

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA**



110000012



***Sahori Barbosa Yamaki***

***Orientadora: Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars***

**ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE SONDAS E  
MARCADORES APLICADA AO ESTUDO DE PROCESSOS DE  
RELAXAÇÕES EM POLIETILENO, POLI(ACETATO DE  
VINILA) E COPOLÍMEROS DE ETILENO-CO-ACETATO DE  
VINILA**

**TESE DE DOUTORADO**

**CAMPINAS, ABRIL DE 2002.**

*i*

**UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL**

UNIDADE IQ  
Nº CHAMADA T/UNICAMP  
Y14e  
V \_\_\_\_\_ EX \_\_\_\_\_  
TOMBO BCI 509/2  
PROC 16.837/02  
C \_\_\_\_\_ D 2  
PREÇO R\$ 11,00  
DATA 12/09/02  
Nº CPD \_\_\_\_\_

*Y14e*

CM00173373-5

BIB ID 256972

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

Y14e

**Yamaki, Sahori Barbosa**

**Espectroscopia de fluorescência de sondas e marcadores aplicada a processos de relaxações em polietileno, poli(acetato de vinila) e copolímeros de etileno-co-acetato de vinila / Sahori Barbosa Yamaki. – Campinas, SP: [s.n], 2002.**

**Orientadora: Teresa Dib Zambon Atvars.**

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

**1. Espectroscopia de fluorescência. 2. Processos de relaxações. 3. Copolímeros de etileno acetato de vinila. I. Atvars, Teresa Dib Zambon. II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.**

*Eu dedico esta tese ao Marcos,  
a meus pais, meus irmãos  
e, especialmente, ao Giordano,  
Chiara e Henrique.*

## **AGRADECIMENTOS**

À professora Teresa, meus agradecimentos especiais, pela orientação, constante apoio, dedicação e, principalmente, pela amizade.

Ao Marcos por todo o amor, apoio, compreensão e, principalmente, por estar sempre ao meu lado.

Aos meus pais e minha família, pelo apoio e tudo mais.

Ao professor Richard Weiss, da Georgetown University, por colocar à minha disposição seu laboratório, seus conhecimentos, sua orientação e sua amizade.

Ao pessoal do laboratório, Walmir, Tatiana, Marcelo e Andréia pela amizade e pelo privilégio de poder trabalhar com um pessoal tão bem humorado.

À Sayuri, pela ajuda nos cálculos dos volumes do AN e do PI, pela amizade e pelas delícias da culinária japonesa. À Helena e ao Vavá pela eterna amizade.

Ao Oliver, Hui, Caihua, Ming, Jin-gi, Massahiro e ao Nikolai pelo apoio, amizade e pela adorável convivência.

Ao Instituto de Física da Unicamp, especialmente ao Claudemir, pela ajuda no conserto dos equipamentos do laboratório.

À FAPESP, pela concessão da bolsa de Doutorado e pelo financiamento de inúmeros projetos que permitiram o desenvolvimento deste e de muitos outros trabalhos.

À FAEP pela prorrogação da bolsa de doutorado.

Ao pessoal técnico-científico do Instituto de Química da Unicamp, ao pessoal do CEMEQ e a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização desta tese.

**ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE SONDAS E DE MARCADORES  
APLICADA AO ESTUDO DOS PROCESSOS DE RELAXAÇÕES DE  
POLI(ETILENO), POLI(ACETATO DE VINILA) E COPOLÍMEROS DE ETILENO-  
CO- ACETATO DE VINILA.**

Autor: Sahori Barbosa Yamaki

Orientadora: Teresa Dib Zambon Atvars

**RESUMO**

Neste trabalho foi feito um estudo da micromorfologia e dos processos de relaxações referentes à superfície e à massa de filmes de poli(acetato de vinila), polietileno de alta e de baixa densidade e copolímeros de etileno acetato de vinila com 9, 18, 25, 33 e 40% em massa de acetato de vinila. A técnica de análise empregada foi a espectroscopia de fluorescência, em condições fotoestacionárias e com resolução temporal, do antraceno (AN), do pireno (PI) sorvidos nos filmes poliméricos e de grupos pirenila ligados covalentemente.

Através do estudo da variação do espectro de fluorescência do AN e do PI em função da temperatura se observou que os copolímeros analisados apresentam processos de relaxações bastante complexos, cujos comportamentos dependem fortemente do teor de acetato de vinila.

A análise das propriedades fotofísicas do PI e do AN demonstrou que tanto a superfície quanto a massa destes filmes poliméricos apresentam mesma micropolaridade porém com diferenças nos processos de relaxações, resultados estes que sugerem que as moléculas sonda se encontram-se localizadas em ambientes de mesma micropolaridade porém, com diferentes mobilidades.

Os resultados referentes à massa foram, também, usados como comparação para se avaliar o efeito do processo de estiramento macroscópico sobre as propriedades dos polímeros analisados e mostraram que o processo de estiramento provoca alterações morfológicas nas matrizes poliméricas, fazendo com que as moléculas sofram um deslocamento para diferentes regiões: para a interface amorfo

cristalino, no caso dos polímeros semicristalinos e para regiões próximas a grupos acetato, nos polímeros com baixa cristalinidade.

Fez parte, ainda, deste trabalho, o uso de uma metodologia que permitiu que grupos luminescentes (grupos pirenila) fossem ligados covalentemente às cadeias poliméricas. A sensibilidade maior a relaxações referentes a movimentos de grupos metilênicos juntamente com a similaridade entre as propriedades fotofísicas, tais como relação das intensidades das bandas  $I_1/I_3$  e tempo de decaimento dos marcadores ligados aos copolímeros e aos polietilenos demonstraram que tais grupos fluorescentes estariam preferencialmente ligados nas seqüências metilênicas.

**FLUORESCENCE SPECTROSCOPY OF PROBES AND LABELS APPLIED TO THE STUDY OF RELAXATION PROCESS OF POLY(ETHYLENE), POLY(VINYL ACETATE) AND ETHYLENE-CO-VINYL ACETATE COPOLYMERS.**

Author: Sahori Barbosa Yamaki

Adviser: Teresa Dib Zambon Atvars

**ABSTRACT**

Here, steady-state and dynamic fluorescence from pyrene and anthracene groups are used to investigate the micromorphology and relaxation process of high (HDPE) and low (LDPE) density poly(ethylene)s, poly(vinyl acetate) (PVAC) and several random ethylene-co-vinyl acetate (EVA) copolymers with defined monomer compositions. The objectives of this work were divided in three parts: obtaining and comparing information about the surface and bulk characteristics, the study of the effect of stretching on the properties of polymer matrix and the comparison of the photophysical properties of pyrene with those of pyrenyl groups attached to the polymer matrix.

The results obtained show that molecular probes at the surface experience microregions with the same polarity of those molecules located in the bulk, although they are located on average in more mobile sites.

The comparisons between the photophysical properties of the dopant molecules in stretched and in unstretched polymer films provided some insights about of the strain stress on the polymer microstructure and on the translocation of the probe toward a new environment.

Finally, the last part, was related to the comparison of photophysical properties of pyrene with those of pyrenyl groups attached to the polymer matrix. Pyrenyl attachment was achieved by irradiation of 1-pyrenyldiazomethane sorbed into polymer films. Similarities among the  $I_1/I_3$  intensity band ratios and the decay constants for pyrenyl-EVA and pyrenyl-PE suggests that attachment occurs preferentially to methylenic segments of the copolymer chains.

## Curriculum Vitae

### I - FORMAÇÃO

**Mestrado Físico-Química, Unicamp (1994-1996)**

Título: "Análise de polímeros vítreos através de sondas moleculares fotocromáticas."

Orientadora: Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars

**Bacharelado em Química Tecnológica Unicamp (1989-1993)**

**Curso Técnico em Química ETECAP (1986-1988).**

### II - EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

**Estágio no exterior**

**GEORGETOWN UNIVERSITY– WASHINGTON D.C.- 05 a 08/00**

"Synthesis and attachment of fluorescent probes in polyethylene, polyvinyl acetate and polyethylene-co-vinyl acetate copolymers."

**UNICAMP - INICIAÇÃO CIENTÍFICA - 1993**

"Estudo de fatores que acelerem o processo de sedimentação no OLR (Óleo Leve de Reciclo)."- Profa. Dra. Luzia Koike

**UNICAMP - INICIAÇÃO CIENTÍFICA - 1991**

"Análise da Fração Ácida de petróleos pertencentes à Bacia de Alagoas - Segipe Síntese de Biomarcadores Ácidos Terpênicos." - Profa. Dra. Luzia Koike

**UNICAMP - INICIAÇÃO CIENTÍFICA - 1990**

"Análise da Fração Cetônica do Querosene de Aviação. Síntese de Biomarcadores Aromáticos." - Profa. Dra. Luzia Koike

### III - PUBLICAÇÕES

1 – Prado, E.A.; Yamaki, S. B.; Atvars, T.D.Z.; "Static and dynamic fluorescence of Pyrene as probes of site polarity and morphology in ethylene-co-vinyl acetate copolymers." *J. Phys. Chem. B.* 104 (25) 5905-5914, (2000).

2 – Yamaki, S. B.; Pedroso, A.G.; Atvars, T.D.Z. "O estado vítreo no curso de graduação em química (Físico-química)" *Química Nova*, 25, 330-334 (2002).

3- Yamaki, S. B.; Prado, E. A.; Atvars, T. D. Z. "Phase transitions and relaxation processes in ethylene-vinyl acetate copolymers probed by fluorescence spectroscopy."; in press *Eur. Polym. J.* (2002).

4 - Virgil, M. R.; Bravo, J. Baselga, J.; Yamaki, S. B.; Atvars, T.D.Z. "Micromorphology and relaxation processes of low density polyethylene probed by fluorescence spectroscopy." ;in press *Cur. Org. Chem.* (2002).

5 - Christoff, M.; Yamaki, S. B.; Oliveira, M. G. ; Atvars, T.D. Z. "Detection of residual acidic groups in poly(n-alkyl methacrylate)s using photophysical and photochemical.", submetido ao *J. Macrom. Sci. – Pure and Appl. Chem.* (2001).

6 - Yamaki, S. B.; Atvars, T.D.Z.; Weiss, R. G. "Selective attachment of Pyrenyl groups to ethylene-co-ethyl-acetate copolymers: dynamic and static fluorescence spectroscopy"; Submetido a *J. Photochem. Photob. Sci.* (2002).

#### **IV - Trabalhos apresentados em congresso (últimos 3 anos)**

**"Estudos de relaxações em copolímeros de etileno-co-acetato de vinila (EVA) por fluorescência e por análise dinâmico mecânica (DMA)"** –VI Congresso de Brasileiro de Polímeros – Gramado – 2001.

**"Photophysical properties and relaxation processes of EVA copolymers labelled with Pyrene."** – XII<sup>th</sup> Inter -American photochemical society conference (IAPS) – Córdoba (Argentina) – 2001, Book of Abstracts LVIII , Short talk.

**"Epifluorescence microscopy and relaxation processes in polymer blends."** – Interamerican workshop on photochemistry, photophysics and spectroscopy in organized media – Ascochinga-Córdoba Argentina (2001) - Book of Abstracts 27-28, Plenary lecture

**"Micromorphology of polymer bulk and surface by fluorescence spectroscopy. "**, - Photophysics and photochemistry – Estoril - Portugal(2000) - Book of Abstracts, P.193

**"Processos de Relaxações de EVAs usando sondas fluorescentes";** – Reunião Anual da SBQ – Poços de Caldas (2000) – Abstract FT002

**"Estudos de relaxações de polietileno (PE), poli(acetato de vinila) (PVAC) e etileno-co-acetato de vinila (EVA) usando sondas fluorescentes: pireno e antraceno."** - VI Congresso Latinoamericano de Fotoquímica e Fotobiologia – Teresópolis (1999) – Abstract P58.

**"Alguns processos fotofísicos e fotoquímicos aplicados à ciência de polímeros."** – V Congresso Brasileiro de Polímeros – Águas de Lindóia (1999). - Plenary lecture.

**"Descrição de alguns processos fotofísicos e fotoquímicos aplicados à propriedade de polímeros."** - VI Encontro Latino-americano de Fotoquímica e Fotobiologia – Teresópolis – Abstract MC16 (1999), short talk.

## ÍNDICE

	Pg.
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xxi
ÍNDICE DE ESQUEMAS .....	xxii
<b>I – INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
I.1 – Propriedades e processos de relaxações dos polímeros.....	2
I.1a – Polietilenos (PE).....	2
I.1b – Poli(acetato de vinila) (PVAC) .....	9
I.1c – Poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA).....	11
I.2 – Algumas aplicações da espectroscopia de luminescência ao estudo de sistemas poliméricos.....	14
I.2a – Sítios preferenciais de localização das moléculas luminescentes nas matrizes poliméricas.....	16
I.2b – Tipos e tamanhos das cavidades dos polímeros.....	20
I.2c – Orientação das moléculas fluorescentes dentro das matrizes poliméricas.....	23
I.2d – Tempo de relaxação das cadeias poliméricas e alargamento espectral.....	26
<b>I.3 – OBJETIVOS DESTE TRABALHO.....</b>	<b>31</b>
<b>II – PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>33</b>
II.1 – Materiais.....	33
II.2 – Métodos para caracterização dos filmes poliméricos.....	34
II.2a – Análise termogravimétrica (TGA).....	34
II.2b – Difração de raios-X.....	34
II.2c – Cromatografia por permeação em gel (GPC).....	34
II.2d – Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	35
II.2e – Análise dinâmico mecânica (DMA).....	35
II.2f – Processo de estiramento dos filmes poliméricos .....	35
II.3 – Preparação dos filmes poliméricos.....	36
II.3a – Filmes puros.....	36
II.3b – Filmes com fluoróforos.....	37
II.3c – Dissolução na massa dos filmes poliméricos.....	37
II.3d – Sorção na superfície.....	38
II.3e – Difusão das sondas nas matrizes poliméricas.....	39
II.3f – Influência da presença de oxigênio molecular no decaimento de intensidade de fluorescência em função da temperatura.....	39
II.3g – Modificação química dos polímeros – Grupos pirenila ligados covalentemente às cadeias poliméricas.....	40
II.4 – Espectroscopia de fluorescência em condições fotoestacionárias.....	42
II.5 – Espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo.....	44

II.6 – Cálculo do volume ocupado por uma molécula de AN e de PI.....	45
<b>III – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>46</b>
III.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS.....	46
III.1a – Cromatografia por permeação em gel (GPC).....	46
III.1b – Análise termogravimétrica.....	47
III.1c – Difração de raios-X.....	50
III.1d – Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	54
III.1e – Análise dinâmico-mecânica (DMA).....	58
III.2 – ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA.....	63
III.2.1 – ANÁLISE DA MASSA DOS FILMES POLIMÉRICOS.....	63
III.2.1a – Propriedades fotofísicas do pireno sorvido na massa dos filmes.....	63
III.2.1b – Propriedades fotofísicas do antraceno na massa dos filmes poliméricos.....	68
III.2.1c – Análise dos processos de relaxações referentes à massa dos filmes poliméricos.....	71
III.2.1d – Curvas de $I_F \times T$ dos fluoróforos na massa dos polímeros.....	73
III.2.1e – Modelo Cinético – Equação de Arrhenius.....	89
III.2.1f – Análise dos processos de relaxações e o efeito do alargamento inhomogêneo.....	99
III.2.2 – ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DOS FILMES POLIMÉRICOS.....	105
III.2.2a – Curvas de $I_F \times T$ referentes à superfície dos filmes poliméricos.....	108
III.2.3 - EFEITO DO ESTIRAMENTO SOBRE AS PROPRIEDADES DOS POLÍMEROS.....	114
III.2.3a - Efeito do estiramento sobre os processos de relaxações dos polímeros.....	120
III.2.4 - USO DE MARCADORES FLUORESCENTES.....	127
III.2.4a – Tempo de decaimento de fluorescência dos grupos pirenila.....	137
III. 2.4b – Processos de relaxações dos polímeros com os marcadores.....	140
<b>IV – CONCLUSÕES.....</b>	<b>145</b>
<b>V – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>147</b>
<b>APÊNDICE.....</b>	<b>158</b>
APÊNDICE I – Resumo com as temperaturas dos processos de relaxações dos PEs, PVAC e dos EVAs.....	158
APÊNDICE II – Técnica de espectroscopia de fluorescência com resolução temporal.....	160
APÊNDICE III – Resumo dos dados obtidos no cálculo do volume ocupado pelas moléculas de AN e de PI.....	164

## ÍNDICE DE FIGURAS

<u>Figura 1</u> – Arranjo de cadeias poliméricas na forma de lamelas.....	3
<u>Figura 2</u> – Modelo de estrutura proposto para o PE contendo pireno, mostrando as regiões cristalinas, amorfas e interfaces.....	17
<u>Figura 3</u> – Alterações estruturais do Hg(HDz) <sub>2</sub> durante os processos de foto e termoisomerização.....	21
<u>Figura 4</u> – Alterações estruturais do DAB durante os processos de foto e de termoisomerização .....	21
<u>Figura 5</u> – Efeito da relaxação do solvente sobre a emissão de fluorescência do fluoróforo.....	27
<u>Figura 6</u> – Fotografia do molde utilizado na preparação dos filmes poliméricos.....	36
<u>Figura 7</u> – Posicionamento dos filmes para análise (a) da superfície e (b) da massa interior dos polímeros.....	43
<u>Figura 8</u> – Curva genérica de distribuição de massas molares usada para ilustrar os cálculos de $\bar{M}_n$ , $\bar{M}_w$ e Polidispersidade de polímeros.....	46
<u>Figura 9</u> – Curvas de TG dos PEBD, PEAD, PVAC e EVAs (9, 18, 25, 33 e 40).....	48
<u>Figura 10</u> – Derivada primeira em relação à temperatura das curvas termogravimétricas do PEBD, PEAD, PVAC e EVAs (9, 18, 25, 33 e 40).....	49
<u>Figura 11</u> – Difratogramas de Raios-X do PEAD, PEBD, EVAs (9, 18, 25, 33 e 40) e PVAC.....	51
<u>Figura 12a</u> – Difratogramas dos filmes de PEAD, PEBD, EVA9 e EVA18 obtidos a 298 K, 348 K, 423 K.....	52
<u>Figura 12b</u> – Difratogramas dos filmes de EVAs 25, 33 e 40 e PVAc obtidos a 298 K, 348 K, 423 K.....	53
<u>Figura 13</u> – Curvas de DSC do PEAD, PEBD, PVAC e EVAs.....	55
<u>Figura 14</u> – Dependência do (a) módulo de armazenamento (E'), (b) módulo de perda (E'') e (c) tan( $\delta$ ) com a temperatura para amostras de PE, PVAC e para os EVAs.....	60
<u>Figura 15</u> – Espectros de fluorescência do PI sorvido na massa de: (1) PEAD, (2) PEBD, (3) EVA9, (4) EVA18, (5) EVA25, (6) EVA33, (7) EVA40 e (8) PVAC. Temperatura ambiente.....	64
<u>Figura 16</u> – Curva de decaimento de fluorescência do PI sorvido em PEAD, obtida a T=298 K.....	67
<u>Figura 17</u> – Espectro de Fluorescência do AN na massa interior de (1) PEAD, (2) PEBD, (3) EVA9, (4) EVA18, (5) EVA25, (6) EVA33, (7) EVA40 e (8) PVAC.....	69
<u>Figura 18</u> – Curva de decaimento de fluorescência do AN sorvido em PEAD, obtida a T= 298 K.....	70
<u>Figura 19</u> – Espectro de fluorescência do (a) PI e (b) do AN na massa de PEAD em função da temperatura.....	72

<b>Figura 20</b> – Curvas de Intensidade de fluorescência versus temperatura do PI sorvido em PEBD, EVA25 e PVAC. Primeiras e segundas varreduras obtidas para duas amostras diferentes do mesmo material. (Duplicatas de medidas e de amostras).....	74
<b>Figura 21</b> – Intensidade de fluorescência integrada e normalizada versus temperatura para (a) AN e (b) PI em PEBD e em PEAD (○) primeira e (●) segunda varreduras.....	77
<b>Figura 22</b> – Intensidade de fluorescência integrada e normalizada versus temperatura para (a) PI e (b) AN em PVAC. (●) primeira e (○)segunda varreduras.....	79
<b>Figura 23</b> – Intensidade de Fluorescência integrada e normalizada versus temperatura para (a) AN e (b) PI em: EVA-9, EVA-18, EVA-25, EVA-33 e EVA-40. (●) Primeira e (○)segunda varreduras.....	83
<b>Figura 24.1</b> - Gráfico de Arrhenius para AN sorvido em PEBD (●) Primeira e (○) segunda varreduras: (a) Curva completa, a parte sombreada corresponde ao trecho ampliado; (b) Ampliação do início da curva.....	91
<b>Figura 24.2</b> - Gráfico de Arrhenius para PI sorvido em PEBD (●) Primeira e (○) segunda varreduras: (a) Curva completa, (b) Ampliação do início da curva.....	91
<b>Figura 24.3</b> - Gráfico de Arrhenius para AN sorvido em PEAD (●) Primeira e (○) segunda varreduras: (a) Curva completa, (b) Ampliação do início da curva.....	92
<b>Figura 24.4</b> - Gráfico de Arrhenius para PI sorvido em PEAD (●) Primeira e (○) segunda varreduras: (a) Curva completa, (b) Ampliação do início da curva.....	92
<b>Figura 25.1</b> – Gráfico de Arrhenius para PI sorvido em PVAC (●) Primeira e (○) segunda varreduras: (a) Curva completa, (b) Ampliação do início da curva.....	93
<b>Figura 25.2</b> – Gráfico de Arrhenius para AN sorvido em PVAC (●) Primeira e (○) segunda varreduras: (a) Curva completa, (b) Ampliação do início da curva. ....	93
<b>Figura 26.1</b> – Gráfico de Arrhenius para AN sorvido em EVA9 (●) Primeira e (○) segunda varreduras: (a) Curva completa, (b) Ampliação do início da curva. ....	94
<b>Figura 26.2</b> – Gráfico de Arrhenius para PI sorvido em EVA9 (●) Primeira e (○) segunda varreduras: (a) Curva completa, (b) Ampliação do início da curva.....	94
<b>Figura 26.3</b> –Gráfico de Arrhenius para AN sorvido em EVA18 (●) Primeira e (○) segunda varreduras: (a) Curva completa, (b) Ampliação do início da curva.....	95
<b>Figura 26.4</b> – Gráfico de Arrhenius para PI sorvido em EVA18 (●) Primeira e (○) segunda varreduras: (a) Curva completa, (b) Ampliação do início da curva. ....	95
<b>Figura 26.5</b> –Gráfico de Arrhenius para AN sorvido em EVA25 (●) Primeira e (○) segunda varreduras: (a) Curva completa, (b) Ampliação do início da curva. ....	96
<b>Figura 26.6</b> – Gráfico de Arrhenius para PI sorvido em EVA25 (●) Primeira e (○) segunda varreduras: (a) Curva completa, (b) Ampliação do início da curva.....	96

<b>Figura 26.7</b> – Gráfico de Arrhenius para AN sorvido em EVA33 (●) Primeira e (○) segunda varreduras: (a) Curva completa, (b) Ampliação do início da curva.....	97
<b>Figura 26.8</b> – Gráfico de Arrhenius para PI sorvido em EVA33 (●) Primeira e (○) segunda varreduras: (a) Curva completa, (b) Ampliação do início da curva. ....	97
<b>Figura 26.9</b> – Gráfico de Arrhenius para AN sorvido em EVA40 (●) Primeira e (○) segunda varreduras: (a) Curva completa, (b) Ampliação do início da curva. ....	98
<b>Figura 26.10</b> – Gráfico de Arrhenius para PI sorvido em EVA40 (●) Primeira e (○) segunda varreduras: (a) Curva completa, (b) Ampliação do início da curva.....	98
<b>Figura 27</b> – Variação do comprimento de onda do pico da banda I do espectro do PI sorvido em PEAD, em função da temperatura.....	100
<b>Figura 28</b> – FWHM (cm <sup>-1</sup> ) da banda vibracional I <sub>1</sub> do espectro de fluorescência do PI na massa dos filmes poliméricos.....	101
<b>Figura 29</b> – Espectro de fluorescência do PI depositado na ( - - - ) superfície e na ( — ) massa dos filmes poliméricos.....	106
<b>Figura 30</b> – Espectro de fluorescência do AN depositado na ( - - - ) superfície e na ( — ) massa dos filmes poliméricos.....	107
<b>Figura 31</b> – Curvas de I <sub>FXT</sub> de (a) PI e (b) AN depositados na (●) massa e na (○) superfície dos filmes de PEAD e de PEBD. ....	110
<b>Figura 32</b> – Curvas de I <sub>FXT</sub> de (a) PI e de (b) AN depositados na (●) massa e na (○) superfície dos filmes de PVAC. ....	111
<b>Figura 33</b> – Curvas de I <sub>FXT</sub> de (a) PI e (b) AN depositados na (●) massa e na (○) superfície dos filmes dos EVA9, 18, 25, 33 e 40.....	113
<b>Figura 34</b> – Espectro de fluorescência do PI depositado nos filmes ( — ) estirados e ( - - - ) não estirados.....	115
<b>Figura 35</b> – Espectro de fluorescência do AN depositado nos filmes ( — ) estirados e ( - - - ) não estirados.....	116
<b>Figura 36</b> – Alterações no posicionamento das moléculas de AN dentro da matriz polimérica. (a) Antes do estiramento e (b) após o estiramento da matriz polimérica. ....	117
<b>Figura 37</b> - Curva de decaimento de fluorescência (a) do PI e (b) do AN depositados em PEAD estirado.....	118
<b>Figura 38</b> - Curvas de I <sub>FXT</sub> do (a) PI e do (b) AN depositados na massa dos filmes de PEAD e de PEBD: (○) estirados e (●) não estirados.....	121
<b>Figura 39</b> – Curvas de I <sub>FXT</sub> do PI depositado na massa dos filmes de PVAC (○) estirados e (●) não estirados. ....	123

<u>Figura 40</u> – Curvas de I <sub>FT</sub> de (a) PI e de (b) AN depositados na massa dos filmes dos EVAs 9, 18, 25, 33 e 40 (○) estirados e (●) não estirados.....	125
<u>Figura 41</u> – Espectro de absorção UV/VIS do filme de PEBD: dopado com PDM, (___) antes e (—) após irradiação e limpeza exaustiva do filme polimérico.....	129
<u>Figura 42</u> – Espectros eletrônicos de absorção UV/VIS dos filmes de PEAD, PEBD, EVA9, EVA18, EVA25, EVA33 e PVAC contendo grupos pirenila covalentemente ligados às suas cadeias.....	130
<u>Figura 43</u> – Espectros de fluorescência e de excitação, respectivamente, dos filmes de (a) e (b) PEAD; (c) e (d) PEBD contendo grupos pirenila ligados covalentemente às suas cadeias poliméricas.....	131
<u>Figura 44</u> – Espectros de fluorescência e de excitação dos filmes de: (a) e (b) PVAC contendo grupos pirenila ligados covalentemente às suas cadeias poliméricas.....	132
<u>Figura 45</u> – Espectro de fluorescência dos filmes dopados com PDM após irradiação e antes da remoção dos grupos luminóforos não ligados covalentemente : EVA9, EVA18, EVA25, EVA33 e PVAC.....	133
<u>Figura 46</u> – Representação da reação de inserção do carbeno nas ligações C-H ao longo das cadeias dos PEs.....	134
<u>Figura 47</u> – Possíveis sítios para a ocorrência de inserção de grupos pirenila nos grupos pendentes dos EVAs e das cadeias do PVAC.....	135
<u>Figura 48</u> - Curvas de I <sub>FT</sub> de (a) PEAD e (b) PEBD contendo grupos pirenila ligados (○) e PI sorvido (●) nas matrizes poliméricas.....	141
<u>Figura 49</u> - Curvas de I <sub>FT</sub> para o PI (●) sorvido e (○) do pirenila ligado em PVAC.....	142
<u>Figura 50</u> – Curvas de I <sub>FT</sub> (●) do PI depositado e (○) do pirenila em: (a) EVA9, (b) EVA18, (c) EVA25 e (d) EVA33.....	143
<u>Figura 51</u> - Representação esquemática de um espectrofluorímetro baseado nas medidas de TCSPC.....	160

## ÍNDICE DE TABELAS

<u>Tabela 1</u> – Tipos de experimentos com detecção de luminescência.....	15
<u>Tabela 2</u> – Condições para o preparo dos filmes por prensagem.....	36
<u>Tabela 3</u> – Valores de $\bar{M}_n$ , $\bar{M}_w$ e Polidispersidade dos polímeros estudados, obtidos por GPC.....	47
<u>Tabela 4</u> – Teor de acetato de vinila dos copolímeros.....	50
<u>Tabela 5</u> – Grau de cristalinidade obtidos através dos difratogramas de raio-X dos polímeros e copolímeros.....	50
<u>Tabela 6</u> – Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de fusão ( $T_f$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) e grau de cristalinidade ( $w_{c,h}$ ) dos polímeros, determinados por DSC.....	56
<u>Tabela 7</u> – Temperaturas de relaxações dos PEs, PVAC e dos EVAs determinadas por DMA.....	61
<u>Tabela 8</u> – Algumas propriedades físicas dos polímeros e copolímeros estudadas neste trabalho: porcentagem em massa de VAc, % $m_{VAc}$ ; grau de cristalinidade determinados por DSC ( $w_{c,h}$ ) e determinado por difração de raios-X ( $w_{c,x}$ ), massas molares e polidispersidades, temperaturas de fusão ( $T_f$ ), de transição vítrea ( $T_g$ ) e de relaxações.....	62
<u>Tabela 9</u> – Relação de intensidades $I_1/I_3$ e $\tau$ (ns) do espectro de fluorescência do PI sorvido na massa das diversas matrizes poliméricas.....	65
<u>Tabela 10</u> – Parâmetros, bi e mono-exponenciais, de ajuste das curvas de decaimento de fluorescência do PI na massa dos filmes poliméricos. $\lambda_{exc} = 373$ nm; $\lambda_{em} = 394$ nm.....	68
<u>Tabela 11</u> – Tempo de decaimento de fluorescência do AN sorvido na massa das diversas matrizes poliméricas, obtidos à temperatura ambiente. $\lambda_{exc} = 357$ nm; $\lambda_{em} = 426$ nm.....	70
<u>Tabela 12(a)</u> – Processos de relaxações do PEAD, do PEBD e do PVAC determinados por espectroscopia de fluorescência do AN e do PI sorvidos na massa das matrizes poliméricas.....	86
<u>Tabela 12(b)</u> – Processos de relaxações dos EVAs determinados por espectroscopia de fluorescência do AN e do PI sorvidos na massa das matrizes poliméricas.....	87
<u>Tabela 13</u> – Dados espectroscópicos do PI e do AN nos diversos polímeros: m = massa, s =superfície....	108
<u>Tabela 14</u> - Dados espectroscópicos do PI e AN depositados na massa dos filmes poliméricos estirados (e) e não estirados (ne).....	118
<u>Tabela 15</u> – Resumo dos processos de relaxações que são mais evidentes nas amostras estiradas.....	127

---

<u>Tabela 16</u> – Dados espectroscópicos do pireno e dos grupos pirenilo (PIL) ligados covalentemente aos polímeros.....	136
<u>Tabela 17</u> - Tempo de decaimento dos grupos pirenilo ligados covalentemente às cadeias dos polímeros.....	138
<u>Tabela 18</u> - Tempos de decaimento de fluorescência dos grupos pirenila ligados covalentemente a PEBD e a PVAC a: 318 K, 342 K e a 373K.....	139

## **ÍNDICE DE ESQUEMAS**

<u>Esquema 1</u> – Movimentos relacionados com os processos de relaxações- $\beta$ e - $\beta'$ em um segmento de PVAC.....	10
<u>Esquema 2</u> – Deposição das moléculas fluorescentes na massa interior dos filmes poliméricos.....	38
<u>Esquema 3</u> – Deposição das moléculas fluorescentes na superfície dos filmes poliméricos.....	38
<u>Esquema 4</u> – Síntese do pirenildiazometano (PDM).....	41
<u>Esquema 5</u> – Espectrofluorímetro utilizado na obtenção dos espectros de fluorescência em função da temperatura das matrizes poliméricas.....	43
<u>Esquema 6</u> – Mecanismos fotofísicos e fotoquímicos para as reações do PDM eletronicamente excitado.....	128

## I - INTRODUÇÃO

Os polímeros sintéticos possuem aplicações diversificadas e muitas vezes inovadoras. Os polímeros apresentam vantagens sobre outros tipos de materiais, tais como metais e cerâmicas, devido à associação de determinadas propriedades, como por exemplo, transparência e resistência (mecânica e química), peso reduzido (pouco densos) e baixo custo de processamento.

As aplicações industriais dos polímeros demandam um bom conhecimento de suas características, em particular, a correlação entre suas propriedades macroscópicas (mecânicas e físicas) e microscópicas (escala molecular). Diversas características usuais destes materiais, tais como miscibilidade, temperaturas de relaxações secundária, de transições de fase e de amolecimento, morfologia, flexibilidade, estabilidade térmica, etc. refletem propriedades observadas na escala da estrutura molecular. Dessa forma, é de fundamental importância conhecer as propriedades e características moleculares em sistemas poliméricos uma vez que esse tipo de conhecimento pode fornecer informações importantes referentes às suas propriedades macroscópicas e conseqüentemente de sua aplicabilidade.

Os polímeros exibem uma variedade de mudanças de estado que alteram drasticamente suas propriedades físicas e mecânicas. Os fatores determinantes nestas transições são: temperatura, tensão externa e a escala de tempo ou velocidade do experimento usado para medir a transição em consideração. As temperaturas em que estas transições ocorrem definem as várias aplicações dos materiais. [Zlatkevich (1987)]

Usualmente, os polímeros exibem múltiplas transições que podem ser divididas em dois grupos: [Zlatkevich (1987)]

1 - Transições de fase: envolvem uma mudança de um estado físico do material para outro, possuem todas as peculiaridades de equilíbrio das transições termodinâmicas. Como exemplo deste tipo de transição pode-se citar a fusão.

