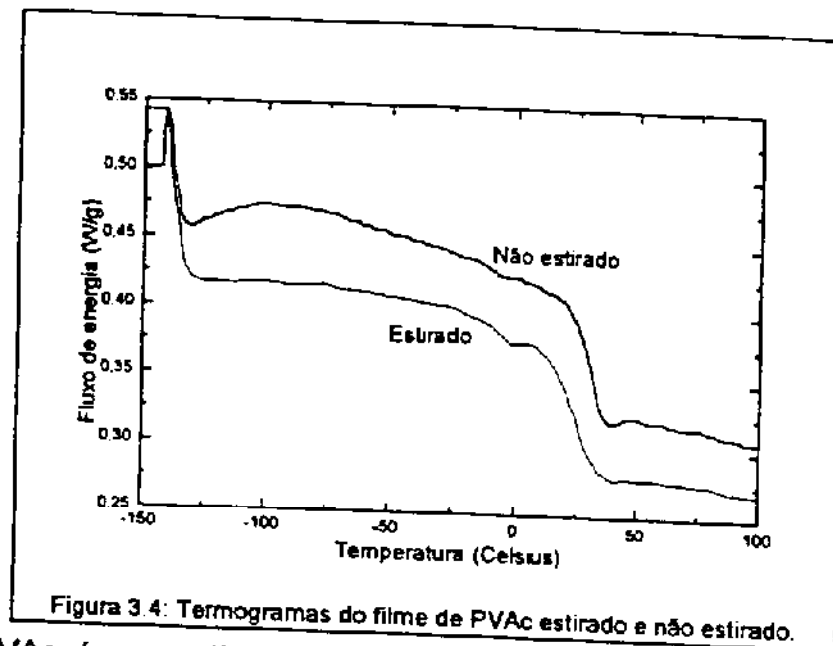
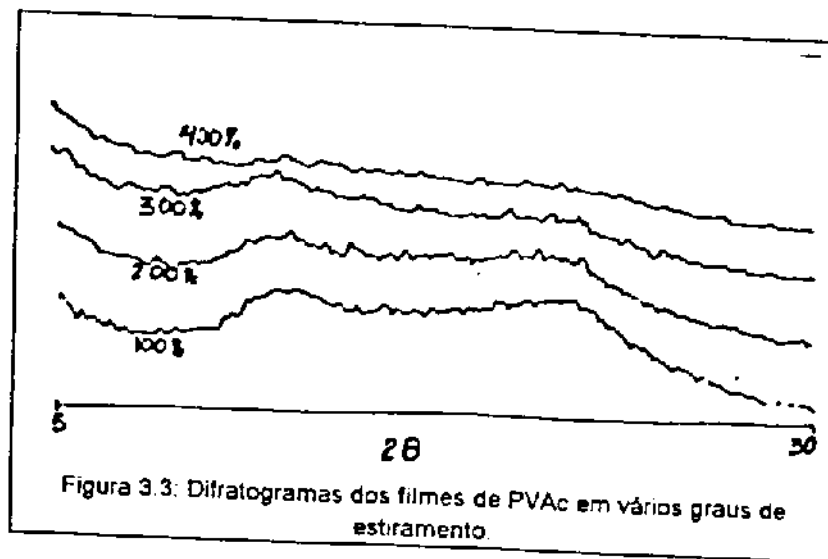
Tabela 3.1: Entalpias de fusão e graus de cristalinidade obtidos para as várias amostras de polietileno.

	entalpia de fusão J/g	grau de cristalinidade (%)
PEBD/AN dissolvido não estirado	87,10	30,2
PEBD/AN dissolvido estirado	113,7	39,4
PEBD/AN ligado não estirado	109	37,8
PEBD/AN ligado estirado	117	40,5

Os difratogramas de raios X das amostras de PEBD na forma de filmes estirados e não estirados estão mostrados na figura 3.2. Esses difratogramas mostram dois picos de difração em ângulos $2\theta=21^\circ$ e $2\theta=24^\circ$, correspondendo, respectivamente aos planos 110 e 200 do cristal de polietileno. Observa-se também uma banda de espalhamento atribuída à região amorfa do polímero. Pode-se, portanto, considerar este polímero como sendo semi-cristalino. A amostra estirada produz um alargamento dos picos de difração, com um aumento na intensidade relativa do pico correspondente ao plano 200, indicando desta forma que o material estirado está mais orientado na direção deste plano.



3.1.2. PVAc



O PVAc é um polímero amorfo, cuja T_g pode ser determinada, pelo método das tangentes, a partir dos termogramas mostrados na figura 3.4 [71]. Através destes termogramas se verifica que o valor da T_g não se modifica com o estiramento efetuado, tendo um valor de $\approx 30^\circ\text{C}$. Observa-se, entretanto, uma redução no pico endotérmico associado ao processo de transição vítrea. A atribuição deste pico endotérmico a processos de transição vítrea tem duas explicações conflitantes. Uma delas atribui a sua presença à relaxações de regiões tensionadas do polímero; a outra é atribuída a um processo que estabelece que um polímero pode se vitrificar em diferentes estados de energia.

A transição que produziria o pico endotérmico seria aquela correspondente ao estado de menor energia, e portanto se originando do estado mais estável. Um polímero vítreo estirado deve estar em um estado energeticamente menos estável e, conseqüentemente, segundo esta explicação, não deveria apresentar o pico endotérmico, o que está de acordo com os termogramas apresentados na figura 3.4.

Observa-se também, nos difratogramas de raios X, que não ocorre cristalização deste polímero como conseqüência do estiramento.

3.2. Variação dos espectros de fluorescência do AN em função da concentração

Os espectros de fluorescência do antraceno obtidos neste trabalho para a molécula dissolvida como sonda, ou ligada como marcador ao PEBD, ou ainda dissolvida no PVAc, foram obtidos utilizando-se como excitação $\lambda_{ex}=340\text{nm}$.

Nas figuras 3.19, 3.20 e 3.21 (página 58) estão apresentados os espectros de fluorescência do antraceno dissolvido em PEBD em diferentes temperaturas, e nas concentrações de 0,001%, 0,0015% e 0,02%, respectivamente. Destes espectros se pode observar que, na faixa de concentrações utilizadas, existe um processo marcante de auto-absorção e reemissão da fluorescência nas amostras mais concentradas; processo este refletido por uma diminuição significativa da intensidade relativa da banda I (aproximadamente 380nm) frente a banda II (402nm). Assim, ao se discutir os processos de desativação molecular que produzem uma redução na intensidade de fluorescência do antraceno dissolvido ou ligado ao polietileno, deve-se considerar as seguintes condições:

-nos casos de sistemas muito diluídos a intensidade relativa da banda I é alta, e os processos fotofísicos serão principalmente relacionados com a molécula de antraceno isolada, sendo que suas constantes de velocidade para os processos de desativação poderão ser influenciadas por acoplamentos vibracionais (efeitos térmicos) com a matriz. Neste caso a intensidade de fluorescência dependerá da temperatura através da constante de velocidade para o processo de conversão interna (ver equações da página 5, ítem 1.1.3 da Introdução).

-nos casos de sistemas mais concentrados, em que a intensidade relativa da banda I é baixa, deverão ser incluídos, além dos processos fotofísicos anteriores, aqueles processos bimoleculares em que uma molécula de AN excitada eletronicamente (doador) transfere sua energia a uma outra molécula de AN no estado eletrônico fundamental (aceptor). Estes processos de transferência de energia poderão se dar de duas formas e ocorrer simultaneamente, dependendo da concentração, sendo:

a. transferência de energia radiativa (migração de energia) ou processo trivial de transferência, em que a molécula doadora emite um fóton, que é absorvido e reemitido pela molécula receptora, e cuja probabilidade depende de:

$$a = \left[\frac{2,303[M]d}{q_{fm}} \int_0^{\infty} F(\bar{\nu})\varepsilon(\bar{\nu})d\bar{\nu} \right] \quad (3.1)$$

onde: [M]=concentração molar de antraceno; $F(\nu)$ é a intensidade de fluorescência no número de onda (ν); $\varepsilon(\nu)$ é a absortividade molar no número de onda (ν); d é o caminho óptico que o fóton emitido tem de percorrer para deixar a amostra, e que no caso de soluções é a espessura da amostra e q_{fm} é o rendimento quântico de fluorescência.

Neste caso ocorre uma mudança com a concentração no rendimento quântico de fluorescência e no tempo de vida do estado eletrônico excitado, além de uma modificação na intensidade relativa das bandas, dependendo da integral de sobreposição.

b. transferência de energia não radiativa (processo de supressão de energia) do tipo Förster, em que a probabilidade depende da distância de separação entre as duas moléculas, através da equação:

$$\varepsilon_{ef} = \frac{R_0^6}{R_0^6 + r^6} \quad (3.2)$$

onde $R_0 = 8,8 \cdot 10^{-25} J n^{-4} K^2 \Phi_0$, sendo que

$$J = \int_0^{\infty} \frac{F(\bar{\nu})\varepsilon(\bar{\nu})}{\nu^4} d\bar{\nu} \quad (3.3)$$

é a integral de sobreposição entre a banda de fluorescência do doador e a banda de absorção do receptor; n é o índice de refração do meio; Φ_0 é o rendimento quântico de fluorescência do doador na ausência do aceptor; K é o parâmetro de orientação relativa dos momentos de transição dipolar do doador e do aceptor; r é a distância entre doador e receptor; e, R_0 é o raio característico, definido como a distância em que as probabilidades para o processo de transferência de energia e para o processo radiativo são as mesmas. Esta transferência é bastante efetiva quando as moléculas se encontram à distância aproximada do raio de Förster (30-50 angstrom). Assim transições secundárias ou primárias que ocasionem movimentações de porções da cadeia polimérica permitirão também a movimentação, em certa extensão, das sondas, modificando então a fotofísica do sistema [63,64].

Neste caso ocorre uma modificação significativa no rendimento quântico de fluorescência com a diminuição da distância de separação entre duas moléculas de antraceno (aumento de concentração), além de uma mudança na intensidade relativa das bandas vibrônicas, porque a integral será maior para as bandas 0-0 dos espectros eletrônicos de absorção e de emissão.

Através destas considerações pode-se concluir que:

1. para sistemas diluídos, a intensidade de fluorescência sofrerá modificações na sua dependência com a temperatura através das modificações que ocorrem nas constantes de velocidade para os processos de conversão interna, sendo que as reduções nas intensidades com o aumento da temperatura poderão ser funções da mobilidade da matriz.

2. para sistemas mais concentrados, além da dependência citada no parágrafo anterior, podem, também, ocorrer modificações na intensidade de fluorescência também nos casos em que houver mudanças na distância de separação entre as moléculas, ou no processo trivial de transferência de energia. Neste caso deverá também ocorrer mudança nas intensidades relativas das bandas vibrônicas.

No caso particular do antraceno ligado à cadeia do PEBD, os processos difusionais que poderão alterar a distância entre moléculas de AN estão impedidos, de modo que as alterações do espectro de fluorescência do antraceno deverão estar relacionadas com o processo trivial de transferência,

ou com mudanças nas constantes de velocidade dos processos de conversão interna.

Assim, além de apresentar curvas para a dependência da intensidade total de fluorescência com a temperatura, serão apresentadas curvas para a dependência das intensidades relativas com a temperatura, já que com isto se poderá discutir os processos cooperativos de relaxação da matriz e da desativação de sondas ou marcadores.

Conforme mostrado na Introdução, a espectroscopia de emissão e de excitação do pireno dissolvido em polietileno permite que se discrimine diferentes sítios de localização desta sonda.

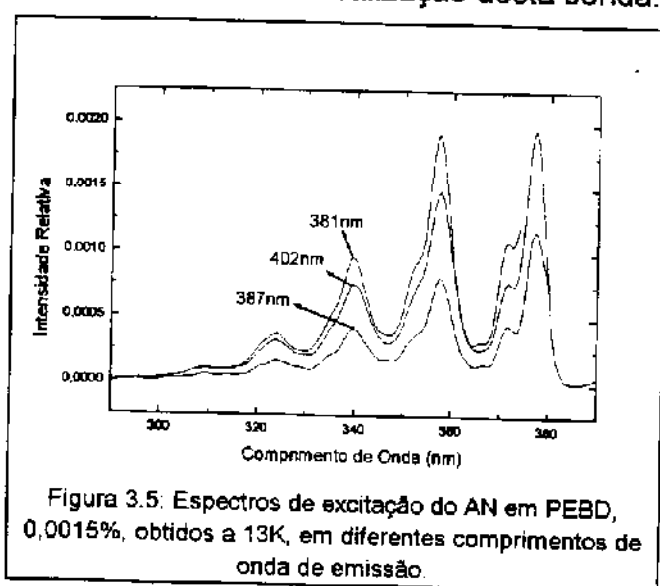


Figura 3.5. Espectros de excitação do AN em PEBD, 0,0015%, obtidos a 13K, em diferentes comprimentos de onda de emissão.

energia excitônica [65,66].

Para se verificar se existem sítios de sorção que possam deslocar os espectros, foram registrados espectros de excitação à 13K da amostra de PEBD/AN 0,0015%; monitorados em três comprimentos de onda diferentes de fluorescência: 381nm, 387nm e 402nm; tais comprimentos correspondem aos três máximos de emissão: da

Assim, foi levantada a hipótese de que a existência de uma outra banda vibrônica associada à banda I fosse devida à existência de sítios de sorção do AN em PEBD com energias potenciais suficientemente diferentes para causar um deslocamento dos espectros de emissão, ou então à existência de um forte processo de transferência não-homogênea de

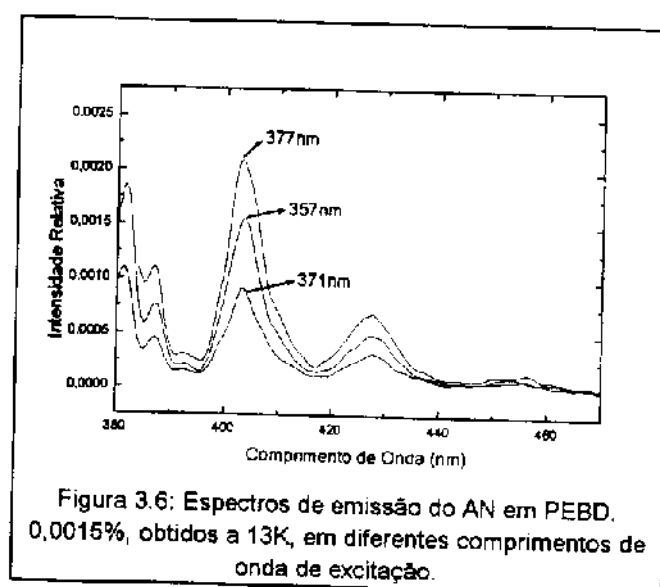


Figura 3.6. Espectros de emissão do AN em PEBD, 0,0015%, obtidos a 13K, em diferentes comprimentos de onda de excitação.

banda I, da banda vibrônica de menor intensidade e da banda II. Em cada comprimento de onda foram acumulados cinco espectros com tempo de integração de trinta segundos cada; as fendas dos monocromadores de excitação e de emissão foram selecionadas ao menor tamanho possível; estas condições foram utilizadas para se aumentar a relação sinal/ruído e produzir um espectro bastante seletivo.