2 - Processos de relaxações: muitas vezes são consideradas transições termodinâmicas de segunda ordem que ocorrem sem mudança de estado físico, porém, devem ser mais corretamente consideradas como processos cinéticos; são governadas pelos movimentos de cadeias ou de partes específicas das cadeias poliméricas, como por exemplo, transição vítrea. [Zlatkevich (1987)]

Os processos de relaxações estão relacionados diretamente com a mobilidade das unidades estruturais que compõem o material; dessa forma, pode-se dizer que qualquer fator que tenha influência sobre a mobilidade das cadeias poliméricas, como por exemplo, a temperatura e os tipos de interações intermoleculares, terá influência direta sobre estes processos. Também se relacionam com a micromorfologia e podem ser influenciados por vários fatores extrínsecos à amostra (história térmica, pressão, orientação da amostra, presença de aditivos e impurezas, métodos de medidas dinâmicos ou estáticos) ou com a microestrutura (composição química, presença de ramificações, massa molar).<sup>[Billmeyer (1984)]</sup> Como exemplo de polímeros que apresentam aspectos morfológicos que devem influenciar de forma significativa seus processos de relaxações pode-se citar os copolímeros de etileno-co-acetato de vinila (EVA) e os seus homopolímeros precursores, o poli(etileno) (PE) e o poli(acetato de vinila) (PVAC).

## **I.1 - PROPRIEDADES E PROCESSOS DE RELAXAÇÕES DOS POLÍMEROS**

### **I.1a - Polietilenos (PE)**

Polietileno (PE) é um polímero termoplástico (moldável a temperaturas superiores a 90 °C) obtido pela polimerização de etileno. São sólidos parcialmente cristalinos cujas propriedades são fortemente influenciadas pelas proporções relativas entre regiões amorfas e regiões cristalinas.<sup>[Henkel (1984), Brandrup (1975), Billmeyer (1984)]</sup>

As suas menores unidades cristalinas são denominadas de lamelas. As lamelas apresentam formas planares organizadas com as cadeias perpendiculares ao plano. Como as cadeias poliméricas são longas, elas geralmente se dobram várias vezes para participar de uma mesma lamela (Figura 1). Em alguns casos, uma mesma cadeia pode participar de mais de uma lamela, servindo, desta forma, para interconectar uma lamela à outra. As lamelas, alinhadas, interconectadas entre si e cercadas por material amorfo dão origem às fibrilas, que por sua vez, compõem unidades maiores denominadas de esferulitos.<sup>[Daniels (1989)]</sup>

As propriedades físicas apresentadas pelo polietileno (densidade, flexibilidade, transparência, viscosidade do fundido) estão intimamente relacionadas com as condições de síntese do polímero, ou seja, temperatura, pressão, tipo de catalisador e de tipos de reatores utilizados. A alteração nas condições de síntese do polietileno

fornece diferenças na estrutura molecular (massa molar, distribuição de massa molar, cristalinidade), resultando nos diversos tipos de polietilenos: polietileno de baixa densidade (PEBD), de alta densidade (PEAD), linear de baixa densidade (PELBD) e de ultra alta massa molar (UHMWPE). [Henkel (1984)]

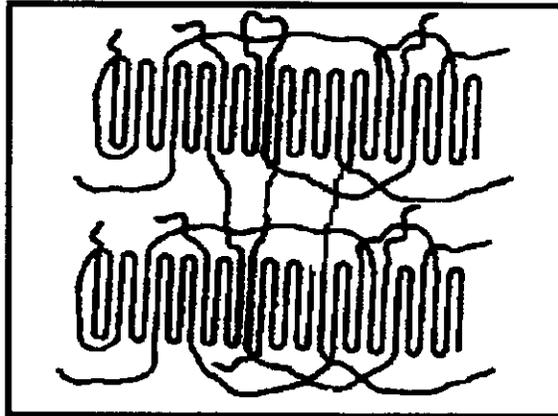


Figura 1 : Arranjo de cadeias poliméricas na forma de lamelas.

O PEBD é sintetizado em processos de alta pressão (1000-3000 atm) e alta temperatura ( $\cong 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). É um material semicristalino (50-60%), com densidade na faixa de  $0,91\text{-}0,94\text{ g cm}^{-3}$ , cuja temperatura de fusão varia entre  $104\text{ e }120\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

O PEAD, por outro lado, é obtido em processos de baixa pressão e baixa temperatura ( $50\text{ - }75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) através da ação de catalisadores Ziegler-Natta. É um polímero semi cristalino com percentual de cristalinidade (acima de 60%) maior do que o PEBD, apresenta uma densidade que se encontra na faixa de  $0,95\text{-}0,97\text{ g cm}^{-3}$  e sua temperatura de fusão ocorre por volta de  $135\text{ -}138\text{ }^{\circ}\text{C}$ . [Henkel (1984), Brandrup (1975)]

A diferença estrutural entre PEBD e PEAD consiste basicamente na quantidade e no tipo de ramificações das cadeias. Enquanto o PEBD apresenta de 8 a 40 ramificações para cada 100 átomos da cadeia principal [Aggarwal (1957)], o PEAD apresenta no máximo uma ramificação para cada 200 átomos da cadeia principal. [Billmeyer (1984)] Quanto maior o número de ramificações menor a capacidade de empacotamento das cadeias e, portanto, menor a possibilidade de formação de cristais. Por isso o PEBD é menos denso e menos cristalino que o PEAD, é mais flexível, mais transparente, mais permeável a gases e vapores e apresenta menor resistência mecânica e química.

Existem vários estudos sobre os processos de relaxações dos polietilenos e, embora estudado extensivamente [Alberola (1992a e b), Anada (1984a e b), Atvars (1993), Axelson (1978), Boyd (1984 e 1985), Boyer (1973 e 1975), Compan (1996), Dechter (1982), Fukui (1977a e b), Glotin (1983), Hendra (1991), Hoffman (1966), Kakudate (1973 e 1985), Kakizaki (1985), Khanna (1985), Laredo (1999), Moore (1963), Popli (1983 e 1984), Sato (1981), Talhavini (1995 e 1996), Yamada (1982)] ainda existem controvérsias em relação à origem (fase cristalina e/ou amorfa) e à natureza dos movimentos envolvidos nesses processos. Existe, porém, uma concordância no fato de que este polímero apresenta pelo menos três processos de relaxações, os quais são denominados de  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , respectivamente, em ordem decrescente de temperatura a partir da temperatura de fusão. Autores diferentes relatam faixas amplas de temperatura destes processos sendo que no caso da relaxação  $\alpha$  existem relatos de que esse processo ocorre na faixa de 310 K a 390 K, para a relaxação- $\beta$  entre 240 K a 280 K e, para a  $\gamma$  de 110K a 160 K. [Atvars (1993), Alberola (1992a e b), Anada (1984a e b), Axelson (1978), Boyd (1984 e 1985), Boyer 1973 e 1975), Compan (1996), Cooper (1972), Dechter (1982), Fukui (1977a e b), Glotin (1983), Hendra (1991), Hoffman (1966), Kakizaki (1985), Kakudate (1973 e 1985), Khanna (1985), Laredo (1999), Moore (1963), Popli (1983 e 1984), Sato (1981), Talhavini (1995 e 1996), Yamada (1982)]

O estudo do processo de relaxação- $\gamma$  tem sido feito através de diversas técnicas, dentre elas: espectrometria de relaxações mecânica e/ou dielétrica, espectrometria de NMR, espectroscopia de luminescência, etc. O mecanismo do processo, isto é, se este ocorre na fase cristalina ou amorfa, e a natureza dos movimentos envolvidos tem sido extensivamente discutido, porém, permanecem ainda muitas controvérsias a respeito desta relaxação. As discussões aumentam ainda mais por causa da possível presença de muitos sub-processos contidos nesta relaxação e também por causa da localização dos segmentos envolvidos com estes. [Fukui (1977a e b), Yamada (1982), Boyd (1985), Broglyn (1997), Talhavini (1996), Hendra (1991), Alberola (1992), Alberola (1992), Sato (1981)]

Segundo alguns trabalhos, a relaxação- $\gamma$  apresenta duas componentes,  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ , sendo a relaxação- $\gamma_2$  ( $T \approx 160$  K) mais evidente do que a  $\gamma_1$  ( $T \approx 110$  K). Estes dois processos são atribuídos a movimentos de pequenas porções da cadeia de polietileno (envolvendo somente dois ou três átomos de carbono), sendo  $\gamma_1$  atribuída a movimentações de segmentos que se encontram na fase amorfa e, que portanto não sofre influência do grau de cristalinidade do polímero, enquanto que a relaxação- $\gamma_2$  é sensível ao grau de cristalinidade e está associada aos movimentos que ocorrem nas superfícies das lamelas. [Fukui (1977a e b), Anada (1984a e b)]

Inicialmente, a relaxação  $\gamma_2$  foi relacionada com a difusão de defeitos na fase cristalina. [Sinnot (1966)]. Posteriormente, estudos mais detalhados, através das técnicas de DMA e de ressonância magnética nuclear, forneceram dados que indicavam que este processo se origina na interface amorfo cristalina. [Fukui (1977a e b), Anada (1984a e b)]

Outros trabalhos sugerem, ainda, a presença de um terceiro processo, a componente  $\gamma_3$ , (observada por volta de 190 K) que é atribuído a movimentos de cílios que se encontram na superfície das lamelas. [Fukui (1977a e b), Anada (1985), Yamada (1982)] Esse processo de relaxação se torna mais evidente após irradiação da amostra com raios- $\gamma$  e após tratamento com  $\text{HNO}_3$  fumegante, que provocam cisão oxidativa das cadeias dobradas e, portanto, aumentam a quantidade de cílios presentes na amostra, intensificando o sinal de relaxação. [Fukui (1977a e b), Anada (1984a e b)]

A relaxação- $\beta$  também tem sido estudada extensivamente e, diversas propostas sobre a sua origem têm sido apresentadas. [Axelson (1978), Cooper (1972), Glotin (1983), Hoffman (1966), Popli (1983 e 1984)] Inicialmente foi proposto que essa relaxação tem origem na fase amorfa e que envolve movimentos de cadeias laterais sendo, portanto, dependente da quantidade de cadeias laterais. [Hoffman (1966)] No entanto, trabalhos posteriores demonstraram que esta relaxação é independente de fatores tais como a presença de cadeias laterais, cristalinidade, densidade e massa molar. [Laredo (1999), Cooper (1972)]

A maior controvérsia com relação ao processo de relaxação- $\beta$  está relacionada com o fato desse processo estar associado, ou não, à transição vítrea do polietileno. [Alberola (1992), Jang (1985), Davies (1973)] Alguns trabalhos, como por exemplo, o desenvolvido por Davies, [Davies (1973)] sugerem que esta relaxação corresponde à transição vítrea do polietileno. Tal afirmação foi feita considerando-se que, a partir de dados obtidos através de estudos de relaxação de volume, o polietileno exhibe uma recuperação estrutural durante envelhecimento físico na faixa de temperatura em que ocorre o processo de relaxação- $\beta$ , da mesma forma em que o fazem sistemas vítreos recozidos a uma temperatura abaixo de sua  $T_g$ . Além do mais, outros trabalhos, [Alberola (1992), Jang (1985)] mostraram, através de dados obtidos através de medidas de relaxação mecânica, que esse processo de relaxação envolve valores altos de energia de ativação aparente (200-300 kJ/mol), valores estes que são condizentes com os valores esperados para um processo de transição vítrea.

Boyd [Boyd (1984 e 1985)] também associa a relaxação- $\beta$  à transição vítrea do polietileno, sendo que os argumentos usados que dão suporte a esta atribuição são:

- (1) que a intensidade dessa relaxação é maior para o polietileno de baixa densidade, que possui uma fração amorfa maior do que o polímero de alta densidade;
- (2) que avaliações da diferença de capacidade calorífica entre polietileno amorfo e cristalino indicam que a  $T_g$  do mesmo deve se situar por volta de 235 K, temperatura que se encontra dentro da faixa observada para a relaxação- $\beta$ .

Como se pode observar, apesar dos inúmeros estudos, a relaxação- $\beta$  é ainda hoje motivo para controvérsias no que diz respeito à sua origem, aos tipos de movimentos envolvidos e à sua dependência com a microestrutura.

A relaxação- $\alpha$ , assim como no caso das duas outras relaxações citadas anteriormente, também não tem seu mecanismo completamente esclarecido até o presente. Segundo alguns autores <sup>[Khanna (1985)]</sup>, ela 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 PE 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. Para outros <sup>[Boyd (1984)]</sup> a relaxação- $\alpha$  ocorre na fase amorfa, exigindo, porém, a mobilidade dos cristais; outros <sup>[Popli (1984)]</sup> atribuíram a relaxação- $\alpha$  de PE lineares a movimentos de unidades da cadeia no interior dos cristais ou ainda <sup>[Kakudate (1985), Kakizaki (1973)]</sup> se verificou que, para PEs lineares, surge uma segunda relaxação denominada  $\alpha_1$ , a qual é atribuída a movimentos de cadeias nas regiões vizinhas aos cristalitos. Finalmente, encontra-se reportado que para PEs ramificados foram identificados dois tipos de relaxações- $\alpha_1$  e  $\alpha_2$ , sendo que  $\alpha_1$  depende do grau de ramificação e, portanto, da espessura das lamelas. <sup>[Kakudate (1985)]</sup>

A partir do conjunto de dados e das possíveis interpretações sobre o mecanismo referente à relaxação- $\alpha$  pode-se dizer que a mesma exige a presença de uma fase cristalina, porém ainda não se sabe se o segmento molecular que participa desta relaxação se localiza apenas no interior dos cristais ou nas interfaces entre a região cristalina e a região amorfa.

Como pode ser observado, embora exista um grande número de trabalhos que tratam especificamente dos processos de relaxações dos polietilenos, os trabalhos aqui citados não são muito recentes. Isto se deve ao fato de que não foi possível encontrar,

na literatura, nenhum trabalho recente que tratasse desse assunto de forma minuciosa; os trabalhos mais recentes que citam os processos de relaxações destes polímeros, o fazem baseado em trabalhos anteriores (os anteriormente citados).

De uma forma geral, os trabalhos aqui citados merecem destaque uma vez que são bastante minuciosos. Nestes trabalhos, amostras de polietileno com diferentes propriedades tais como, diferentes graus de cristalinidades, teor de ramificações, submetidas a tratamentos térmicos e a tratamento que provocam cisão oxidativa de suas cadeias poliméricas, etc. são analisadas através de diferentes técnicas, tais como análise dinâmico-mecânica, relaxação dielétrica, DSC, etc. Os dados obtidos através destas diferentes técnicas são confrontados entre si de forma a se obter informações detalhadas de cada um dos processos de relaxações dos polietilenos.

Particularmente, em nosso grupo de pesquisa, a análise de processos de relaxações em polietileno se iniciou através do estudo da variação da intensidade de fosforescência da benzofenona e da intensidade de fluorescência do antraceno, em função da temperatura.<sup>[Sabadini (1989)]</sup> Os resultados obtidos através deste trabalho demonstraram que através das propriedades fotofísicas da benzofenona foi possível se obter informações a respeito das temperaturas de relaxações de segmentos curtos das macromoléculas enquanto que o antraceno se mostrou pouco sensível a essas relaxações; comportamento este contrário ao observado quando a relaxação envolvia segmentos longos da macromolécula, sendo, neste caso, o antraceno sensível a tais movimentos e a benzofenona praticamente insensível. Tais resultados permitiram concluir que as relaxações das cadeias poliméricas são processos relativamente lentos e que existe uma correlação temporal entre esses processos e os processos de decaimento radiativo das sondas luminescentes.<sup>[Atvars (1994), Sabadini (1989)]</sup>

Por volta de 1994, modificações no espectrofluorímetro usado nestes experimentos, tais como, instalação de um amplificador *lock-in*, controle de todas as funções do sistema através de um computador, instalação de um criostato para controle preciso da temperatura, etc.<sup>[Atvars (1995)]</sup> permitiram um maior controle das condições experimentais e uma melhora significativa na relação sinal/ruído dos espectros. Os resultados obtidos neste sistema otimizado demonstraram que a anteriormente citada insensibilidade do antraceno a movimentos de cadeias curtas era devida apenas a problemas experimentais/instrumentais.<sup>[Coltro (1995), Talhavini (1996)]</sup> Nestes trabalhos a análise dos processos de relaxações de polietilenos de baixa densidade com diferentes graus de cristalinidades e diferentes graus de ramificações foi feita através da análise de

gráficos de intensidade de fluorescência do antraceno, sorvidos na massa interior das matrizes poliméricas, em função da temperatura. Este tipo de análise se baseia no fato de que a ocorrência de processos de relaxações na matriz polimérica deve provocar alterações nas taxas de ocorrência dos processos de desativação não radiativas das moléculas sonda e isto faz com que ocorram mudanças no grau de inclinação das curvas de intensidade de fluorescência versus temperatura ( $I_f \times T$ ).

As curvas de  $I_f \times T$  para o AN sorvido em polietileno de baixa densidade, permitiram que fossem observados processos de relaxações ocorrendo a 320 K, 250 K e 120 K, os quais foram associados aos processos de relaxações- $\alpha$ , - $\beta$  e - $\gamma$ , respectivamente. Através da análise dos espectros de fluorescência em várias temperaturas foi possível obter as seguintes informações a respeito da origem dessas relaxações: o processo de relaxação- $\alpha$  está diretamente relacionado com movimentos de segmentos que se encontram na interface amorfo-cristalino, o processo  $\beta$  foi associado a movimentos de cadeias laterais localizadas na fase amorfa e o processo de relaxação- $\gamma$  foi associado a movimentos de pequenos segmentos de cadeias que se encontram na fase amorfa. [Talhavini (1996)]

Recentemente, Prado [Prado (2001)] fez uma análise mais detalhada dos processos de relaxações em polietilenos de alta e de baixa densidades usando as técnicas de espectroscopia de fluorescência, usando pireno como molécula sonda fluorescente, e comparou os resultados com os obtidos através da técnica de relaxação dinâmica-mecânica (DMA). Neste trabalho, além da análise dos processos de relaxações de polietilenos de alta e de baixa densidade, foram analisados, também, poli(acetato de vinila) (PVAC) e copolímeros de etileno-co-acetato de vinila (EVA) com diferentes teores de acetato de vinila. Para as várias amostras foram analisadas as curvas de intensidade de fluorescência versus temperatura ( $I_f \times T$ ) com a finalidade de se avaliar se as mesmas eram reprodutíveis ou não. As curvas obtidas para amostras diferentes de um mesmo polímero (replicatas de amostras) demonstraram que, embora as curvas não sejam exatamente coincidentes, todas apresentam o mesmo perfil com os processos de relaxações ocorrendo nas mesmas faixas de temperatura e com, praticamente, a mesma alteração nos coeficientes angulares na região onde tais processos ocorrem. [Prado (2001)]

Este trabalho [Prado (2001)] serviu, também, para demonstrar que através da técnica de espectroscopia de luminescência é possível se detectar pelo menos quatro processos de relaxações para o polietileno. Dos quatro processos observados, três ( $\alpha$ ,

$\beta$ ,  $\gamma$ ) já haviam sido citados anteriormente através da análise utilizando a espectroscopia de fluorescência do antraceno como molécula sonda. [Talhavini (1996)] O quarto processo, observado a 110 K e denominado de relaxação  $\gamma_1$  [Yamada (1982), Fukui (1977a e b), Kakizaki (1973 e 1985)], não havia sido considerado como sendo um processo de relaxação nos trabalhos anteriores devido ao fato deste processo apresentar uma mudança não tão acentuada no coeficiente angular das curvas quanto a que acontece para os outros processos. [Talhavini (1996)]

A comparação entre os resultados obtidos usando a técnica de DMA e a técnica de espectroscopia de luminescência demonstrou que, embora existam diferenças entre a sensibilidade de detecção dos processos de relaxações, ainda assim existe uma concordância entre os dados obtidos através destas duas técnicas. Os resultados obtidos através deste trabalho serviram para demonstrar que as técnicas de DMA e de espectroscopia de luminescência aplicadas às mesmas amostras fornecem informações complementares para a identificação dos processos de relaxações das matrizes poliméricas. [Prado (2001)]

### **I.1b - Poli(acetato de vinila) (PVAC)**

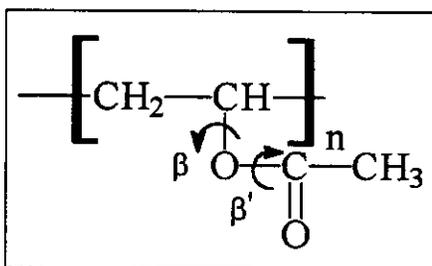
Neste trabalho será usada a abreviação de PVAC ao poli(acetato de vinila) por analogia à abreviação que os químicos usam para o grupo acetato, embora, às vezes, na literatura estes polímeros sejam referidos como PVA, designação esta mais adequada para o poli(álcool vinílico). Tais polímeros diferem dos poli(álcoois vinílicos) pois os grupos acetatos não estão hidrolizados.

O PVAC pode ser obtido a partir do monômero, acetato de vinila ( $\text{CH}_2=\text{CHOCOCH}_3$ ), através de quatro tipos diferentes de processos de polimerização: em massa (bulk), suspensão, solução e emulsão. [Kroschwitz (1989)] Suas propriedades variam, em função da massa molar, de líquidos viscosos a materiais duros e quebradiços. Devido à presença de grupos volumosos em sua estrutura, o PVAC é um polímero completamente amorfo.

A relaxação do PVAC que ocorre a temperatura mais alta está associada à sua transição vítrea e encontra-se na faixa de temperatura de 300-310 K. [Royal (1992), Smith (1992)]

O outro processo de relaxação deste polímero, a relaxação- $\beta$ , encontra-se por volta de 180 K e é geralmente atribuída à rotação sobre a ligação carbono-oxigênio e envolve, portanto, o grupo éster.<sup>[Royal (1992), Smith (1992)]</sup> (Esquema 1).

De acordo com dados obtidos através das técnicas de relaxação mecânica e dielétrica<sup>[Smith (1992)]</sup>, se demonstrou que a presença de água provoca alterações nas temperaturas em que é observada a transição vítrea e o processo de relaxação- $\beta$ . De acordo com este trabalho, a água atua como um plastificante sobre os grupos polares, facilitando a movimentação dos mesmos e fazendo com que os processos relacionados com o movimento destes grupos ocorram a temperaturas menores.



Esquema 1 – Movimentos relacionados com os processos de relaxações- $\beta$  e - $\beta'$  em um segmento de PVAC.<sup>[Smith (1992)]</sup>

Vários autores sugerem que esse polímero apresenta apenas estes dois processos de relaxações.<sup>[Bueirger (1989), Faetti (1999), Royal (1992)]</sup> Outros autores<sup>[Smith (1992)]</sup>, no entanto, observaram, através das técnicas de relaxação dielétrica e mecânica, a presença de um terceiro processo de relaxação nos homopolímeros de PVAC. Este processo, observado na faixa de 260-280 K, foi denominado de relaxação- $\beta'$ . Relato sobre este processo já havia sido feito anteriormente tendo sido determinado através da análise de relaxação mecânica, porém, tinha sido atribuído à possível presença de impurezas nas amostras analisadas.<sup>[Smith (1992), Schmieder (1953), Atvars (1995)]</sup> Embora não se saiba ainda corretamente a que tipo de movimento se deve esta relaxação, Smith e col.<sup>[Smith (1992)]</sup> sugerem que a relaxação- $\beta'$  se deve a rotação sobre a ligação éster,  $-\text{C}(\text{sp}^2)-\text{O}-$  (Esquema 1). Esta sugestão, no entanto, ainda é bastante controversa.

Não há na literatura indicações da presença da relaxação- $\gamma$  para o PVAC, embora alguns dados<sup>[Ye(1997)]</sup> permitem que se verifique uma variação do tempo de decaimento de fluorescência da sonda na faixa de temperatura de 70 K a 100 K. O

autor sugere que abaixo da temperatura em que ocorre a relaxação- $\beta$  ainda pode ocorrer a movimentação de grupos metila dos ésteres.

Os processos de relaxações do PVAC foram analisados também através da técnica de espectroscopia de luminescência.<sup>[Talhavini (1995), Dibbem-Brunelli (1993)]</sup> Nestes trabalhos foi possível observar a existência de três valores de temperatura em que ocorrem mudanças nos coeficientes angulares das curvas de intensidade integrada de fluorescência versus temperatura ( $I_{FX}T$ ), os quais foram associados à ocorrência de processos de relaxações do PVAC. As temperaturas em que foram observados tais processos foram:  $T = 180$  K,  $T = 310$  K e  $T = 370$  K. Os dois primeiros processos, atribuídos respectivamente à relaxação- $\beta$  e à transição vítrea, já haviam sido observados anteriormente através da análise das propriedades fotofísicas do antraceno.<sup>[Dibbem-Brunelli (1993)]</sup> O terceiro processo, que foi associado a um processo de relaxação líquido-líquido<sup>[Talhavini (1995)]</sup>, não foi analisado nos trabalhos de Dibbem-Brunelli.<sup>[Dibbem-Brunelli (1993)]</sup>

Segundo alguns,<sup>[Talhavini (1995)]</sup> a mudança no coeficiente angular das curvas de  $I_{FX}T$  observada por volta de 370 K foram atribuídos a efeitos provocados pela expansão térmica da matriz polimérica e/ou alterações nos processos ópticos de transmissão de luz, incluindo os casos de espalhamento de luz pelo material, mas nenhum detalhamento adicional foi discutido.<sup>[Talhavini (1995)]</sup>

Posteriormente, através da análise das propriedades fotofísicas do pireno foi possível se observar, além da transição vítrea e do processo de relaxação- $\beta$ , dois outros processos de relaxações. O primeiro deles, observado a 90 K, foi atribuído à ocorrência do processo- $\gamma$ , o qual foi associado a movimentos de terminações de cadeias. O segundo processo, observado por volta de 270 K, foi atribuído a movimentos de rotação de grupos éster (relaxação- $\beta'$ ).<sup>[Prado (2001)]</sup>

### **I.1.c – Poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA)**

Os copolímeros de etileno-co-acetato de vinila (EVA) formam uma classe de copolímeros aleatórios que são obtidos por polimerização radicalar, cujas propriedades e morfologia dependem da proporção relativa dos comonômeros de etileno e de acetato de vinila.<sup>[Mark (1986), Kumar (1997), Zhao (1994), McEvoy (1998)]</sup>

Devido a propriedades, tais como resistência química, compatibilidade, flexibilidade intrínseca, estabilidade química, excelente processabilidade, etc. os EVAs apresentam inúmeras aplicações [Kumar (1997, Brogly (1997))], dentre as quais pode-se citar: filmes auto-selantes, embalagens, revestimentos, adesivos, aplicações biomédicas, etc. [Kumar (1997, Brogly (1997))]

Os copolímeros de EVA apresentam comportamento, características e propriedades intermediárias aos de seus dois comonômeros, o polietileno e o poli(acetato de etila), e que dependem da proporção relativa dos mesmos. Entre estas propriedades, os processos de relaxações e algumas das aplicações destes copolímeros são similares às dos polietilenos, principalmente quando o conteúdo de acetato de vinila é baixo, enquanto que, quando este conteúdo de acetato é alto, as propriedades e aplicações se tomam similares às do PVAC. [Ramelow (1994), Brogly (1997)]

Muitas das similaridades entre estas propriedades se devem à arquitetura morfológica destes copolímeros, que é muito complexa, já que em geral é formada por uma fase cristalina (composta exclusivamente por unidades etilênicas), por uma região interfacial formada por segmentos etilênicos e de VAC, e uma região completamente amorfa, também formada por segmentos etilênicos e de VAC. [Ramelow (1994), Brogly (1997), Singhal (1996)]

A complexidade morfológica tem uma influência direta sobre os processos de relaxações destes copolímeros que, conseqüentemente, devem ser, também, bastante complexos. A atribuição dos processos de relaxações destes copolímeros ainda é bastante controversa na literatura e explicações precisas para a dependência destes com o conteúdo de VAC ainda não estão bem estabelecidas. [Boyd (1985), Brogly (1997), Buerger (1989), Dlubek (2000), Nielsen (1960), Prado (2000), Smith (1992), Woo (1994)] Por exemplo, alguns trabalhos indicam que a temperatura do processo de transição vítrea inicialmente diminui com o aumento na quantidade de VAC no copolímero, e depois volta a aumentar. [Woo (1994)] De maneira oposta, tem sido reportado que o processo de relaxação observado em 250 K, referente à transição vítrea destes copolímeros, permanece com sua temperatura praticamente constante até que o conteúdo de VAC atinja 40% em massa. [Nielsen (1960)]

No geral, o processo de relaxação dos copolímeros de EVA observado a temperatura mais baixa é a relaxação- $\gamma$ . Tal processo ocorre por volta de 120 K e é, geralmente, atribuído aos movimentos de segmentos da cadeia principal alifática. A temperatura em que este processo é detectado, tanto por DMA quanto por DSC, não varia, mantendo-se por volta de 120 K para qualquer composição de EVA. [Brogly (1997)]

Com o aumento da temperatura, ou seja, por volta de 180 K, ocorre o processo denominado de relaxação- $\beta$  e que é associado com a rotação dos grupos laterais de acetato de vinila (VAC). Além disto, tem sido também proposto que este processo está associado com a região interfacial, ocorrendo em uma temperatura aproximadamente constante até que o conteúdo de VAC atinja 40%, a partir do qual o processo desaparece completamente. [Brogly (1997)]

Nas medidas dielétricas o processo de relaxação- $\beta$  é predominante, enquanto que, nas medidas de relaxações dinâmico-mecânicas o processo predominante é a relaxação- $\gamma$ . [Alberola (1992a)]. O processo de relaxação- $\gamma$  é uma relaxação mecanicamente forte nos homopolímeros de PE, muito mais forte até do que o processo de relaxação- $\beta$  no PVAC. Isto explica o fato de que a relaxação- $\gamma$  predomina sobre a relaxação- $\beta$  nos EVAs, que possuem unidades etilênicas e grupos VAC.

O próximo processo é geralmente observado por volta de 250 K e é atribuído à transição vítrea dos copolímeros. Conforme já foi citado anteriormente, não existe um consenso na literatura a respeito de como esse processo varia com o teor de acetato de vinila do copolímero; de acordo com alguns autores a temperatura de transição vítrea dos EVAs não se altera com a variação no teor de acetato, [Woo (1994)] enquanto que outros autores afirmam que existe uma relação entre o conteúdo de grupos acetato na matriz polimérica e a temperatura em que é detectada a transição vítrea do EVA. [Nielsen (1960)]

Recentemente [Prado (2001)] foi reportada a presença de um processo de relaxação, que ocorre numa temperatura logo acima da temperatura de transição vítrea (270- 280 K), o qual foi associado com a relaxação- $\beta'$  pois ocorre na mesma faixa de temperatura em que ocorre a relaxação- $\beta'$  do PVAC. Porém, na literatura, não existem outros dados que indiquem a ocorrência de tal processo de relaxação para os copolímeros de EVA. Uma explicação para a não observação desse processo nestes copolímeros se baseia no fato de que a relaxação- $\beta'$  ocorre na mesma faixa de temperatura da transição vítrea destes copolímeros, fato este que deve gerar uma sobreposição destes dois processos. [Alberola (1992a)]

No Apêndice I estão reunidas as temperaturas e as atribuições dos diferentes processos de relaxações dos PEs, do PVAC e dos EVAs descritos na literatura.

## 1.2 - ALGUMAS APLICAÇÕES DA ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA AO ESTUDO DE SISTEMAS POLIMÉRICOS

Dentre as técnicas para análise de comportamento físico e dinâmico em sistemas poliméricos, as técnicas espectroscópicas que se baseiam no uso de sondas moleculares luminescentes têm sido utilizadas como importantes ferramentas na obtenção de propriedades microscópicas e na caracterização destes sistemas. [Atvars (1993 e 1994), Bokobza (1990), Itagaki (1990), Martins-Franchetti (1995), Sabadini (1989b) ]

A espectroscopia de fluorescência e fosforescência tem encontrado aplicações em áreas tais como monitoramento *in situ* de cura e de polimerização, no estudo das relaxações de polímeros, avaliação da miscibilidade em blendas poliméricas, no estudo da difusão de pequenas moléculas em polímeros vítreos e elastoméricos, etc. [Bokobza (1990), Itagaki (1990).]

O termo "luminescência" descreve a evolução radiativa de energia que pode acompanhar o decaimento de uma população de espécies cromóforas eletronicamente excitadas quando estas retornam ao estado eletrônico fundamental. Existem duas formas distintas de luminescência: a fosforescência e a fluorescência. A fluorescência ocorre entre estados de mesma multiplicidade de spins eletrônicos, isto é, são transições mecânico-quânticas permitidas e, geralmente, ocorrem em energias mais altas e numa escala de tempo menor do que o processo de fosforescência (que ocorre entre estados eletrônicos de diferentes multiplicidades). [Birks (1970)]

Quando uma molécula luminescente encontra-se dispersa em um meio qualquer seu espectro eletrônico de emissão sofre influência constante deste meio, de forma que modificações nas propriedades físico-químicas do meio podem induzir mudanças na posição, perfil e intensidade das bandas de emissão das moléculas dispersas. [Tazuke, (1986)].

Os méritos dos métodos de sondagem luminescentes são: [Atvars (1993, 1994), Birks (1970), Itagaki (1990), Martins-Franchetti (1989 e 1993), Matsuoka (1992), Tazuke (1986)]

- (1) Alta sensibilidade dos sistemas fotofísicos: quantidades micromolares do corante podem ser estudadas facilmente. Pode-se trabalhar também com pequenas quantidades de amostra.
- (2) Versatilidade de informações: Os métodos de luminescência podem fornecer uma grande quantidade de informações sobre um sistema. As vantagens desse método vêm do fato de que existem nove tipos diferentes de experimentos para

a detecção de luminescência (Tabela 1) e do fato de que diferentes corantes podem fornecer diferentes informações a respeito de um sistema.

- (3) O fato de ser um método não destrutivo
- (4) A disponibilidade comercial de bons espectrofluorímetros a preços razoáveis.
- (5) Não exige a preparação de corpos de prova e pode ser usada na análise de material na forma de pó, líquidos e filmes de qualquer espessura.

Tabela 1 - Tipos de experimentos com detecção de luminescência

Estado Estacionário	Transiente
Espectro de fluorescência	Decaimento de fluorescência Espectro de fluorescência resolvido no tempo
Espectro de fosforescência	Decaimento de fosforescência Espectro de fosforescência resolvido no tempo
Polarização	Decaimento de polarização
Espectro de excitação	

Historicamente, a técnica de fluorescência foi explorada inicialmente por bioquímicos e, somente algum tempo depois é que ela começou a ser empregada na análise de polímeros sintéticos. <sup>[Morawetz (1986)]</sup>

O comportamento físico e dinâmico de macromoléculas é uma área de pesquisa extremamente importante na ciência de polímeros e, dentro desta esfera de atividades, a técnica de luminescência tem se tomado uma ferramenta bastante utilizada na obtenção de informações, a nível molecular e a nível micromorfológico, dos mais variados tipos de sistemas.

As emissões de fluorescência e de fosforescência de um cromóforo dependem fortemente do ambiente que o circunda e, considerando-se que tais processos ocorrem em intervalos de tempo que variam desde poucos picosegundos a microsegundos para a fluorescência e de microsegundos a segundos para a fosforescência, pode-se dizer que tais técnicas são capazes de fornecer informações numa escala molecular dos processos que ocorrem em uma escala temporal bastante ampla. <sup>[Piérola (1992)]</sup>

Estas técnicas são particularmente úteis em sistemas micro-heterogêneos, como polímeros, cristais líquidos termotrópicos, sistemas micelares, etc. Neste trabalho nos concentraremos, principalmente, nos estudos aplicados a área de polímeros e em medidas de sinais de fluorescência.

## **1.2a- Sítios preferenciais de sorção das moléculas luminescentes nas matrizes poliméricas.**

Para a utilização da técnica de fluorescência é necessária a presença de grupos luminescentes nos sistemas a serem estudados. Em alguns casos, tais grupos luminescentes são parte integrante da unidade monomérica, como é o caso do poliestireno, porém, na maioria das vezes é necessário que grupos luminescentes sejam incorporados nos sistemas.

A incorporação pode ser feita através da sorção de moléculas luminescentes no material a ser analisado; nesse caso tal molécula é denominada sonda. A incorporação pode ainda ser obtida ligando-se quimicamente grupos nas cadeias das macromoléculas; neste caso, recebem a designação de marcador.

Devido aos tipos de informações obtidas, geralmente relacionadas com o microambiente ao redor das moléculas sondas, uma das preocupações sempre recorrente quando se trabalha com a técnica de espectroscopia de luminescência é quanto aos microdomínios em que tais grupos encontram-se inseridos. Este tipo de informação torna-se mais importante quando o sistema analisado é heterogêneo, como por exemplo, os polímeros semicristalinos. Um polímero semicristalino, como, por exemplo, o polietileno de baixa densidade apresenta três regiões distintas: uma fase cristalina, uma fase amorfa e uma interfase entre as regiões amorfo e cristalina. Dados descritos na literatura [Singhal (1996), Talhavini (1995)] sugerem que não importa qual o método de empregado na incorporação dos luminóforos ao material, se por difusão ou se por entumescimento, as moléculas sondas irão sempre se depositar apenas nas regiões não cristalinas da matriz polimérica.

Resultados obtidos usando a técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para analisar a micromorfologia em PEBD e avaliar onde algumas moléculas, dentre elas o pireno, se depositam preferencialmente dentro desta matriz polimérica estão reportados na literatura [Singhal (1996)]. Para tanto foi feita uma análise bidimensional do espectro, avaliando-se principalmente a banda a  $1467\text{ cm}^{-1}$  relacionada com a região de interfase; as bandas a  $1472$  e  $1462\text{ cm}^{-1}$ , associadas com uma deformação angular do  $\text{CH}_2$  de uma região cristalina ordenada; e as bandas a  $1458$ ,  $1450$  e  $1440\text{ cm}^{-1}$  associadas com as regiões amorfa isotrópica. Dentre os resultados obtidos se destacou o fato de que foi possível

observar que os grupos acetato de etila encontram-se distribuídos em todas as fases morfológicas do PEBD enquanto que as moléculas de pireno encontram-se depositadas apenas nas regiões não cristalinas. A Figura 2 mostra os sítios preferenciais de sorção do pireno numa matriz de polietileno. [Singhal (1996)]

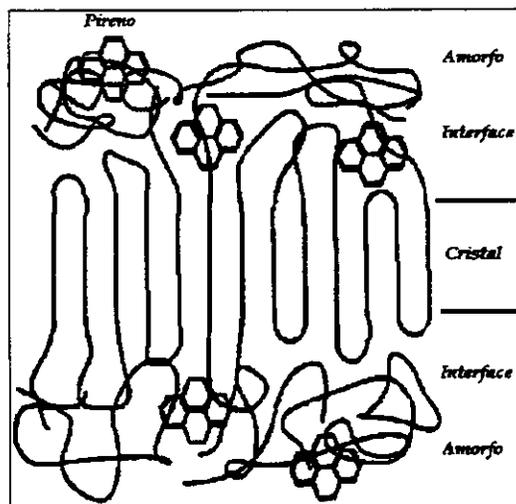


Figura 2 – Modelo de estrutura proposto para o PE contendo pireno, mostrando as regiões cristalinas, amorfas e interfaces. [Singhal(1996)]

Uma forma bastante utilizada na determinação dos sítios de localização das sondas dentro das matrizes poliméricas é através da análise das propriedades fotofísicas, tais como: medidas de rendimento quântico, intensidade relativa de certas bandas de fluorescência, comprimento de onda de máximo de emissão e constante de decaimento de luminescência das moléculas sondas. O espectro de fluorescência do pireno (PI) e de muitos de seus derivados, por exemplo, apresentam uma característica bastante interessante: a razão entre as intensidades das componentes vibrônicas de fluorescência I e III depende fortemente da polaridade do meio no qual encontra-se localizado. [Kalyanassundaram (1977)]

O espectro de fluorescência do PI é composto por diversos bandas vibrônicas associados à transição eletrônica  ${}^1L_b \leftarrow {}^1A$ . [Birks (1970)] A notação usual para estes picos considera o pico I como sendo o pico vibrônico de maior energia de transição (372-374 nm). Os outros picos são enumerados, na sequência, de  $I_1$  a  $I_5$ . [Birks (1970), Kalyanassundaram (1977)] Deve-se ressaltar aqui que, além destes 5 picos, o espectro de fluorescência do PI sorvido em diversos polímeros, com excitação em 336 nm (o maior pico de absorção e

de excitação) mostra, ainda, um pico adicional, por volta de 366 nm, de baixa intensidade e energia mais alta. Dados obtidos a partir de dicromismo ultravioleta envolvendo espectros de absorção e de fluorescência têm demonstrado que esta banda no espectro de absorção é exatamente coincidente com a origem da banda de fluorescência [Mitchl (1995), Virgil (1997)]

Como já foi citado anteriormente, uma das características mais interessantes sobre o espectro de fluorescência do PI é a dependência da intensidade de seus picos vibrônicos de fluorescência  $I_1$  e  $I_3$ , de acordo com a polaridade do meio onde ele se encontra. Esta dependência tem sido atribuída às diferentes contribuições do acoplamento Born-Oppenheimer e Herzberg-Teller que depende do modo normal acoplado com a transição eletrônica. [Karpovich (1995)]

Devido a essa sensibilidade à polaridade, a razão entre as intensidades dos picos  $I_1$  e  $I_3$  tem sido amplamente utilizada na análise da polaridade de diferentes meios, análise de microdomínios hidrofóbicos e na formação de diferentes agregados. [Prado (2000), Hoyle (1987), Winnik (1987)] Como exemplo, pode-se citar os casos em que tais relações tem sido utilizadas na determinação da concentração em que começam a se formar micelas. Estes trabalhos se baseiam no fato de que a razão  $I_1/I_3$  do espectro eletrônico de fluorescência do pireno em um polímero solúvel em água é bem diferente da razão  $I_1/I_3$  obtida no polímero correspondente hidrofobicamente modificado. Isto ilustra claramente a auto-associação deste último e a formação de microdomínios hidrofóbicos. A diferença persiste na presença de pequenas quantidades de um surfactante mas é eliminada quando se aumenta a concentração do surfatante, o que provoca a ocorrência de formação de micelas do polímero, induzidas pelo surfatante. [Miguel (2001)]

Essa sensibilidade das moléculas de pireno foi usada para analisar a polaridade de microdomínios da massa interior de copolímeros de EVA. De acordo com os dados obtidos foi possível se verificar que as moléculas de pireno são sorvidas em microambientes cuja polaridade varia linearmente de acordo com o teor de acetato presente no copolímero. Além do mais, dados referentes à polaridade da superfície destes copolímeros apresentaram a mesma tendência sugerindo, dessa forma, que tanto na superfície quanto no interior da massa polimérica as moléculas de pireno se encontram em ambientes de mesma micropolaridade. [Prado (2000)]

Um outro exemplo de molécula luminescente que também pode ser usada para obter informações a respeito do microambiente é o antraceno (AN). O espectro eletrônico de fluorescência do antraceno é composto por uma série de bandas

vibrônicas, cujas intensidades relativas dependem fortemente do meio, da concentração e da temperatura.<sup>[Deckers (1974)]</sup> Foi demonstrado, por nosso grupo de pesquisa <sup>[Sabadini (1989b)]</sup> que o espectro de fluorescência do AN apresenta uma estrutura vibrônica melhor resolvida em polímeros olefinicos do que em polímeros vinilicos e isto se deve ao fato de que a presença de substituintes impede um bom acoplamento vibracional entre o sítio do polímero e a molécula sorvida.

O espectro vibrônico de fluorescência do AN no estado sólido se encontra deslocado para o vermelho em relação ao espectro da molécula isolada e, por causa deste deslocamento, ocorre um processo de auto-absorção e, conseqüentemente a banda 0-0 (~380 nm) não aparece no espectro do AN no estado sólido.<sup>[Birks (1970)]</sup> O fato do processo trivial de transferência de energia no AN ser muito eficiente também foi demonstrado em alguns trabalhos do nosso grupo de pesquisa.<sup>[Atvars (1993 e 1994), Talhavini (1995)]</sup> Estes trabalhos demonstraram que os espectros de fluorescência obtidos em filmes poliméricos contendo alta concentração de AN apresentavam a intensidade relativa das primeiras bandas vibrônicas (região 380 nm) muito menor do que a intensidade do segundo conjunto de bandas vibrônicas (388 nm), diferentemente do que era observado para as amostras com baixa concentração do fluoróforo.<sup>[Talhavini (1995)]</sup> Estas bandas vibrônicas podem ser, portanto, um indicador de concentração das espécies, já que o AN não apresenta emissão eficiente de exímeros.<sup>[Birks (1970)].</sup>

Um outro exemplo do uso de outro tipo de propriedade fotofísica na obtenção de informações a respeito dos sítios onde marcadores se encontravam foi descrita por Tiera.<sup>[Tiera (1997)]</sup> Neste trabalho, as propriedades de grupos antrila foram utilizadas no estudo da conformação dos polímeros em solução aquosa. A fluorescência deste grupo foi monitorada usando-se diferentes composições do copolímero, diferentes densidades de carga nas cadeias e em diferentes condições de pH. Foi possível se observar que a baixos pH, o rendimento quântico dos copolímeros é duas vezes aquele observado a pH altos. Tais resultados indicam que quando o pH é baixo as moléculas dos copolímeros se encontram numa conformação globular e que os grupos se localizam em ambientes hidrofóbicos. À medida que se aumenta o pH ocorre uma expansão das cadeias, expansão esta devida a repulsão eletrostática entre os grupos carboxilatos carregados. A expansão das cadeias expõe o fluoróforo a um ambiente mais polar que faz com que o rendimento quântico de fluorescência destes grupos diminua. Neste trabalho também foi possível observar que os tempos de decaimento de fluorescência, a

pH baixo, são bem maiores do que em solventes orgânicos indicando que estas sondas se encontram em ambientes mais rígidos. [Tiera (1997)]

### I. 2b – Tipos e tamanhos das cavidades nos polímeros

Outros fatores que terão influência sobre as propriedades fotofísicas das sondas são os tipos e tamanhos das cavidades onde tais moléculas se encontram inseridas.

Sabe-se que a estrutura vibrônica dos espectros de fluorescência de hidrocarbonetos aromáticos se torna mais bem resolvida quando estes se encontram dissolvidos em solventes congelados desde que exista uma boa correspondência entre o tamanho e a forma das cavidades do solvente e as dimensões moleculares da sonda. As condições ótimas para o aparecimento de espectros com boa resolução vibracional são obtidas quando os comprimentos dos eixos longos das moléculas do solvente e dos hidrocarbonetos aromáticos são coincidentes, sendo os espectros com melhores resoluções obtidos quando o espaço ocupado pela molécula do soluto corresponde exatamente ao espaço da molécula da matriz que ele está substituindo; o antraceno, por exemplo, que apresenta 10,0 Å de eixo molecular mais longo, apresenta o espectro com melhor resolução vibracional em n-heptano congelado que também apresenta 10,0 Å de eixo molecular, do que em hexano, que apresenta um eixo molecular de 8,75 Å. Para os hidrocarbonetos aromáticos condensados não lineares, as condições são mais complicadas, mas parece que, ainda assim, existe uma correlação entre as dimensões do eixo longo das moléculas do soluto e do solvente; por exemplo, o pireno, com eixo molecular de 7 Å apresenta um espectro vibracionalmente mais resolvido quando encontra-se em hexano (8,75 Å) do que quando se encontra em n-heptano (10,0 Å). [Birko (1970)]

Nos casos em que as moléculas luminescentes se encontram sorvidas em polímeros a situação é um pouco mais complexa. Fatores estruturais das matrizes poliméricas, como por exemplo, a presença de grupos volumosos na cadeia principal ou nas cadeias laterais, pode alterar a aparência dos espectros de fluorescência das moléculas luminescentes inseridas nestes meios, tornando-os mais alargados ou mais estreitos. Por exemplo, o espectro de fluorescência do antraceno, em temperaturas baixas, apresenta uma estrutura vibrônica melhor resolvida em polietileno do que em poliestireno, poli(cloreto de vinila) ou poli(acetato de vinila). [Coltro (1995)] Além do mais,

mesmo a temperaturas muito baixas, os hidrocarbonetos aromáticos sorvidos em polímeros não fornecem um espectro com alta resolução devido à larga distribuição de tamanhos e formas dos sítios das matrizes poliméricas. [Cottro (1995)]

A microheterogeneidade e a distribuição dos tamanhos das cavidades em diferentes matrizes poliméricas foram analisadas através do uso de sondas moleculares fotocromáticas. Nestes trabalhos, o comportamento cinético do processo de isomerização de duas sondas moleculares fotocromáticas, o ditizonato de mercúrio ( $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ ) e o dimetil-aminoazobenzeno (DAB), foram usados na análise da distribuição de volumes livres e da mobilidade de cadeias em poliestireno (PS), poli(metacrilato de metila) (PMMA), poli(metacrilato de butila) (PBMA) e poli(metacrilato de etila) (PEMA). [Yamaki (1996); de Oliveira (1992)]

As sondas fotocromáticas são moléculas que, sob irradiação, sofrem mudanças reversíveis, passando de uma forma mais estável para uma de menor estabilidade. O mecanismo proposto para a isomerização das duas moléculas sonda empregadas neste trabalho são mostrados nas Figuras 3 e 4. [Yamaki (1996); de Oliveira (1992)]

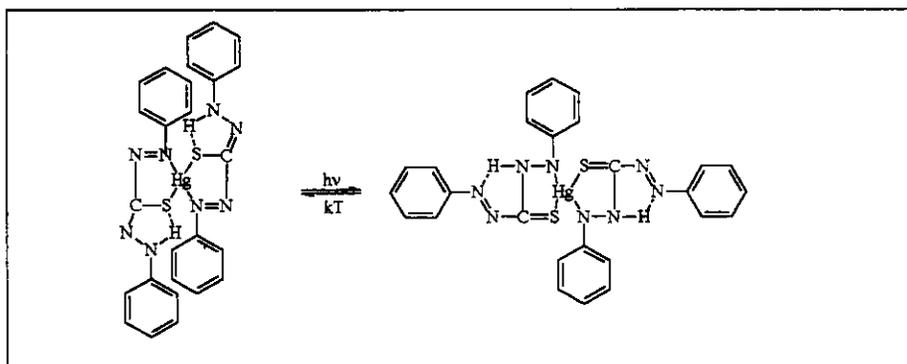


Figura 3 – Alterações estruturais do  $\text{Hg}(\text{HDz})_2$  durante os processos de foto e de termoisomerização.

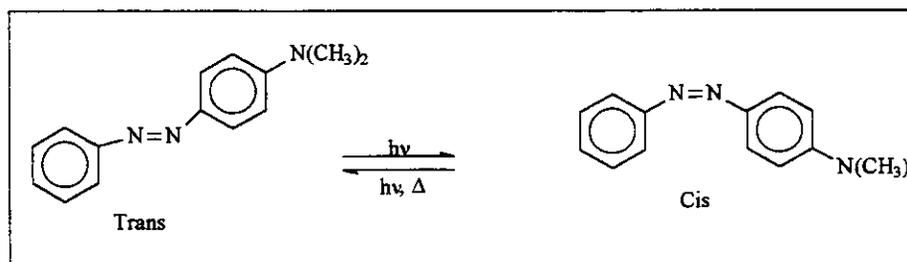


Figura 4 – Alterações estruturais do DAB durante os processos de foto e de termoisomerização.

As curvas cinéticas foram obtidas através do acompanhamento das mudanças espectrais associadas com a ocorrência das isomerizações. Os dados obtidos puderam ser representados por curvas monoexponenciais, quando estas se encontram dissolvidas em solventes de baixa massa molar, e curvas biexponenciais quando estas mesmas moléculas se encontram sorvidas nas diferentes matrizes poliméricas. [Yamaki (1996); de Oliveira (1992)]

Para interpretar essa diferença observada no comportamento cinético das duas sondas foi levado em consideração que, em um ambiente sólido, a etapa rápida do processo de fotoisomerização só ocorre quando houver, na vizinhança da sonda, um volume livre maior do que um certo volume crítico. Esse volume crítico é o volume extra necessário para que possam ocorrer os movimentos dos grupos cromóforos da sonda durante o processo de fotoisomerização. Dessa forma, pode-se dizer que a fração das sondas que se encontram em ambientes de volume livre maiores do que o volume crítico se isomerizam rapidamente, enquanto que a fração das sondas que se encontram em ambientes onde os volumes livres são menores não podem isomerizar até que o volume livre na sua vizinhança aumente, por difusão (redistribuição), até o tamanho crítico necessário para a ocorrência da fotoisomerização. Tais resultados demonstraram que os sistemas poliméricos analisados são microheterogêneos e que as duas sondas, por necessitarem de volumes diferentes para isomerizar, são capazes de sondar diferentes volumes livres, confirmando a existência de uma distribuição de volumes livres de tamanhos diferentes. [Yamaki (1996); de Oliveira (1992)]

Outros trabalhos bastante minuciosos foram feitos com a finalidade de analisar a natureza, formas e distribuição de tamanhos das porções dos polímeros onde as moléculas sondas podem ser inseridas; os resultados obtidos usando-se filmes estirados e não estirados foram comparados entre si. [He (1992); Jenkins (1992); Naciri (1989), Zimmerman (1998 a e b)] Nestes trabalhos, a técnica básica utilizada consistiu em se ligar covalentemente grupos fluorescentes às cadeias dos filmes poliméricos e acompanhar as variações nas propriedades fotofísicas destes grupos enquanto moléculas supressoras de fluorescência se difundiam através dos filmes. Através destas análises foi possível se determinar as energias de ativação, os coeficientes e as taxas de difusão do supressor, além de permitir, também, a obtenção de informações a respeito dos tamanhos dos sítios ocupados pelos grupos luminescentes. Estes resultados levam à conclusão de que existe uma distribuição de sítios com diferentes tamanhos nos filmes de polietileno de baixa densidade, que a energia de ativação difusional para a fração

dos sítios que permanecem acessíveis (isto é, cujos volumes livres sejam grandes suficientes para acomodar um grupo luminescente) não muda apreciavelmente quando o filme é estirado e, finalmente, que o estiramento provoca um decréscimo no volume livre médio dos sítios dopantes. [He (1992); Jenkins (1992); Naciri (1989), Zimmerman (1998 a e b)]

Com relação à determinação do formato dos sítios dopantes pode-se citar o trabalho em que é feita análise dinâmica e estática de fluorescência de quatro  $\alpha,\omega$ -bis(1-pirenil)alcanos ( $P_nP$ , onde  $n$  corresponde ao número de átomos de carbonos nas cadeias dos alcanos; sendo  $n = 3, 5, 7$  e  $12$ ) sorvidos na massa interior de PEBD e de PEAD. Dados referentes às constantes de decaimento de fluorescência destes quatro luminóforos e a observação de formação de excímeros dinâmicos para o  $P_3P$  e excímeros estáticos, para  $P_3P$  em PEBD e PEAD e para  $P_5P$  em PEBD foram interpretados como sendo devidos ao fato de que tais grupos assumem diferentes conformações nestes diferentes ambientes. O fato de não terem sido observados excímeros para os outros luminóforos sugere que os sítios ocupados por estes grupos apresentam uma forma mais cilíndrica do que esférica. [Zimmerman (1998b)]

Outra indicação da predominância do formato tubular dos sítios poliméricos foi demonstrada através da análise do efeito da concentração sobre o espectro de fluorescência do pireno sorvido na superfície e na massa de PVAC. [Martins (2001)] Nesse trabalho foi possível se observar que os espectros de fluorescência das amostras em alta concentração de pireno em PVAC demonstravam evidências da formação de excímeros quando o fluoróforo se encontrava sorvido na superfície e dímeros com configurações diferentes da excimérica quando sorvido na massa. A explicação para a ocorrência deste fato é a de que, na superfície, existem cavidades com dimensões suficientemente grandes e formas adequadas para acomodar o excímero, enquanto que na massa, as cavidades somente acomodam um dímero se ele não tiver o volume de um excímero, o que reforça a idéia de que as cavidades, na massa polimérica, apresentam, provavelmente, um formato tubular. [Martins (2001)]

### **I.2c - Orientação das moléculas fluorescentes dentro das matrizes poliméricas**

O estudo de polarização de emissão de um sistema de um fluoróforo em uma matriz polimérica constitui uma das mais poderosas formas de análise da dinâmica

molecular. [Soutar (1995)]. Para um cromóforo absorver luz, um componente de seu momento de transição deve estar paralelo ao vetor elétrico da luz incidente. Como uma consequência, a irradiação de uma amostra de moléculas orientadas ao acaso com luz polarizada deve resultar em uma espécie de seleção óptica de excitação de determinadas moléculas. Se o movimento destas moléculas for lento comparado com a escala de tempo da fluorescência, a luz emitida será também polarizada e, o grau de polarização terá uma relação direta com a extensão dos movimentos das moléculas. Dessa forma, a despolarização da fluorescência pode ser usada para determinar a microviscosidade aparente do meio onde as moléculas fluorescentes se encontram localizadas.

No passado a espectroscopia com luz polarizada foi amplamente utilizada visando a determinação das orientações dos momentos de transição elétrico e as correspondentes atribuições dos estados com base nas propriedades de simetria das transições vibracionais ou eletrônicas. [Thulstrup (1989), Mitchl (1987)]

O uso de matrizes poliméricas como meio capaz de orientar e manter orientadas moléculas que encontram-se sorvidas em sua massa se tornou importante pela facilidade da preparação de amostras com qualidade óptica adequada. Dois dos polímeros mais utilizados para esta finalidade foram e continuam sendo, o polietileno e o poli(álcool vinílico).

Os estudos realizados demonstraram que o alinhamento preferencial das moléculas dentro da matriz polimérica ocorre com o eixo mais longo destas alinhados com a direção de estiramento. Portanto, a obtenção dos espectros (vibracional ou eletrônico) com luz polarizada perpendicular ou paralela à direção de estiramento permitiu que fossem feitas atribuições precisas dos estados envolvidos e a classificação destes por simetria destas transições. [Thulstrup (1989), Jang (1982)]

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. [Langlide (1983)]

Trabalhos envolvendo espectroscopia de absorção e de excitação com luz polarizada de antraceno sorvido em polietileno estirado revelaram que este sistema não é homogêneo com relação aos sítios de sorção e que existem ao menos dois tipos de sítios de sorção “amorfos”: uma região com características ópticas semelhantes a Nujol, localizada na massa amorfa; e outra região sujeita a maior orientação e interação com os cristais, localizada próxima à superfície dos cristais. [Korwerska-Hrabowaska (1978)]

É importante destacar que existe apenas um trabalho descrito na literatura no qual o estudo do comportamento de fluoróforos em sistemas poliméricos estirados foi realizado com variação da temperatura, permitindo que se obtivesse uma descrição muito preliminar da influência dos processos de relaxações do polímero na desorientação das moléculas dentro da matriz. [Steenstrup (1997)] Todos os outros trabalhos foram realizados à temperatura constante, tendo como ênfase o estudo espectroscópico das transições envolvidas.

Para realizar estes estudos, em muitos casos a técnica empregada consistiu em se sorver uma molécula com simetria adequada e provocar uma orientação axial da mesma através do estiramento macroscópico da matriz polimérica. Conhecendo-se a simetria e utilizando-se a teoria de grupo é possível se estabelecer as simetrias das transições observadas em cada polarização. Estes trabalhos, no entanto, não indicam o que realmente ocorre com a dinâmica do processo de estiramento e se a sonda é ou não deslocada de uma região à outra do material durante o processo de estiramento.

Para tentar responder a estas questões foram realizados experimentos onde se estudou a dependência da intensidade de fluorescência com a temperatura do antraceno sorvido (uma sonda que pode se mover livremente na matriz) em polietileno estirado e não estirado. Tais resultados foram comparados com os obtidos utilizando-se grupos antracila ligados covalentemente às cadeias, grupos estes que não podem ser deslocados dentro da matriz polimérica. Os resultados mostraram que o processo de estiramento macroscópico provoca um deslocamento dos fluoróforos sorvidos na matriz de uma região mais flexível para uma região mais rígida. [Talhavini (1996 e 1998)].

Os resultados obtidos nestes trabalhos demonstraram, também, que quando os grupos fluorescentes estão ligados à cadeia do polietileno, o estiramento da matriz orienta menos na direção do alongamento do que no caso das moléculas livres, e uma comparação deste tipo usando amostras do mesmo polímero, orientado com o mesmo grau de orientação, nunca havia sido demonstrada anteriormente. Outra contribuição relevante destes trabalhos foi a de que os processos de relaxações da matriz ocorrem

na mesma temperatura quer a matriz esteja ou não estirada, mas a cinética de desativação das moléculas é diferente. [Talhavini (1996)]

Na prática, um experimento realizado em condições foto-estacionárias é conduzido fazendo-se medidas da intensidade de fluorescência detectada através dos polarizadores orientados de forma paralela ( $I_{\parallel}$ ) e de forma perpendicular ( $I_{\perp}$ ) em relação ao plano do feixe de excitação. A partir destes dados, pode-se calcular o parâmetro de polarização (P) ou a anisotropia de emissão (r):

$$P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} \quad (1)$$

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} \quad (2)$$

Nesta equação, quanto maior o valor de P, menor a extensão de despolarização.

O grau de polarização no estado estacionário pode ser relacionado ao movimento segmental nas macromoléculas através da equação de Perrin: [Morawetz (1986)].

$$\left(\frac{1}{P} - \frac{1}{3}\right) = \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3}\right) \left(1 + \frac{3\tau}{t_r}\right) \quad (3)$$

onde  $\tau$  é a constante de decaimento de fluorescência,  $P_0$  é a polarização intrínseca obtida na ausência do efeito dos polarizadores e  $t_r$  é o tempo de relaxação rotacional.

Esta equação foi formulada em 1929 por Perrin [Morawetz (1986)], e a utilização deste efeito para o estudo de macromoléculas foi sugerido inicialmente por Webber que propôs a determinação do coeficiente rotacional de proteínas globulares a partir da polarização da fluorescência de um corante ligado a uma proteína. [Morawetz (1986)]

A Equação 3 é somente aplicável à rotação isotrópica de uma sonda esférica. Se  $P_0$  e  $\tau$  forem determinados independentemente então a equação de Perrin pode ser resolvida para calcular o tempo de relaxação rotacional. [Rangarajan (1996)]

#### **1.2d - Tempo de relaxação das cadeias poliméricas e alargamento espectral.**

Informações a respeito de sistemas poliméricos também podem ser obtidas através da análise dos efeitos de alargamentos espectrais. O processo de alargamento espectral pode ser explicado através da influência da rigidez do meio sobre as propriedades fotofísicas do fluoróforo.

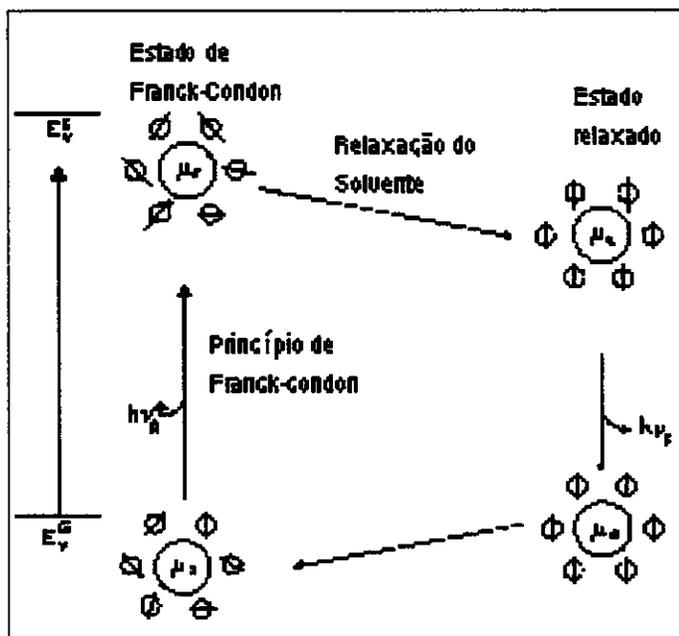


Figura 5 – Efeito da relaxação do solvente sobre a emissão de fluorescência do fluoróforo. Os círculos maiores correspondem ao fluoróforo, os círculos menores e as linhas através deles correspondem, respectivamente, às moléculas de solvente e sua orientação em relação ao fluoróforo. [Lakowicz (1991)]

O entendimento de como a rigidez do ambiente pode influenciar o espectro de fluorescência da molécula sonda pode ser mais facilmente entendido através da observação da Figura 5. Neste esquema, o círculo maior corresponde à molécula sonda, os círculos menores correspondem às moléculas do solvente e o traço que corta os círculos menores indica a orientação das moléculas do solvente em relação à molécula do fluoróforo. O processo de excitação eletrônica, do estado fundamental para o primeiro estado eletrônico excitado de uma molécula dissolvida em um solvente líquido, obedece ao Princípio de Franck-Condon, ou seja, é um processo instantâneo, dessa forma, a sua geometria e da sua camada de solvatação permanecerão inalteradas durante esse processo. Se os tempos de decaimento de fluorescência do fluoróforo forem suficientemente longos podem ocorrer tanto mudanças em sua própria geometria quanto uma reorganização da *gaiola de solvente* que o envolve, para uma configuração que melhor se ajuste a essa nova geometria e orientação do momento de dipolo. Isto gera uma espécie em um novo estado denominado *estado eletrônico*

*excitado relaxado ou de equilíbrio*. Neste caso, ou seja, quando o tempo de decaimento de fluorescência é longo, a fluorescência irá ocorrer a partir desse estado excitado de equilíbrio. [Lakowicz (1991)]

Em meios fluidos a transição do estado excitado de Franck-Condon para o estado excitado de equilíbrio ocorre gradualmente, através de um conjunto contínuo de estados excitados parcialmente relaxados, até que as gaiolas de solvente atinjam a configuração ótima para a molécula excitada. [Lakowicz (1991)] Como o espectro que se obtém é resultado da fluorescência (ou absorção) de todo um conjunto de moléculas situadas em microambientes distintos uns dos outros, os espectros de emissão e de absorção em soluções fluidas se apresentam alargados. Esse efeito é denominado *alargamento inomogêneo*. [Guilbault (1990), Lakowicz (1991)]

Em ambientes mais rígidos, como no caso de polímeros, o tempo de relaxação do solvente é tão lento que não ocorre durante o tempo de decaimento do estado eletrônico excitado da maioria das moléculas. Nesse caso, a fluorescência do soluto ocorre em energias maiores do que quando o solvente sofre relaxação antes que ocorra a fluorescência [Guilbault (1990), Lakowicz (1991)]. Aqui, então, o espectro de fluorescência depende significativamente do comprimento de onda usado para a excitação do sistema. A manifestação mais evidente dessa dependência é o chamado *red-edge effect (REE)* que ocorre quando se procede a excitação em um limite do espectro de absorção de menor energia, produzindo um espectro deslocado para comprimentos de onda maiores do que quando o processo de excitação emprega comprimentos de onda de maiores energias. [Guilbault (1990), Lakowicz (1991)]

Já que o *red-edge effect (REE)* só é observado em sistemas nos quais não houve a total reorientação do solvente antes da ocorrência da fluorescência, pode ser usado para investigar a rigidez dos ambientes moleculares. [Guilbault (1990)] Pode-se observar que quando o tempo de relaxação do meio ( $\tau_R$ ) é muito maior do que o tempo de decaimento de fluorescência do fluoróforo ( $\tau_F$ ),  $\tau_R \gg \tau_F$ , o processo de emissão parte do estado excitado de Franck-Condon, sem passar por um estado excitado de equilíbrio, como ocorre quando  $\tau_R \ll \tau_F$ , o que leva a um deslocamento do espectro final para energias menores.