A sobreposição dos três espectros (figura 3.5) é uma evidência de que a energia de excitação é, basicamente, a mesma para todos os sítios, sugerindo que os microambientes para as diversas moléculas geram campos potenciais de interação, na média, muito semelhantes.

Espectros de emissão foram obtidos nas mesmas condições anteriores, com excitações da amostra feitas nos comprimentos de onda de 357nm, 371nm e 377nm, que correspondem aos máximos dos espectros de excitação (figura 3.6). Novamente, a ausência de deslocamentos espectrais significativos indica a ausência de transferências inomogêneas de energia de excitação.

O trabalho de Coltro [17] mostra que a relação entre as intensidades das bandas vibrônicas do espectro de emissão, I_{381}/I_{387} , é tanto maior quanto maior o grau de cristalinidade do polietileno, ou seja, esta relação mostra a presença do AN dissolvido em sítios nas imediações dos cristais de polietileno. Como o polietileno é um solvente sólido tipo Shpolskii para o antraceno, os modos normais fora do plano associados com o espectro de fluorescência do antraceno não são desativados não-radiativamente, evidenciando a estrutura vibrônica observada. Em outros polímeros, como por exemplo o PVAc, esta estrutura é menos evidente, conforme se poderá verificar posteriormente. No caso presente, onde o AN é dissolvido no PEBD por intumescimento do filme, observa-se uma diminuição da relação I_{381}/I_{387} com o aumento da concentração; esta diminuição pode ser interpretada a partir da saturação da interface cristalino-amorfa do PEBD pelas moléculas de AN e a consequente ocupação "forçada" da região amorfa. As moléculas que estiverem neste meio amorfo (mais flexível e com volumes livres maiores) sofrerão desativações não-radiativas de modo eficiente da banda 0-0, e portanto haverá um aumento da intensidade relativa da banda em 387nm.

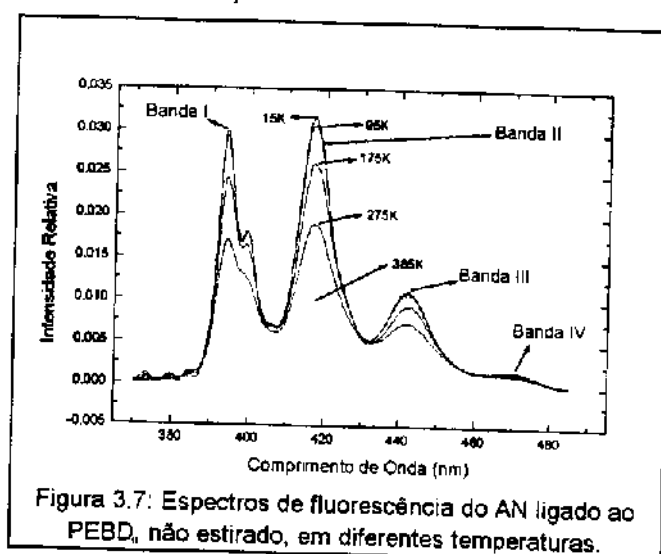
Pode-se concluir, portanto, que a presença da banda, bem resolvida, em 387nm ($\nu_{0-0}+400\text{cm}^{-1}$) se deve a presença de antraceno em sítios mais rígidos

(imediações dos cristais), porém, diferentemente do que ocorre para o pireno, a espectroscopia de emissão ou de excitação do antraceno não permite diferenciar o tipo de sítio. Isto provavelmente se deve ao fato de que o antraceno é uma molécula menor que o pireno, e o PEBD é um solvente Shpolskii apenas para o antraceno, o que faz com que os tipos de sítios ocupados sejam de mesmas dimensões.

3.3. PEBD com AN ligado covalentemente

O polietileno é um solvente do tipo Shpolskii para o antraceno; dessa forma este último terá seu comportamento fotofísico bastante alterado com modificações ocorridas na mobilidade de segmentos da matriz polimérica. Na figura 3.7 estão mostrados alguns espectros de fluorescência, em diferentes temperaturas, da amostra utilizada.

As curvas 3.8 mostram processos de desativação de emissão do antraceno, cuja eficiência sofre modificações representadas por alterações nos coeficientes angulares das curvas tanto para intensidade integrada, quanto para máximos das bandas vibrônicas. Entretanto essas curvas não são completamente paralelas, de modo que se mostra, na figura 3.9, um gráfico desta maior distinção nos perfis exibidos pelas curvas de relação entre as bandas vibrônicas. Esta maior distinção é devida ao próprio processo de desativação do antraceno, pois a transferência de energia se dá principalmente na região de maior sobreposição entre os espectros de emissão e de absorção (a região da banda I de emissão).



O gráfico 3.9 mostra três regiões bastante distintas:

- de 15 a 150K uma região onde a relação se mantém por volta de 2,6.
- de 150 a 380K onde ocorre uma queda na relação de bandas para 2,1.
- acima de 380K, quando a relação volta a aumentar.

obs.: os comentários acima referem-se somente a amostra não estirada.

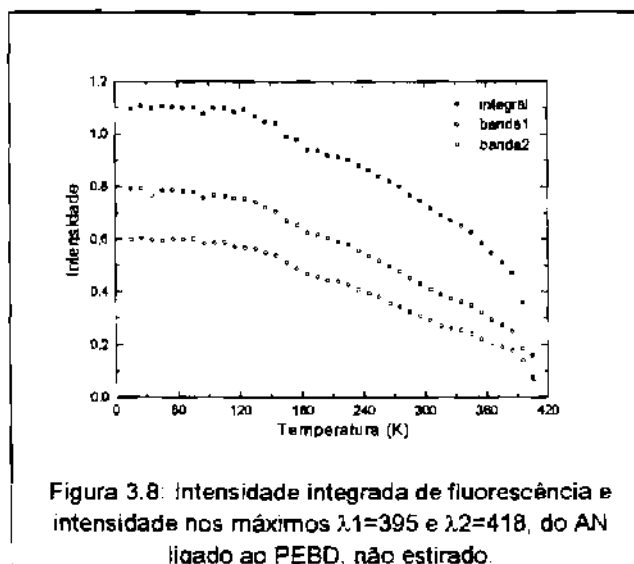
A mudança de inflexão em 150K está relacionada com a chamada transição γ do polietileno, que envolve a movimentação de pequenas porções (entre 2,5 e 4,3 angstrom) da parte amorfa das cadeias [67-9].

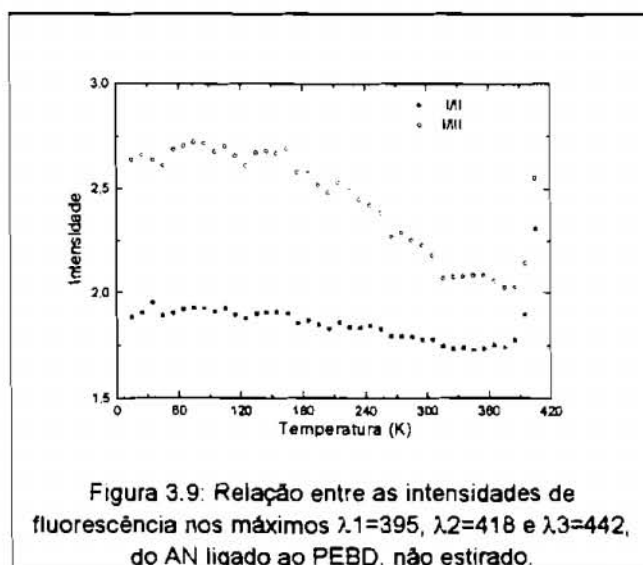
A relaxação γ é normalmente atribuída a três componentes, em ordem decrescente de temperatura:

γ_1 , com origem na região amorfa interlamelar.

γ_2 , que ocorre na superfície das lamelas.

γ_3 , devida a movimentos ciliares de cadeias que pertencem tanto a parte amorfa quanto cristalina da matriz. Considerando-se que o AN ligado à cadeia do polímero não está localizado no interior dos cristalitos, deve-se esperar que se está sondando um conjunto de processos designados como relaxação γ , e não apenas um deles.





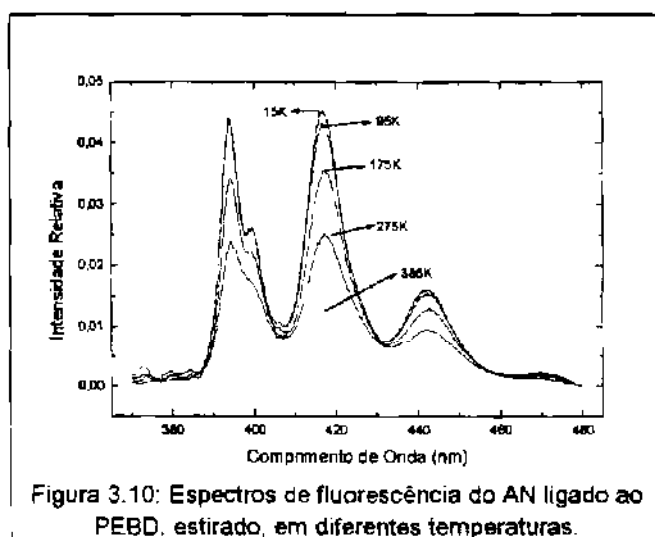
Uma outra inflexão seria esperada por volta de 230K [67-9], temperatura na qual ocorre a transição β , também considerada por alguns autores como a transição vítrea. Esta transição se dá na fase amorfa e permite a movimentação de porções longas das cadeias, com tamanhos da ordem do comprimento da molécula de antraceno. Esta transição é muito suavemente percebida na figura 3.8 através de uma pequena modificação no coeficiente angular das curvas, revelando que o AN ligado à cadeia do PE tem seus processos fotofísicos pouco alterados por este processo de relaxação. Isto sugere que estes pontos de ligação do AN na cadeia polimérica ocorram gerando regiões de volume livre significativamente maior que as dimensões moleculares, com conseqüente alta eficiência dos processos de conversão interna, cujas constantes de velocidade são pouco alteradas por este processo de relaxação do PEBD.

Na faixa de temperatura entre 300-310K pode ser percebido um leve aumento do coeficiente angular nas curvas 3.8. Entretanto, a figura 3.9 mostra uma mudança significativa no coeficiente angular da curva I_1/I_{II} versus temperatura. Nessa faixa de temperatura ocorre a relaxação α do polietileno.

Conforme comentado na Introdução, alguns autores atribuem a relaxação α exclusivamente à fase cristalina [68], uma vez que ela não é captada quando o polímero está completamente amorfo. Uma outra corrente, entretanto, considera que a relaxação α deve-se às fases cristalina e amorfa, sendo que a presença de cristalitos é necessária mas não suficiente para a existência da relaxação. Segundo Boyd [45] esta relaxação se deve à difusão de defeitos através de cadeias que pertencem tanto às lamelas cristalinas quanto à fase amorfa; esta difusão, embora tenha lugar no interior dos cristais, pode propagar-se sem problemas para a fase amorfa e aí dar início a movimentos ciliares.

Acima de 380K o rápido aumento na relação das intensidades das bandas vibrônicas (figura 3.9) está relacionado à fusão do polímero, que

permite uma ampla movimentação das cadeias e produz um aumento na distância relativa entre os marcadores ligados, aumentando a velocidade dos processos intrínsecos de desativação não-radiativa e, portanto, diminuindo a eficiência dos processos de transferência de energia. Observe-se que, embora a relação de bandas sofra um aumento após a fusão, a intensidade total (integrada-figura 3.8) diminui, pois a agitação térmica passa a ter uma grande contribuição nos processos de desativação.



Na figura 3.10 estão mostrados os espectros de fluorescência do AN ligado ao PEBD, estirado a 300% de seu comprimento original, em diferentes temperaturas. Observa-se que estes espectros não apresentam diferenças em relação aos espectros da figura 3.7, apesar de ocorrerem modificações na morfologia do polímero estirado, quando

comparada ao não estirado.

Quando se observam os resultados obtidos com o polímero estirado a 300% de seu tamanho original, no qual o AN é excitado com luz não polarizada (figuras 3.11 e 3.12), nota-se que aparecem inflexões nas mesmas regiões das figuras 3.8 e 3.9, porém nas temperaturas entre 320-330K ocorre um aumento significativo na intensidade de emissão observada; esta mudança também é percebida nos experimentos em que se usou amostras não estiradas ou luz polarizada, como uma sutil diminuição do coeficiente angular das curvas na referida temperatura. Nesta faixa de temperatura ocorre a relaxação α , a qual tem sua origem molecular associada à fase cristalina do polímero.

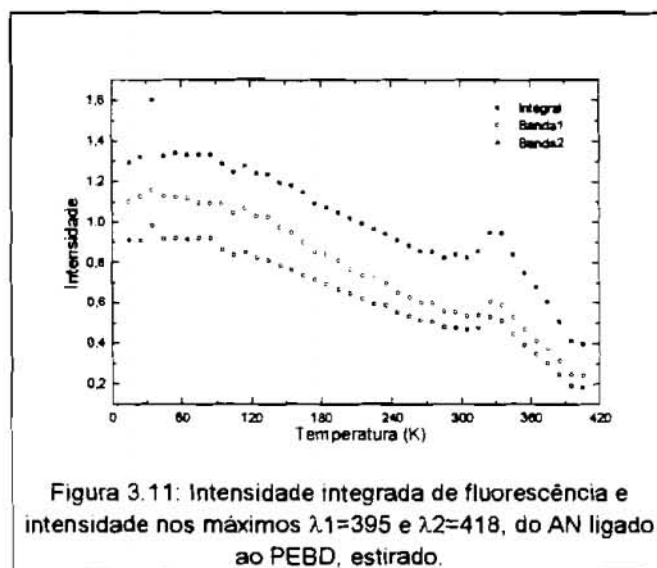


Figura 3.11: Intensidade integrada de fluorescência e intensidade nos máximos $\lambda_1=395$ e $\lambda_2=418$, do AN ligado ao PEBD, estirado.

Assim, apesar de ainda não se ter um consenso sobre a natureza da relaxação α , os resultados com o PEBD estirado e excitado com luz não-polarizada são uma evidência de que os processos daquela relaxação, se não ocorrem na fase amorfa, são pelo menos transmitidos a ela; isto pode ser concluído quando se considera que o antraceno não ocupa o interior dos cristais de polietileno. A relaxação α é a relaxação mais intensa observada no polietileno quando se realizam estudos mecânicos; assim, esta relaxação é a que provavelmente gera a maior quantidade de volume livre de dimensões maiores. Tais volumes podem permitir uma súbita difusão de segmentos grandes do polímero e "diluição" do antraceno pela matriz, ocasionando um aumento temporário no rendimento quântico de emissão, reduzindo a eficiência dos processos de transferência não radiativa de energia. Entretanto, como o processo de relaxação α ocorre em temperaturas relativamente altas, em que os processos de desativação não radiativa intrínsecos são eficientes, deve-se buscar uma explicação para o fato observado.