Recentemente, um dos membros de nosso grupo [Martins (2001)] desenvolveu um trabalho com a finalidade de se avaliar a ocorrência do deslocamento e do alargamento dos espectros de fluorescência de diversas moléculas aromáticas condensadas sorvidas na massa e na superfície de PVAC, PEBD, PEAD e dos EVAs (9, 18 e 33), à

temperatura ambiente e a 77 K. Neste trabalho foi possível se fazer uma correlação entre os alargamentos espectrais observados e o tempo de relaxação das cadeias das matrizes poliméricas. [Martins (2001)]

Neste trabalho foram analisados três aspectos das propriedades espectrais das sondas fluorescentes nas matrizes poliméricas: [Martins (2001)]

- (1) o deslocamento spectral do espectro de fluorescência quando a excitação é feita em comprimentos de onda ( $\lambda$ ) diferentes: no máximo da banda de excitação, num  $\lambda$  deslocado para o azul e num outro  $\lambda$  deslocado para o vermelho em relação ao máximo da banda de excitação;
- (2) dependência da constante de decaimento de fluorescência no comprimento de onda de excitação, obtido à temperatura ambiente;
- (3) a largura a meia altura das bandas do espectro eletrônico de emissão de fluorescência.

De acordo com este trabalho foi possível se observar que os espectros obtidos à temperatura ambiente são independentes do comprimento de onda de excitação e que, a 77 K, os espectros se encontravam deslocados para a região do azul. Este resultado foi atribuído à correlação entre o tempo de decaimento de fluorescência ( $\tau_F$ ) e o tempo de relaxação do solvente ( $\tau_R$ ) que se encontra ao redor do fluoróforo, que, a 77 K, deve obedecer à regra  $\tau_R \gg \tau_F$ .

Considerando-se que o efeito de *REE* resultou da inabilidade da camada de solvatação sofrer um processo de relaxação ao redor da molécula excitada e assumindo-se que, dos fluoróforos utilizados, o que apresenta a taxa de decaimento de fluorescência mais lenta é o pireno (200-400 ns), foi possível se concluir que a relaxação da camada de solvatação ao redor desta molécula era, a 77 K,  $\tau_R \gg \tau_F = 200-400$  ns. Desta forma, pode-se concluir que, nesta temperatura, os movimentos de todos os segmentos das cadeias das matrizes poliméricas analisadas encontravam-se congelados. [Martins (2001)]

Por outro lado, à temperatura ambiente, não foi possível observar o efeito *REE*. A explicação para este fato foi de que a camada de solvatação ao redor das moléculas se relaxa mais rápido do que a taxa de decaimento da molécula que apresenta a taxa de decaimento mais rápida, que neste caso, foi o antraceno ( $\tau_F = 4-5$  ns). Embora estas matrizes poliméricas se encontrem em fase sólida à temperatura ambiente e alguns deles sejam polímeros semicristalinos, a cavidade onde estas moléculas se encontram

sorvidas apresenta uma maior mobilidade do que a fase cristalina. Desta forma, independentemente do comprimento de onda de excitação, todas as moléculas decaem de um estado Franck-Condon relaxado e, por isso não se observa o efeito *REE*. [Martins (2001)]

Este trabalho demonstra que, além da análise da variação da intensidade de fluorescência em função da temperatura, um outro parâmetro que também pode ser utilizado no estudo dos processos de relaxações em sistemas poliméricos consiste na análise do efeito de alargamento inhomogêneo.

### **I.3 – OBJETIVOS DESTES TRABALHOS**

Este trabalho tem como principal objetivo a análise do comportamento fotofísico de duas moléculas luminescentes, o antraceno (AN) e o pireno (PI), utilizando a técnica de espectroscopia eletrônica de fluorescência em condições fotoestacionárias e com resolução temporal, com a finalidade de se obter informações a respeito dos processos de relaxações e da micromorfologia de alguns polímeros.

Os polímeros escolhidos foram o polietileno de alta densidade (PEAD), o polietileno de baixa densidade (PEBD), o poli(acetato de vinila) (PVAC), e alguns copolímeros de etileno-co-acetato de vinila (EVA) com diversos teores de acetato de vinila, sendo eles o EVA9, o EVA18, EVA25, EVA33 e EVA40 (o número escrito na após a sigla EVA correspondem à porcentagem em massa de acetato de vinila presente no copolímero). Tais polímeros foram escolhidos levando-se em consideração alguns aspectos importantes:

- (1) Ao se aumentar o conteúdo de acetato de vinila está se modificando o grau de cristalinidade da matriz e, deste modo, a micromorfologia do material;
- (2) Ao se aumentar este conteúdo também se está aumentando a polaridade do meio e, uma das sondas utilizadas, o pireno, é capaz de detectar esta mudança de polaridade
- (3) A introdução de grupos volumosos (acetato de vinila) provoca um aumento no conteúdo de volumes livres maiores e, conseqüentemente, diminui a temperatura de fusão do polietileno nos copolímeros e deve orientar menos as moléculas fluorescentes no polímero estirado.

Pretende-se, com este trabalho, fazer uma análise sistemática dos processos de relaxações e da micromorfologia referentes à superfície e à massa, usando-se as moléculas de AN e de PI sorvidas nestas duas regiões distintas destas matrizes poliméricas. Pretende-se fazer, também, uma avaliação do efeito do estiramento sobre as propriedades da massa destas matrizes.

Ainda faz parte dos objetivos desta tese, fazer uma modificação química das matrizes poliméricas, ligando-se covalentemente grupos luminescentes (grupos pirenila), fazer a análise dos processos de relaxações e da micromorfologia destes

polímeros modificados e comparar os resultados com os obtidos usando as moléculas sonda não ligadas.

## **II - PARTE EXPERIMENTAL**

### **II.1 - MATERIAIS**

A purificação do antraceno (de marca Carlo Erba) foi feita através da recristalização do mesmo a partir de uma solução saturada em n-heptano. O pireno (marca Aldrich Chemical Co., 99%) foi recristalizado através do resfriamento de uma solução saturada em tolueno.

Os polímeros usados neste trabalho foram os seguintes: polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD), poli(acetato de vinila) PVAC e copolímeros de etileno-co-acetato de vinila (EVA) com diferentes teores de acetato de vinila (EVA9; EVA18, EVA25, EVA33 e EVA40), sendo que o número que aparece após a sigla EVA corresponde à porcentagem em massa de acetato de vinila presente no copolímero). Todos os polímeros utilizados, de marca Aldrich Chemical Co., se encontravam na forma de *pellets*.

Os polietilenos utilizados foram deixados imersos em clorofórmio por cerca de 3 horas a fim de se retirar plastificantes, anti-oxidantes e outros aditivos. O PVAC e os EVAs foram dissolvidos em diclorometano e posteriormente precipitados em n-heptano. Os solventes foram removidos deixando-se os polímeros por 3 dias numa estufa a vácuo, a temperatura ambiente.

Foram obtidos espectros de absorção UV/VIS, antes e após o processo de limpeza, com a finalidade de se observar se o processo utilizado foi adequado ou não para a limpeza dos polímeros. Os espectros UV/VIS obtidos serviram como indicativo de que o processo utilizado foi suficiente para a limpeza dos polímeros utilizados. Também foram obtidos espectros de emissão dos polímeros, com excitação nos comprimentos de onda utilizados neste trabalho, o que permitiu se observar que os polímeros não apresentavam emissão de fluorescência.

A pureza dos filmes poliméricos foi analisada, também, usando espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier através da técnica de reflectância total atenuada (ATR-FTIR). O aparelho utilizado foi o Nicolet-520 – FTIR Spectrometer com detector de DTGS (sulfato de triglicina deuterado); para a obtenção de cada um dos espectros foram feitas 256 varreduras.

## **II. 2 - MÉTODOS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES POLIMÉRICOS**

### **II.2a - Análise termogravimétrica (TGA)**

Foi feita uma análise termogravimétrica dos polímeros com as amostras em atmosfera de argônio e a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. O equipamento utilizado neste tipo de análise foi o Thermogravimetric Analyzer Hi-Res da TA Instruments (Modelo 2950).

### **II.2b - Difração de raios-X**

A determinação do grau de cristalinidade das amostras foi feita através da técnica de difração de raios-X. O aparelho utilizado foi o difratômetro Shimadzu, modelo XD-3A, com fonte de  $\text{CuK}_\alpha$ , numa faixa de  $2^\circ < 2\theta < 50^\circ$ , corrente de 20 mA e tensão de 30 kV.

As medidas de difração de raios-X das amostras foram obtidas à temperatura ambiente, a 75 °C e a 150 °C e a decomposição dos difratogramas em seus picos de reflexão foi efetuada utilizando-se o programa Sigma Plot.

### **II.2c - Cromatografia por permeação em gel (GPC)**

A determinação das massas molares e da polidispersidade do PVAC e dos EVAs com alto conteúdo de VAC (25, 33 e 40) foi realizada através da técnica de cromatografia por permeação em gel (GPC), utilizando um cromatógrafo GPC da Waters, bomba modelo 510, detector: índice de refração diferencial 410; temperatura do detector: 40 °C, fase móvel: THF, vazão: 1 mL/min, temperatura da coluna: 40 °C.

As amostras de PE e de EVAs com baixo teor de acetato de vinila (EVAs 9 e 18) foram analisadas através da técnica de GPC a alta temperatura (Cromatógrafo Waters GPC-HT 150C). Neste caso foram utilizadas três colunas lineares (7,8 mm x 300 mm), a HT4, a HT5 e a HT6. Como fase móvel foi utilizado o 1,2,4-triclorobenzeno (TCB), detector por índice de refração diferencial. As análises foram realizadas a 140 °C; com uma vazão de 1 mL/min e o volume injetado foi de 200  $\mu\text{L}$ . As curvas de calibração foram

obtidas com padrões de poliestireno num intervalo de massa molar de  $10^4$  a  $10^7$  g/mol. Dissolveu-se cerca de 0,03 g de amostra em 4 mL de TCB com 0,001% de antioxidante Irganox 1076. As análises foram realizadas a 140 °C, com vazão de 1 mL/min e volume de injeção de 150  $\mu$ l.

#### **II.2d – Calorimetria diferencial de varredura (DSC)**

A análise térmica destes polímeros, na forma como foram preparados e utilizados em todos os nossos outros experimentos, foi realizada através de calorimetria diferencial de varredura usando um DSC modelo TA v2.2A 90 da Du Pont, calibrado com índio como padrão.

A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min sendo realizados dois ciclos de aquecimento, na faixa de temperatura entre -100 °C a 150 °C. Após o primeiro aquecimento a amostra foi resfriada a uma taxa de 10 °C/min, sendo em seguida novamente aquecida com a mesma taxa de aquecimento.

#### **II.2e – Análise dinâmico mecânica (DMA)**

As amostras foram, também, estudadas através da técnica de análise dinâmico-mecânica (Thermal Analyst 2100 – DMA983 da TA Instruments). O DMA foi usado no modo de extensão com frequência de oscilação de 1 Hz e taxas de aquecimento de 5 °C/min, no intervalo de temperatura de -150 °C até a ruptura das amostras.

#### **II. 2f – Processo de estiramento dos filmes poliméricos**

Os filmes contendo as moléculas fluorescentes em sua massa interior foram estirados na máquina de ensaio universal (EMIC – DL2000). Os filmes foram cortados na forma de gravata e o ensaio foi realizado de acordo com a Norma ASTM D 1708 - 95, tendo-se o cuidado de ajustar o comprimento máximo de estiramento para 4 vezes o tamanho original da amostra.

## II.3 – PREPARAÇÃO DOS FILMES POLIMÉRICOS

### II.3a – Filmes puros

A possibilidade de um controle rigoroso sobre a uniformidade dos filmes poliméricos obtidos por prensagem foi a responsável pela escolha desse método de preparação dos filmes. A otimização deste processo de preparações dos filmes, com a finalidade de se obter filmes de espessura e de superfície homogênea e com boa qualidade óptica, foi feita variando-se a quantidade de massa para a área de prensagem utilizada, pressão aplicada, temperatura e tempo de prensagem.

Para a preparação de todos os filmes poliméricos por prensagem foi usada uma prensa, com controle de temperatura (marca Marconi). As condições de preparo em que se conseguiu os melhores filmes são as mostradas na Tabela 2.

Após a prensagem os filmes eram imediatamente colocados para resfriar em um banho de água.

Tabela 2 - Condições para o preparo dos filmes por prensagem.

Polímero	massa (g)	Temperatura (K)	Carga (t)	Tempo (min)
PEs	2	453	5	2
EVA's	7	403	5	2

Para um maior controle sobre a espessura dos filmes foi utilizado um molde (Figura 6) especialmente preparado para essa finalidade. Dessa forma foram obtidos filmes bastante homogêneos e com espessura de cerca de 80  $\mu\text{m}$ .



Figura 6. Fotografia do molde utilizado na preparação dos filmes poliméricos

O filme de PVAC foi preparado em uma placa de Petri silanizada, a partir da dissolução do polímero em diclorometano e posterior evaporação do solvente à temperatura ambiente. Para completa eliminação do solvente os filmes foram deixados por cerca de 48 horas em estufa sob vácuo dinâmico a temperatura ambiente.

### **II.3b – Filmes com fluoróforos**

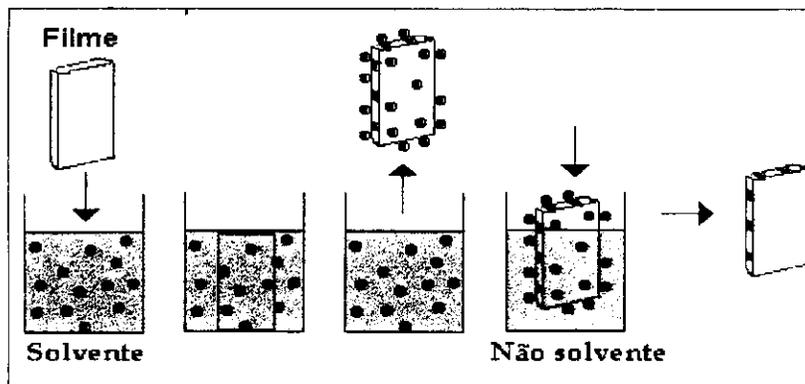
Nesse trabalho a técnica de espectroscopia de fluorescência foi utilizada com a finalidade de se obter informações, separadamente, sobre a superfície e a massa interior dos filmes poliméricos. Para tanto, foram utilizadas três metodologias distintas para a incorporação das sondas fluorescentes nos filmes:

- (1) As moléculas fluorescentes foram sorvidas na superfície dos filmes por pervaporação.
- (2) As moléculas fluorescentes foram sorvidas na massa interior dos filmes poliméricos por intumescimento dos mesmos por uma solução.
- (3) Grupos fluorescentes foram ligados covalentemente às cadeias, através do que chamaremos de modificação química dos polímeros.

Deve-se ressaltar aqui, que em todos os casos, tomou-se o cuidado de manter a concentração das moléculas ou dos grupos fluorescentes nos filmes poliméricos similar à concentração de uma solução  $10^{-5}$  mol/L do fluoróforo em n-hexano, para evitar a ocorrência de processos de auto-absorção e re-emissão ou emissão de excímeros.

### **II.3c – Dissolução na massa dos filmes poliméricos**

A dissolução das moléculas fluorescentes na massa dos filmes poliméricos foi feita da seguinte maneira: os filmes, na forma de tiras (dimensões de 3x2 cm, espessura de 80  $\mu\text{m}$ ) foram deixados submersos por 2 minutos em uma solução  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/L de AN ou de PI em n-hexano. Após este tempo os filmes foram, então removidos da solução e suas superfícies foram lavadas com metanol, para evitar que cristais de AN ou de PI ficassem sorvidos na superfície dos mesmos (Esquema 2).



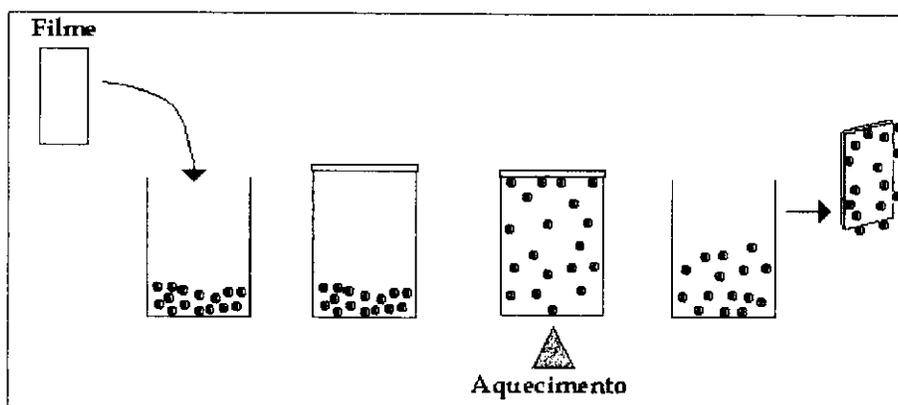
Esquema 2 – Deposição das moléculas fluorescentes na massa interior dos filmes poliméricos.

### II.3d – Sorção na superfície

Visando a obtenção de dados referentes às propriedades de superfície dos filmes poliméricos, a adição das sondas foi feita através da deposição do vapor de PI ou de AN em uma das faces do filme.

Nesta preparação (Esquema 3), os filmes foram mantidos na parte superior de um frasco contendo cristais de PI ou de AN. O conjunto todo foi aquecido até 323 K por 2 minutos, tempo este suficiente para que ocorresse a pervaporação e deposição do fluoróforo na superfície dos filmes.

Para evitar a ocorrência de processos de difusão das moléculas sondas da superfície para a massa interior dos filmes poliméricos tomou-se o cuidado de se analisar tais amostras imediatamente após a deposição das moléculas na superfície dos mesmos.



Esquema 3 – Sorção das moléculas fluorescentes na superfície dos filmes poliméricos.

### **II.3e - Difusão das sondas nas matrizes poliméricas**

Com a finalidade de se verificar possíveis processos de difusão do pireno e do antraceno, da superfície para o interior, foi feito o seguinte experimento: a sonda foi depositada na superfície dos filmes poliméricos através do processo de pervaporação. Logo após a deposição do fluoróforo na superfície, o filme polimérico foi dividido em 4 partes iguais. A primeira parte foi analisada, através do comportamento do espectro de fluorescência da sonda em função da temperatura, imediatamente após a sua deposição.

Os outros três pedaços do filme foram guardados em frascos fechados e sem contato com a luz. Após um período de 1 dia, 3 dias e 5 dias as amostras foram submetidas ao mesmo tipo de análise citado no parágrafo anterior e os resultados foram comparados.

### **II.3f - Influência da presença de oxigênio molecular na intensidade de fluorescência em função da temperatura**

Devido à diferença entre os perfis intensidade de fluorescência em função da temperatura das sondas depositadas na superfície e na massa foram obtidos espectros para verificar se a diferença observada era devida à presença de oxigênio molecular que poderia estar agindo mais efetivamente como supressor de fluorescência das moléculas que se encontravam na superfície do que das que se encontravam na massa.

Estes experimentos foram realizados da seguinte maneira: após a deposição da sonda na superfície da matriz polimérica o filme contendo a mesma foi deixado por um período de 24 horas em atmosfera saturada em oxigênio. Após este tratamento da amostra foi feita então uma análise do comportamento espectral da molécula em função da temperatura, seguindo o mesmo procedimento já descrito anteriormente.

Em nenhuma das análises feitas foi possível observar indícios da influência da presença de oxigênio nos processos de desativação de fluorescência das moléculas sonda. Isto serviu como indicativo de que, nas condições em que foram realizadas as análises (medidas dos espectros sob vácuo dinâmico), é possível descartar a hipótese do efeito supressor provocado pela presença de oxigênio molecular nas matrizes poliméricas.

### **II.3g - Modificação química dos polímeros - Grupos pirenila ligados covalentemente às cadeias poliméricas**

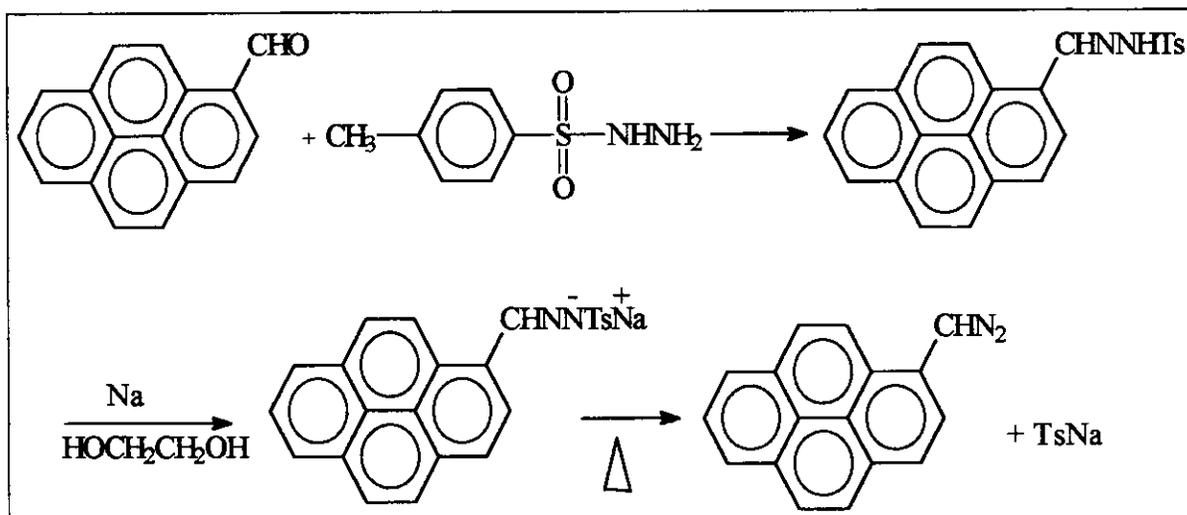
Esta parte do projeto foi desenvolvida em colaboração com o Prof. Dr. Richard Weiss, durante um estágio de três meses na Universidade de Georgetown (Washington – D.C.).

A modificação química dos polímeros envolveu quatro etapas. Na primeira etapa foi feita a síntese de um diazocomposto (o pirenildiazometano); a segunda etapa consistiu na dopagem dos filmes poliméricos com o diazocomposto através do intumescimento destes com uma solução contendo os mesmos; a terceira etapa consistiu na irradiação destes filmes o qual promoveu a fotoexcitação, decomposição do diazocomposto e posterior ligação dos intermediários formados (carbenos) nas cadeias poliméricas e, finalmente, a quarta etapa consistiu na limpeza dos filmes para a eliminação de grupos não ligados às cadeias poliméricas.

#### **Preparação do 1-pirenildiazometano (PDM)**

O PDM foi sintetizado a partir da respectiva hidrazona, seguindo o procedimento descrito por Silva<sup>[Silva (1991)]</sup> (Esquema 4). De acordo com este método, 1,183 g de pirenocarboxialdeído foi parcialmente dissolvido em 10 mL de metanol; a essa solução foi adicionada uma solução de 0,95 g de p-toluenosulfonil-hidrazida em metanol. Após cerca de 3 minutos um sólido começou a cristalizar. Cerca de mais 10 mL de metanol foi adicionado e a mistura foi aquecida e mantida sob agitação por cerca de 15 minutos. A mistura foi resfriada até a temperatura ambiente e, após 2 horas, foi observada a formação de um material sólido (tosil-hidrazona).

1,0 g da tosil-hidrazona formada foi adicionado a uma solução de  $4,3 \times 10^{-3}$  mol/L (100 mg) de sódio dissolvido em etileno glicol. A solução homogênea foi aquecida até cerca de 80-85 °C por três minutos; após este período de tempo a solução foi resfriada e foi feita então uma extração com éter. O processo de extração foi repetido três vezes e os extratos obtidos (de cor vermelha) foram lavados com água e solução saturada de NaCl. A solução foi seca com sulfato de magnésio. Em seguida o solvente foi removido, à temperatura ambiente, em roto-evaporador. O produto obtido (pirenildiazometano) foi mantido em baixa temperatura e na ausência de luz.



Esquema 4 : Síntese do pirenildiazometano (PDM) .

### Dopagem dos filmes poliméricos com o 1-pirenildiazometano

O método utilizado (Esquema 2) para a sorção do 1-pirenildiazometano na massa dos filmes poliméricos foi idêntico ao utilizado para o antraceno e para o pireno (descrito previamente).

Após a dopagem, a superfície dos filmes foi lavada com éter e foram, então, obtidos os espectros de absorção UV/VIS (UV/VIS Spectrophotometer – Lambda-Perkin Elmer). Como referência foi usado um pedaço de filme não dopado.

Os filmes dopados foram colocados em tubos de vidro, sob atmosfera de nitrogênio. Tais filmes foram irradiados com uma lâmpada de mercúrio de 450 W (foi usado um filtro de interferência para selecionar o  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ) por 3 minutos. A mudança nos espectros eletrônicos de absorção dos filmes demonstrou a ocorrência da reação fotoquímica dos grupos pirenila.

Após a irradiação, os filmes foram exaustivamente lavados com éter para se eliminar completamente a presença de moléculas não ligadas nas macromoléculas. Novos espectros foram obtidos para confirmar a presença de grupos pirenila

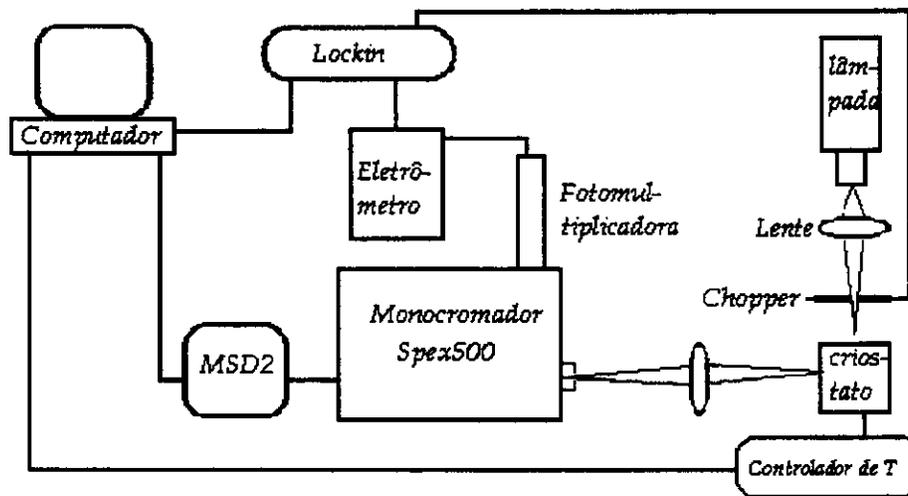
quimicamente ligados às cadeias dos polímeros, bem como para determinar concentração dos mesmos nas amostras. Para a determinação da concentração nos filmes poliméricos foi usado coeficiente de absorvidade  $\epsilon = 41,157 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$  a  $345 \text{ nm}$ <sup>[Graseffi(1975)]</sup>. O conteúdo de PDM presente nos filmes encontraram-se por volta de  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

#### **II.4 - ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA EM CONDIÇÕES FOTOESTACIONÁRIAS**

Os espectros de fluorescência em condições fotoestacionárias foram obtidos em um espectrofluorímetro (Esquema 5) composto pelos seguintes módulos:

- 1 - monocromador de emissão SPEX500M, com 50 cm de caminho óptico, grade de difração com 2300 ranhuras  $\text{mm}^{-1}$ , fendas com regulagem micrométrica, com controlador serial MSD2 de varredura da grade e de posicionamento dos espelhos.
- 2 - Monocromador de excitação Thermo Jarrel Ash, modelo 82-410, com 25 cm de caminho óptico e grade de difração com 1200 ranhuras. $\text{mm}^{-1}$ .
- 3 - Fotomultiplicadora Hamamatsu, modelo 6256B, operada com tensão de 1000 V.
- 4 - Fonte de tensão universal/housing/lâmpada de mercúrio ou xenônio (Oriel Electronics).
- 5 - Conjunto de filtros de absorção/barreira/neutros/interferência (Ealing Optics).
- 6 - Eletrômetro Keithley 510C.
- 7 - Amplificador Lock-in da EG&G Princeton Applied Research 5209/obturador eletromecânico EG&G 129.
- 8 - Criostato com ciclo fechado de hélio da APD Cryogenics DE204, com controlador digital de temperatura da Scientific Instruments (modelo 9650).
- 9 - Microcomputador HP equipado com uma placa de comunicações HPIB.

Para a obtenção dos espectros de fluorescência em função da temperatura, os filmes poliméricos contendo os fluoróforos eram deixados, sob vácuo dinâmico, dentro do criostato acoplado ao compressor. Dentro do criostato, os filmes poliméricos eram colocados de tal forma que a detecção do sinal fosse obtida através dos filmes (*back-face*) no caso das moléculas sondas sorvidas na massa polimérica e, detecção frontal (*front-face*) para as sondas sorvidas em suas superfícies (Figura 7).



Esquema 5 – Espectrofluorímetro utilizado na obtenção dos espectros de fluorescência em função da temperatura das matrizes poliméricas. [Talhavini (1995)]

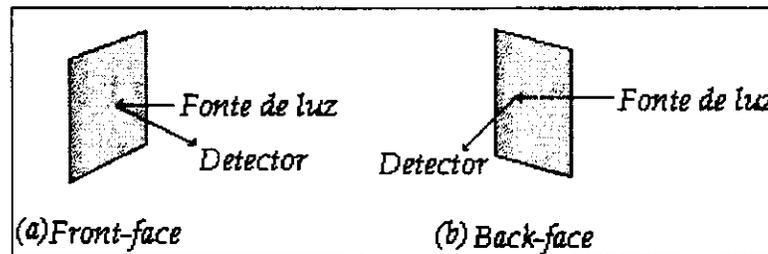


Figura 7 – Posicionamento dos filmes para análise (a) da superfície e (b) da massa interior dos polímeros

Inicialmente a amostra era aquecida de 30 K a 410 K, sendo, a cada 10 K, obtido um espectro de fluorescência da molécula luminescente. Após este primeiro aquecimento a amostra era resfriada, a uma taxa de 12 K/minuto, até 30 K. Após atingir 30 K a amostra era aquecida até 410 K, sendo, novamente, obtido um espectro de fluorescência a cada 10 K. Este segundo ciclo de aquecimento foi feito para todas as amostras com a finalidade de se apagar a história térmica do material.

A reprodutibilidade dos dados obtidos neste tipo de experimento foi avaliada fazendo-se as medidas em duplicata de todas as amostras.

## II. 5 - ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA RESOLVIDA NO TEMPO

As medidas de tempo de decaimento de fluorescência ( $\tau_f$ ) do PI e do AN sorvidos na superfície e na massa dos filmes poliméricos e dos grupos pirenila ligados quimicamente nas cadeias poliméricas foram realizadas em um espectrofluorímetro do tipo *single photon counting* (Edinburg Analytical Instruments modelo FL900, lâmpada de H<sub>2</sub>), com a detecção do sinal através dos filmes (*back-face*) no caso das moléculas sondas ligadas e sorvidas na massa polimérica e, detecção frontal (*front-face*) para as sondas sorvidas em suas superfícies. Outros detalhes sobre a técnica de espectroscopia de fluorescência com resolução temporal encontram-se descritos no Apêndice II.

Os comprimentos de onda de excitação foram de 373 nm, 357 nm e 346 nm e os de emissão foram 394 nm, 426 nm e 376 nm para o AN, o PI e o grupo pirenila, respectivamente. A escolha destes comprimentos de ondas de excitação foi baseada nos espectros de excitação e corresponde ao comprimento de onda dos máximos das três bandas de maior intensidade do espectro de excitação.

A função de correção do pulso de lâmpada foi obtida utilizando-se uma solução de sílica coloidal, denominada *Ludox*<sup>®</sup>. Em todos os casos foram coletados pelo menos 10<sup>4</sup> contagens no canal do pico. A deconvolução foi realizada utilizando-se o método de rotinas não lineares de mínimos quadrados que minimiza o valor do parâmetro  $\chi^2$  até que se obtenha um valor menor que 1,2 e que não haja desvios sistemáticos do valor zero nas curvas resultantes. Para tanto, usa a função multiexponencial:

$$I_0(t) = A + B_1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + B_2 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + B_3 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) + B_4 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_4}\right) \quad (4)$$

onde  $\tau_1 > \tau_2 > \tau_3 > \tau_4$  são as constantes de tempo de decaimento e  $B_i$  os fatores pré-exponenciais.

O parâmetro  $\chi^2$  propicia a melhor sobreposição entre os dados obtidos ( $N_{(tk)}$ ) e os valores calculados de decaimento ( $N_{c(tk)}$ ) e é dado pela equação 5:

$$\chi^2 = \sum_{k=1}^n \frac{1}{\sigma_k^2} [N_{(tk)} - N_{c(tk)}]^2 = \sum_{k=1}^n \frac{[N_{(tk)} - N_{c(tk)}]^2}{N_{(tk)}} \quad (5)$$

onde  $N_{(tk)}$  são os dados adquiridos,  $N_{c(TK)}$  são os valores de decaimento calculados e  $\sigma_k$  é o desvio padrão entre os dados obtidos.

O valor de  $\chi^2$  é a soma dos desvios quadrados entre os valores medidos de decaimento  $N_{(TK)}$  e os valores esperados  $N_{c(TK)}$  e quando seu valor é próximo de 1, a curva de decaimento medida é similar à curva calculada.