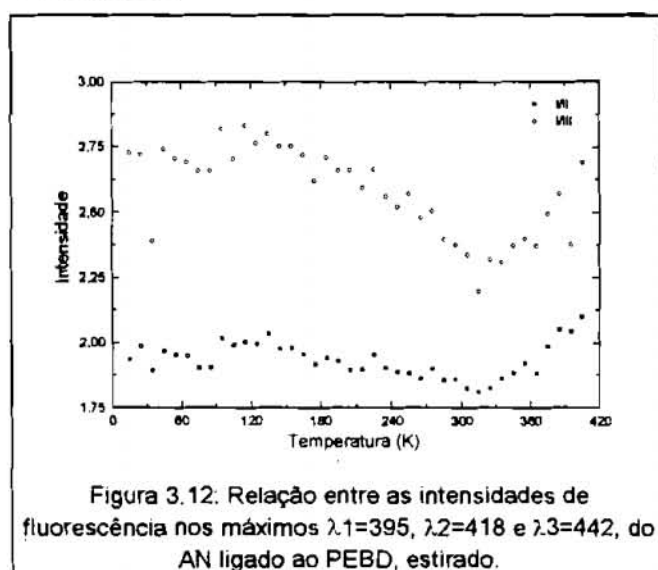
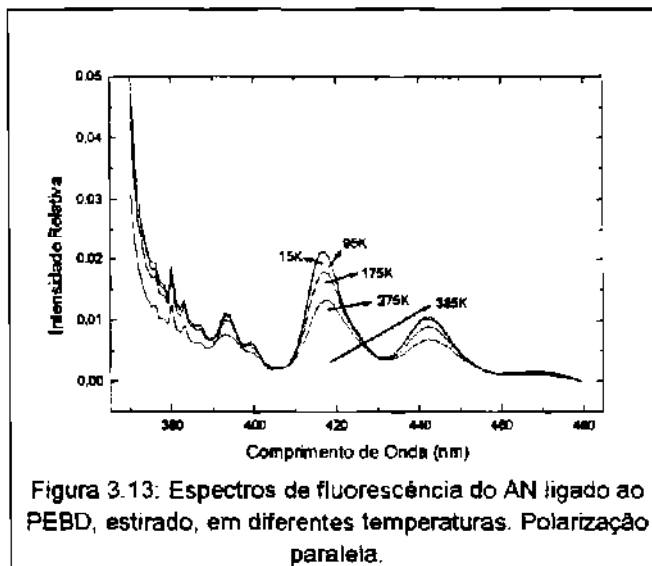


Figura 3.12: Relação entre as intensidades de fluorescência nos máximos $\lambda_1=395$, $\lambda_2=418$ e $\lambda_3=442$, do AN ligado ao PEBD, estirado.

Uma possível explicação para a maior sensibilidade para a dependência dos espectros de fluorescência do antraceno com a temperatura na faixa correspondente à relaxação α nos filmes estirados seria que o processo de estiramento causa uma orientação parcial das sondas, que tendem a alinhar seu principal eixo de inércia na direção da tração; para o caso de

Assim, apesar de ainda não se ter um consenso sobre a natureza da relaxação α , os resultados com o PEBD estirado e excitado com luz não-polarizada são uma evidência de que os processos daquela relaxação, se não ocorrem na fase amorfa, são pelo menos transmitidos a ela; isto pode ser concluído quando se considera que o antraceno não ocupa o interior dos cristais de polietileno. A relaxação α é a relaxação mais intensa observada no polietileno quando se realizam estudos mecânicos; assim, esta relaxação é a que provavelmente gera a maior quantidade de volume livre de dimensões maiores. Tais volumes podem permitir uma súbita difusão de segmentos grandes do polímero e "diluição" do antraceno pela matriz, ocasionando um aumento temporário no rendimento quântico de emissão, reduzindo a eficiência dos processos de transferência não radiativa de energia. Entretanto, como o processo de relaxação α ocorre em temperaturas relativamente altas, em que os processos de desativação não radiativa intrínsecos são eficientes, deve-se buscar uma explicação para o fato observado.

estiramentos unidirecionais (como o presente) os dois eixos secundários da molécula de antraceno apresentam orientações aleatórias sobre o plano perpendicular ao estiramento. Ora, os cristais de polietileno também devem se orientar preferencialmente ao longo da tração, dessa forma as moléculas de antraceno e os cristais tendem a ficar paralelos. Este paralelismo intensifica o acoplamento de modos normais dos cristais com modos normais do antraceno, assim, desativações não radiativas são facilitadas. Como a relaxação α é percebida pelas moléculas de AN na interface cristalino-amorfa através de movimentos das cadeias, estes devem causar o desacoplamento dos modos e uma consequente tendência ao aumento no rendimento quântico de emissão.



Além disso deve se considerar como fator importante para explicar as mudanças em intensidades de emissão com a variação de temperatura, que os polímeros semicristalinos são sistemas únicos no sentido de que são capazes de manter a coexistência de fases amorfas e cristalinas ao longo de amplas faixas de pressão e temperatura.

A transmissão de luz nestes sistemas é diferente do comportamento em meios homogêneos (como soluções); um fóton ao atravessar um polímero semicristalino encontrará muitos microambientes com diferentes índices de refração locais e superfícies de separação entre eles, sofrendo então múltiplas reflexões e refrações. Dessa forma o caminho óptico percorrido será sempre maior que a espessura do filme; ora, este aumento na densidade óptica aumenta a probabilidade de autoabsorção e reemissão por parte das sondas, principalmente se estas estiverem com seus momentos de dipolo de transição alinhados ao longo do caminho do fóton. Assim, diminuições nas diferenças de índice de refração entre as fases ocasionadas pelo aumento de temperatura podem contribuir para um aumento aparente nas emissões das sondas devido a uma diminuição no caminho óptico. Isto é particularmente importante em polímeros estirados, que se tornam mais translúcidos, e portanto, sistemas em que existe uma

profundidade no caminho óptico da luz de excitação (um número menor de moléculas de AN serão excitadas) e um caminho óptico maior a ser percorrido pelo fóton emitido (aumenta a probabilidade de transferência de energia). Assim, qualquer processo de relaxação do polímero que produzir uma redução na anisotropia, produzirá um aumento na eficiência do processo de excitação e portanto aumentará a intensidade de fluorescência. Desta observação se pode concluir que o processo de relaxação α do PEBD ocorre nas regiões de interface cristalino-amorfa e produz uma mobilidade na orientação dos cristais.

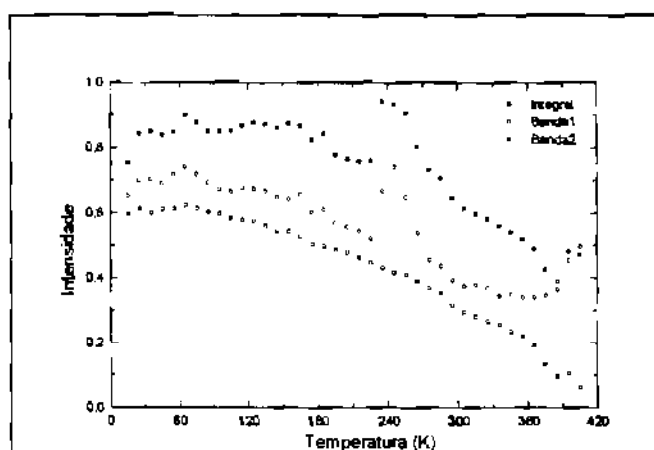


Figura 3.14: Intensidade integrada de fluorescência e intensidade nos máximos $\lambda_1=395$ e $\lambda_2=418$, do AN ligado ao PEBD, estirado. Polarização paralela.

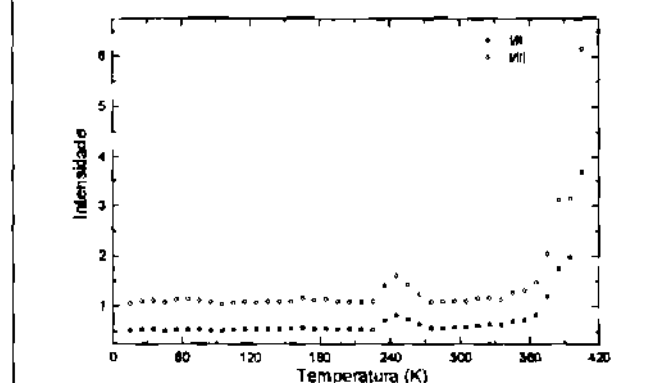


Figura 3.15: Relação entre as intensidades de fluorescência nos máximos $\lambda_1=395$, $\lambda_2=418$ e $\lambda_3=442$, do AN ligado ao PEBD, estirado. Polarização paralela.

Nas figuras 3.13 e 3.16 estão mostrados os espectros de fluorescência obtidos com polarização paralela e perpendicular, respectivamente. Observa-se uma grande redução nas intensidades desses espectros, produzida pela transmitância parcial dos polarizadores.

A figura 3.14 mostra a área integrada do espectro de fluorescência com polarização paralela e as correspondentes intensidades nos picos máximos das bandas vibrônicas I ($\lambda=395\text{nm}$) e II ($\lambda=418\text{nm}$) para o AN ligado ao PEBD estirado em função da temperatura; estas curvas mostram que no caso das varreduras realizadas com luz polarizada paralela à direção de estiramento o que mais chama a atenção é a descontinuidade

observada em 230K nas curvas de intensidade integrada e de intensidade da banda I; verifica-se que, na verdade, o súbito aumento na intensidade integrada é causado exclusivamente pela mudança da intensidade ocorrida na banda

vibrônica I; as demais bandas apresentam queda constante de intensidade ocasionada pelo aumento da temperatura, como observado anteriormente nos experimentos sem luz polarizada.

Na figura 3.15 são mostradas as curvas referentes às intensidades relativas correspondentes aos máximos das bandas vibrônicas I ($\lambda=395\text{nm}$), II ($\lambda=485\text{nm}$) e III ($\lambda=442\text{nm}$), em função da temperatura. Fica evidente, destas curvas, que a intensidade de fluorescência da banda I é a mais fortemente modificada pela relaxação β , pela relaxação α e pelo processo de fusão ($T>380\text{K}$), indicando desta forma que estes processos modificam não apenas a intensidade total (e portanto os processos fotofísicos intrínsecos da molécula), mas também os processos de transferência de energia que alteram as intensidades relativas das bandas. Estes efeitos são mais pronunciados no polietileno estirado, em relação à amostra não estirada.

Como indicou-se antes, o estiramento do polietileno tem como efeito principal a orientação parcial das cadeias da região amorfa na direção da tração; esta orientação ocasiona mudanças na distribuição de volumes livres do polímero [20-23], tornando a curva de distribuição mais estreita, produzindo uma redução no volume livre, e podendo produzir uma migração de moléculas dissolvidas na região do estiramento para outros sítios dopantes [61]; no caso do antraceno ligado à matriz a migração não é possível e as moléculas são obrigadas a permanecer em suas posições originais apesar da diminuição do volume disponível. Dessa forma, a transição β , que cria volumes da ordem do tamanho da molécula de antraceno, permite a desorientação dos momentos de transição das moléculas de antraceno ligadas ao polímero, orientadas pela tração, permitindo que moléculas que não poderiam ser excitadas (devido à ortogonalidade do seu momento dipolar de transição com o campo polarizado da radiação de excitação) passem a ser excitadas. Por outro lado, devido a redução na população de moléculas com os momentos de transição perfeitamente alinhados, deve existir também uma modificação nos processos de transferência de excitação, ocasionando assim um aumento relativo na intensidade da banda I.

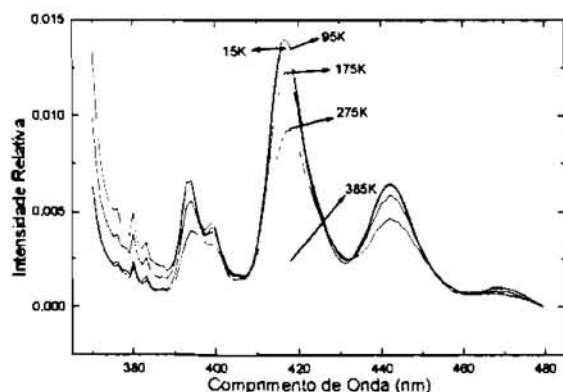


Figura 3.16: Espectros de fluorescência do AN ligado ao PEBD, estirado, em diferentes temperaturas. Polarização perpendicular.

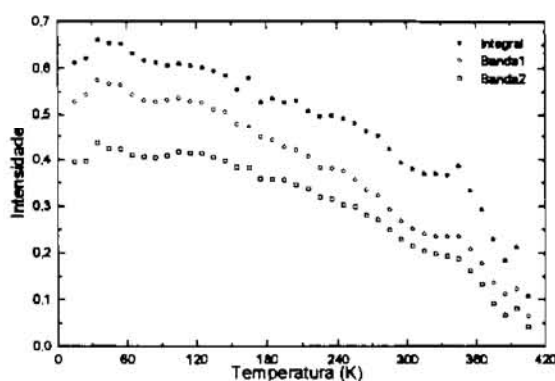


Figura 3.17: Intensidade integrada de fluorescência e intensidade nos máximos $\lambda_1=395$ e $\lambda_2=418$, do AN ligado ao PEBD, estirado. Polarização perpendicular.

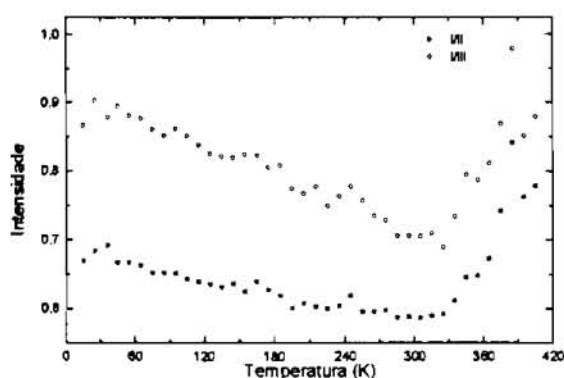


Figura 3.18: Relação entre as intensidades de fluorescência nos máximos $\lambda_1=395$, $\lambda_2=418$ e $\lambda_3=442$, do PEBD com AN ligado, estirado. Polarização perpendicular.

Portanto, quando se realiza o registro dos espectros de emissão com amostras estiradas e com o polarizador e o analisador paralelos à direção de estiramento o que se obtém é uma minimização da "eficiência de excitação" do antraceno presente na amostra; compreende-se tal fato quando leva-se em conta que o momento de dipolo de transição do antraceno é paralelo ao menor eixo da molécula (eixo Y), assim o alinhamento parcial das moléculas de AN na direção do estiramento ocasiona a diminuição da contribuição dessas moléculas para a componente do momento de dipolo de transição paralela ao eixo principal (eixo Z). Quando ocorre a relaxação, os volumes livres criados permitem uma desorientação das moléculas sonda, aumentando então a contribuição da componente paralela de emissão, além da diminuição da eficiência de transferência de energia, conforme já citado.