## **II.6 – CÁLCULO DO VOLUME OCUPADO POR UMA MOLÉCULA DE AN E DE PI**

O programa Spartan foi utilizado com a finalidade de se gerar as coordenadas de cada átomo que compõe as moléculas. Em seguida foi utilizado o programa Babel <sup>[Walters (1992-1995)]</sup> para confirmar se a estrutura obtida correspondia com a molécula desejada.

Foi feita, então, uma otimização da geometria do sistema. Para tanto foi utilizado o programa Gaussian94, <sup>[Frisch (1994-1995)]</sup> tendo como dados iniciais as coordenadas obtidas através do programa Babel e como conjunto de funções de base o CEP-31G. <sup>[Stevens (1984)]</sup> Nesse programa, quando a energia total do sistema apresenta um valor mínimo, o programa considera que a geometria que forneceu o valor desta energia corresponde à estrutura molecular otimizada.

A partir desta estrutura otimizada, esse mesmo programa foi utilizado para determinar o volume ocupado pela molécula naquela geometria. Os cálculos foram feitos a nível Hartree-Fock utilizando um método "ab initio". O relatório do *out-put* do programa contendo os parâmetros obtidos para cada uma das moléculas se encontram no Apêndice III.

### III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### III.1 - CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

Diversas técnicas foram utilizadas para analisar diferentes propriedades das matrizes poliméricas:

##### III.1a - Cromatografia por permeação em gel (GPC)

Os filmes poliméricos foram analisados através da técnica de GPC; os dados obtidos encontram-se na Tabela 3.

Nessa técnica,  $\bar{M}_n$  é definido como sendo a soma das massas molares de todas as moléculas dividido pelo número total de moléculas e  $\bar{M}_w$  é definido como a média de contribuição de cada massa molar. A razão  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  é a medida da polidispersidade.

Considerando a curva genérica de distribuição de massa molar da Figura 8, a determinação destes valores através da curva de GPC é feita através das seguintes relações:

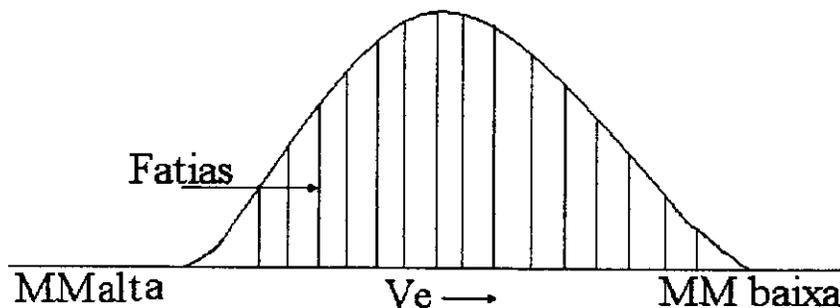


Figura 8 - Curva genérica de distribuição de massas molares usada para ilustrar os cálculos de  $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$  e Polidispersidade de polímeros.

$$\bar{M}_n = \frac{\sum H_i}{\sum \left( \frac{H_i}{M_i} \right)} \quad (6)$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum H_i M_i}{\sum H_i} \quad (7)$$

sendo  $H_i$  a altura da fatia  $i$  e  $M_i$  a massa molar representada pela fatia  $i$ .

Os valores listados na Tabela 3 foram obtidos através das curvas de GPC dos polímeros puros. De acordo com os dados mostrados na Tabela 3 pode-se dizer que todas as amostras são polidispersas.

Tabela 3 - Valores de  $\bar{M}_w$  (massa molar média ponderal),  $\bar{M}_n$  (massa molar média numérica) e Polidispersidade dos polímeros estudados, obtidos por GPC.

Polímero	PEAD	PEBD	EVA9	EVA18	EVA25	EVA33	EVA40	PVAC
$\bar{M}_n$ (kg.mol <sup>-1</sup> )	15	21	37	21	16	22	23	23
$\bar{M}_w$ (kg.mol <sup>-1</sup> )	136	344	221	97	40	63	67	67
Polidispersidade	14.1	16.2	5.97	4.54	2.5	2.9	2.8	2.9

### III.1b - Análise termogravimétrica

A curvas de TG obtidas na análise termogravimétrica para cada uma das amostras encontram-se na Figura 9.

Na Figura 9 pode-se observar que o processo de decomposição do PVAC e dos EVAs ocorre em duas etapas. A primeira etapa foi atribuída à decomposição dos grupos VAC sendo que essa atribuição foi feita levando-se em consideração que somente os polímeros contendo este grupo sofreram esta primeira fase de decomposição, além do mais, a perda de massa varia de acordo com o teor de VAC presentes nos copolímeros. De acordo com McGrattan <sup>[McGrattan (1994)]</sup> a análise dos produtos de decomposição térmica dos EVAs, por GC/IR (análise dos gases liberados) <sup>[McGrattan (1994)]</sup> mostra que no intervalo entre 600 K e 725 K é liberado ácido acético. O sólido remanescente é composto por uma cadeia poliolefínica, as ligações duplas formadas durante a saída dos grupos acetato atuam como iniciadores da quebra posterior das cadeias poliméricas.

A segunda fase de decomposição ocorre praticamente na mesma faixa de temperatura em que se inicia o processo de perda de massa dos PEs, o que permitiu

concluir que esse processo se deve à decomposição das cadeias poliolefinicas resultantes.

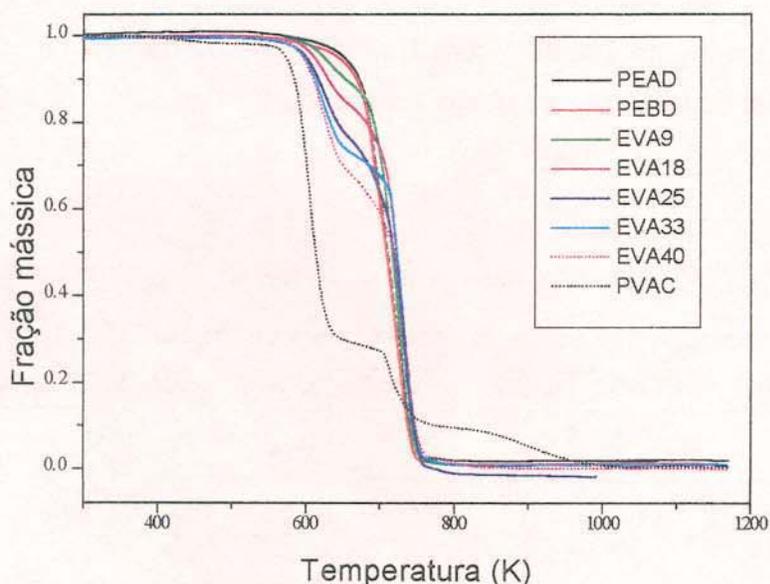


Figura 9 – Curvas de TG dos PEBD, PEAD, PVAC e EVAs (9, 18, 25, 33 e 40).

Análises dos processos de decomposição do PVAC usando a técnica de TGA acoplada a alguma outra técnica de análise qualitativa, como por exemplo espectroscopia IR, GC confirmam as atribuições de que os responsáveis pelos dois processos são os grupos de acetato de vinila e as cadeias etilênicas, respectivamente. [Maurin (1992)]

Maurin e col. [Maurin (1991)] analisando os produtos formados durante a decomposição térmica de EVAs, obtiveram que: na faixa de 635 K a 725 K ocorre a formação de ácido acético e poliolefinas, e que, a partir de 725 K até 825 K ocorre uma subsequente decomposição das poliolefinas que leva à formação de 1-buteno, etileno, metano e dióxido de carbono.

No trabalho feito por McGrattan [McGrattan (1994)] usando a técnica de TG/GC/FT-IR, observa-se que inicialmente são formados ácido acético, dióxido de carbono, monóxido de carbono e metano sendo, logo em seguida, produzidas cadeias de hidrocarbonetos voláteis contendo de 8 a 26 carbonos. Estes fragmentos de cadeias consistem de uma mistura de dienos terminais, alquenos terminais e alcanos.

Uma análise mais detalhada das curvas de TG obtidas para os vários polímeros (Figura 9) permitiu a determinação do teor de acetato de vinila nos copolímeros de EVA [Maurin(1992)] (Tabela 4).

A perda inicial reflete diretamente o teor acetato de vinila que pode ser calculado a partir do produto da perda de massa pela razão entre a massa molar do monômero de acetato de vinila e a massa molar do ácido acético. [Maurin (1992)]. Geralmente, os trabalhos que usam a técnica de termogravimetria na determinação do teor de acetato de vinila dos copolímeros de etileno acetato de vinila indicam o fim do primeiro processo diretamente na curva termogravimétrica. Entretanto, como o final do primeiro estágio não é claramente separado do início do segundo estágio, neste trabalho foi usado como critério o ponto de menor valor da derivada primeira entre o primeiro e o segundo estágio de perda de massa como o fim da perda de ácido acético (como mostrado pela seta na Figura 10). [Zhao (1994)]

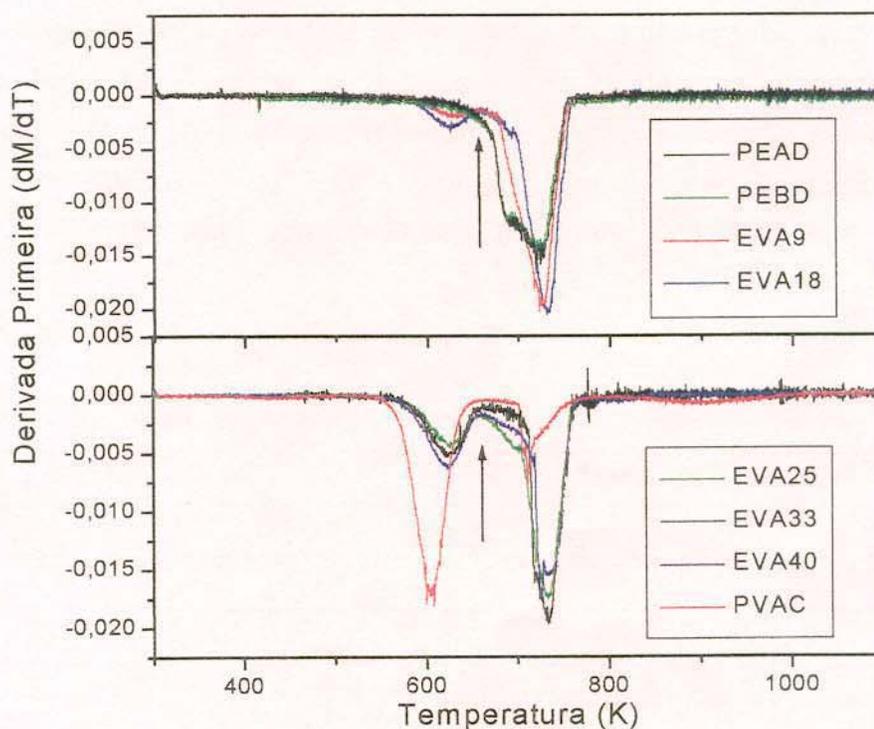


Figura 10 – Derivada primeira em relação à temperatura das curvas termogravimétricas do PEAD, PVAC e EVAs (9, 18, 25, 33 e 40). A seta marca o final da perda de ácido acético.

Tabela 4 – Teor de acetato de vinila dos copolímeros.

Polímero	EVA9	EVA18	EVA25	EVA33	EVA40	PVAC
Massa perdida (%)	7	14	20	26	28	68
W(%)	10	20	28	37	40	97

Os resultados determinados através da técnica de análise termogravimétrica foram bastante parecidos com os valores nominais fornecidos pelo fabricante.

### III.1c – Difração de raios-X

A técnica de difração de raios-X foi utilizada com a finalidade de se determinar o grau de cristalinidade dos polímeros. O grau de cristalinidade das amostras foi determinado (Tabela 5) considerando-se as áreas correspondentes à parte cristalina, dividida pela área total dos picos, incluindo a relativa ao espalhamento pela região amorfa (Figura 11). A Figura 11 mostra o resultado obtido a partir da deconvolução dos difratogramas, obtidos a temperatura ambiente (298 K), de todas as amostras de polímeros. Através dos valores obtidos pode-se observar que o grau de cristalinidade das amostras diminui de acordo com o aumento do teor de VAC, sendo os EVAs com maior teor de acetato de vinila (EVA33 e EVA40) praticamente amorfos (Tabela 5).

Tabela 5 - Graus de cristalinidade obtidos através dos difratogramas de raios-X dos polímeros e copolímeros.

Polímero	PEAD	PEBD	EVA9	EVA18	EVA25	EVA33	EVA40	PVAC
$w_{c,x}$ (298 K)	44	36	30	20	10	-	-	-
$w_{c,x}$ (348 K)	35	26	14	9	-	-	-	-
$w_{c,x}$ (423 K)	-	-	-	-	-	-	-	-

sendo:  $w_{c,x}$  o grau de cristalinidade obtido por difração de raios-X. [Allegra(1989)]

Além das medidas feitas a 298 K, foram, também, obtidos difratogramas de raios-X nas temperaturas 348 K e 423 K. Na Figura 12 são mostrados os difratogramas obtidos, em três temperaturas diferentes, a 298 K, 348 K e a 423 K, para todos os polímeros. Através dessa figura é possível se observar que a medida em que se aumenta a

temperatura ocorre uma redução no grau de cristalinidade das amostras, sendo que a 423 K todas as outras amostras são completamente amorfas.

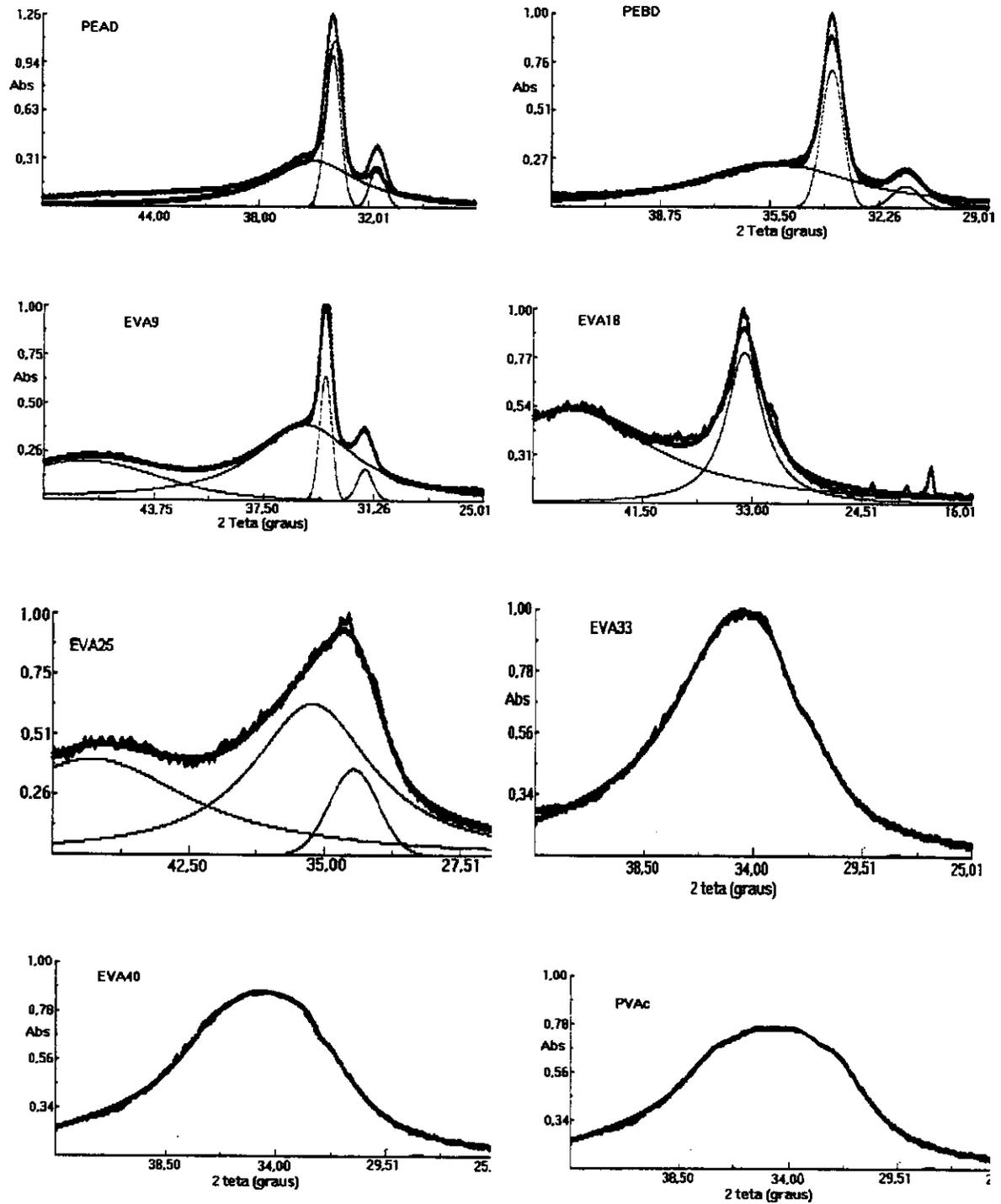


Figura 11 - Difratoogramas de raios-X do PEAD, PEBD, EVA9, EVA18, EVA25, EVA33, EVA40 e PVAc.

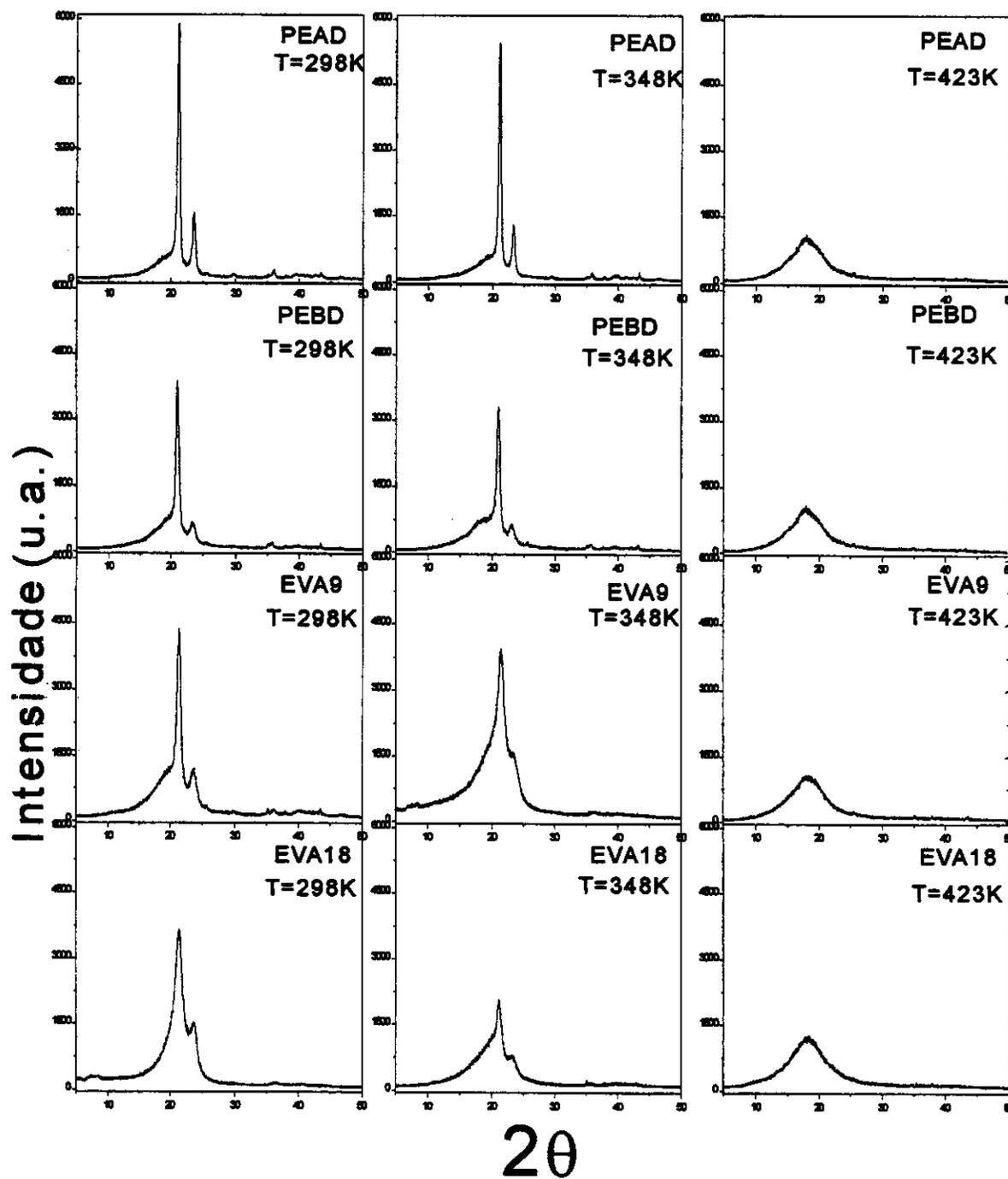


Figura 12a – Difratogramas dos filmes de PEAD, PEBD, EVA9 e EVA18 obtidos a 298 K, 348 K, 423 K.

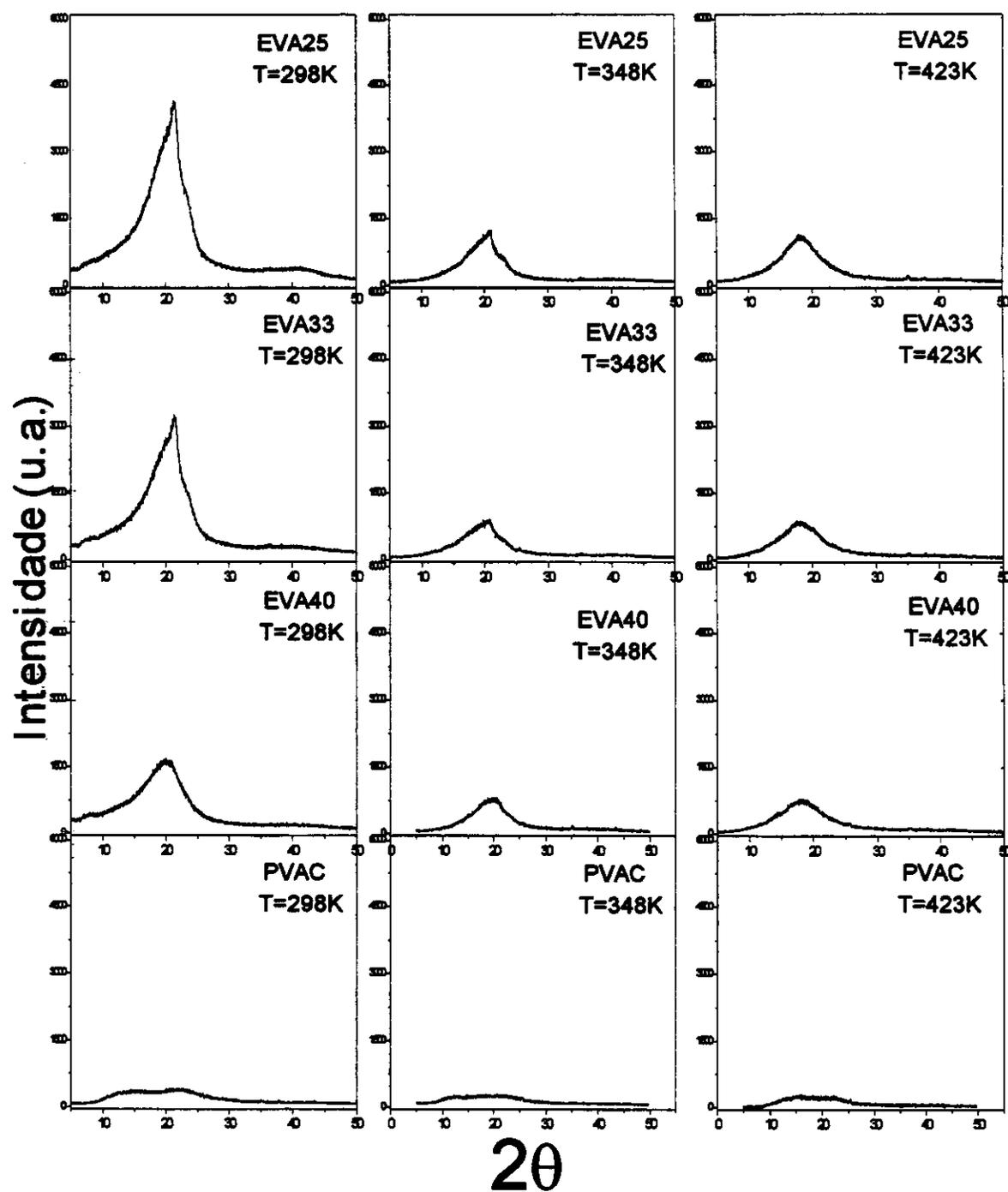


Figura 12b – Difratogramas dos filmes de EVA25, EVA33, EVA40 e PVAc obtidos a 298 K, 348 K, 423 K.

### III.1d - Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As transições térmicas de todas as amostras de copolímeros e dos homopolímeros foram analisadas usando a técnica de DSC. Nessa técnica faz -se um registro da variação do fluxo de calor associado a uma mudança térmica da amostra, em função da temperatura. Segundo o princípio da técnica de DSC, quando a amostra analisada, que é aquecida juntamente com uma referência inerte, sofre alguma alteração térmica, a sua temperatura apresentará uma variação em relação à referência inerte. Para anular a diferença de temperatura entre a amostra e a referência, os analisadores térmicos que são controlados por compensação de potência possuem dispositivos de compensação para o fornecimento diferencial de uma certa quantidade de calor, dentro do programa de gradiente de temperatura estabelecida na análise térmica. Este fluxo diferencial de calor é registrado no termograma em função da faixa de temperatura em que houver a mudança térmica da amostra.

Tendo os dois materiais capacidades caloríficas ( $C_p$ ) constantes, a diferença entre o fluxo de calor permanece constante e representa a linha de base da medida. Porém, quando ocorre uma transição de primeira ordem (mudança de fase), uma relaxação ou mesmo reações (reticulação, degradação) se produzem diferenças no fluxo de calor necessário ao aquecimento da amostra e são registradas como perturbações na linha de base. [Brown, (1988)]

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

$$\Delta H = \int_{T-dT}^{T+dT} C_p dT \quad (8)$$

As curvas de DSC obtidas para cada uma das amostras são mostradas na Figura 13. Deve-se ressaltar aqui que, como os eventos registrados pelo DSC são fortemente dependentes da história térmica e da própria geometria da amostra, as curvas mostradas na Figura 13 correspondem apenas ao segundo ciclo de aquecimento das amostras. O primeiro ciclo de aquecimento foi feito a partir da temperatura ambiente até 423 K,

temperatura em que deve ter ocorrido a completa fusão dos polímeros. Uma comparação entre as curvas obtidas para o primeiro e o segundo ciclo de aquecimento permitiu se observar que não houve diferenças significativas nos picos de fusão dos PEs, ou seja, tanto a forma quanto a posição destes permaneceram praticamente inalteradas, indicando que a fusão e a recristalização, nas taxas de aquecimento e resfriamento usadas, não alteram apreciavelmente nem o tamanho médio nem a distribuição de tamanho de cristais formados nas matrizes destes polímeros. O mesmo não ocorreu para os EVAs, que tiveram a cristalinidade reduzida e o sinal da transição vítrea mais alargado após o primeiro ciclo, mostrando uma maior variação da cristalinidade em função da história térmica.

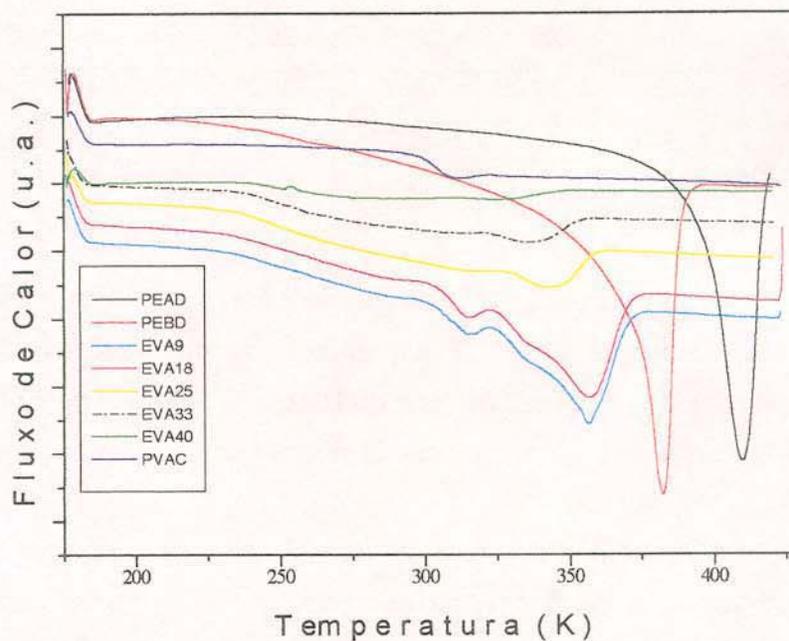


Figura 13 - Curvas de DSC do PEAD, PEBD, PVAC e EVAs. Segundo ciclo de aquecimento da cada amostra à taxa de aquecimento de 10 K/min.

Como o processo de fusão é uma transição endotérmica de primeira ordem sob o aspecto termodinâmico e envolve uma mudança de estado associada com as regiões cristalinas do polímero, a partir dos termogramas foi possível determinar a temperatura e o  $\Delta H$  de fusão dos polímeros ( $\Delta_f H$ ). Uma análise dos termogramas obtidos mostra que os valores da temperatura e do  $\Delta_f H$  diminuem (ver Tabela 6) à medida em que se aumenta o teor de VAC nas amostras.

Uma observação que deve ser feita em relação à figura 13 é com relação ao fato de que as curvas mostradas não encontram-se todas numa mesma escala. Isso explica o fato de que a curva mostrada para o PEAD apresenta uma menor área do que a curva do PEBD. Deve-se ressaltar que, embora as escalas não sejam as mesmas, os valores de  $\Delta_f H$  apresentados na tabela 6 foram calculados independentemente para cada uma das curvas e, por isso o valor obtido para o PEAD é maior do que o obtido para o PEBD.

Tabela 6 – Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de fusão ( $T_f$ ), entalpia de fusão ( $\Delta_f H$ ) e grau de cristalinidade ( $w_{c,h}$ )<sup>[Allegra(1989)]</sup> dos polímeros, determinados por DSC.

Polímero	PEAD	PEBD	EVA9	EVA18	EVA25	EVA33	EVA40	PVAC
$T_g$ (K)	-	-	261	259	257	257	256	303
$T_f$ (K)	410	383	377	357	343	337	-	-
$\Delta_f H$ (J/g)	144,8	118,3	71,76	48,30	14,48	-	-	-
$w_{c,h}$ (%)	49,4	40,4	24,5	16,5	5,0	-	-	-

Através dos termogramas pode-se observar, também, um alargamento do sinal da fusão de acordo com o teor de VAC; tal alargamento se deve provavelmente a um aumento na irregularidade da estrutura cristalina do PE que é causada pela presença dos grupos de acetato de vinila que se encontram aleatoriamente distribuídos nas cadeias poliméricas.

As unidades de comonômeros de acetato de vinila não são capazes de participar do retículo cristalino, isto é, a fase cristalina dos copolímeros é formada apenas pelas unidades de polietileno puro devido à total exclusão dos comonômeros de acetato de vinila.<sup>[Brogly (1997)]</sup> Este fenômeno provoca uma irregularidade na estrutura cristalina, que se torna cada vez mais pronunciada à medida que os teores de acetato de vinila aumentam. Os segmentos de PE de tamanhos diferentes produzem cristais de tamanhos diferentes e estes apresentam menores valores de temperatura de fusão também diferentes entre si; pode-se concluir que essa irregularidade na estrutura cristalina seja a responsável pelo alargamento no pico de fusão observado nos termogramas obtidos.

Além do alargamento do pico de fusão, também é possível observar no EVA18 a existência de um segundo pico referente ao processo de fusão, sendo a ocorrência deste por volta de 318 K. Embora este componente não seja facilmente perceptível nos termogramas dos demais copolímeros, pode-se observar, no entanto, uma leve ondulação

por volta de 318 K, indicando a ocorrência deste segundo pico também nestes copolímeros. Alguns autores [Brogly (1997)] associaram esses dois picos referentes ao processo de fusão à existência de dois tipos de estruturas cristalinas distintas, sendo o processo de fusão que ocorre por volta de 318 K associado a estruturas cristalinas com um menor grau de organização, enquanto que o processo que ocorre a temperaturas mais elevadas está relacionado com estruturas cristalinas mais parecidas com as do polietileno puro.

Através dos valores de  $\Delta_f H$  obtidos a partir dos termogramas das amostras foi possível obter o grau de cristalinidade ( $w_{c,h}$ ) de cada um dos polímeros. A equação usada para o cálculo foi:

$$w_{c,h} = \frac{\Delta_f H}{\Delta_f H_0} \quad (9)$$

sendo:  $w_{c,h}$  o grau de cristalinidade;  $\Delta_f H$  a entalpia de fusão e  $\Delta_f H_0$  a entalpia de fusão de um PE linear 100% cristalino, o qual foi considerado como sendo 292 J/g. [Westphal(1996)]

Os valores referentes ao grau de cristalinidade (Tabela 6) foram concordantes com os valores obtidos através da análise por difração de raios-X (Tabela 5).

Com relação à transição vítrea, no caso do PVAC, que é completamente amorfo, é possível se observar a sua ocorrência bem definida em torno de 303 K. Nos copolímeros o sinal da  $T_g$  é mais pronunciado e encontra-se centrado na região de temperaturas em torno de 253 K.