3.4. PEBD com AN dissolvido

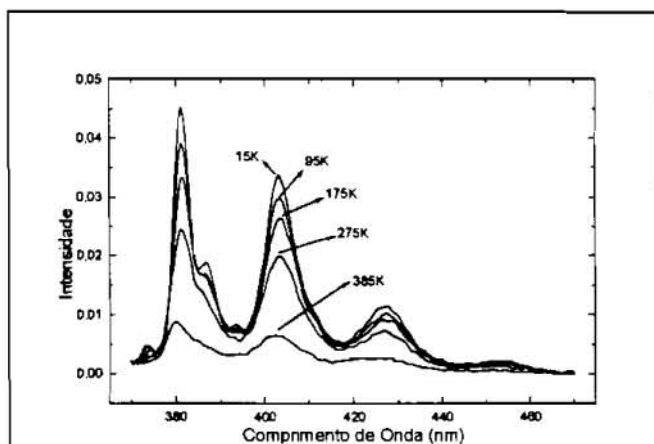


Figura 3.19: Espectros de fluorescência do AN dissolvido em PEBD [0,001%], não estirado, em diferentes temperaturas.

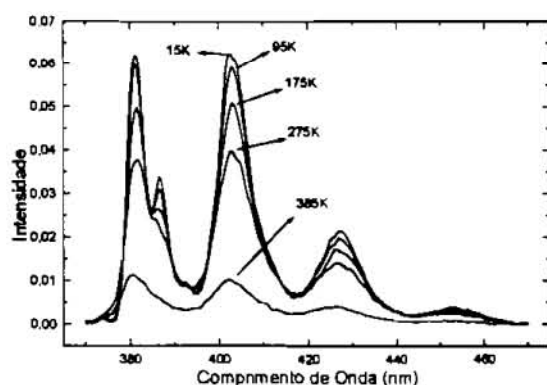


Figura 3.20: Espectros de fluorescência do AN dissolvido em PEBD [0,0015%], não estirado.

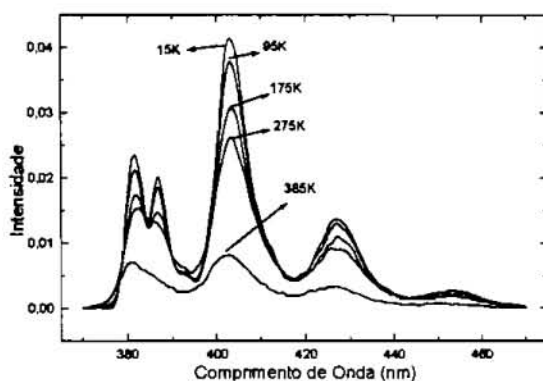


Figura 3.21: Espectros de fluorescência do AN dissolvido em PEBD [0,02%], não estirado.

Nas figuras 3.19, 3.20 e 3.21 estão mostrados os espectros de fluorescência do AN dissolvido em PEBD, nas concentrações de [0,001%], [0,0015%] e [0,02%], respectivamente. Esses espectros mostram a dependência marcante do efeito da concentração nos espectros de fluorescência.

Além disso, pode-se observar que estes espectros de fluorescência (figuras 3.19-21), quando comparados àqueles com o antraceno ligado à cadeia polimérica, estão deslocados para o azul, efeito este descrito por Birks para diversos hidrocarbonetos aromáticos condensados contendo substituintes alquila [1].

Quando se examina o envelope vibrônico, aqui denominado "banda I", nota-se que o mesmo é composto, na verdade, por duas bandas separadas de aproximadamente 6nm (407cm^{-1}) da mesma forma que no caso do AN ligado ao PEBD; esta separação torna-se progressivamente mais difusa com o aumento da temperatura, até uma total sobreposição, devido ao aparecimento das chamadas bandas quentes produzidas pela população de

estados vibracionais e rotacionais excitados. Quando se registra o espectro de fluorescência do antraceno em soluções fluidas e em solventes que não sejam do tipo Shpolskii, a única banda observada nesta região é a banda vibrônica $0 \leftarrow 0$ (381nm). A separação de 407cm^{-1} sugere que a banda centrada em 387nm seja devida à transição $n_{0,0}-(400\text{cm}^{-1})$; esta defasagem de 400cm^{-1} equivale à deformação angular do esqueleto do AN [3].

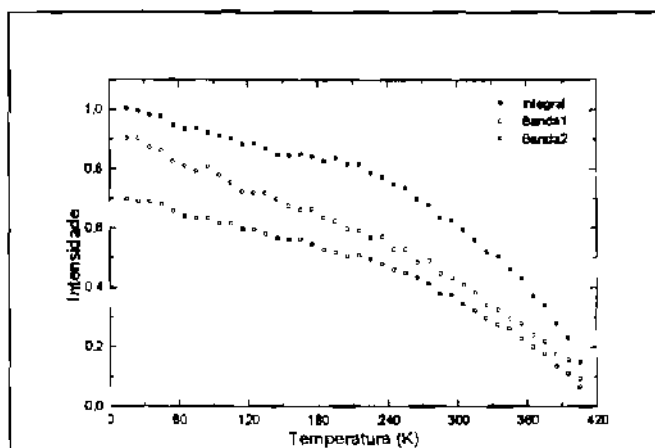


Figura 3.22: Intensidade integrada de fluorescência e intensidade nos máximos $\lambda_1=382$ e $\lambda_2=402$, do AN dissolvido em PEBD [0,001%].

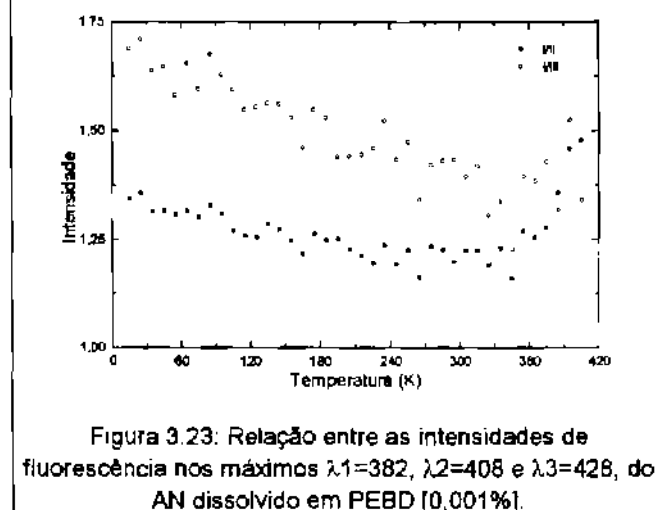


Figura 3.23: Relação entre as intensidades de fluorescência nos máximos $\lambda_1=382$, $\lambda_2=408$ e $\lambda_3=428$, do AN dissolvido em PEBD [0,001%].

Quando se comparam os gráficos de máximos de intensidades e relações de máximos versus temperatura para as três concentrações de AN (figuras 3.22, 23, 28 e 30) observa-se que a transição γ é claramente mais nítida no filme mergulhado em AN/n-heptano por 15 minutos [0,0015%]; a concentração de AN nesta amostra é, das três amostras preparadas, a que mais se aproxima da concentração de AN ligado ao PEBD (onde a relaxação γ também é nítida). Esta concentração pode ser estimada pela comparação das intensidades relativas das bandas de emissão I e II de um mesmo espectro; observe-se que o PEBD/AN [0,0015%] tem a mesma relação de intensidades que o PEBD com AN ligado; o que nos leva a se estimar uma

concentração, na amostra ligada, da ordem de 0,0015%.

Este fato sugere a existência de uma "concentração ótima" de AN para a sondagem de determinados processos. Se considerarmos correto que a relaxação γ ocorre nas imediações dos cristais mas não no seu interior, a concentração ótima de sondas deve ser tal que a interface cristalino-amorfa seja

"saturada" e as moléculas de AN começam a se alojar nos domínios amorfos, em concentrações que permitam obter modificações significativas nos sinais de fluorescência [17].

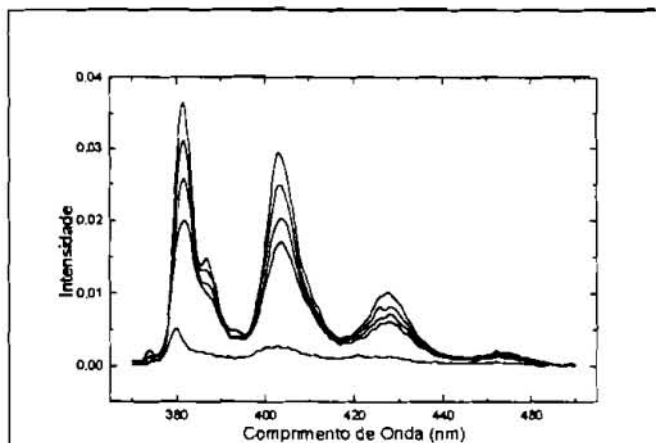


Figura 3.24: Espectros de fluorescência do AN dissolvido em PEBD [0,001%], estirado.

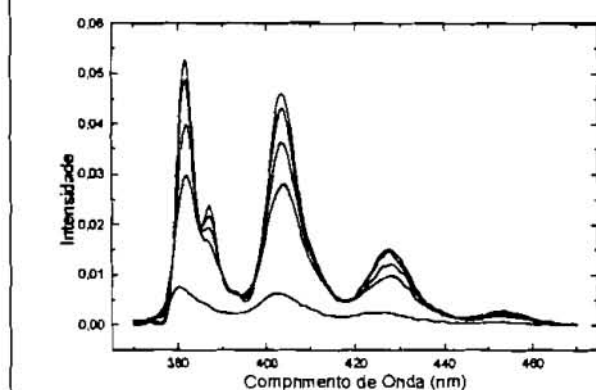


Figura 3.25: Espectros de fluorescência do AN dissolvido em PEBD [0,0015%], estirado.

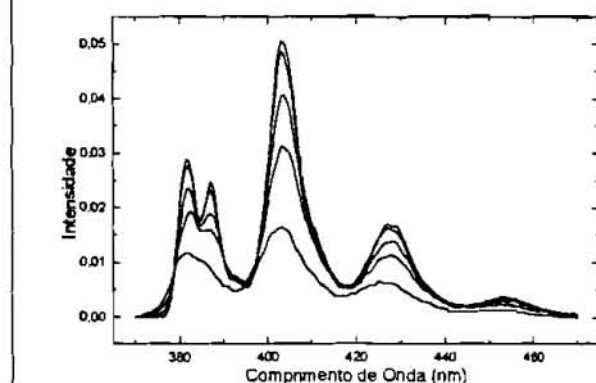


Figura 3.26: Espectros de fluorescência do AN dissolvido em PEBD [0,02%], estirado.

Observa-se ainda, nas curvas de intensidade das bandas em função da temperatura (figuras 3.22, 28 e 30), que ocorrem mudanças nos coeficientes angulares na temperatura de 230K. Conforme mostrado anteriormente nesta temperatura ocorre o processo de relaxação β do polietileno, cujo mecanismo foi proposto anteriormente como envolvendo movimentos de segmentos do PEBD de dimensões da ordem do eixo mais longo das moléculas de AN [13,63,67].

Nota-se também que, com o processo de estiramento, enquanto as intensidades com que se percebem as relaxações γ e β são diminuídas, a relaxação α é intensificada; nas curvas de intensidade integrada e intensidade das bandas vibrônicas versus temperatura para as amostras estiradas (figuras 3.27, 29 e 31) o coeficiente angular na região da referida relaxação sofre uma diminuição mais abrupta do que no caso das amostras não estiradas (figuras 3.26, 28 e 30).

Observações realizadas por Weiss, Thulstrup e Michl levam à conclusão de que o estiramento dos filmes acarreta um deslocamento das sondas de regiões ramificadas da cadeia polimérica para locais mais próximos aos cristais (regiões da interface cristal-amorfo).

O último parágrafo permite que se conclua que as relaxações γ e β são basicamente fenômenos que ocorrem na fase amorfa, enquanto que a relaxação α deve ocorrer próximo à interface dos cristais de PE.

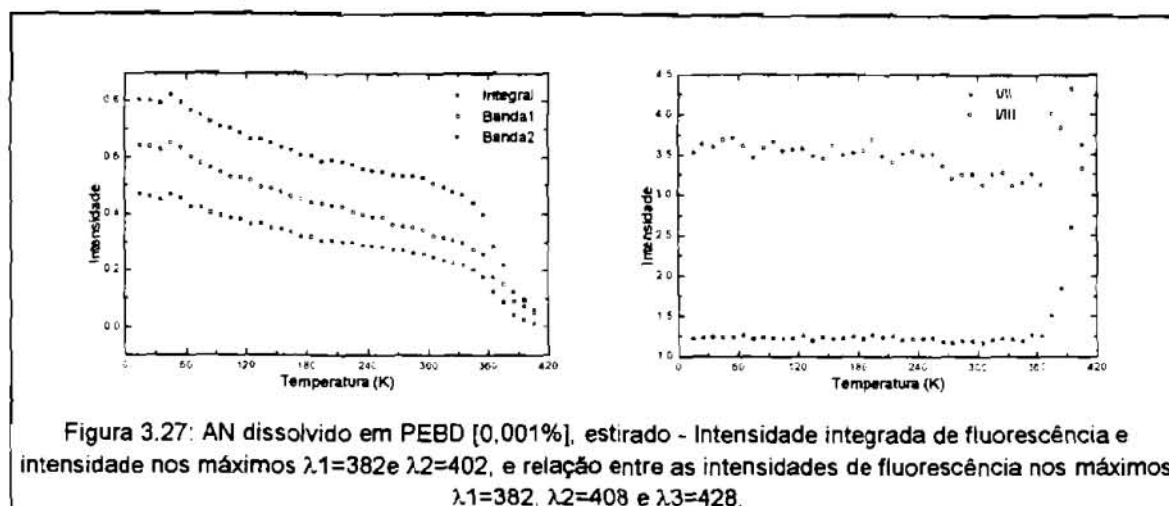


Figura 3.27: AN dissolvido em PEBD [0,001%], estirado - Intensidade integrada de fluorescência e intensidade nos máximos $\lambda_1=382$ e $\lambda_2=402$, e relação entre as intensidades de fluorescência nos máximos $\lambda_1=382$, $\lambda_2=408$ e $\lambda_3=428$.

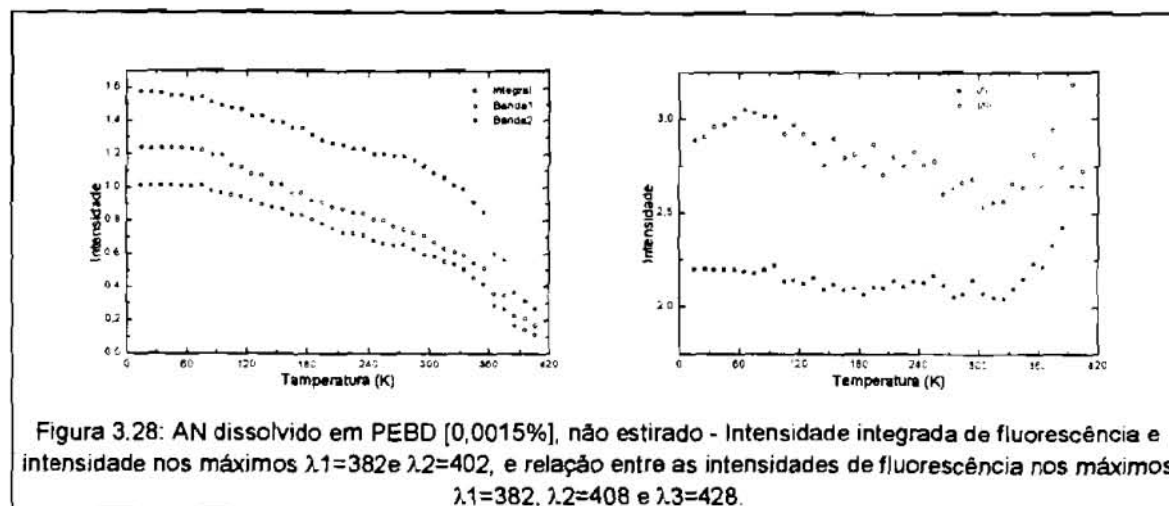
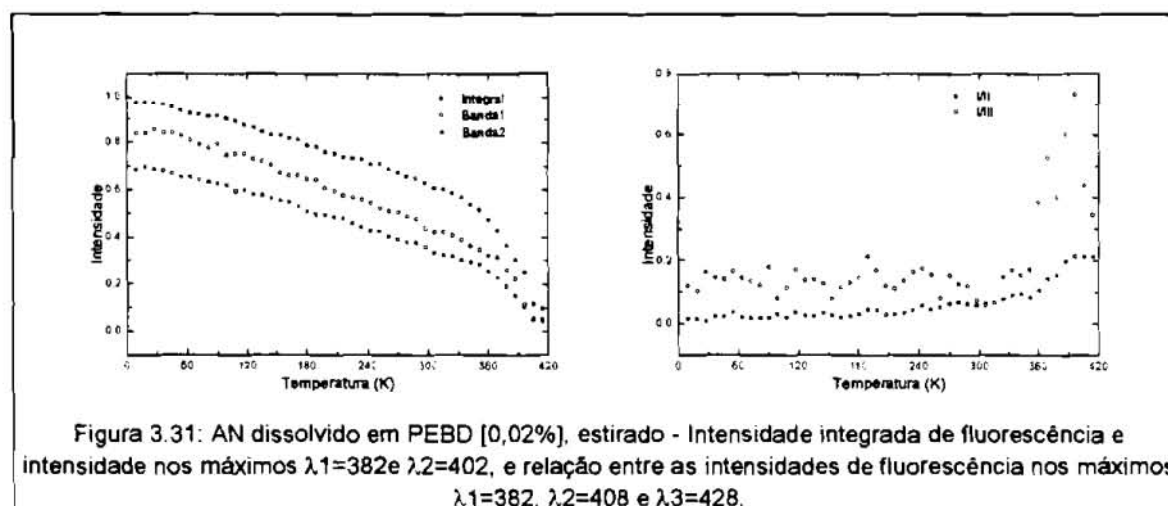
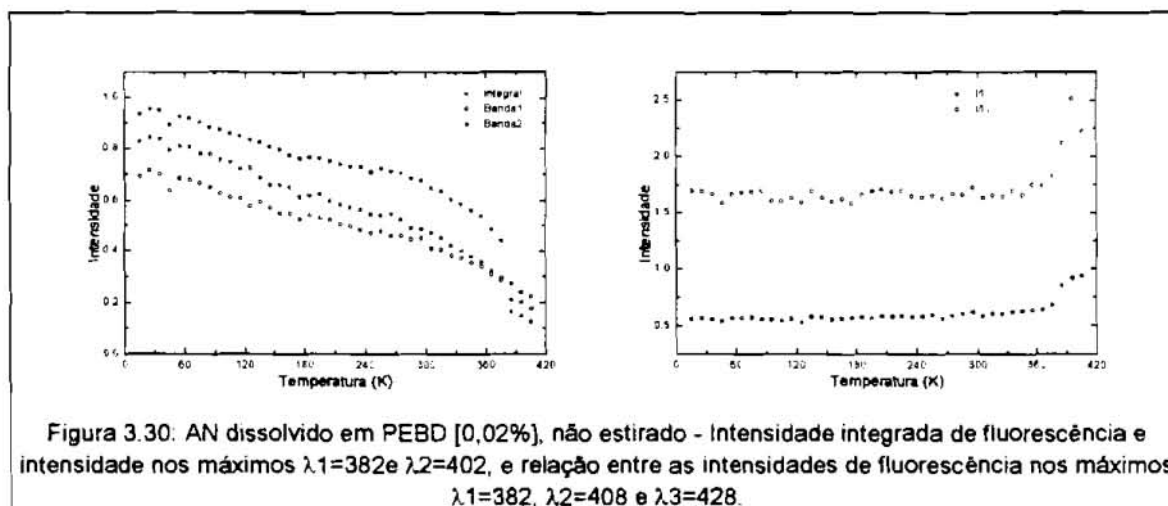
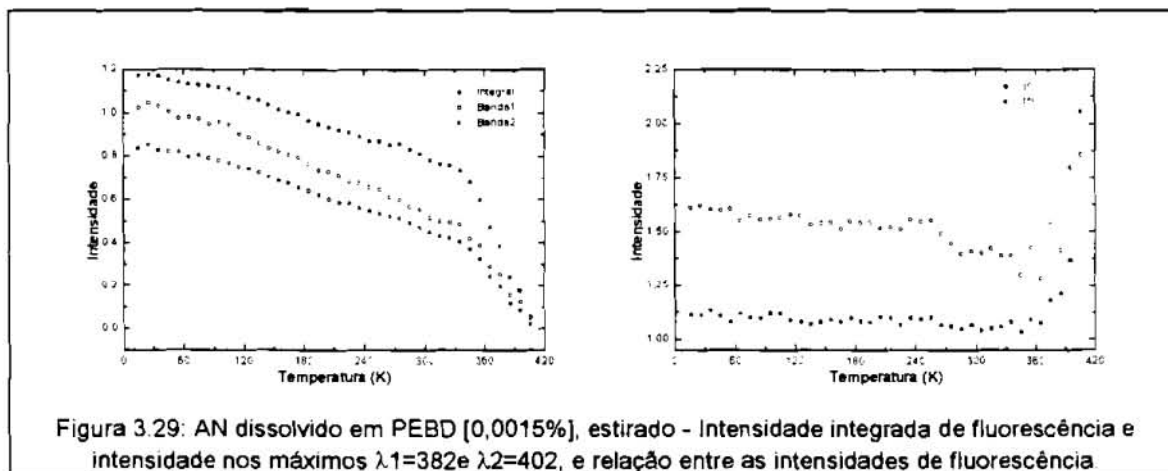


Figura 3.28: AN dissolvido em PEBD [0,0015%], não estirado - Intensidade integrada de fluorescência e intensidade nos máximos $\lambda_1=382$ e $\lambda_2=402$, e relação entre as intensidades de fluorescência nos máximos $\lambda_1=382$, $\lambda_2=408$ e $\lambda_3=428$.



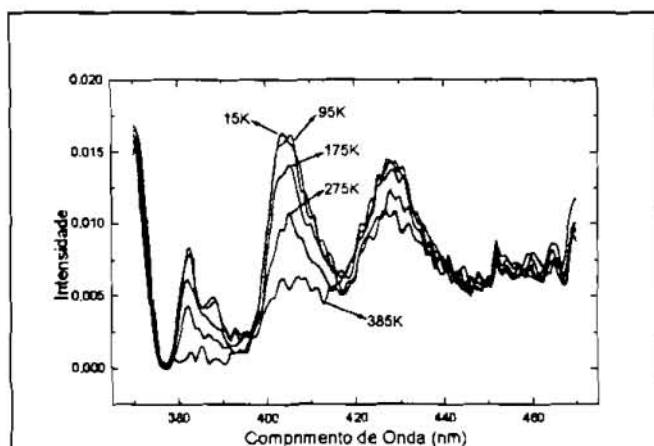


Figura 3.32: Espectros de fluorescência do AN dissolvido em PEBD [0,001%], estirado, polarização paralela.

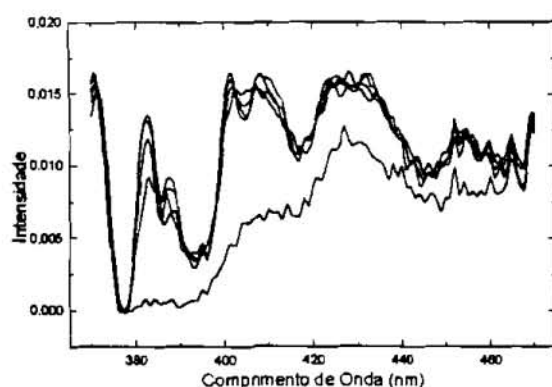


Figura 3.33: Espectros de fluorescência do AN dissolvido em PEBD [0,0015%], estirado, polarização paralela.

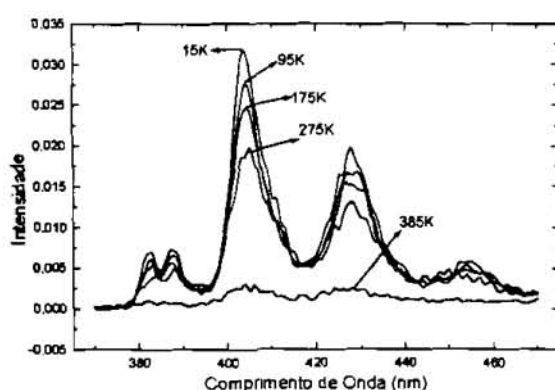


Figura 3.34: Espectros de fluorescência do AN dissolvido em PEBD [0,02%], estirado, polarização paralela.

Nas figuras 3.32-3.34 estão mostrados os espectros de fluorescência do AN dissolvido (em diferentes concentrações) em PEBD, estirado, com luz polarizada paralela. Nesses casos se observa que os espectros apresentam uma intensidade muito baixa, a menos da amostra mais concentrada, intensidades que se reduzem mais ainda na medida em que aumenta a temperatura. Devido a esse fato não foram realizadas medidas com luz polarizada perpendicular, já que nesses casos as intensidades são ainda menores.

Ao se observar as curvas de área integrada versus temperatura para as amostras de PEBD estirado contendo antraceno dissolvido, obtidas com o analisador paralelo ao polarizador (e ambos paralelos à direção de estiramento) (figuras 3.35-3.37) nota-se que essas são bastante diferentes daquelas curvas para as amostras excitadas sem luz polarizada. Observa-se também, particularmente para a amostra com 0,001% (figura 3.12), a maior

sensibilidade das sondas à transição por volta de 230K (relaxação β). Esta

maior sensibilidade é menos claramente percebida nas amostras 0,0015% e 0,02%, e, em nenhum dos casos em que o antraceno foi simplesmente dissolvido os resultados se comparam à qualidade dos dados obtidos com o antraceno ligado covalentemente à matriz (comparar em especial as figuras 3.14 e 3.35).

O fato está de acordo com as observações de Weiss, que levam à conclusão de que o estiramento força a migração das sondas para outros sítios de sorção, nos quais algumas relaxações seriam menos percebidas; no caso do antraceno utilizado como marcador (ligado covalentemente) a migração é impossibilitada, então, conforme já foi discutido anteriormente, a relaxação ocasiona o súbito aumento na intensidade de emissão. No caso das sondas dissolvidas, a difusão das mesmas induzida pelo estiramento, para sítios de interface cristalino-amorfa, resulta na redução da sensibilidade para a captação da relaxação pela sonda fluorescente, porque esta não mais se encontra na região amorfa, onde se dá a transição vítrea.

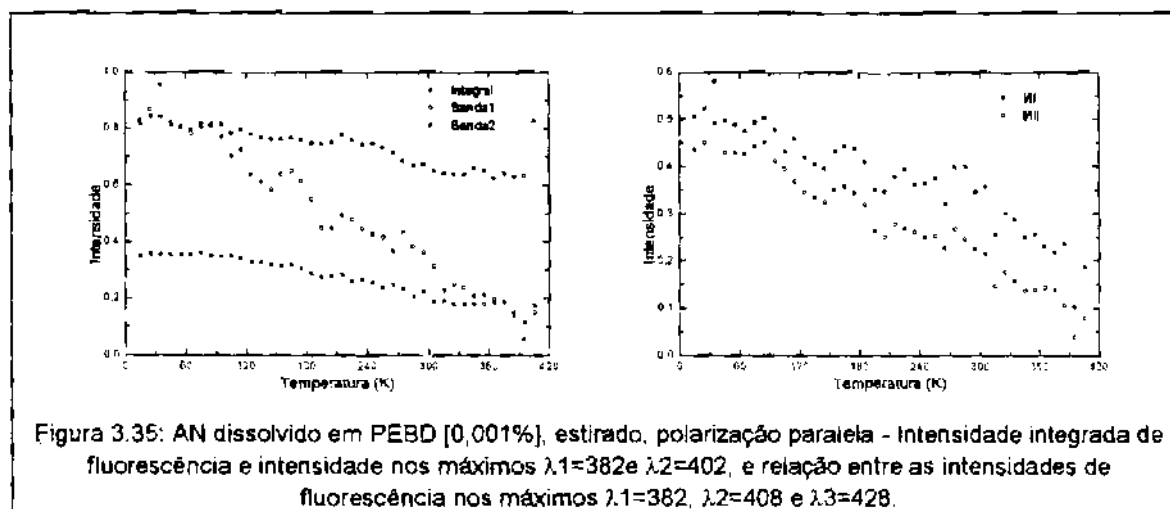


Figura 3.35: AN dissolvido em PEBD [0,001%], estirado, polarização paralela - Intensidade integrada de fluorescência e intensidade nos máximos $\lambda_1=382$ e $\lambda_2=402$, e relação entre as intensidades de fluorescência nos máximos $\lambda_1=382$, $\lambda_2=408$ e $\lambda_3=428$.

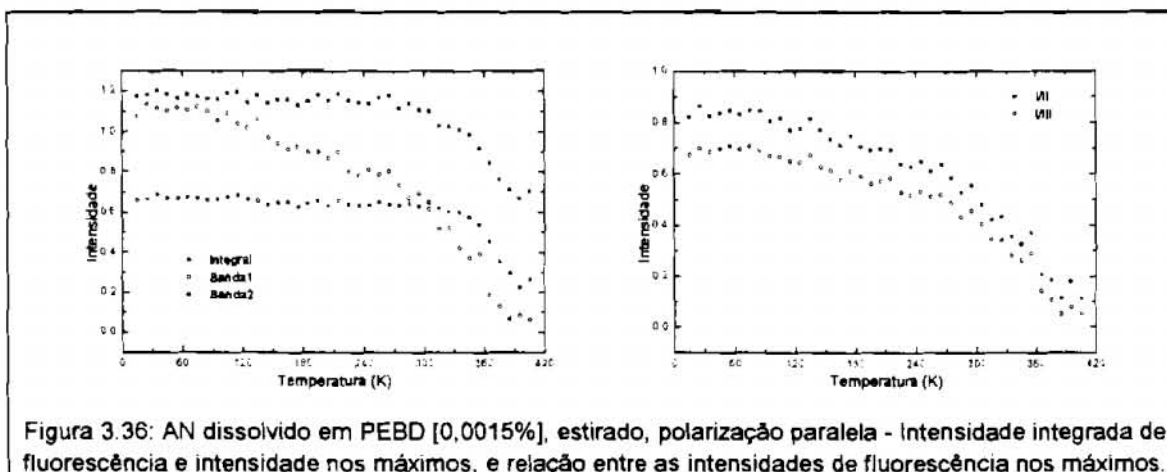


Figura 3.36: AN dissolvido em PEBD [0,0015%], estirado, polarização paralela - Intensidade integrada de fluorescência e intensidade nos máximos, e relação entre as intensidades de fluorescência nos máximos.