Nos polietilenos, por outro lado, não foi possível se observar o sinal referente à transição vítrea. Uma possível explicação para isso é que a existência de uma fase cristalina reduz a mobilidade segmental da fase amorfa dificultando a identificação da transição vítrea pelos métodos diretos como o DSC. [Shalaby (1981)] Desta forma, a variação da  $C_p$  se torna menor e menos pronunciada com o aumento da cristalinidade do que em um polímero totalmente amorfo como o PVAC. Por este motivo as relaxações secundárias (associadas a movimentos moleculares de menor amplitude que os da transição vítrea) dificilmente são observáveis por DSC, a menos que condições de tratamento térmico e características especiais de alguns polímeros o permitam. [Brogly (1997)]

### III.1e – Análise dinâmico-mecânica (DMA)

Através da técnica de DMA foi possível obter informações a respeito da ocorrência dos diferentes processos de relaxações nas matrizes poliméricas, e, principalmente, obter os valores das temperaturas em que tais processos estão ocorrendo. Estes gráficos estão mostrados nas Figura 14a, b e c.

Na técnica de DMA, o material é submetido a uma tensão senoidal e, no caso de um sólido perfeitamente elástico a deformação ocorre exatamente em fase com a tensão. Porém, se movimentos moleculares internos das cadeias poliméricas ocorrem na mesma faixa de frequência imposta, o material responde de forma viscoelástica, ou seja, absorve energia mecânica, havendo um atraso na resposta da deformação com relação à tensão aplicada. Dessa forma, o módulo é dividido em duas componentes: uma componente real, a qual esta associada ao comportamento puramente elástico e uma componente imaginária associada ao comportamento viscoso. [Wetton (1986)] A componente real ( $E'$ ) é denominada módulo de armazenamento e é uma medida da energia mecânica armazenada como energia potencial. A componente imaginária ( $E''$ ) é o módulo de perda e está relacionada à energia dissipada na forma de calor quando o material sofre deformação. A razão entre a energia dissipada e a energia armazenada por ciclo é denominada de fator de perda ou “damping” e é conhecida como  $\tan \delta$ . [Wetton (1986), Murayama (1988)].

A Figura 14 mostra as curvas experimentais de DMA obtidas na análise das amostras dos PEs, do PVAC e dos EVAs sendo que, a taxa de aquecimento usada foi de 5 °C/min e a frequência fixa de 1 Hz, no modo de extensão. De acordo com Cassu [Cassu (1995)] a realização de análises de DMA usando frequência fixa não é um dos melhores métodos para a obtenção de informações a respeito dos processos de relaxações de matrizes poliméricas. O melhor método consiste em se fazer as medidas com variação de frequência, já que durante tais medidas as amostras permanecem por mais tempo numa determinada temperatura, possibilitando que estas atinjam o equilíbrio. Dessa forma obtém-se uma melhor resolução das relaxações comparativamente às análises realizadas a frequência fixa. Além do equilíbrio mecânico, outro fator que deve contribuir para a melhor resolução das relaxações é o tempo de análise; medidas feitas com variação de frequência geralmente levam cerca de 9 horas ou mais enquanto que, à frequência fixa as medidas costumam ser realizadas em cerca de 2 horas. No primeiro caso, é como se a amostra estivesse sofrendo um “annealing” a cada temperatura de análise.

Embora neste trabalho tenha se tentado a realização das medidas com variação de frequência tais experimentos se tornaram inviáveis, pois os filmes poliméricos analisados eram muito finos e, por isso, não foi possível estabilizar a temperatura por tempo suficiente para que fossem feitas as medidas. Dessa forma, só foram feitas medidas com frequência fixa.

Neste trabalho, o módulo de perda ( $E''$ ) será usado como referência na obtenção dos valores das temperaturas de relaxações; essa escolha foi feita baseada no fato de que  $E''$  acompanha a variação da componente de perda da energia e um valor de máximo nestas curvas representa diretamente o ponto em que a dissipação é maior. [Khanna (1985)] Neste caso, os picos com ponto de máximo, que correspondem às temperaturas em que existe um máximo local na eficiência do módulo de perda, serão consideradas os pontos representativos destas transições. [Khanna (1985), Popli (1984)]

Através da curva de  $E''$  em função da temperatura (Figura 14 b) pode se observar a ocorrência de apenas um processo de relaxação para o PEBD, o qual foi denominado processo de relaxação  $\beta$ PE ( $T \approx 270$  K).

No caso dos EVAs foi possível observar, também, a ocorrência de apenas um processo de relaxação, o qual foi designado de  $T_g$  ( $T \approx 260$  K). Para o PVAC foi possível observar a ocorrência de dois processos, sendo o primeiro denominado de  $T_g$  ( $T \approx 320$  K) e o segundo denominado de  $\beta$  ( $T \approx 180$  K).

Na Figura 14 também é possível se observar que bem antes das temperaturas de fusão, o amolecimento dos materiais provoca uma deformação permanente das mesmas antes que se rompam, impedindo a continuidade das medidas.

Na Tabela 7 são mostrados os valores das temperaturas em que foram observados os processos de relaxações das matrizes poliméricas. Um fato que se destaca e que já foi reportado por outros autores [Brogly (1997), Woo (1994)] é que o valor da temperatura de transição vítrea dos copolímeros se mantém praticamente constante nos EVAs estudados, enquanto que os valores de temperatura de fusão, como foi visto através da técnica de DSC, sofrem um sensível decréscimo com a variação do conteúdo de VAC das amostras.

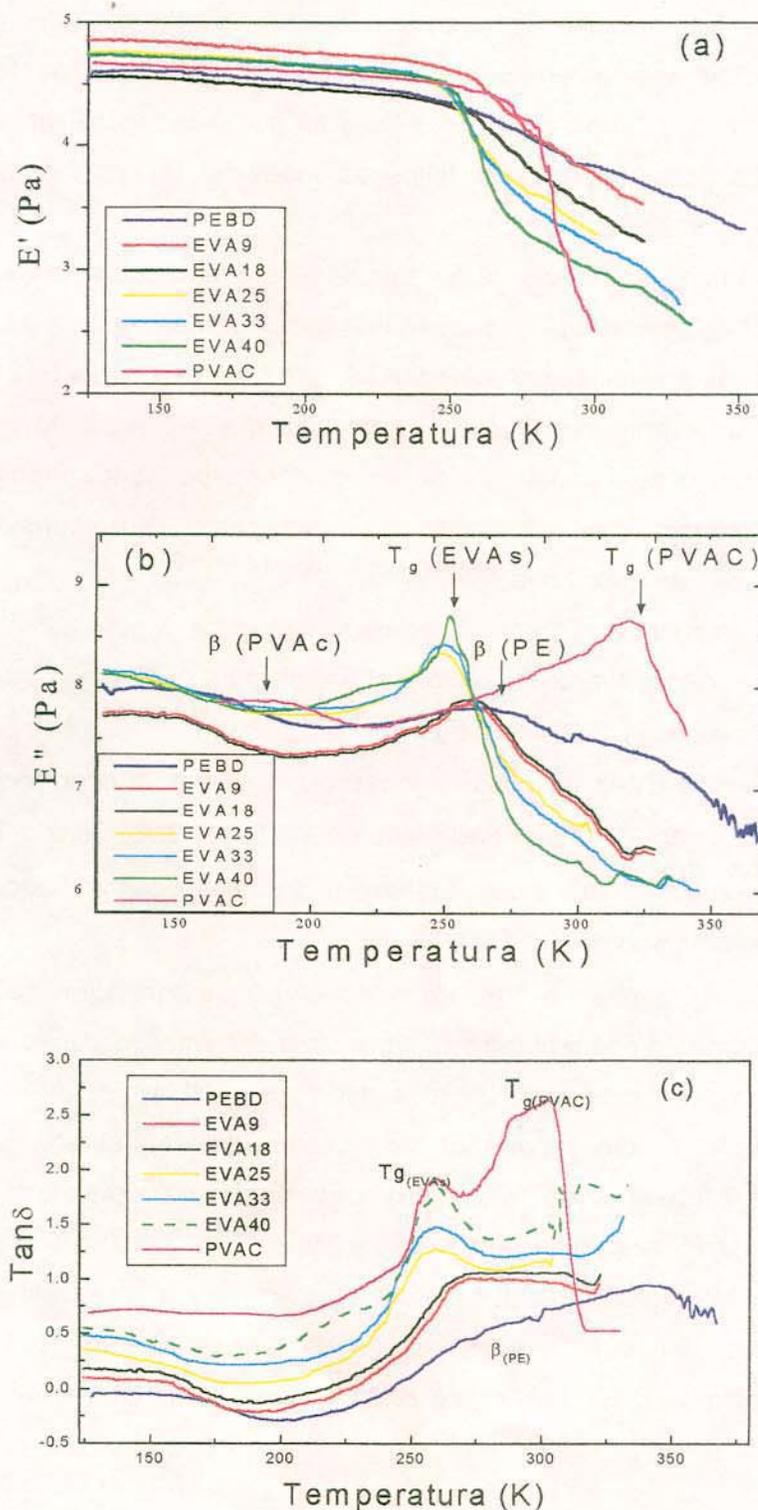


Figura 14 - Dependência do (a) módulo de armazenamento ( $E'$ ), (b) módulo de perda ( $E''$ ) e (c)  $\tan(\delta)$  com a temperatura para amostras de PE, PVAC e para os EVAs.

Tabela 7 – Temperaturas de relaxações dos PEs, PVAC e dos EVAs determinadas por DMA.

Polímero	$T_{\beta}$ (K)	$T_g$ (K)
PEAD	≈260	-
PEBD	≈260	-
EVA9	-	≈250
EVA18	-	≈250
EVA25	-	≈250
EVA33	-	≈250
EVA40	-	≈250
PVAC	≈180	≈320

De acordo com Dlubek <sup>[Dlubek (2000)]</sup> a ocorrência deste fenômeno, ou seja, o fato destes processos, que envolvem movimentos da fase amorfa, não serem dependentes do teor de VAC presente nos copolímeros pode ser explicado da seguinte maneira: O PEBD contém ramificações curtas distribuídas aleatoriamente na cadeia principal. As partes que contém as ramificações são rejeitadas da fase cristalina, sendo responsáveis pela baixa cristalinidade. A copolimerização com VAC resulta na inserção aleatória de ramificações acetato que são também rejeitadas do cristal, e que, portanto, provocam um aumento na quantidade de fase amorfa a custa da diminuição da fase cristalina. A diminuição no grau de cristalinidade, por outro lado, faz com que a quantidade relativa de cadeias metilênicas não cristalizáveis na fase amorfa e na região interfacial aumentem.

Em resumo, pode-se dizer que o aumento no teor de VAC do copolímero leva a uma diminuição do grau de cristalinidade da amostra e, conseqüentemente, a um aumento na quantidade de cadeias metilênicas presentes na fase amorfa o que faz com que a proporção VAC/cadeias metilênicas, da fase amorfa, permaneça praticamente constante à medida em que se aumenta o teor nominal de grupos acetatos presentes no copolímero. Somente após toda a fase cristalina ter sido eliminada (45% de VAC) é que o aumento adicional da quantidade de VAC do copolímero passa a ter uma relação direta com o aumento do teor de VAC da fase amorfa.

O término da análise dos dados obtidos através da técnica de DMA encerra a parte deste trabalho destinada à caracterização das matrizes poliméricas. Como

conclusão desta etapa os dados obtidos utilizando-se as diversas técnicas de análise serão mostrados na Tabela 8.

Tabela 8 – Algumas propriedades físicas dos polímeros e copolímeros estudadas neste trabalho: porcentagem em massa de VAC, % $m_{VAC}$ ; grau de cristalinidade determinado por DSC ( $w_{c,h}$ ) e por difração de raios-X ( $w_{c,x}$ ), massas molares e polidispersidades, temperaturas de fusão ( $T_f$ ), de transição vítrea ( $T_g$ ) e de relaxações.

		PEAD	PEBD	EVA9	EVA18	EVA25	EVA33	EVA40	PVAC
GPC	$M_n \cdot 10^{-4}$	1.5	2.1	3.7	2.1	2.3	2.3	2.2	1.6
	$M_w/M_n$	14.1	16.2	5.97	4.54	2.5	2.9	2.8	2.9
TGA	% $m_{VAC}$	0	0	10	20	28	37	40	97
DSC	$T_g$ (K)	-	-	261	259	257	257	256	303
	$T_f$ (K)	410	380	377	357	343	337	-	-
	$\Delta_f H$ (J/g)	145	118	72	48	14	-	-	-
	( $w_{c,h}$ )	49	40	25	17	5	-	-	-
Raios-X	( $w_{c,x}$ ) (298K)	44	36	30	20	10	-	-	-
	( $w_{c,x}$ ) (348K)	35	26	14	9	-	-	-	-
	( $w_{c,x}$ ) (428K)	-	-	-	-	-	-	-	-
DMA	$T_g$ (K)	-	-	250	250	250	250	250	320
	$T_{\beta}$ ( $E''$ ) (K)	-	-	-	-	-	-	-	180
	$T_{\beta PE}$ ( $E''$ ) (K)	260	260	-	-	-	-	-	-

## **III.2 – ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA**

Por motivo de organização, os tópicos referentes a análises dos resultados obtidos utilizando-se a técnica de espectroscopia de fluorescência serão separados da seguinte forma:

- (1) Análise da MASSA dos filmes poliméricos
- (2) Análise da SUPERFÍCIE dos filmes poliméricos
- (3) Análise do EFEITO DO ESTIRAMENTO:
- (4) Análise das propriedades fotofísicas das matrizes contendo marcadores LUMINESCENTES LIGADOS COVALENTEMENTE às suas cadeias.

Deve-se ressaltar que, embora estejam separados, sempre que for necessário se procurará fazer comparações entre os resultados referentes aos diferentes tópicos.

### **III.2.1 – ANÁLISE DA MASSA DOS FILMES POLIMÉRICOS**

#### **III.2.1a – Propriedades fotofísicas do pireno sorvido na massa dos filmes**

As moléculas de PI foram sorvidas na massa interior das diferentes matrizes poliméricas através do intumescimento das mesmas com uma solução contendo esta sonda.

A comprovação de que as moléculas de PI estavam verdadeiramente sorvidas na massa interior e não apenas na superfície dos filmes foi feita da seguinte maneira: os filmes poliméricos foram deixados por 48 horas imersos em metanol, o qual é incapaz de solubilizar ou mesmo intumescer os polímeros. Durante todo este período, foram obtidos espectros de emissão de fluorescência do mesmo com a finalidade de se verificar a concentração de pireno no solvente utilizado. Caso as moléculas de PI estivessem localizadas apenas na superfície dos filmes poliméricos as mesmas seriam facilmente removidas pelo solvente e, conseqüentemente, seria possível observar o espectro de emissão de fluorescência no solvente. A não observação do espectro de fluorescência do PI no solvente serviu como uma comprovação de que as moléculas fluorescentes encontravam-se depositadas na massa interior dos filmes poliméricos.

A complexidade morfológica das matrizes poliméricas estudadas levou a um questionamento a respeito da localização em que tais sondas estariam sendo depositadas

dentro da massa dos filmes. Para se obter informações a respeito dos sítios preferenciais de deposição foram obtidos espectros de fluorescência, a temperatura ambiente, das moléculas de PI sorvido nas diversas matrizes poliméricas (Figura 15).

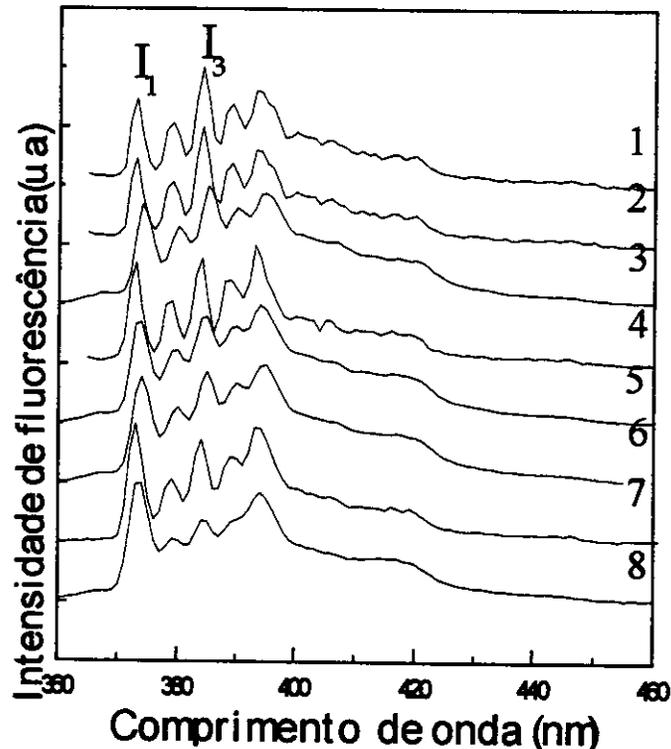


Figura 15 – Espectros de fluorescência do PI sorvido na massa de: (1) PEAD, (2) PEBD, (3) EVA9, (4) EVA18, (5) EVA25, (6) EVA33, (7) EVA40 e (8) PVAC. Temperatura ambiente.

Na Figura 15 a denominação dos picos é feita de acordo com a notação usual, que considera o pico I como sendo o pico de maior energia vibrônica (372-374 nm). Os outros picos são enumerados, na sequência, de  $I_1$  a  $I_5$ . [Birks (1970), Kallianessundaram (1977)]

Através da Figura 15 pode-se observar que o espectro de fluorescência do PI em todas as matrizes poliméricas é estruturado vibracionalmente. É possível se observar, também, que quando o PI se encontra na matriz polimérica mais polar, o seu espectro encontra-se levemente deslocado para o azul ( $\lambda_I = 372$  nm), quando comparado com o espectro do PI adsorvido em PEBD ( $\lambda_I = 374$  nm). Este deslocamento, no entanto, já era esperado, uma vez que o espectro de fluorescência do PI é fortemente dependente da polaridade do meio onde se encontra. [Dong (1984)]

A partir destes espectros foi possível se obter informações a respeito da polaridade dos sítios onde as moléculas de PI estariam localizadas. Tal informação foi

obtida através da razão entre as intensidades dos picos vibrônicos  $I_1$  e  $I_3$  (Tabela 9). [Prado (2000)]

Tabela 9: Relação de intensidades  $I_1/I_3$  e  $\tau$  (ns) do espectro de fluorescência do PI sorvido na massa das diversas matrizes poliméricas.

Polímero	PEAD	PEBD	EVA9	EVA18	EVA25	EVA33	EVA40	PVAC
$I_1/I_3$	0.60	0.60	0.83	0,91	1.02	1.03	1.21	1.46
$\tau$ (ns)	393±2	391±1	371±2	358±1	351±1	347±2	348±1	299±1

O que se pode observar através dos dados mostrados na Tabela 9 é que a razão  $I_1/I_3$  aumenta de acordo com o teor de VAC presente no polímero. Os valores obtidos variam entre 0,60 (para os polietilenos) e 1,46 (para o PVAC) e são comparáveis aos valores reportados para n-alcenos (0,60) e acetato de etila (1.37). [Kalyanassundaram (1977), Karpovich (1995)]

De acordo com os valores da relação das intensidades das bandas  $I_1/I_3$  pode-se concluir que a escala de polaridade das matrizes poliméricas varia da seguinte maneira: PVAC > EVA40 > EVA33 > EVA25 > EVA18 > EVA9 > PEAD  $\approx$  PEBD. Os resultados obtidos mostram que a molécula de pireno, depositada na massa interior das diferentes matrizes poliméricas está experimentando ambientes de polaridade que variam de acordo com o teor de VAC das amostras. [Prado (2000)]

A correlação linear entre a razão das intensidades vibrônicas das bandas de fluorescência do pireno e o teor de VAC nos fornece algumas informações adicionais a respeito da micromorfologia destes copolímeros.

Como já foi demonstrado anteriormente, [Singhal (1996)] o pireno só se localiza nas regiões amorfas e na interface amorfo-cristalina das matrizes poliméricas; dessa forma, pode-se dizer que as moléculas de PI são sensíveis apenas à polaridade destas duas fases.

De acordo com Dlubek [Dlubek(2000)] quantidade relativa de grupos VAC nestas duas regiões, região amorfa e interface amorfo-cristalina, pode ser analisada da seguinte maneira: como os grupos VAC são excluídos da fase cristalina pode-se dizer que o aumento no número de unidades de VAC da matriz polimérica faz com que ocorra um aumento na quantidade destes grupos nos domínios não cristalinos da matriz polimérica ao mesmo tempo em que provoca uma diminuição no grau de cristalinidade destes

copolímeros. Essa diminuição no grau de cristalinidade, por sua vez, faz com que ocorra um aumento na quantidade relativa de cadeias metilênicas na fase amorfa. Dessa forma a quantidade relativa de VAC na região amorfa não aumenta continuamente com o aumento do valor nominal, já que um aumento na quantidade de VAC na fase amorfa leva, também, a um aumento na quantidade de grupos metilênicos na fase amorfa. Esta suposição pode ser usada para explicar o valor quase constante da temperatura para os processos de relaxações dos EVAs, observado através das técnicas de DSC e de DMA. Porém, a sensibilidade do pireno à polaridade do meio demonstra que o aumento do teor de VAC aumenta a polaridade do microambiente onde ele encontra-se depositado e, desta forma, o decréscimo do grau de cristalinidade não é capaz de compensar completamente o aumento do teor de VAC.

Uma outra forma de se observar isso é fazendo-se uma análise mais detalhada dos dados de cristalinidade e do teor de acetato de vinila nos copolímeros. De acordo com os dados obtidos através da técnica de DSC e por difração de raios-X, o grau de cristalinidade dos EVAs 9, 18 e 25 foram, respectivamente, 30%, 20% e 10%, o que significa que a fase amorfa presente nestes copolímeros corresponde a 70%, 80% e 90%, respectivamente. Levando-se em consideração o fato de que os grupos acetatos são completamente excluídos da fase cristalina e que, de acordo com os dados obtidos pela técnica de análise termogravimétrica a porcentagem em massa de grupos acetato nestes três copolímeros são 10, 20 e 28%, podemos calcular qual a fração de grupos acetatos presente na fase amorfa dos EVAs 9, 18 e 25:

$\text{EVA9} \Rightarrow 10/70 = 0,14$
$\text{EVA18} \Rightarrow 20/80 = 0,25$
$\text{EVA25} \Rightarrow 28/90 = 0,31$

Os valores obtidos são bastante concordantes com os dados de polaridade observados através das propriedades fotofísicas do PI pois demonstram que a proporção VAC/ cadeias metilênicas presentes na fase amorfa, ao contrário do que havia sido sugerido por Dlubek, <sup>[Dlubek (2000)]</sup> não permanece constante, varia de 0,15 (EVA9) para 0,31 (EVA30).

Informações adicionais a respeito do microambiente em que as moléculas de PI encontram-se depositadas foram obtidas através das medidas dos tempos de decaimento de fluorescência (Tabela 10). Para efeito de ilustração, na Figura 16 é mostrada a curva

obtida durante uma medida de decaimento de fluorescência do PI sorvido em PEAD; as curvas obtidas quando o fluoróforo encontra-se sorvido nas outras matrizes apresentam um perfil similar.

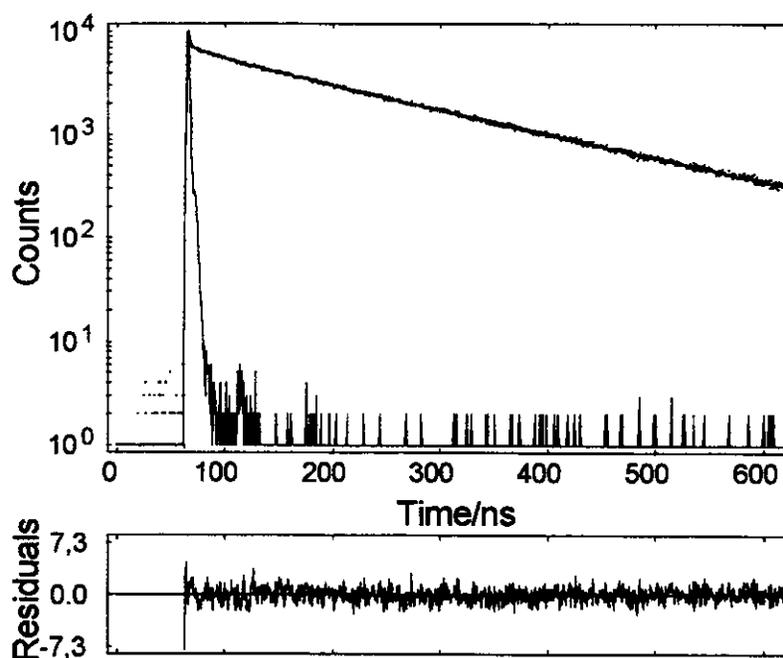


Figura 16 – Curva de decaimento de fluorescência do PI sorvido em PEAD, obtida a  $T = 298$  K.

Primeiramente as curvas foram tratadas como sendo monoexponenciais, porém os resultados assim obtidos não se ajustavam adequadamente às curvas experimentais. As curvas foram, então, tratadas como sendo bi-exponenciais, sendo que os tempos de decaimentos ajustados estão na Tabela 10.

Uma análise detalhada dos valores obtidos demonstrou que, embora os melhores ajustes tenham sido com funções bi-exponenciais, os decaimentos podem ser considerados todos monoexponenciais, já que uma das componentes, a que apresenta um decaimento muito rápido e que tem um fator de peso ( $A_i$ ) muito pequeno, se deve provavelmente a luz espalhada pelas amostras e, portanto, pode ser desconsiderada.

Comparando-se os resultados obtidos para os diferentes polímeros observa-se um decréscimo nos valores dos tempos de vida com o aumento no teor de VAC presente nos mesmos. Este comportamento é consistente com a dependência entre o tempo de vida do

estado singlete excitado do PI com a polaridade do meio [Jenkins (1990)] e é condizente com os valores referentes à razão  $I_1/I_3$ .

Tabela 10 – Parâmetros, bi- e mono-exponenciais, de ajuste das curvas de decaimento de fluorescência ( $\tau$ ) do PI na massa dos filmes poliméricos. ( $\lambda_{exc} = 373 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{em} = 394 \text{ nm}$ ). (a) Erros expressando um desvio padrão, (b) A = fator de peso, normalizado para a soma 1 e (c)  $\chi^2$  = fator de ajuste das curvas.

Polímero	$\tau_1$ (ns) (%) <sup>(a)</sup>	$\tau_2$ (ns) (%) <sup>(a)</sup>	$A_1$ <sup>(b)</sup>	$A_2$ <sup>(b)</sup>	$\chi^2$ <sup>(c)</sup>
PEAD	392,6 (99,25%)	0,874(0,75%)	0,274	0,726	1,171
	297,1				2,060
PEBD	390,6 (99,29%)	0,869 (0,71%)	0,262	0,738	1,133
	387,6				4,78
EVA9	370,8 (99,85%)	2,211 (0,15%)	0,8129	0,1871	1,121
	347,2		0,392		1,557
EVA18	358,2 (99,76%)	2,837 (0,24%)	0,7791	0,2209	1,165
	333,5		0,383		1,723
EVA33	347,3 (99,73%)	15,73(0,27%)	0,9425	0,0575	1,116
	334,4	-	0.346		-
EVA40	330,0 (99,73%)	10,78 (0,27%)	0,9217	0,0783	1,201
	332,8 (100%)	-	10.577		1,509
PVAC	299,0 (98,45%)	6,301(1,55%)	0,5808	0,4192	1,192
	284,6				5,617

### III.2.1b - Propriedades fotofísicas do antraceno na massa dos filmes poliméricos

Na Figura 17 se encontram os espectros de fluorescência do AN sorvido na massa das matrizes poliméricas, obtidos à temperatura ambiente.

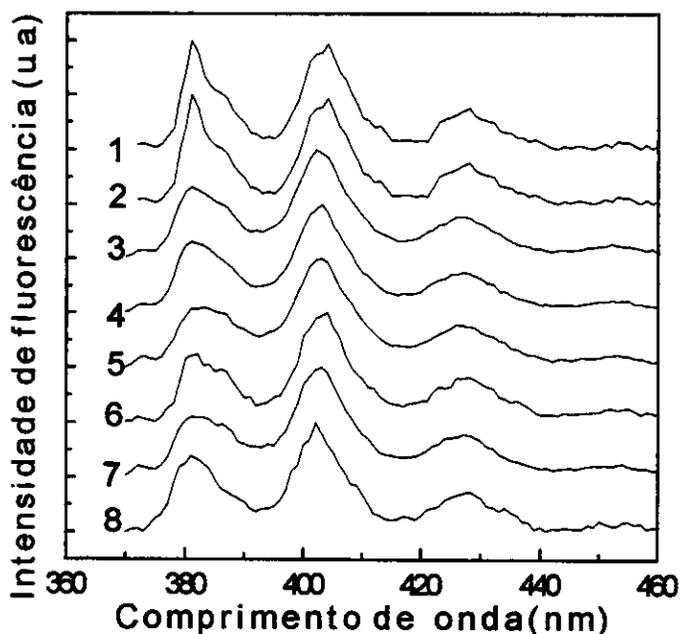


Figura 17 – Espectro de fluorescência do AN na massa de: (1) PEAD, (2) PEBD, (3) EVA9, (4) EVA18, (5) EVA25, (6) EVA33, (7) EVA40 e (8) PVAC.

Uma observação interessante na Figura 17 é quanto a uma menor resolução espectral do espectro do AN em PVAC do que o obtido quando o AN encontra-se dissolvido em polietileno. Esta menor resolução foi atribuída à ocorrência do efeito Shpolskii, <sup>[Birks (1970)]</sup> para o qual se espera ocorrer um aumento da resolução espectral da emissão quando uma molécula luminescente se encontrar dissolvida em um solvente cujo comprimento do eixo maior coincide em comprimento com o eixo do soluto. Esta regra funciona bastante bem para hidrocarbonetos aromáticos condensados dissolvidos em n-alcenos. Pode-se, com este método, atingir definições espectrais quase tão boas quanto o espectro de amostras em estado gasoso. <sup>[Birks (1970)]</sup> A menor resolução espectral do AN em PVAC demonstrou que, provavelmente devido à presença do grupo acetato de vinila nesta matriz polimérica, as cavidades nas quais as sondas se alojam não tem tamanho e nem forma adequados para acomodar convenientemente as moléculas de antraceno.

Além do mais, pode-se observar, também, a partir dos espectros de fluorescência mostrados na Figura 17 que, diferentemente do PI, o espectro de fluorescência do AN foi praticamente independente da polaridade do meio, embora tenha sido possível notar um alargamento da largura a meia altura das bandas do espectro do AN de acordo com o

aumento no teor de grupos acetato das amostras (Figura 17), que sugere a existência de uma correlação entre a estrutura do polímero e a distribuição de sítios onde as moléculas de AN se encontram localizadas.

Assim como no caso do pireno, também foram feitas medidas dos tempos de decaimento de fluorescência do AN sorvido na massa das diversas matrizes poliméricas. A Figura 18 mostra a curva obtida durante uma medida de decaimento de fluorescência do AN sorvido em PEAD; as curvas obtidas quando o fluoróforo encontra-se sorvido nas demais matrizes poliméricas apresentam um perfil idêntico ao mostrado na Figura 18. Nestes casos, os melhores ajustes foram obtidos com monoexponenciais. Os valores obtidos para o AN sorvido nas diversas matrizes poliméricas encontram-se na Tabela 11.

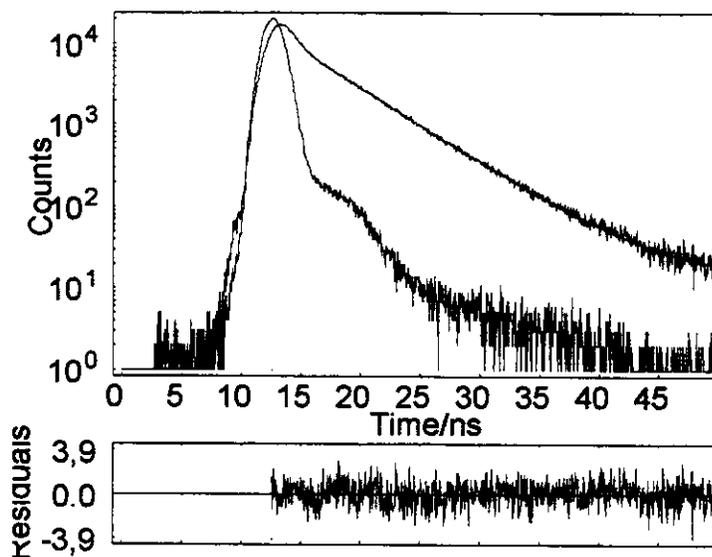


Figura 18: Curva de decaimento de fluorescência do AN sorvido em PEAD, obtida a T = 298 K.

Tabela 11: Tempo de decaimento de fluorescência do AN sorvido na massa das diversas matrizes poliméricas, obtidos à temperatura ambiente. ( $\lambda_{exc} = 357 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{em} = 426 \text{ nm}$ ).

	PEAD	PEBD	EVA9	EVA18	EVA25	EVA33	EVA40	PVAC
$\tau$ (ns)	5,085	5,193	4,825	4,743	4,526	4,467	4,483	4,589
	$\pm 0,008$	$\pm 0,007$	$\pm 0,008$	$\pm 0,006$	$\pm 0,007$	$\pm 0,005$	$\pm 0,008$	$\pm 0,006$
$\chi^2$	0,998	1,098	1,094	1,111	1,075	1,041	1,049	1,111

Pode-se observar, através dos valores mostrados na Tabela 11, que o tempo de decaimento de fluorescência do AN diminui de acordo com o aumento do teor de VAC presente nas matrizes poliméricas, indicando, também neste caso, a existência de uma influência do microambiente sobre as propriedades do fluoróforo.

### **III.2.1c - Análise dos processos de relaxações referentes à massa dos filmes poliméricos.**

Trabalhos anteriores demonstraram que a intensidade de fluorescência depende da temperatura, e no caso de sondas sorvidas em uma matriz polimérica esta dependência é controlada pelas propriedades intrínsecas das mesmas (através dos seus processos de desativação não-radiativos) e através de processos extrínsecos, tais como os processos de relaxações da matriz. [Talhavini (1995); Martins-Franchetti (1983), Sabadini (1989), Aivars (1993), Talhavini (1996)]

Em uma primeira análise, a determinação das temperaturas de relaxações dos polímeros usando as moléculas fluorescentes, será feita através da análise das curvas de intensidade de fluorescência ( $I_F$ ) em função da temperatura (T).