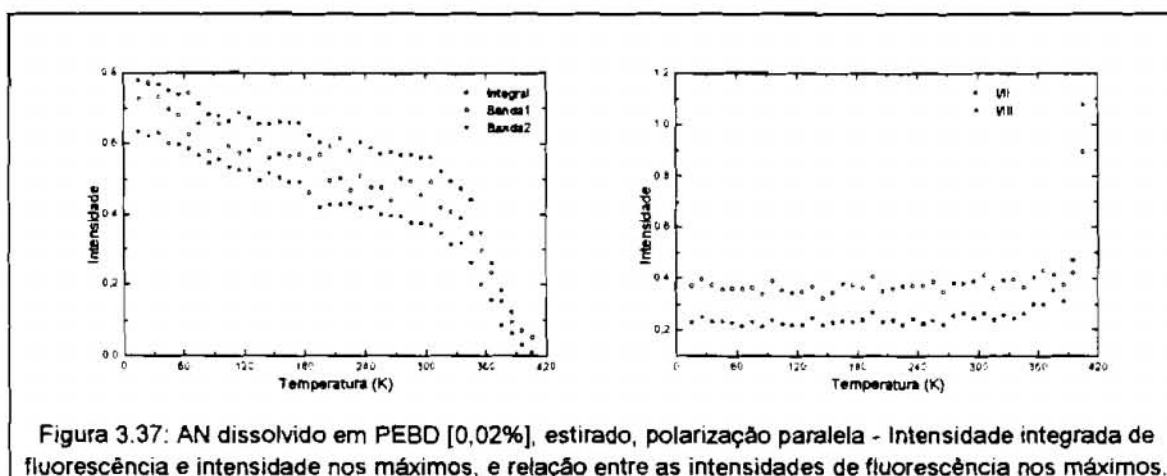


Figura 3.37: AN dissolvido em PEBD [0,02%], estirado, polarização paralela - Intensidade integrada de fluorescência e intensidade nos máximos, e relação entre as intensidades de fluorescência nos máximos.

Conclui-se portanto que o antraceno ligado à cadeia do polímero (marcador) ou dissolvido na matriz (sonda) tem suas propriedades fotofísicas alteradas pelos processos de relaxação da matriz; que as velocidades dos seus processos de desativação são dependentes da concentração e da forma de incorporação (como marcador ou como sonda), mas as temperaturas de relaxações ocorrem praticamente na mesma faixa.

3.5. PVAc com AN dissolvido

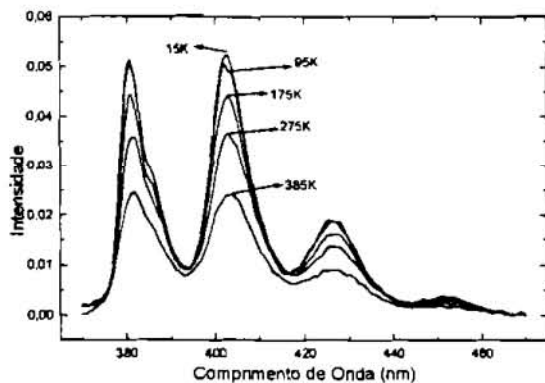


Figura 3.38: Espectros de fluorescência do AN dissolvido em PVAc [0,005%], em várias temperaturas.

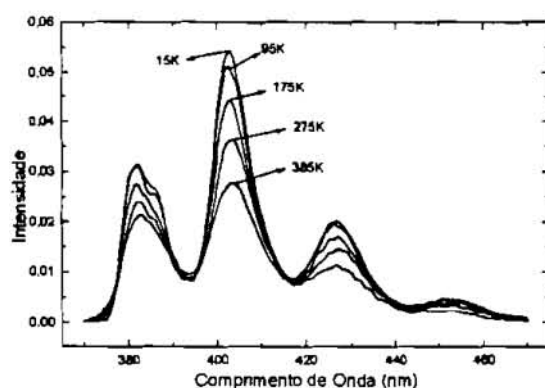


Figura 3.39: Espectros de fluorescência do AN dissolvido em PVAc [0,05%], em várias temperaturas.

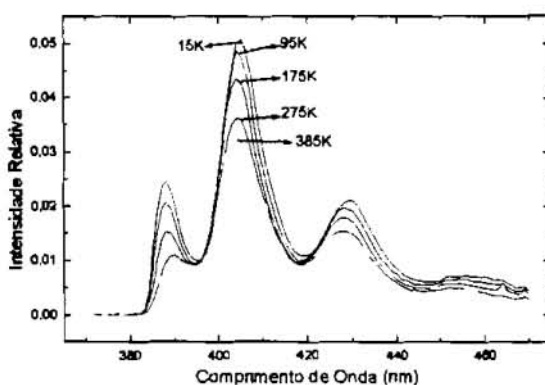


Figura 3.40: Espectros de fluorescência do AN dissolvido em PVAc [0,1%], em várias temperaturas.

Comparando-se os espectros de luminescência das amostras de PVAc/AN (figuras 3.38, 39 e 40) com os espectros de PEBD/AN percebe-se que, mesmo no caso das amostras PVAc/AN mais diluídas, a banda I não apresenta resolução entre as bandas vibrônicas em 381 e 387nm; observa-se apenas uma banda centrada em 381nm e um ombro por volta de 388nm, como esperado para solventes e polímeros com substituintes que produzem caixas com dimensões nas quais o antraceno não se acomoda perfeitamente.

Portanto, esta menor resolução espectral do AN dissolvido em PVAc comparado ao AN em PEBD deve-se exatamente ao efeito de matriz estudado por Shpolskii [1], que observou um aumento da resolução espectral da emissão quando a molécula está dissolvida em um solvente cujo eixo maior coincide em comprimento com o eixo do soluto. Esta regra funciona bastante bem para anéis aromáticos condensados (antraceno, benzeno, naftaleno) dissolvidos em n-alcenos. Pode-se, com este método, atingir definições

espectrais quase tão boas quanto o espectro do soluto em estado gasoso (espectros de emissão quase-lineares).

O PVAc, no entanto, devido à presença do grupo lateral e em razão desse fato apresentar um conjunto de acoplamentos com o AN envolvendo modos normais de vibração fora do plano, não tem o tamanho e conformação adequadas para a observação do efeito Shpolskii [72].

As varreduras dos espectros de fluorescência do AN dissolvido em PVAc, em concentrações diferentes, em função da temperatura foram realizadas apenas para as amostras não estiradas. Observa-se, da mesma forma que no caso do AN dissolvido em PEBD, que ocorre uma redução na intensidade relativa da banda vibrônica 0-0 com o aumento da concentração, sendo que as explicações para este efeito são as mesmas dadas anteriormente. Observa-se ainda uma maior solubilidade do antraceno em PVAc, provavelmente devido ao fato desse polímero ser completamente amorfo.

Ao se comparar as curvas de intensidade de fluorescência e das relações das bandas vibrônicas versus temperatura, verifica-se que estas são dependentes da concentração de AN nas amostras, evidenciando desta forma que as mudanças no comportamento fotofísico do AN são dependentes da concentração e dos processos de relaxação da cadeia polimérica.

Observa-se nas curvas das figuras 3.41 a existência de três valores de temperatura em que ocorrem mudanças nos coeficientes angulares: $T=180\text{K}$, $T=310\text{K}$ e $T=370\text{K}$, sendo que inclusive após esta última ocorre um aumento na intensidade de emissão. As duas primeiras temperaturas de relaxação são coincidentes com os trabalhos de Dibbern [70,73]. A transição vítrea (T_g), que ocorre em 304K (revelada por medidas de DSC e relaxação dielétrica), e a relaxação β , que aparece em 180K (determinada também através de medidas de relaxação mecânica).

O terceiro processo de relaxação não foi analisado nos trabalhos de Dibbern, referindo-se provavelmente a um processo de relaxação líquido-líquido, já que este ocorre a uma temperatura acima da T_g deste polímero.

Na figura 3.41, referente à amostra de PVAc/AN mais diluída, a transição vítrea pode ser percebida como uma mudança no coeficiente angular em uma temperatura muito próxima de 304K ; os gráficos de relações de intensidade,

entretanto, apresentam uma grande dispersão de pontos e não têm regiões muito distintas.

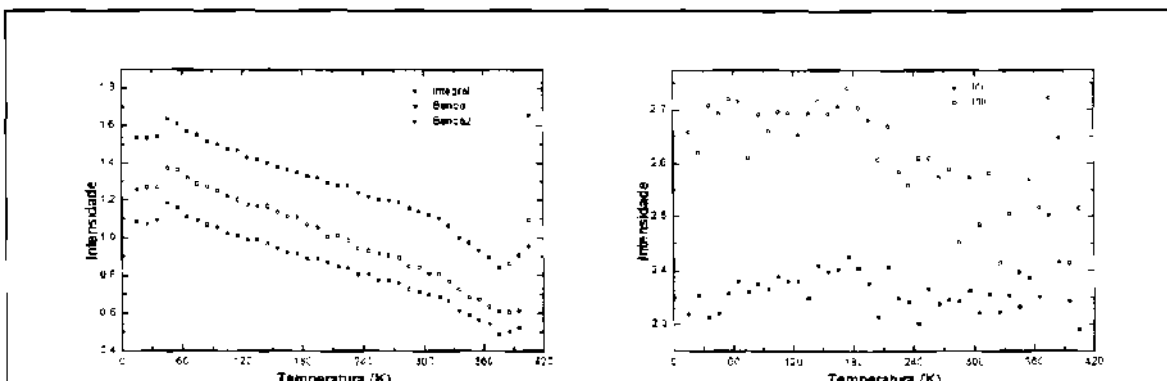


Figura 3.41: AN dissolvido em PVAc [0,005%] - Intensidade integrada de fluorescência e intensidade nos máximos $\lambda_1=382$ e $\lambda_2=402$, e relação entre as intensidades de fluorescência nos máximos $\lambda_1=382$, $\lambda_2=408$ e $\lambda_3=428$.

Esta característica das curvas de relação de máximos de emissão versus temperatura indica que os processos fotofísicos que se processam na amostra afetam toda a região espectral de forma igual, noutras palavras, os processos de desativação, tanto radiativa quanto não-radiativa, são unimoleculares com relação ao antraceno; na amostra de PVAc/AN 0,1%, por outro lado, as curvas de relações de máximos versus temperatura exibem inflexões bastante claras, indicando a existência de processos que afetam as várias bandas de emissão de forma diferente, ou seja, são processos que dependem da concentração de antraceno (via de regra são processos bimoleculares) [1].

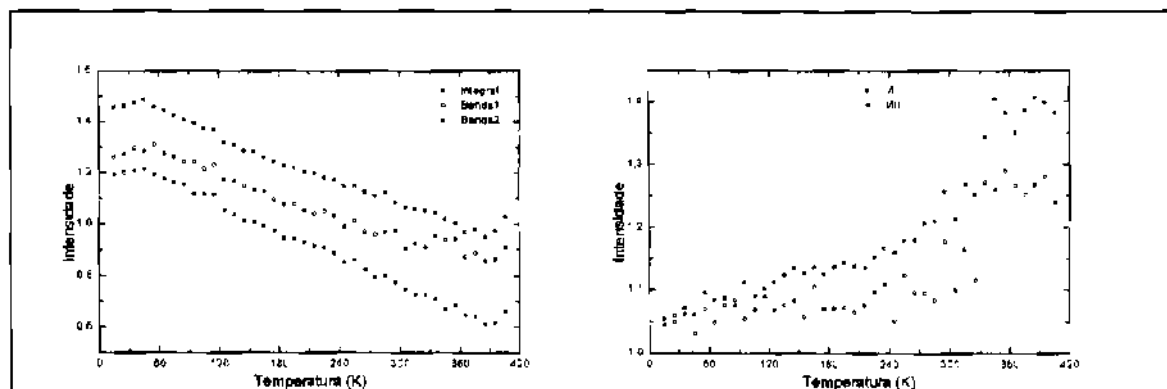


Figura 3.42: AN dissolvido em PVAc [0,05%] - Intensidade integrada de fluorescência e intensidade nos máximos $\lambda_1=382$ e $\lambda_2=402$, e relação entre as intensidades de fluorescência nos máximos $\lambda_1=382$, $\lambda_2=408$ e $\lambda_3=428$.

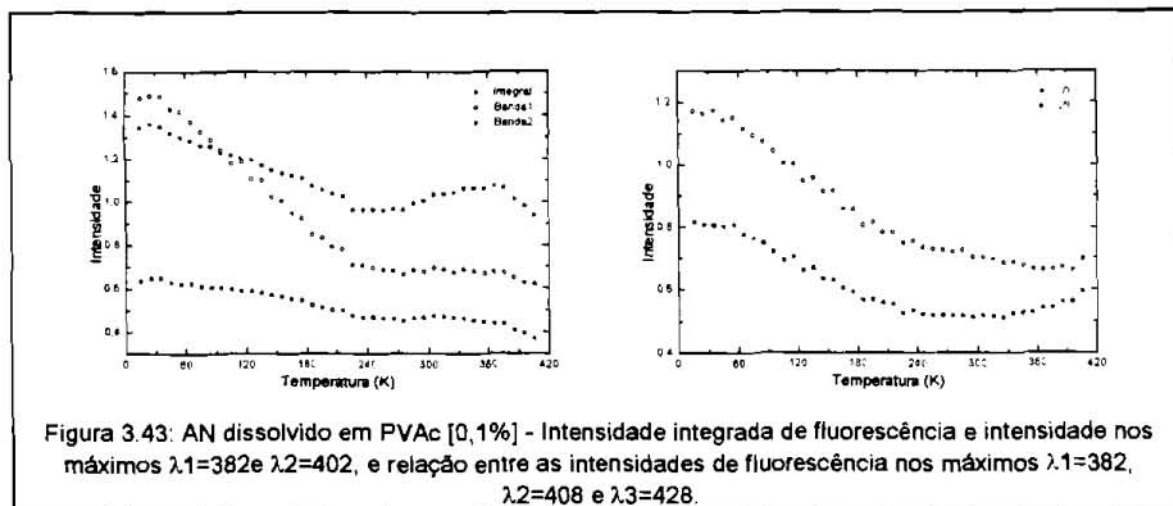
Os processos de relaxação do PVAc detectados pela mudança no coeficiente angular das curvas de intensidade versus temperatura mostrados na figura 3.42, para a amostra contendo AN [0,05%], mostram que a intensidade

integrada apresenta mudança no coeficiente angular apenas após a T_g do polímero, enquanto que nas curvas de intensidade relativa nota-se essas mudanças nas temperaturas ao redor de 240K e 310K.

A figura 3.43 revela a existência de três comportamentos fotofísicos distintos do AN [0,1%] na matriz de PVAc, sendo que as regiões de transição (presumivelmente as relaxações poliméricas) encontram-se em 220K e 310K, respectivamente.

A relaxação em 310K coincide com a temperatura da transição vítrea, porém a inflexão em 220K, caso se refira à relaxação β , está deslocada de 40 K daquela observada para o AN dissolvido em PVAc em concentração mais baixa.

A figura 3.43 mostram uma acentuada queda da relação de máximos I/II e I/III com o aumento da temperatura; esta tendência não é seguida nas amostras de PVAc/AN 0,05% e 0,005%. Este comportamento pode ser entendido se considerarmos a formação de dímeros preformados ou estruturas maiores de antraceno devido à alta concentração de sonda na amostra 0,1%. A difusão, que se torna mais eficiente com o aumento de temperatura, ao invés de afastar ainda mais as moléculas de AN, permite a formação de mais dímeros; nestes sistemas agregados a transferência de energia, e conseqüente supressão da banda 0-0, é reconhecidamente eficaz [1].



Observa-se, finalmente, que após o processo de transição vítrea do PVAc ocorre uma diminuição no coeficiente angular das curvas de intensidade versus temperatura. Isto pode se dever a dois tipos de efeitos: expansão térmica devido ao processo de transição vítrea, que leva a uma "diluição" do antraceno

na amostra, e alteração nos processos fotofísicos; e alteração nos processos ópticos de transmissão de luz, incluindo os casos de espalhamento de luz pelo material.

A existência de processos fotofísicos bimoleculares, envolvendo portanto transferência de energia, é uma indicação de que há um alto grau de interação entre moléculas distintas de antraceno. O aumento da importância do fenômeno da auto-absorção, que pode ser acompanhado pela diminuição relativa da banda I dos espectros de emissão com o aumento da concentração de AN, é uma evidência do aumento no grau de agregação das sondas.

Examinando com atenção as figuras 3.38, 39 e 40, nota-se que a auto-absorção torna-se tão intensa com o aumento da concentração, que a supressão da banda 0-0 (381nm) é total; este processo acaba por revelar, na figura 3.40, a existência do desdobramento da banda I (picos em 381 e 387nm) também no caso do antraceno dissolvido em PVAc, revelando a existência de sítios rígidos contendo as moléculas, que não são desativados por acoplamento vibracional com a matriz.

Este aumento no grau de agregação leva a comportamentos fotofísicos muito diferentes dos processos unimoleculares característicos das soluções diluídas; as inflexões observadas nos gráficos da figura 3.43, onde a relaxação β aparece deslocada para uma temperatura maior que a esperada, pode indicar a formação de dímeros de antraceno, os quais, por serem maiores que os monômeros, ocupam regiões amorfas com volume livre maior e têm um coeficiente de difusão menor, necessitando de temperaturas maiores para se difundir pela matriz polimérica.

Se levarmos em conta, isoladamente, o fenômeno da difusão das moléculas sonda (especificamente o antraceno) ocasionado por uma relaxação da matriz, devemos esperar que, em um gráfico da relação de bandas I/II versus temperatura, ocorra uma inflexão e um aumento no coeficiente angular da curva a partir da temperatura de relaxação. No entanto, outros fenômenos contribuem para o perfil final observado nestes gráficos, como: condições de preparo da amostra, espessura do filme, efeito da temperatura nas desativações colisionais.

Assim, os perfis observados nos gráficos podem variar conforme o tipo de amostra analisada. No caso do PVAc/AN, entretanto, as três amostras foram

preparadas sob idênticas condições; alterações no comportamento fotofísico das sondas em função da concentração das mesmas serão sinal, portanto, de mudanças sofridas em suas estruturas de agregação, e não apenas de mudanças nos micro-ambientes da matriz polimérica. É claro que, caso haja a formação de dímeros (ou agregados de ordem superior), estes ocuparão regiões de volume livre maior, mas este fato não implica em modificações da matriz, significa apenas que estarão sondando regiões com características diferentes.

Já foram observadas, em experimentos de varredura dos espectros de fluorescência em função da temperatura executados no laboratório (figura 3.44), grandes variações na intensidade de espalhamento de linhas finas de emissão do mercúrio; a intensidade da linha 365nm espalhada em 45 graus pelo filme polimérico diminuiu exponencialmente com o aumento da temperatura, indicando uma provável diminuição na heterogeneidade do meio. Esse comportamento exponencial, entretanto, não pode ser descrito por uma única função, como mostram os exercícios de simulação, e carecem, neste momento, de um modelo fenomenológico. Revelam, entretanto, que existem mudanças no comportamento óptico do PVAc, principalmente após a T_g .

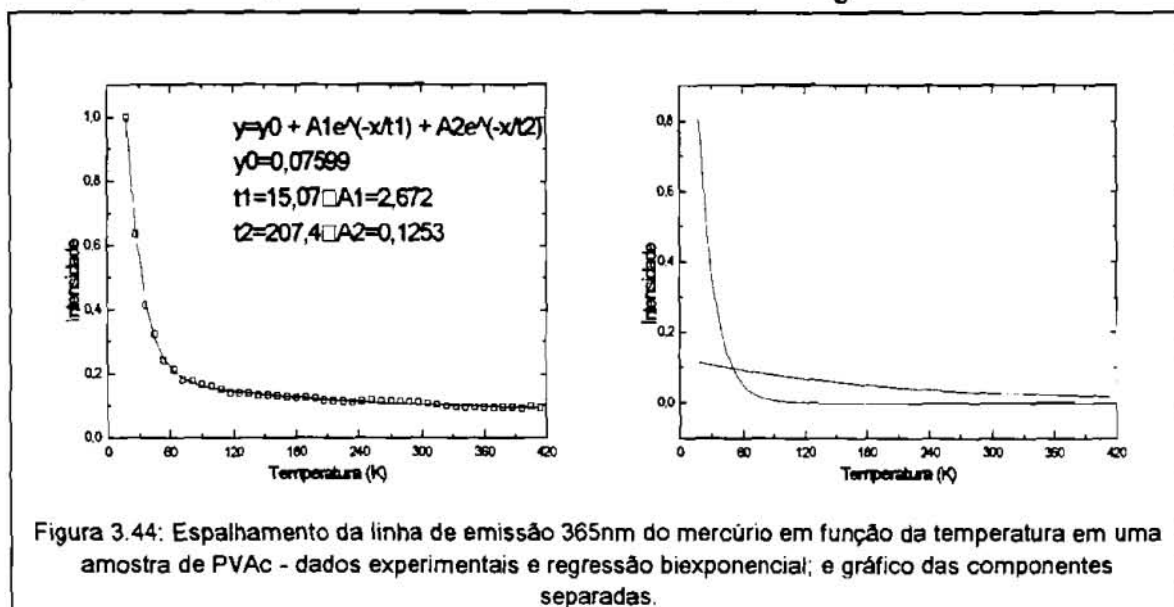


Figura 3.44: Espalhamento da linha de emissão 365nm do mercúrio em função da temperatura em uma amostra de PVAc - dados experimentais e regressão biexponencial; e gráfico das componentes separadas.

Deve-se notar que a diminuição da intensidade de espalhamento seguiu esta tendência desde o início da varredura (15K). Como abaixo da temperatura de transição vítrea a cristalinidade do polímero não mais se altera [15], o

comportamento citado deve ser devido a mudanças mais sutis do sistema como: transições sólido-sólido, mudanças de índice de refração, birrefringência, ...

O comportamento descrito nos parágrafos anteriores pode também estar relacionado às mudanças de comportamento fotofísico do AN nas amostras de PEBD estirado (verificar, por exemplo, a figura 3.22 e 3.27).

CONCLUSÕES

A instalação do amplificador lock-in, dos motores de passo e do criostato tornou o espectrofluorímetro um instrumento mais versátil, prático e capaz de realizar aquisições em uma faixa de temperaturas bem mais ampla que o sistema anterior. O tempo de aquisição foi substancialmente diminuído, enquanto que a sensibilidade do aparelho foi significativamente ampliada.

O acompanhamento de espectros de emissão do antraceno covalentemente ligado à cadeia do polietileno (marcador), ou simplesmente dissolvido no polímero (sonda), em função da variação da temperatura mostrou-se um método eficaz para a detecção de relaxações das matrizes poliméricas de PEBD e PVAc.

O estiramento do polietileno de baixa densidade contendo antraceno como marcador aumenta a sensibilidade desse último à relaxação α da matriz. A utilização de luz polarizada para a excitação e registro dos espectros de emissão permitiram uma nitidez única na detecção da relaxação β da amostra estirada contendo marcadores. Essas observações podem ser explicadas pela existência de mecanismos fotofísicos diferentes do antraceno no polímero estirado e das modificações nas propriedades ópticas da matriz estirada.

Os fenômenos descritos no parágrafo anterior foram observados de uma forma diferente nas amostras de PEBD contendo AN como sonda; o estiramento tornou as sondas menos sensíveis às relaxações γ e β , enquanto que a relaxação α foi sensibilizada. Esse fato é atribuído à capacidade que as sondas tem de migrar pelo interior da matriz polimérica, levando assim à hipótese de que o estiramento modifica o tamanho dos sítios de dissolução, levando então as sondas para regiões mais próximas à interface cristalina do polímero, onde as relaxações são percebidas de forma diferente.

As constatações anteriores levam à conclusão de que as relaxações α e β são fenômenos característicos da fase amorfa do polietileno de baixa densidade, enquanto que a relaxação α ocorre com a cooperação dos cristais e da fase amorfa do PEBD, uma vez que a mesma é mais intensamente percebida pelas sondas quando estas se localizam próximas à interface cristal/amorfo.

Na tabela 4.1 estão resumidos os comprimentos de onda das bandas vibrônicas do espectro de fluorescência do antraceno ligado e dissolvido em PEBD. Esses deslocamentos são similares aos observados para derivados alquílicos do antraceno.

Tabela 4.1: Comprimentos de onda (nm) das bandas vibrônicas de fluorescência do antraceno

banda vibrônica	λ (AN ligado ao PEBD)	λ (AN dissolvido em PEBD)
I	394	381
II	417	403
III	442	427
IV	471	452

Na tabela 4.2 estão indicadas as temperaturas das relaxações do polietileno de baixa densidade listadas na literatura e obtidas por fluorescência no presente trabalho. Observa-se que os valores obtidos estão sempre dentro das faixas de temperatura apresentadas na literatura.

Tabela 4.2: Temperaturas de relaxações do polietileno de baixa densidade com antraceno dissolvido

relaxação	T(K) - fluoresc.	T(K) - literat.	referências
α	310-330	303-393	38-40, 42, 46, 49
β	230	243-283	33, 42-45, 46, 47
γ	120-150	113-163	33-38, 42, 43

Na tabela 4.3 estão indicadas as temperaturas das relaxações do PVAc listadas na literatura e obtidas por fluorescência no presente trabalho.

Tabela 4.3: Temperaturas (K) de relaxações do PVAc com antraceno dissolvido

relaxação	PVAc/AN [0,005%]	PVAc/AN [0,05%]	PVAc/AN [0,1%]	PVAc literatura	referências
transição vítrea	310	310	310	304	70-73
β	180	240	220	180	70-73

BIBLIOGRAFIA

- [1]. Birks, J.B.; *Photophysics of Aromatic Molecules*; Willey-Interscience, London (1970).
- [2]. Sakurovs, R. e Ghiggino, K.P.; "Temperature dependence of tryptophan and tyrosine luminescence in poly(vinyl alcohol) films", *Aust. J. Chem.*; **34**, 1367 (1981).
- [3]. Sidman, J.W.; "Electronic and vibrational states of anthracene", *J. Chem. Phys.*; **25**, 115-21 (1956).
- [4]. idem ref. [1], Cap. 3, pp. 54-6.
- [5]. Klochkov, V.P. e Smirnova, T.S.; "Fine structure of the luminescence spectrum of anthracene vapours", *Opt. Spectroscop.*; **22**, 464-5 (1967).
- [6]. Klochkov, V.P.; "On the nature of the fine structure of the fluorescence spectrum of anthracene vapours", *Opt. Spectroscop.*; **24**, 19-22 (1968).
- [7]. idem ref. [1], Cap. 4.
- [8]. Chandross, E.A. Ferguson, J. e McRae, E.G.; "Absorption and emission spectra of anthracene dimers", *J. Chem. Phys.*; **45**, 3546-53 (1966).
- [9]. Sabadini, E.; *Tese de Mestrado*; IQ-UNICAMP (1988).
- [10]. Hoyle, C.E.; "Overview of Polymer Photophysics" in: Hoyle, C.E. e Torkelson, J.M. (eds) *Photophysic of Polymers*. ACS Symposium Series, **358**, American Chemical Society, Washington, cap. 1, 2-7 (1987).
- [11]. Winnik, M.A.; "Luminescence Techniques Applied to Polymer Surfaces" in Feast, W.J. e Munro, H.S. (eds) *Polymer Surfaces and Interfaces*. John Wiley & Sons, Chichester, 1-31 (1987).
- [12]. Itagaki, H., Horie, K. e Mita, I.; "Luminescent probe studies of micro-structure and mobility of solid polymers", *Prog. Polym. Sci.*; **15**, 361-424 (1990).
- [13]. Atvars, T.D.Z., Sabadini, E. e Martins-Franchetti, S.M.; "Study of secondary relaxations of polyethylene by photoluminescence technique", *Eur. Polym. J.*; **29**, 1259-64 (1993).

- [14]. Somersall, A.C., Dan, E. e Guillet, J.E.; "Photochemistry of ketone polymers. XI. Phosphorescence as a probe of subgroups motion in polymers at low temperature", *Macromolecules*; **7**, 233-44 (1974).
- [15]. Guillet, J.E.; "Mass Diffusion in Solid Polymers" in Winnik, M.A. (ed) *Photophysical and Photochemical Tools in Polymer Science*, Riedel, Dordrecht, The Netherlands, 467-94 (1986).
- [16]. Jang, Y.T., Phillips, P.J. e Thulstrup, E.W.; "Some comments on the mechanism of orientation of organic solutes in stretched polyethylene", *Chem. Phys. Lett.*; **93**, 66-73 (1982).
- [17]. Coltro, L.; *Tese de Doutorado*; IQ-UNICAMP (1994).
- [18]. Konwerska-Hrabowska, J.; "Solvent-shift effects in polymeric matrix", *J. Mol. Struct.*; **45**, 95-100 (1978).
- [19]. Langlide, F.W., Gisin, M., Thulstrup, E.W. e Michl, J.; "Alignment of solutes in stretched polyethylene. Determination of five, second and fourth moments of the orientation distribution of 2-fluoro-pyrene from polarized fluorescence. Additional evidence for the twisting of weak transition moments by the solvent environment", *J. Phys. Chem.*; **87**, 2901-11 (1983).
- [20]. He, Z., Hammond, G.S. e Weiss, R.G.; "New methods for the determination of dopant site distributions and dopant rates of diffusion in low-density polyethylene films with covalently attached anthryl groups: fluorescence quenching by N,N-dimethylaniline in unstretched, stretched, and swelled films", *Macromolecules*; **25**, 1568-75 (1992).
- [21]. Jenkins, R., Hammond, G.S. e Weiss, R.G.; "Dopant site sizes and dopant of diffusion in low-density polyethylene films with covalently attached pyrenyl groups. Fluorescence quenching by a homologous series of N,N-dialkylanilines in unstretched and stretched films", *J. Phys. Chem.*; **96**, 496-502 (1992).
- [22]. Naciri, J. e Weiss, R.G.; "New methods for determination of dopant site distributions and dopant rates of diffusion in polymer films: emission from pyrenyl groups covalently attached to low-density polyethylene", *Macromolecules*; **22**, 3928-36 (1989).