Como já foi citado na Parte Experimental, os dados usados na obtenção destas curvas foram obtidos através das medidas dos espectros de fluorescência dos filmes contendo as sondas, na faixa de temperatura de 30 K a 410 K, sendo obtido um espectro a cada 10 K. Com a finalidade de se eliminar a história térmica resultante da preparação dos filmes poliméricos, cada amostra foi submetida a dois ciclos de aquecimento, ou seja, os filmes eram inicialmente aquecidos de 30 K a 410 K; após atingir 410 K, os filmes foram resfriados a uma taxa de 12 K/min e, posteriormente, foram submetidos a um segundo ciclo de aquecimento, quando, então, novos espectros eram obtidos.

A Figura 19 (a) e (b) mostra as variações observadas nos espectros de fluorescência quando filmes de PEAD contendo, respectivamente, PI e AN sorvidos em suas massas são submetidos a um ciclo de aquecimento. Deve-se ressaltar aqui, que, para facilitar a visualização das alterações estão sendo mostrados os espectros obtidos em apenas algumas temperaturas durante o ciclo de aquecimento.

O primeiro aspecto que pode ser observado através dos espectros de fluorescência em função da temperatura é que, em todos os casos, independentemente

da natureza da matriz polimérica, ocorre uma redução da intensidade dos espectros, bem como um alargamento espectral acentuado destes com o aumento da temperatura.

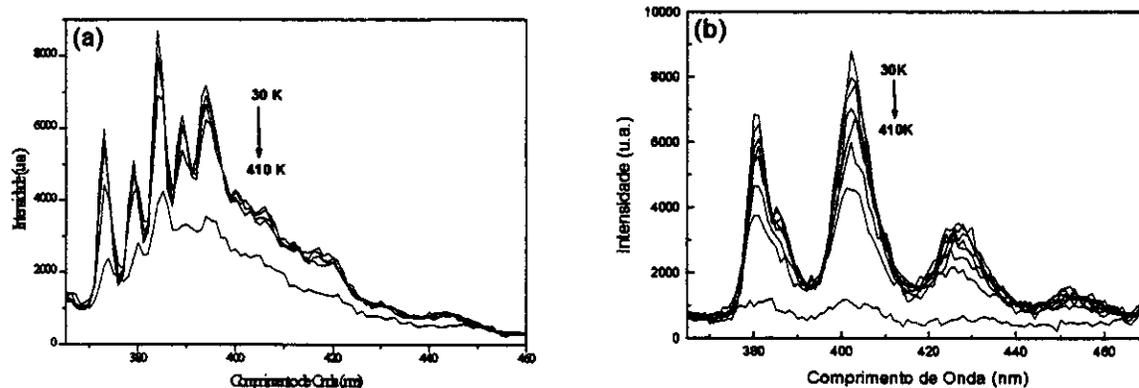


Figura 19 – Espectros de fluorescência (a) do PI e (b) do AN na massa de PEAD em função da temperatura.

Esse comportamento pode ser explicado em função da energia total da molécula.<sup>[Birks (1970)]</sup> A energia total  $E_T$  da molécula em estado vibrônico excitado é a soma da energia eletrônica  $E_e$ , da energia vibracional e rotacional no ponto zero,  $1/2 E_{UV}$  e a energia de excitação vibracional e rotacional  $nE_{UV}$ .

$$E_T = E_e + 1/2 E_{UV} + nE_{UV} \quad (10)$$

Em um meio condensado, a molécula excitada com energia total  $E_T$ , pela absorção de um fóton, dissipa rapidamente sua energia de excitação rotacional e vibracional para as moléculas da vizinhança até que seja atingido um equilíbrio térmico.<sup>[Birks (1970)]</sup> Esse processo de relaxação térmica ocorre por relaxação vibracional seguida por conversão interna (transição de energia em estados de mesma multiplicidade de spin), sendo sempre não-radiativo. Como a eficiência deste processo aumenta com a temperatura, deve-se esperar que a intensidade de fluorescência diminua com o aumento da temperatura. Esse processo explica porque ocorre uma diminuição da intensidade dos picos com o aumento da temperatura.<sup>[Birks (1970)]</sup>

A ocorrência de um alargamento destes picos se deve ao fato de que com o aquecimento da amostra ocorre um aumento relativo na população dos estados rotacionais associados à cada transição vibracional, além de se aumentar a população dos estados vibracionais excitados. [Birks (1970)]

Com a finalidade de se obter informações a respeito dos processos de relaxações dos polímeros, a apresentação da análise dos espectros de fluorescência em função da temperatura será dividida em três partes.

Na primeira parte será feita uma análise preliminar dos processos de relaxações dos polímeros baseada nas curvas de intensidade integrada e normalizada de fluorescência em função da temperatura, sendo que a intensidade integrada corresponde à integral do espectro na região inteira de emissão, normalizada com respeito ao valor obtido da área obtida na temperatura mais baixa (30 K), a não ser que outro valor seja expressamente indicado.

O segundo tipo de análise toma como base no modelo cinético de Arrhenius que também usará, como base, os valores de  $I_F \times T$ . Finalmente, o terceiro tipo de análise consistirá na análise da largura a meia altura das bandas dos espectros de fluorescência obtidos nas diversas temperaturas e que tem como finalidade fazer uma avaliação das variações dos tempos de relaxações das matrizes poliméricas a partir da análise do efeito do alargamento inhomogêneo dos espectros de fluorescência.

Os resultados dos processos de relaxação para todos estes casos estarão resumidos na Tabela 12, que também conterà uma proposta de atribuições para cada um dos processos de relaxações.

### **III.2.1d - Curvas de $I_F \times T$ dos fluoróforos na massa dos polímeros**

No geral a análise dos perfis das curvas de  $I_F \times T$  mostra que, tanto para o PI quanto para o AN, em todos os polímeros, existem segmentos das curvas com diferentes coeficientes angulares. Quando um processo de relaxação se inicia, ocorre uma mudança no coeficiente angular, demonstrando que as constantes de velocidade dos processos de desativação não radiativa foram modificadas. As mudanças nos coeficientes angulares definem o valor de temperatura relacionado com os processos específicos de relaxações dos polímeros. [Atvars (1994), Coltro (1995), Talhavini (1995, 1996, 1998)]

O critério usado para definir a temperatura dos processos de relaxações é a mudança do coeficiente angular das curvas de  $I_f \times T$ , se, e somente se, o novo coeficiente angular for mantido pelos próximos três valores de intensidade integrada. Além deste critério, também foi considerado um valor confiável para a temperatura de relaxação quando os próximos três valores da intensidade integrada diferiu por um fator maior do que a média da distribuição dos valores anteriores. Para ilustrar a validade deste protocolo, na Figura 20 são mostrados os gráficos experimentais de  $I_f \times T$  obtidos, em duplicata, para o pireno sorvido em PEBD, PVAc e no EVA25.

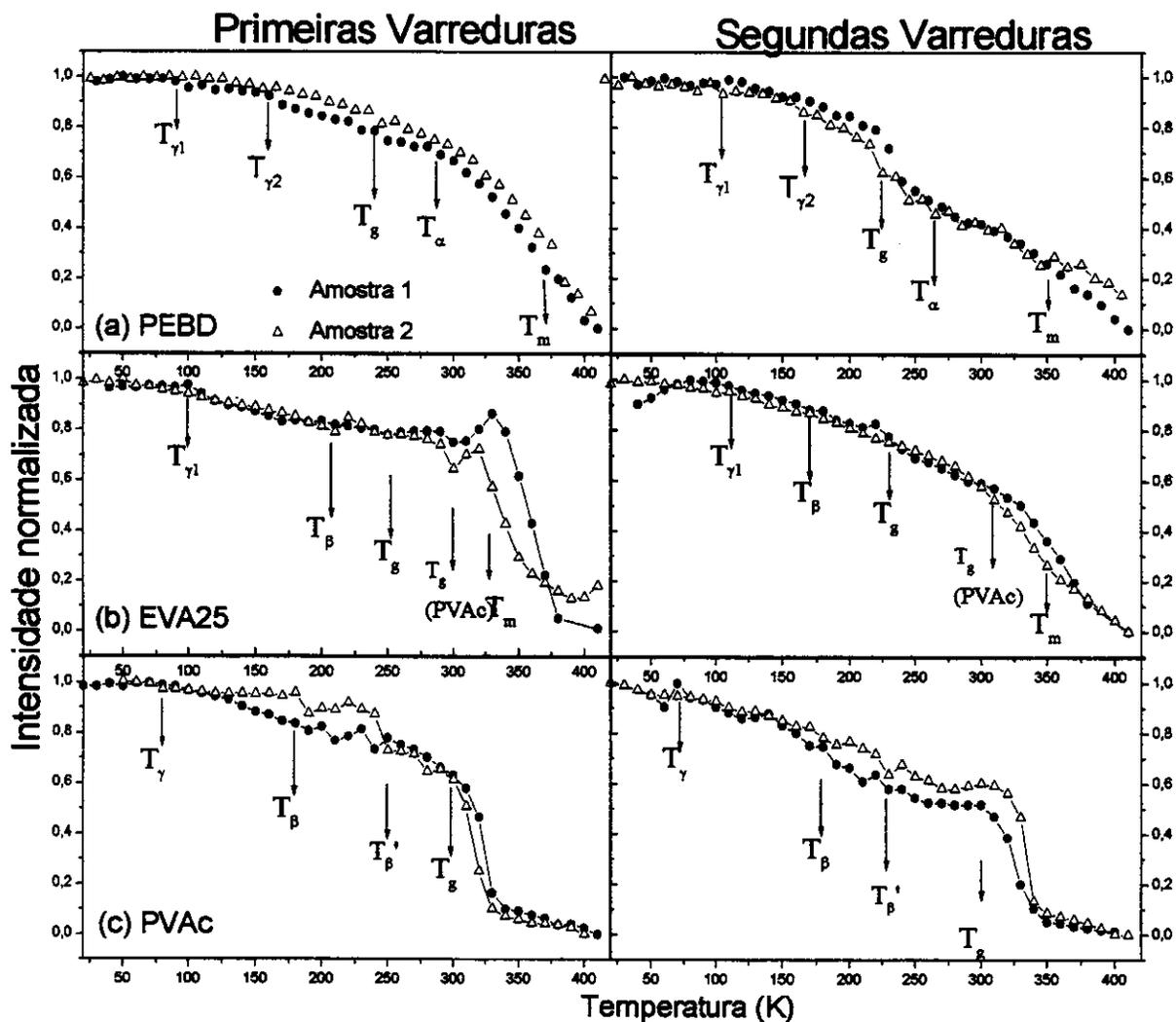


Figura 20 – Curvas de Intensidade de fluorescência versus temperatura do PI sorvido em PEBD, EVA25 e PVAc. Primeiras e segundas varreduras obtidas para duas amostras diferentes do mesmo material (Duplicatas de medidas e de amostras). (●) amostra 1 e (Δ) amostra 2.

Como pode ser observado (Figura 20) os valores de intensidade de fluorescência integrada e normalizada não foram os mesmos para cada temperatura e para as duas varreduras quando duas amostras diferentes são medidas. Além do mais, o perfil das curvas não foram completamente coincidentes, embora as mudanças dos coeficientes tenham ocorrido quase à mesma temperatura, com base na incerteza experimental que é de  $\pm 5$  K (a metade do intervalo entre duas medidas sucessivas). Tal resultado mostra a reprodutibilidade dos resultados referentes às temperaturas de relaxações, já relatadas anteriormente. [Prado (2001)]

Na figura 20 é possível se observar, também, que a ocorrência de determinados processos de relaxações leva a um aumento na intensidade de fluorescência, comportamento este contrário ao esperado, já que tanto o aumento na temperatura quanto o movimento de segmentos das cadeias poliméricas devem provocar um aumento na eficiência de desativação dos processos de fluorescência das moléculas sonda. Uma explicação para este comportamento seria a de que a ocorrência de determinados processos de relaxações devem provocar alterações nas propriedades óticas do material polimérico de tal forma a permitir que se observe um aumento na intensidade de fluorescência .

#### **a. Processos de relaxações dos PEs**

O perfil das curvas de intensidade integrada de fluorescência versus temperatura para o AN e para o PI nos PEs apresentam seis segmentos com diferentes inclinações (Figura 21).

A primeira parte da curva (30 a 100-110 K) apresenta intensidade quase independente da temperatura. Por volta de 100-110 K é possível observar o início de um processo de relaxação. Este processo é denominado de relaxação- $\gamma_1$  e é atribuída a movimentos de seqüências de unidades metilênicas curtas presentes na região amorfa interlamelar. [Fukui (1977), Yamada (1982)]

Outro processo de relaxação que ocorre em temperaturas baixas é observado a 160 K, e é denominado de relaxação- $\gamma_2$ . Tal processo é atribuído a movimentos de cadeias dobradas na região interfacial. [Kakizaki (1985)]

Seguindo a ordem de aumento de temperatura, a outra mudança na inclinação das curvas ocorre a 250 K e 260 K para as curvas do AN e para as do PI, respectivamente. Além desta diferença é possível se observar que este processo envolve uma grande mudança no coeficiente angular das curvas, o qual é mais pronunciado para o AN do que para o PI; além de ser mais pronunciado para o segundo ciclo de aquecimento do que para o primeiro. Tais fatos demonstram que este processo de relaxação deve envolver o movimento de grupos que são mais efetivos nos processos de desativação não radiativos das moléculas fluorescentes.

Foi determinado, por diversos métodos, inclusive por relaxação de volume [Davies (1973)] e relaxação mecânica [Jang (1985)] que os PEs apresentam um processo de relaxação nesta faixa de temperatura. As atribuições para este processo de relaxação são ainda controversas. De acordo com alguns autores, a relaxação observada nesta faixa de temperatura é atribuída ao processo denominado de relaxação- $\beta$  e envolve movimentos de ramificações curtas presentes na interface entre as lamelas. [Hendra (1991), Popli (1983), Glotin (1983)] No entanto, de acordo com outros autores, ela é associada à transição vítrea do polietileno, que está relacionada com movimentos de cadeias atadas que fazem parte dos domínios amorfos e que se encontram comprimidas por estruturas cristalinas. [Boyer (1973), Alberola (1992 a e b)]

Devido às alterações observadas a 250-260 K (Figura 21), como por exemplo a maior efetividade nos processos de desativação não radiativa da fluorescência e às semelhanças entre as curvas obtidas para os PEs nesta faixa de temperatura e o perfil das curvas de  $I_f \times T$  na faixa de temperatura da transição vítrea dos outros polímeros estudados (que serão analisados mais adiante), acredita-se que a atribuição feita por Boyer e Alberola [Boyer (1973), Alberola(1992 a e b)] seja correta, isto é, que o processo de relaxação observado nesta faixa de temperatura, seja, provavelmente a transição vítrea de cadeias que se encontram nos domínios amorfos e que estão comprimidas por domínios cristalinos.

Em trabalhos publicados anteriormente por nosso grupo de pesquisa [Talhavini (1997), Martins-Franchetti (1993), Atvars (1993), Talhavini (1996)] tal processo foi denominado relaxação- $\beta$ . Esta denominação foi utilizada baseando-se na denominação padrão para polímeros semicristalinos, a qual utiliza letras gregas,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , para denominar os diferentes processos de relaxações, em ordem decrescente de temperatura a partir da temperatura de fusão. Devido à conveniência, adotaremos este critério e denominaremos o processo que ocorre por volta de 250-260 K como sendo a

relaxação- $\beta_{(PE)}$ , sendo o subscrito PE utilizado para distinguir este processo do processo de relaxação- $\beta$  dos EVAs e do PVAC.

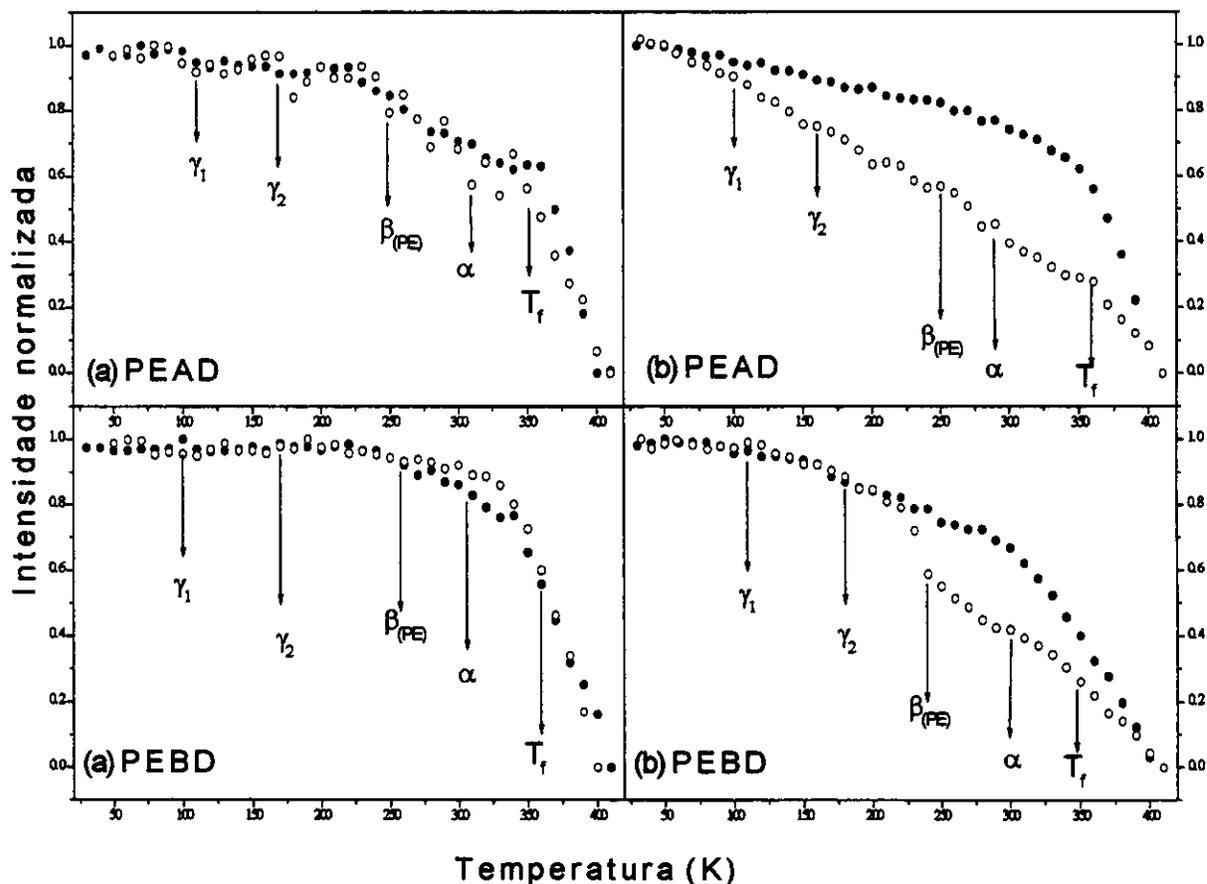


Figura 21. Intensidade de fluorescência integrada e normalizada versus temperatura para (a) PI e (b) AN em PEAD e em PEBD: (o) primeira e (•) segunda varreduras.

Nas curvas de  $I_f \times T$  para os PEs contendo AN e PI é observada a ocorrência de um outro processo de relaxação por volta de 290 K e 310 K, respectivamente, para cada uma das sondas. Na literatura já foi reportado que o polietileno apresenta um processo de relaxação- $\alpha$  na faixa de temperatura de 300-350 K que é associado com pelo menos três diferentes tipos de movimentos das cadeias associados com a fase cristalina.<sup>[Ohta (1994)]</sup> Esta relaxação foi também observada em trabalhos anteriores usando AN como sonda fluorescente sorvida em PEBD.<sup>[Avers (1993), Talhivini (1997), Talhivini (1996), Vigil (1997)]</sup>

Considerando-se que a sorção das sondas fluorescentes está limitada às regiões amorfas e interfaciais, pode-se concluir que este processo de relaxação deve envolver a mobilidade de cadeias que se encontram apenas nestas duas regiões distintas. Além disso, como ocorreu um aumento marcante no processo de supressão da fluorescência das duas sondas, pode-se dizer que abaixo dessa faixa de temperatura, as regiões envolvidas neste processo de relaxação encontravam-se imobilizadas. Dessa forma, pode-se concluir que, enquanto os processos de relaxações que ocorrem a temperaturas menores envolvem preferencialmente as fases amorfas e movimentos de segmentos macromoleculares mais curtos, a relaxação- $\alpha$  deve envolver preferencialmente movimentos de segmentos de cadeias localizados na interface amorfo-cristalina.

Finalmente, nas curvas de  $I_f \times T$ , a transição observada na temperatura mais alta ( $\approx 360$  K) corresponde à fusão da fase cristalina, que pode ser constatada através das curvas de DSC (Figura 13). Algo interessante que foi observado na análise das curvas de  $I_f \times T$  e que merecem um comentário adicional foi o fato de que tais curvas mostram que o AN, se comparado com o PI, está percebendo tanto o processo de relaxação- $\alpha$  quanto a relaxação- $\beta_{(PE)}$  a menores temperaturas.

Existem alguns fatores que poderiam ser citados como os responsáveis por tal comportamento, sendo eles: diferença entre os volumes ocupados pelas moléculas de PI e de AN, diferença entre os tempos de vida de fluorescência das duas moléculas e a diferença de forma das mesmas.

A possibilidade da diferença entre os volumes molares serem os fatores responsáveis foi descartada, pois os valores calculados, de acordo com o método teórico descrito na Parte Experimental, foram muito parecidos entre si ( $V_m$  (AN) =  $166.4 \text{ \AA}^3$  e  $V_m$  (PI) =  $174.5 \text{ \AA}^3$ ) (Ver *out put* no Apêndice III). Apesar dos volumes ocupados serem parecidos, o formato destas duas moléculas diferem entre si (o PI apresenta uma forma mais discóide enquanto que o AN apresenta uma forma mais elipsóide), o que leva a crer que tais moléculas possam estar ocupando cavidades com geometrias diferentes. O terceiro fator, ou seja, o tempo de vida, também pode ter uma certa influência, já que estas duas moléculas apresentam tempos de decaimento de fluorescência que diferem entre si cerca de duas ordens de magnitude (ver Tabelas 10 e 11). Embora se saiba que este dois fatores possam contribuir de alguma forma, somente com os dados disponíveis neste trabalho, não se pode concluir sobre o efeito predominante neste caso.

### b. Processos de relaxações do PVAC

De forma similar aos resultados obtidos para os PEs, as curvas obtidas para o PVAC podem ser divididas em vários segmentos com diferentes inclinações. A temperatura em que se inicia cada mudança de inclinação é atribuída a um processo de relaxação do polímero. Como foi proposto, as mudanças nas inclinações estão refletindo as mudanças da eficiência dos processos não radiativos induzidas pelos movimentos das cadeias dos polímeros que intensificam os processos de desativação das moléculas e redução da emissão de fluorescência.

As curvas de intensidade de fluorescência versus temperatura (Figura 22) do AN e do PI sorvido em PVAC apresentam mudanças de inclinação nas seguintes temperaturas:  $T = 90$  K,  $T = 180$  K,  $T = 260$  K e a  $T = 310$  K.

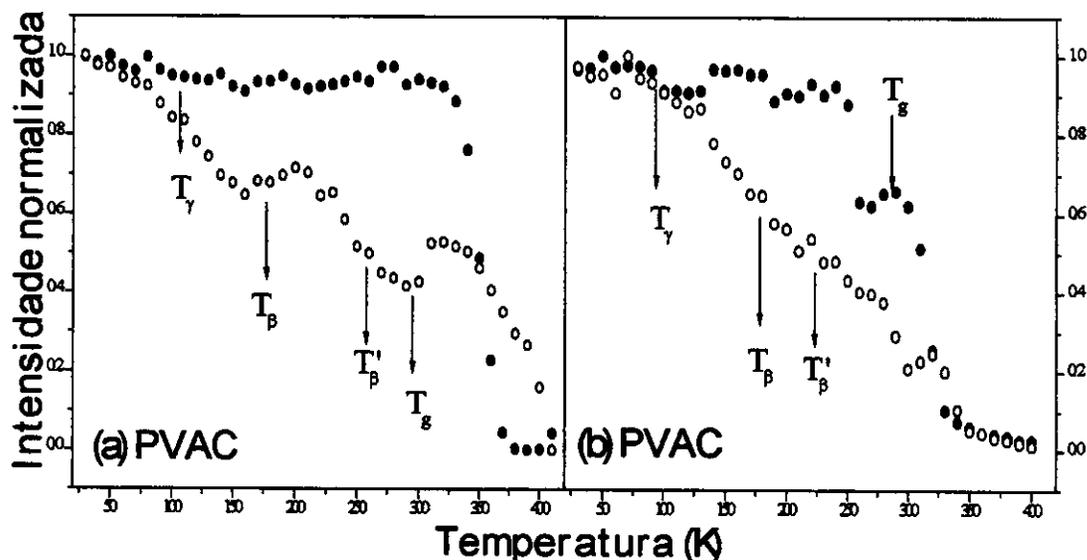


Figura 22. Intensidade de fluorescência integrada e normalizada versus temperatura para (a) PI e (b) AN em PVAC. (●) Primeira e (○) segunda varreduras.

A primeira alteração observada no coeficiente angular ocorre a 90K. Tal processo foi associado a movimentos de segmentos curtos, provavelmente localizados no final das cadeias do polímero. O segundo processo de relaxação, observado a 180 K, foi denominado de relaxação- $\beta$ . Este processo já havia sido observado anteriormente por

outras técnicas e havia sido atribuído a movimentos de rotação, de pequenas amplitudes, de uma ou duas unidades monoméricas. [Yagikara (1982), Nozaki (1987), Murthy (1990)].

Por volta de 250 K foi possível se observar uma outra alteração no coeficiente angular das curvas de  $I_F \times T$ , essa alteração foi associada à rotação de grupos éster (isomerização cis-trans) [Smith (1992)] e denominado de relaxação- $\beta'$ .

Finalmente, o processo de relaxação observado a 310 K foi associado com a transição vítrea deste polímero já que coincide com a  $T_g$  determinada por DSC e por DMA. Dados obtidos por espectroscopia de fluorescência [Prado (2001), Yamaki ((2002), Dibbern-Brunelli (1995)] e diversas outras técnicas, [Yagikara (1982), Nozaki (1987)] descritos na literatura, confirmam esta atribuição.

### **c. Processos de relaxações nos copolímeros de EVA**

As curvas de intensidade de fluorescência normalizada versus temperatura para o PI e para o AN sorvido nos EVAs são mostradas na Figura 23. A análise destas curvas foi feita de forma análoga às feitas anteriormente, para os PEs e para o PVAC.

As análises das curvas experimentais obtidas para os EVAs mostram que os processos de relaxações que ocorrem abaixo de sua transição vítrea são muito complexos. Apesar disso, a comparação entre estas curvas e as curvas obtidas para os PEs e para o PVAC nos permitiu fazer as atribuições relativas a tais processos.

De acordo com as curvas de intensidade integrada de fluorescência versus temperatura para estes copolímeros pode se verificar a ocorrência de um processo de relaxação na faixa de 90 a 120 K. Uma observação interessante em relação a este processo foi a de que esta relaxação é observada a menor temperatura (90 K) para os EVAs com maiores teores de VAC e a maiores temperaturas (120 K) para os EVAs com menores teores de VAC. Além disso, é possível se observar que a mudança no coeficiente angular das curvas é maior para os EVAs com maiores teores de VAC, refletindo assim uma maior eficiência dos processos de desativação não radiativa.

Como já foi descrito anteriormente, tanto os PEs quanto o PVAC apresentam processos de relaxações nesta faixa de temperatura. Desta forma para os EVA9 e 18, o processo observado na faixa de temperatura de 110-120 K pode ser atribuído ao processo de relaxação- $\gamma_1$ , que envolve movimentos de seqüências curtas de unidades metilênicas que se encontram na fase amorfa.

Para os EVAs com uma grande quantidade de VAC (EVA33 e 40), o processo de relaxação ocorre numa faixa de temperatura próxima à observada para o PVAC (90 K) e, dessa forma, assim como foi feito para o PVAC, esse processo foi atribuído a movimentos de finais de cadeias. No caso do EVA25, cujo processo de relaxação foi observado numa temperatura intermediária à observada para os PEs e para o PVAC, pode-se dizer que ocorrem tanto movimentos de seqüências metilênicas quanto movimentos de finais de cadeias. Dessa forma pode-se dizer que o processo de relaxação observado nesta faixa de temperatura depende do teor de VAC do copolímero sendo que copolímeros com baixo teor de VAC apresentam comportamento similar ao do polietileno, enquanto que os copolímeros com alto teor de VAC apresentam um comportamento semelhante ao do PVAC.

A outra mudança na inclinação das curvas de  $I_f \times T$  é observada a 160 K para os EVAs com menores teores de VAC e a 180 K para os EVAs com maiores teores. O processo de relaxação que ocorre a 160 K, observado somente para os EVA9 e 18, foi atribuído, de forma similar aos PEs, a movimentos de cadeias dobradas na interface entre as regiões amorfas e cristalinas. <sup>[Kakizaki (1985)]</sup> Este processo de relaxação passa a ocorrer em temperaturas maiores quando ocorre um aumento no teor de VAC (EVA25, 33 e 40) dos copolímeros e, também, é possível se observar que o coeficiente angular das curvas se tomam mais pronunciados. Tal processo foi atribuído à relaxação- $\beta$  das unidades de VAC, a qual envolve a reorientação dos grupos éster, como no caso do PVAC. Dados da literatura, obtidos pelas técnicas de relaxação dielétrica e mecânica, confirmam essa atribuição. <sup>[Smith (1992), Yagilkar (1982), Nozaki (1987), Murthy (1990)]</sup>

De acordo com análise dos dados, é possível assumir que, para os copolímeros com menores teores de VAC, a principal contribuição para a mudança no coeficiente angular da curva, nesta faixa de temperatura, é o processo de relaxação- $\gamma$  das unidades metilênicas, enquanto que, para os copolímeros com maiores teores de VAC, a contribuição mais importante é a rotação das unidades de acetato (relaxação- $\beta$ ).

O fato de que grupos diferentes seriam os responsáveis pela ocorrência do processo de relaxação nesta faixa de temperatura pode ser usado para explicar a diferença na mudança dos coeficientes angulares das curvas. Como a relaxação- $\beta$  envolve o movimento de grupos volumosos (os grupos acetato), deve-se esperar que este processo apresente uma maior eficiência na desativação não radiativa de fluorescência dos fluoróforos que resultará em uma alteração mais drástica no coeficiente angular das curvas de  $I_f \times T$ . Esta explicação é concordante com a suposição de que as maiores

mudanças no coeficiente angular das curvas são produzidas quando os processos de relaxações envolvem o movimento de segmentos maiores.

Esta análise sobre a relaxação- $\beta$  dos EVAs permitiu que se concluisse que este processo resulta do acoplamento de dois tipos de relaxações, que são: a relaxação- $\gamma$  das unidades metilênicas e a relaxação- $\beta$  dos grupos éster, sendo que a contribuição relativa de cada uma depende do teor de VAC.

Além dessas observações, pode-se verificar também que, assim como para o polietileno e para o PVAC, o AN percebe a ocorrência deste processo de relaxação em temperaturas menores do que as observadas pelo PI.

Na seqüência, a próxima mudança nos coeficientes angulares das curvas ocorre por volta de 230-270 K. Esta faixa de temperatura é muito similar à faixa da transição vítrea observada por DSC e DMA (Figuras 13 e 14). Este processo ocorre na mesma faixa de temperatura da relaxação- $\beta_{(PE)}$  do polietileno e da relaxação- $\beta'$  do PVAC. A contribuição relativa destes dois processos foi analisada através da magnitude das mudanças nos coeficientes angulares das curvas na Figura 23.

A análise destas curvas revela que existe uma similaridade no perfil da curva entre os dados do EVA9 e do PEBD. No entanto, quando o teor de VAC aumenta, a mudança no coeficiente angular se torna diferente e a temperatura de transição se divide em duas: uma a 240 K, mesma temperatura em que ocorre o processo- $\beta'$  do PVAC, e a outra a 270 K, mesma temperatura em que ocorre a relaxação- $\beta_{(PE)}$  do polietileno. Estes dois processos são quase independentes do teor de VAC, em concordância com outros trabalhos. [Nielsen (1990)]

Estes dados demonstram que o processo de relaxação dos EVAs, pelo menos na faixa de composição usada neste trabalho, que ocorre nesta faixa de temperatura se deve ao acoplamento de dois processos, um envolvendo preferencialmente as unidades metilênicas e o outro envolvendo os grupos VAC. Isto também revela que as sondas sorvidas nestes copolímeros estão distribuídas por toda a matriz.

Uma outra mudança no coeficiente angular das curvas é observada por volta de 290-320 K. Através da Figura 23, é possível se observar que tal processo é mais evidente para os EVAs com maiores teores de VAC (EVA25, 33 e 40) e que, para estes copolímeros, a temperatura em que esse processo se inicia é maior do que para as amostras com menos grupos VAC. Novamente aqui é possível se observar indícios do acoplamento de dois processos de relaxações, sendo eles, o processo de relaxação- $\alpha$  dos PEs e o processo de transição vítrea do PVAC.