- [23]. Ramesh, V. e Weiss, R.G.; "Influence of stretched and unstretched low-density polyethylene on the photochemistry of a conformationally labile ketone dopant", *Macromolecules*; **19**, 1486-9 (1986).
- [24]. Radziszewski, J.G. e Michl, J.; "Symmetry assignment of vibrations in anthracene, phenazine, and acridine from infrared dichroism in stretched polyethylene", *J. Chem. Phys.*; **82**(8), 3527-33 (1985).
- [25]. Radziszewski, J.G. e Michl, J.; "Infrared linear dichroism of solutes in stretched polyethylene using Fourier-Transform Spectroscopy. Pyrene", *J. Phys. Chem.*; **85**, 2934-7 (1981).
- [26]. Thulstrup, E.W. e Michl, J.; "A critical comparison of methods for analysis of linear dichroism of solutes in stretched polymers", *J. Phys. Chem.*; **84**, 82-93 (1980).
- [27]. Thulstrup, E.W. e Michl, J.; "Polarized absorption spectroscopy of molecules aligned in stretched polymers", *Spectrochim. Acta*; **44A**, 767-82 (1988).
- [28]. Thulstrup, E.W. e Michl, J. e Eggers, J.H.; "Polarization spectra in stretched polymer sheets. II. Separation of $\pi \rightarrow \pi^*$ absorption of symmetrical molecules into components", *J. Phys. Chem.*; **74**(22), 3868-84 (1970).
- [29]. Thulstrup, E.W. e Michl, J.; "Ultraviolet and infrared linear dichroism: polarized light as a probe of molecular and electronic structure", *Acc. Chem. Res.*; **20**, 192-9 (1987).
- [30]. Mar, A. e Winnik, M.; "End-to-end cyclization of hydrocarbon chains: temperature effects on an intramolecular phosphorescence quenching reaction in solution", *J. Am. Chem. Soc.*; **107**, 5376-82 (1985).
- [31]. Phillip, P.J.; "Mechanism of orientation of aromatic molecules by stretched polyethylene", *Chem. Rev.*; **90**, 425-36 (1990).
- [32]. Thulstrup, E.W. e Michl, J.; *Elementary Polarization Spectroscopy*, VCH Publishers (1989).
- [33]. Hoffman, S.D., Willians, G. e Passaglia, E.; *J. Polym. Sci.*; **C14**, 173 (1966).
- [34]. Hendra, P.J., Passingham, C. e Jones, S.A.; "The effect of cold treatment on the β -relaxation of low density polyethylene", *Eur. Polym. J.*; **27**(2), 127-34 (1991).
- [35]. Illers, K.H.; *Kolloid Z. Z. Polym.*; **231**, 622 (1969).

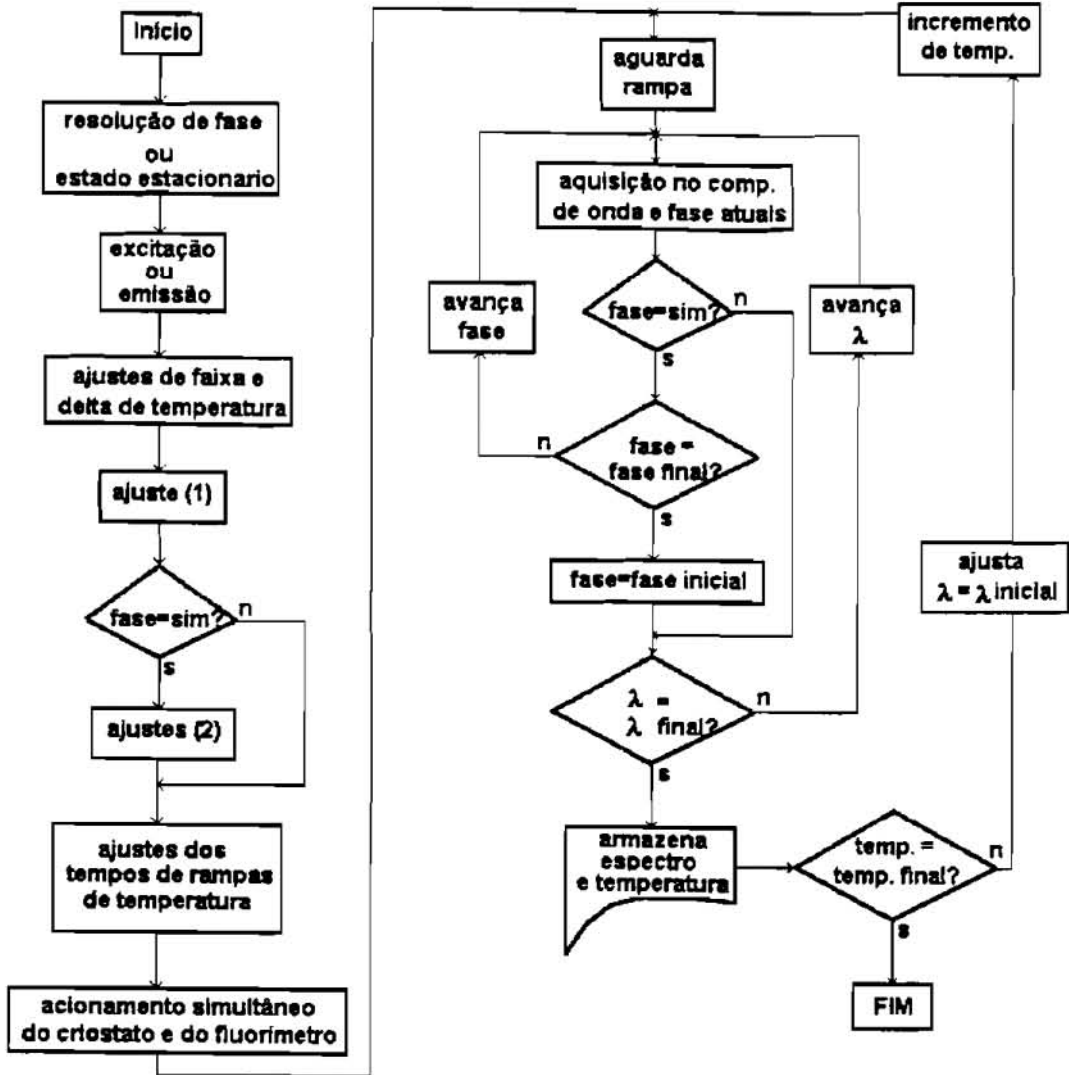
- [36]. Fukui, S. e Hideshima, T.; "Stress relaxation study of γ -loss band in linear polyethylene", *Japan. J. Appl. Phys.*; **16**(1), 159-66 (1977).
- [37]. Fukui, S. e Hideshima, T.; "Effect of nitric acid treatment on γ -loss band in linear polyethylene", *Japan. J. Appl. Phys.*; **16**(3), 497 (1977).
- [38]. Yamada, Y., Kakizaki, M. e Hideshima, T.; "Stress relaxation study of fine structure of γ -loss band of branched polyethylene", *Japan. J. Appl. Phys.*; **21**(2), 352-8 (1982); idem, "Stress relaxation study of fine structure of α -loss band of branched polyethylene", **21**(4), 643-50 (1982).
- [39]. Kakudate, T., Kakizaki, M. e Hideshima, T.; "Comparative study of dielectric, mechanical, e nuclear magnetic relaxations of linear polyethylene. I. Broad-line NMR investigation of line structure of the α and γ loss band observed by dielectric and mechanical measurements", *Japan. J. Appl. Phys.*; **23**, 787-808 (1985).
- [40]. Kakudate, T., Kakizaki, M. e Hideshima, T.; *Japan. J. Appl. Phys.*; **23**, 809-24 (1985).
- [41]. Kakizaki, M. e Hideshima, T.; *J. Macromol. Sci. Phys.*; **8**, 367 (1973).
- [42]. Khanna, Y.P., Turi, E.A., Taylor, T.J., Vickroy, V.V. e Abbott, R.F.; "Dynamic mechanical relaxations in polyethylene", *Macromolecules*; **18**, 1302-9 (1985).
- [43]. Boyer, R.F.; *Macromolecules*; **6**(2), 288 (1973).
- [44]. Glotin, M., Domszy, R. e Mandelkern, L.; "A Raman spectroscopy study of solution crystallized polyethylenes", *J. Polym. Sci. : Polym. Phys.*; **21**, 285-94 (1983).
- [45]. Boyd, R.H.; *Polymer*, **26**, 1123 (1985).
- [46]. Boyd, R.H.; "Strenghts of the mechanical α -, β - and γ - relaxation process in llinear polyethylene", *Macromolecules*; **17**, 903 (1984).
- [47]. Boyer, R.F.; "Glassy transitions in semicrystalline polymers", *J. Polym. Sci. Symp.*; **50**, 189-242 (1975).
- [48]. Davis, G.T. e Eby, R.K.; "Glass transition of polyethylene: volume relaxation", *J. Appl. Phys.*; **44**(10), 4274 (1973).
- [49]. Popli, R., Glotin, M. e Mandelkern, L.; "Dynamic mechanical studies of α and β relaxations of polyethylenes", *J. Polym. Sci. : Polym. Phys.*; **22**, 407 (1984).

- [50].Axelson,D.E. e Mandelkern,L.; *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*; **16**, 113 (1978).
- [51].Popli,R. e Mandelkern,L.; "The transitions in ethylene copolymers: the β -transition", *Polym. Bull.*; **9**, 260 (1983).
- [52].Stehling,F.C. e Mandelkern,L.; *J. Polym. Sci. : Polym. Lett.*; **7**, 55 (1969).
- [53].Stehling,F.C. e Mandelkern,L.; *Macromolecules*; **3**, 242 (1973).
- [54].Alberola,N., Cavaille,J.Y. e Perez,J.; "Mechanical spectrometry of alpha relaxations of high-density polyethylene", *J. Polym. Sci. : Polym. Phys.*; **28**, 569 (1990).
- [55].Manual de operações do amplificador lock-in SR-530 Stanford Research Systems.
- [56].Manual de operações do amplificador lock-in 5209 EG&G Princeton Applied Research.
- [57].Rabek,J.F.; *Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics*; John Willey & Sons, Avon (1982).
- [58].Talhavini,M. e Atvars,T.D.Z.; "Modificações em um espectrofluorímetro para o uso dedicado ao estudo de relaxações em polímeros", *Química Nova*; aceito para publicação (1994).
- [59].Dekkers,J.J., Hoorweg,G.Ph., MaClean,C. e Velthorst,N.H.; "Fluorescence and phosphorescence polarization of molecules oriented in stretched polymers. General description", *Chem. Phys. Lett.*; **19**(4), 517 (1973).
- [60].Sabadini,E. e Atvars,T.D.Z.; "Estudo de relaxações em polímeros usando sonda luminescente", *Química Nova*; **12**, 318 (1989).
- [61].Shaver,J.M. e McGown,L.B.; "Generation of a new spectral format, the lifetime synchronous spectrum (LiSS), using phase-resolved fluorescence spectroscopy", *Appl. Spectroscop.*; **48**(6), 755-60 (1994).
- [62].Ritenour-Hertz,P.M. e McGown,L.B.; "Phase-resolved fluorescence spectral fingerprinting of petrolatums", *Appl. Spectroscop.*; **48**(1), 73-9 (1991).
- [63].Martins-Franchetti,S.M.; *Tese de Doutorado*; IQ-UNICAMP (1992).

- [64]. Rashba, E.I. e Sturge, M.D.; *Modern Problems in Condensed Matter Sciences - Vol III Excitons*; North-Holland Publishing Company, Netherlands (1982).
- [65]. Rockwitz, K.D. e Bässler, H.; "Energy-dependent incoherent singlet exciton motion in an amorphous organic solid (polyvinylcarbazole)", *Chem. Phys.*; **70**, 307 (1982).
- [66]. Stein, A.D., Peterson, K.A. e Fayer, M.D.; "Dispersive excitation transport at elevated temperatures (50-298K): experimenters and theory", *J. Chem. Phys.*; **92**(9), 5622 (1990).
- [67]. Atvars, T.D.Z. e Martins-Franchetti, S.M.; "Photoluminescence study of β relaxation of polyethylene blends", *J. Appl. Polym. Sci.*; **50**, 1591 (1993).
- [68]. Reneker, D.H. e Mazur, J.; *Polymer*, **24**, 1387 (1983).
- [69]. Meirovich, E.; "ESR observations on stretching-induced molecular mobility and partitioning among sites in polyethylene films", *J. Phys. Chem.*; **88**, 2629 (1984).
- [70]. Dibbern-Brunelli, D.; *Tese de Doutorado*; IQ-UNICAMP (1994).
- [71]. de Oliveira, M.G.; *Tese de Doutorado*; IQ-UNICAMP (1993).
- [72]. Talhavini, M., Dibbern-Brunelli, D., Coltro, L., Elias, C.A.B., de Oliveira, M. e Atvars, T.D.Z.; "Fluorescence spectra of anthracene dissolved in vinylic and olefinic polymers", *J. Braz. Chem. Soc.*; aceito para publicação (1994).
- [73]. Dibbern-Brunelli, D. e Atvars, T.D.Z.; "Study of miscibility of poly(vinyl acetate) and poly(vinyl alcohol) blends by fluorescence spectroscopy", *J. Appl. Polym. Sci.*; aceito para publicação (1995).

APÊNDICE

Diagrama de blocos representando as funções básicas do programa que controla o amplificador lock-in e os monocromadores.



Ajuste (1): definição dos comprimentos de onda inicial e final, do incremento de comprimento de onda, do tempo de integração e do número de aquisições por comprimento de onda.

Ajuste (2): definição do número de fases a serem adquiridas e quais serão os valores dessas fases. Ao contrário do espaçamento entre os comprimentos de onda de um espectro, a separação entre as fases de vários espectros não necessita ser constante; pode-se escolher, entre duas fases consecutivas, separações mínimas de 0,01 μ .

Antes de se definir as fases de aquisição, para o caso de se trabalhar com resolução de fases, deve-se ajustar o monocromador de emissão no mesmo comprimento de onda de excitação e então efetuar-se a "autofase"; tal função realiza uma busca automática de forma a ajustar a fase do detector para que o sinal de espalhamento seja maximizado, esta fase específica será então utilizada pela subrotina de aquisição como "fase zero", e será descontada de todas as medidas subsequentes.

No diagrama não estão representadas as rotinas de tratamento dos dados adquiridos; tais rotinas envolvem diversos loops para a busca de máximos e mínimos dos espectros de forma que sua representação complicaria desnecessariamente o diagrama.

Na verdade, as rotinas de aquisição de dados com e sem resolução de fases são programas que rodam de forma independente, e são acessados por um terceiro programa. O tratamento de dados é atualmente realizado por um quarto programa, o qual calcula as áreas dos espectros, obtém os máximos de intensidade e relações entre máximos; este último programa também gera os arquivos de superfícies (intensidade *versus* fase *versus* comprimento de onda; intensidade *versus* fase *versus* temperatura, intensidade *versus* comprimento de onda *versus* temperatura e polarização *versus* comprimento de onda *versus* temperatura).