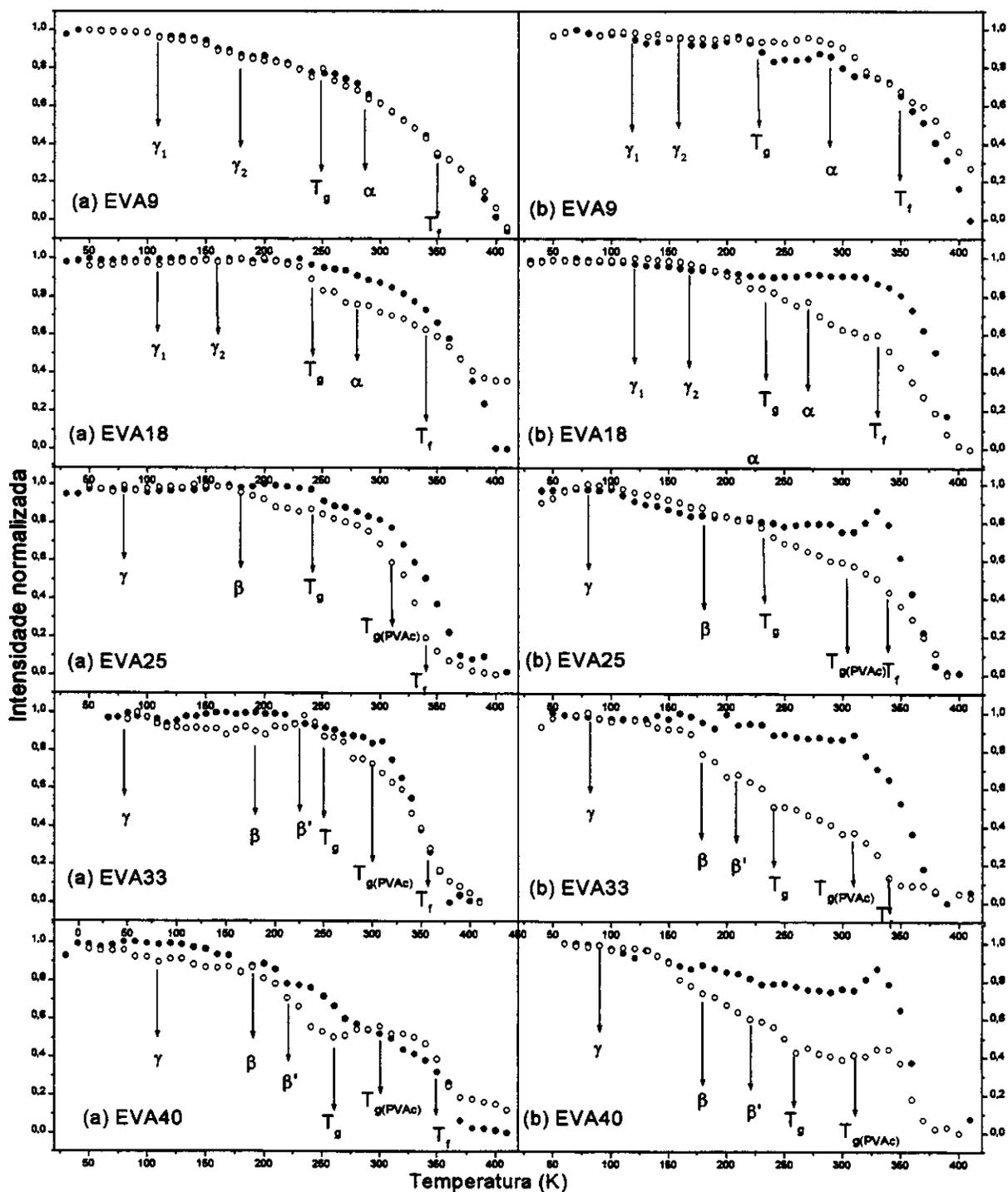


Figura 23 - Intensidade de fluorescência integrada e normalizada versus temperatura para (a) AN e (b) PI em: EVA9, EVA18, EVA25, EVA33 e EVA40: (●) primeira e (○) segunda varreduras.

O processo de relaxação observado para os EVAs com baixo teor de VAC (9, 18 e 25) acontece na mesma faixa de temperatura em que é observado o processo de relaxação dos PEs que se deve à mobilidade de cadeias que se encontram na região interfacial da matriz polimérica, a relaxação- $\alpha$ . [Popli (1984), Boyd (1984), Popli (1984)]

No caso dos EVA33 e 40 esse processo de relaxação é muito pouco intenso, o que já era de se esperar já que o tamanho relativo de seus blocos de polietileno é pequeno e o grau de cristalinidade nestes copolímeros é muito baixo. Além do mais, a temperatura em que se observa este processo, nos EVA33 e 40, é quase coincidente com a  $T_g$  do PVAC, o que indica que, no caso destes dois copolímeros, a transição vítrea dos blocos de poliacetato é a principal responsável por esta relaxação.

Finalmente, também é possível se observar, através das curvas mostradas na Figura 23 que a temperatura do processo de fusão determinado por espectroscopia de fluorescência diminui com o aumento do teor de VAC do copolímero, em concordância com os resultados obtidos por DSC (Figura 13). Uma vez que o processo de fusão está associado com a fase cristalina de polietileno os dados obtidos mostram que, mesmo no EVA40, existe uma fase cristalina embora a sua curva de DSC sugira que este seja completamente amorfo.

Uma análise geral dos resultados obtidos através da técnica de espectroscopia de fluorescência, discutidos até este ponto, demonstra que existe uma relação sistemática entre as temperaturas de relaxações dos EVAs e o teor de VAC presente nestes copolímeros. Este comportamento pode ser facilmente demonstrado considerando-se o fato de que, numa mesma faixa de temperatura, é possível se observar a ocorrência de pares de processos de relaxações que envolvem movimentos de grupos etilênicos e de VAC, como por exemplo, as relaxações  $T_{\gamma 2}(PE)/T_{\beta}(PVAC)$ ,  $T_{\beta}(PE)/T_g(VAC)$  e  $T_g(PVAC)/T_{\alpha}(PE)$ . Esses pares de processos envolvendo o movimentos destes grupos diferentes influenciam, de forma diferente, a mudança no coeficiente angular das curvas, sendo as mudanças nos coeficientes angulares mais pronunciadas para os copolímeros mais ricos em grupos VAC.

Tal estudo possibilitou, também, a obtenção de informações a respeito dos sítios onde os fluoróforos se encontram sorvidos na massa dos filmes poliméricos. Considerando-se que foi possível se identificar os mais diversos tipos de processos de relaxações, pode-se dizer que os fluoróforos estão distribuídos por toda a matriz polimérica e que estão ocupando tanto os sítios ricos em grupos VAC quanto os sítios ricos em unidades polimetilênicas. Além do mais, a sensibilidade destas sondas aos

processos de relaxações que envolvem movimentos de grupos que se encontram na fase amorfa e de grupos que estão localizados na interface amorfo-cristalina, demonstra que os fluoróforos estão distribuídos em microambientes com estes dois tipos diferentes de microestrutura, amorfa interfacial.

Com relação às análises usando AN e PI, pode-se observar que as diferentes sondas apresentam diferentes sensibilidades aos diferentes processos de relaxações. O PI, quando comparado com o AN, é mais sensível aos processos de relaxações envolvendo segmentos maiores das cadeias. Embora, não se possa explicar, inequivocamente, as razões para as diferenças observadas nos perfis das curvas obtidas usando AN e PI em um mesmo polímero, pode-se dizer que o comportamento observado reflete a importância relativa das constantes de velocidades dos processos de desativação radiativos e não radiativos da molécula sonda e o tempo de correlação do processo de relaxação da matriz polimérica.

O AN apresenta um tempo de decaimento de fluorescência menor do que o PI e, desta forma, o ambiente sondado pelo AN se encontra num estado não relaxado, a menos que o processo de relaxação da matriz seja muito rápido ( $\tau_R < 5$  ns). Por outro lado, o PI irá sondar apenas microambientes que se encontram num estado relaxado e só irá sondar um ambiente não relaxado quando o tempo de relaxação da matriz for muito grande, comparado com o seu tempo de decaimento de fluorescência do PI ( $\tau_R > 390$  ns).

Dessa forma, pode-se dizer que a fluorescência do AN será desativada mais efetivamente pela ocorrência de processos de relaxações mais rápidos e que envolvem segmentos mais curtos, enquanto que, apenas os processos de relaxações envolvendo movimentos macromoleculares maiores e que apresentam tempos de relaxações mais lentos deverão ter uma influência maior sobre a fluorescência do PI.

O resumo dos processos de relaxações determinados através da análise das curvas de I<sub>F</sub>X<sub>T</sub> se encontra descrito na Tabela 12.

Tabela 12 (a) – Processos de relaxações do PEAD, do PEBD, do PVAC determinados através da técnica de espectroscopia de fluorescência do AN e do PI sorvidos na massa das matrizes poliméricas.

Polímero	T (K)	Atribuições
PEAD e	$T_{\gamma 1} = 110$	Movimentos de seqüências metilênicas na fase amorfa [Talhavini (1996 e 1998), Kakizaki (1985)]
	$T_{\gamma 2} = 160$	Movimentos de cadeias dobradas na região interfacial [Kakizaki (1985), Fukui (1977a e b), Anada (1984aeb)].
	$T_{\beta(\text{PE})} = 240-270$	Transição vítrea [Talhavini (1996 e 1998), Kakizaki (1985), Alberola (1992), Jang (1985), Davies (1973), Boyd (1984 e 1985)].
	$T_{\alpha} = 300$	Movimentos de segmentos na superfície dos cristais. [Khanna (1985), Boyd (1989), Kakudate (1985), Kakizaki (1975), Campan (1986)].
PEBD	$T_f = 360$	Ponto de fusão [Talhavini (1996, 1997), Prado (2001)]
	$T_{\gamma} = 80-90$	Movimentos de finais de cadeias [Ye (1997)]
PVAC	$T_{\beta} = 180-190$	Movimentos rotacionais de pequenas amplitudes [Royal(1992), Smith(1992), Buerger(1989), Faetti (1999) Yaglikara (1982), Nozaki (1987), Murthy (1990)]
	$T_{\beta'} = 240-250$	Rotação dos grupos ester, isomerização cis-trans. [Smith (1992), Schmieder (1953)]
	$T_{\theta} = 300-310$	Transição vítrea. [Royal (1992), Smith (1992), Buerger (1989), Faetti (1999)]

Tabela 12 (b) – Processos de relaxações dos EVAs determinados através da técnica de espectroscopia de fluorescência do AN e do PI sorvidos na massa das matrizes poliméricas.

Polímero	T (K)	Atribuições
EVA9	$T_{\gamma 1} = 110-130$	Movimentos de seqüências metilênicas na fase amorfa [Prado (2001), Smith (1992), Talhavini (1996 e 1998), Kakizaki (1985), Brogly (1997)]
e	$T_{\beta} = 220$	Relaxação $\beta$ dos segmentos metilênicos [Prado (2001), Smith (1992)]
EVA18	$T_{\alpha} = 270 - 290$	Movimentos de cadeias na região interfacial das matrizes poliméricas. [Prado (2001), Khanna (1985), Boyd (1989)]
	$T_f = 330 - 340$	Ponto de fusão [Prado (2001), Brogly (1996)]
	$T_{\gamma} = 100$	Movimentos de seqüências metilênicas na fase amorfa [Talhavini (1996 e 1998), Kakizaki (1985)] e movimentos de finais de cadeias [Ye (1997)]
	$T_{\beta} = 180-190$	Movimentos rotacionais de pequena amplitude de uma ou duas unidades monoméricas de acetato de vinila na região amorfa
EVA25	$T_g = 220$	Transição vítrea..
	$T_{\alpha} = 300-310$	(PE) or $T_g$ (VAc) Movimentos de cadeias na região interfacial das matrizes poliméricas.
	$T_f = 330-340$	Ponto de fusão [Prado (2001), Brogly (1996)]

EVA-33 e EVA-40	$T_r = 100$	Movimentos de finais de cadeias [Ye (1997)]
	$T_p = 180-190$	Movimentos rotacionais de pequena amplitude de uma ou duas unidades monoméricas de acetato de vinila na região amorfa [Royal (1992), Smith (1992), Buerger (1989), Faetti (1989) Yagikara (1982), Nozaki (1987), Murthy (1990)]
	$T_g = 230$	Transição vítrea
	$T_{g(PVAC)} = 300-310$	Transição vítrea dos grupos VACs.
	$T_f = 330-340$	Ponto de fusão.

### III. 2.1E – MODELO CINÉTICO – EQUAÇÃO DE ARRHENIUS

Este tópico teve como finalidade verificar a possibilidade de se aplicar um modelo cinético que descrevesse os dados experimentais de intensidade de fluorescência em função da temperatura, através de uma função do tipo Arrhenius. Este método foi aplicado anteriormente e descreve razoavelmente bem os resultados experimentais para um conjunto grande de moléculas luminescentes sorvidas em homopolímeros. [Prado (2001), Sommersall (1974), Tazuke (1986), Winnik (1986), Toynbee (1987), Talhavini (1996), Christoff (1999), Atvars (1993), Virgil (1997), Talhavini (1996), Atvars (1997)] Uma das grandes vantagens do uso deste método é o fato de que ele permite que se obtenha as energias aparentes de desativação através dos segmentos lineares das curvas do tipo Arrhenius. [Kopffler (1997, 1998), Jing (1990), Ye (1997)]

A base teórica que fundamenta a aplicação deste modelo para a análise dos dados experimentais estabelece que só será obtido um gráfico linear quando um único processo termicamente ativado estiver presente, isto é, se um único valor de energia de ativação aparente for suficiente para descrever o processo de desativação não radiativa para a sonda fluorescente. [Sommersall (1974), Tazuke (1986), Winnik (1986), Toynbee (1987), Christoff (1999)]

A obtenção dos gráficos de Arrhenius foi feita considerando-se que, sob condições foto-estacionárias como as empregadas na parte deste trabalho, que envolve os estudos de relaxações dos polímeros, na ausência de supressores extrínsecos, na ausência de oxigênio (os experimentos foram realizados sob vácuo dinâmico  $10^{-4}$  mmHg) e em concentrações baixas de sondas fluorescentes ( $< 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>), o rendimento quântico de fluorescência é proporcional à intensidade de fluorescência. [Birka (1970), Sommersall (1974), Tazuke (1986), Winnik (1986)]. Além disto foi levado em consideração o fato de que as alterações de intensidade  $I_F$  só podem ser relacionadas com a energia de ativação aparente por uma equação do tipo Arrhenius (Equação 11) se, e somente se, a soma das constantes de velocidade unimoleculares depender de uma única energia de ativação:

$$\ln[(I_{F0} / I_F) - 1] = +E_a / RT + C \quad (11)$$

nesta equação:  $I_{F0}$  é a intensidade de fluorescência na temperatura mais baixa (30 K neste trabalho) onde ela se torna praticamente independente da temperatura. [Sommersall (1974), Birka (1970).]

Os gráficos de Arrhenius para o PI e para o AN sorvidos na massa dos filmes dos polímeros, para a primeira e a segunda varredura, são apresentados na Figura 24, 25 e 26. Como pode ser visto nestas figuras, os pontos iniciais das curvas encontram-se muito próximos entre si. Para facilitar a visualização destes trechos são mostradas ampliações dos mesmos. Na Figura 24.1 é demonstrada qual o trecho dos gráficos que foi ampliado.

Uma comparação revelou que o perfil das curvas referentes às primeira e segunda varreduras são similares entre si. As pequenas diferenças observadas na análise do perfil das duas curvas foram atribuídas a diversos fatores, tais como, a eliminação da tensão residual provocada pelo processo de recozimento durante a primeira varredura, a ocorrência de processos de difusão das moléculas sonda para diferentes sítios após os processos de fusão e recristalização e a recristalização da matriz, processo este que pode levar a uma micromorfologia diferente (tamanho e distribuição de tamanhos dos cristais) quando comparada com a amostra inicial.

Os gráficos de Arrhenius para o comportamento destes fluoróforos em todas as matrizes poliméricas (Figuras 24 a 26) podem ser divididos em segmentos com diferentes coeficientes angulares. No entanto, pode ser observado nos gráficos apresentados (Figuras 24 a 26) que estes segmentos não são exatamente lineares, o que mostra que tais processos fotofísicos não devem apresentar um único valor de energia de ativação aparente, como postulado pela Equação 11. Esta observação demonstra que os processos de desativação apresentam um comportamento cinético de sistemas complexos.

Além do mais, para todas as amostras foi possível se observar que a baixas temperaturas ( $T < 110-130$  K) o processo de desativação de fluorescência se mostrou ser praticamente independente da temperatura e, que a intensidade de fluorescência, provavelmente, deve depender da proporcionalidade entre a constante radiativa e o índice de refração. [Ye (1997), Birks (1970)] Desta forma, deve-se esperar que seja possível separar a dependência entre a intensidade de fluorescência e a temperatura em duas partes distintas, sendo a primeira parte correspondente aos trechos em que as medidas são feitas em temperaturas baixas e a segunda parte correspondente às medidas feitas em temperaturas mais altas.

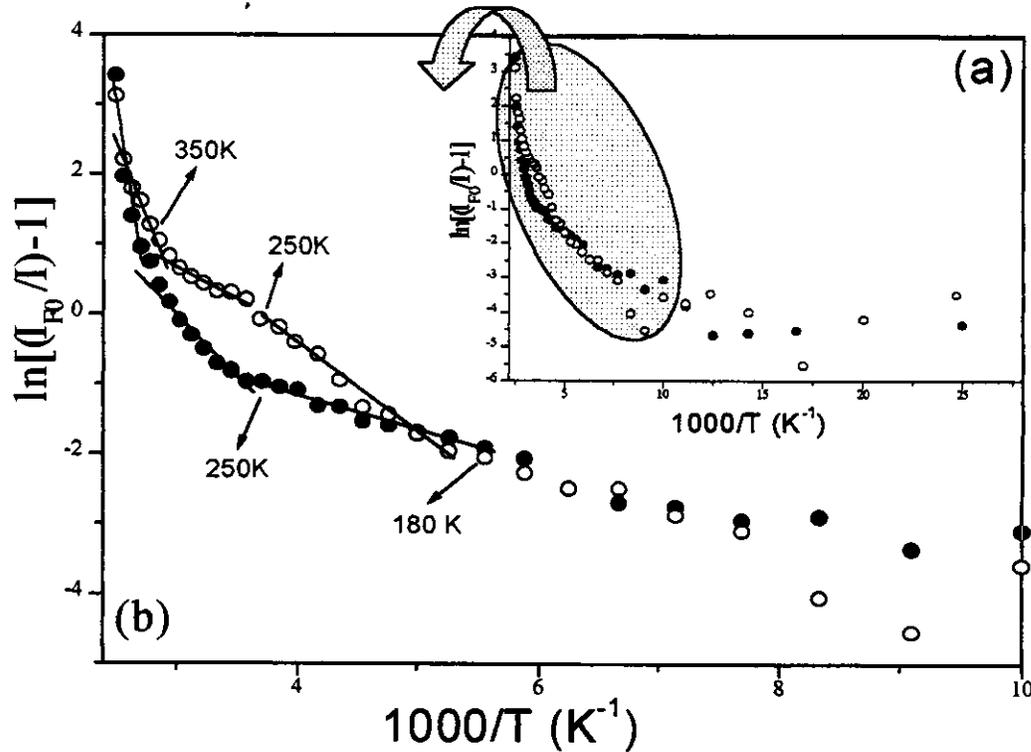


Figura 24.1 - Gráfico de Arrhenius para AN sorvido em PEBD (●) Primeira e (○) segunda varreduras: (a) Curva completa, a parte sombreada corresponde ao trecho ampliado; (b) Ampliação do início da curva.

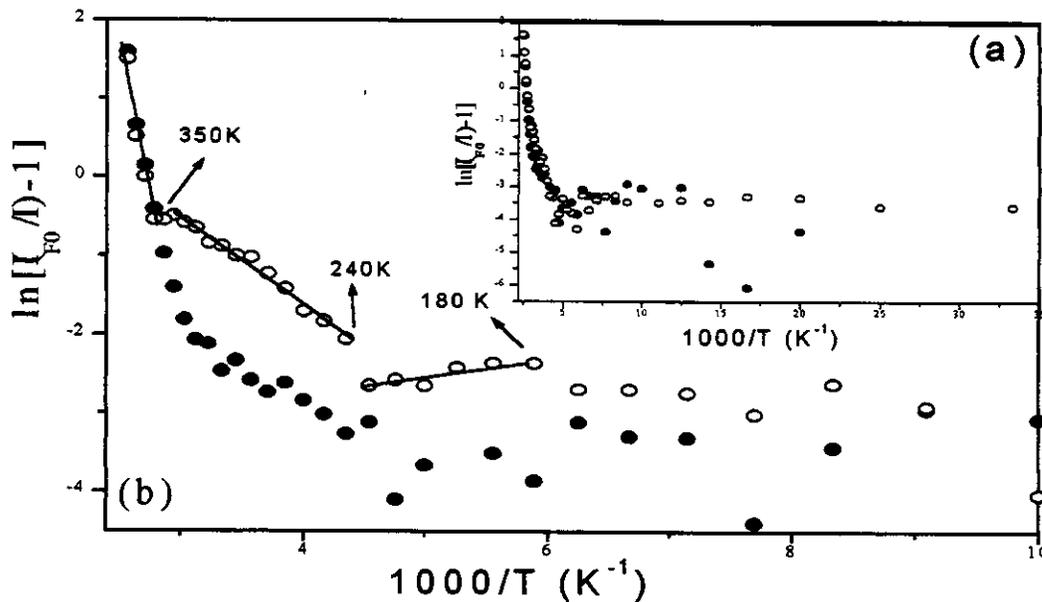


Figura 24.2 - Gráfico de Arrhenius para PI sorvido em PEBD (●) Primeira e (○) segunda varreduras: (a) Curva completa, (b) Ampliação do início da curva.

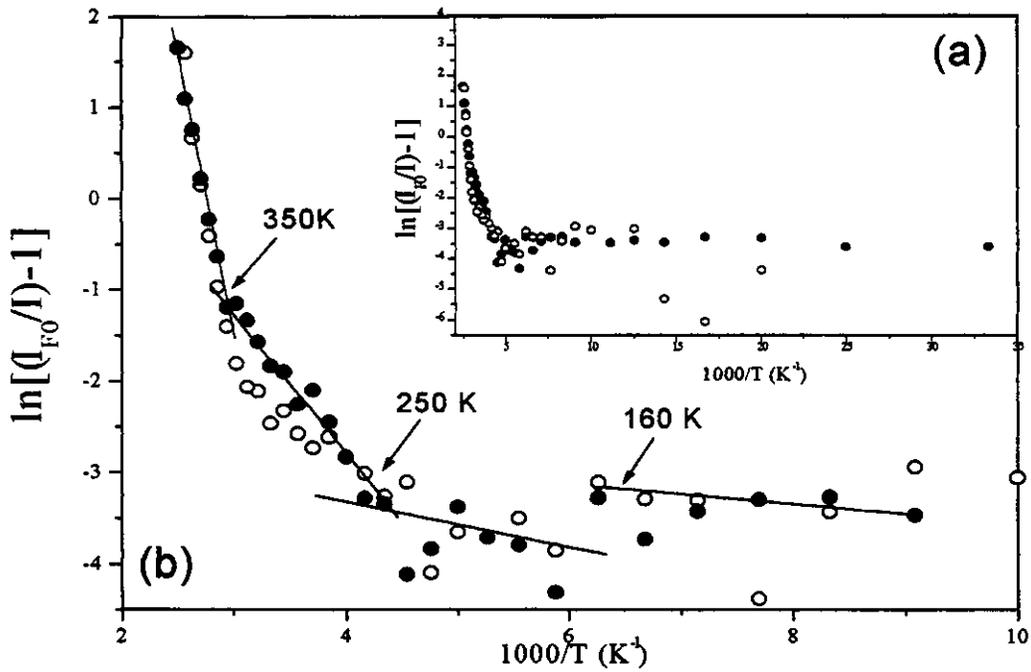


Figura 24.3 - Gráfico de Arrhenius para AN sorvido em PEAD (●) Primeira e (○) segunda varreduras: (a) Curva completa, (b) Ampliação do início da curva.

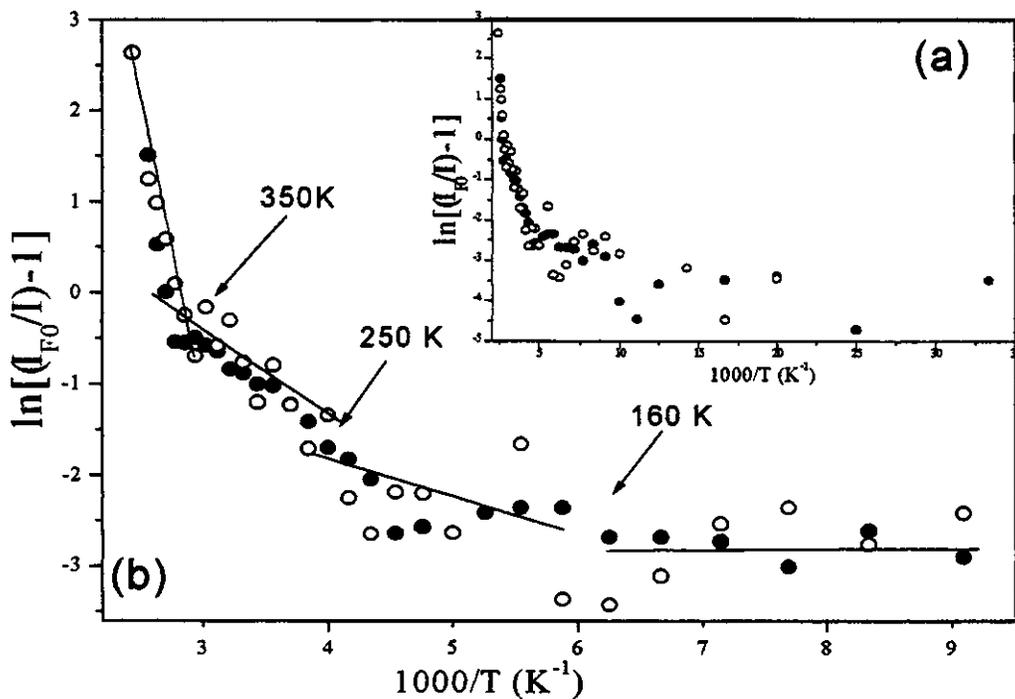


Figura 24.4 - Gráfico de Arrhenius para PI sorvido em PEAD (●) Primeira e (○) segunda varreduras: (a) Curva completa, (b) Ampliação do início da curva.

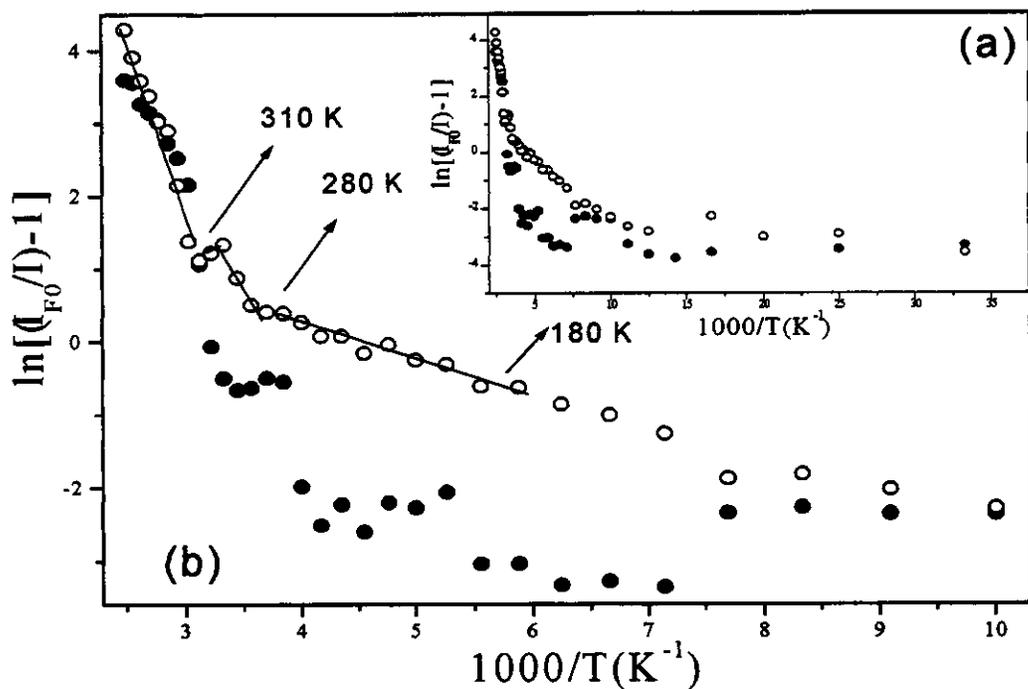


Figura 25.1 - Gráfico de Arrhenius para PI sorvido em PVAC (●) Primeira e (○) segunda varreduras: (a) Curva completa, (b) Ampliação do início da curva.

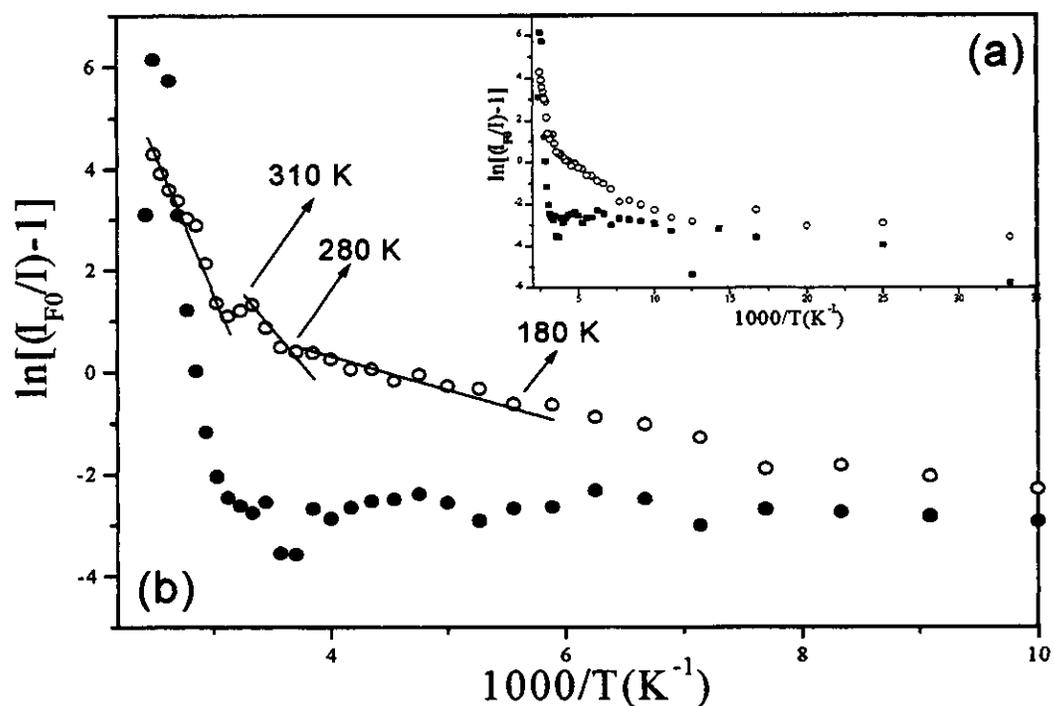


Figura 25.2 - Gráfico de Arrhenius para AN sorvido em PVAC (●) Primeira e (○) segunda varreduras: (a) Curva completa, (b) Ampliação do início da curva.

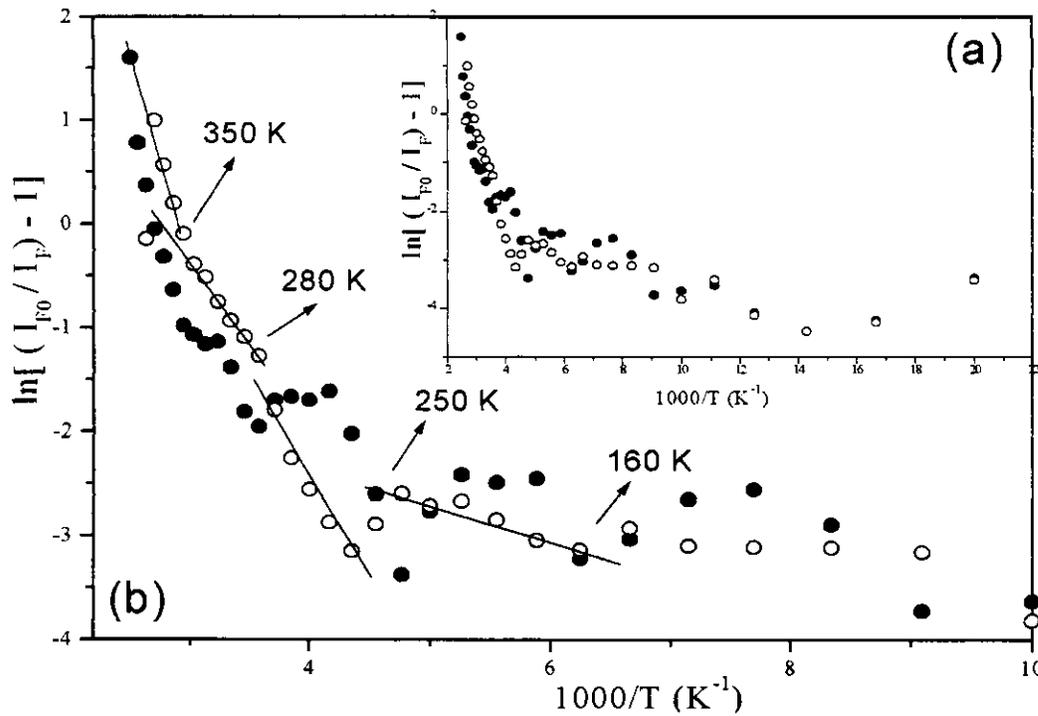


Figura 26.1 - Gráfico de Arrhenius para AN sorvido em EVA9 (●) Primeira e (○) segunda varreduras: (a) Curva completa, (b) Ampliação do início da curva.

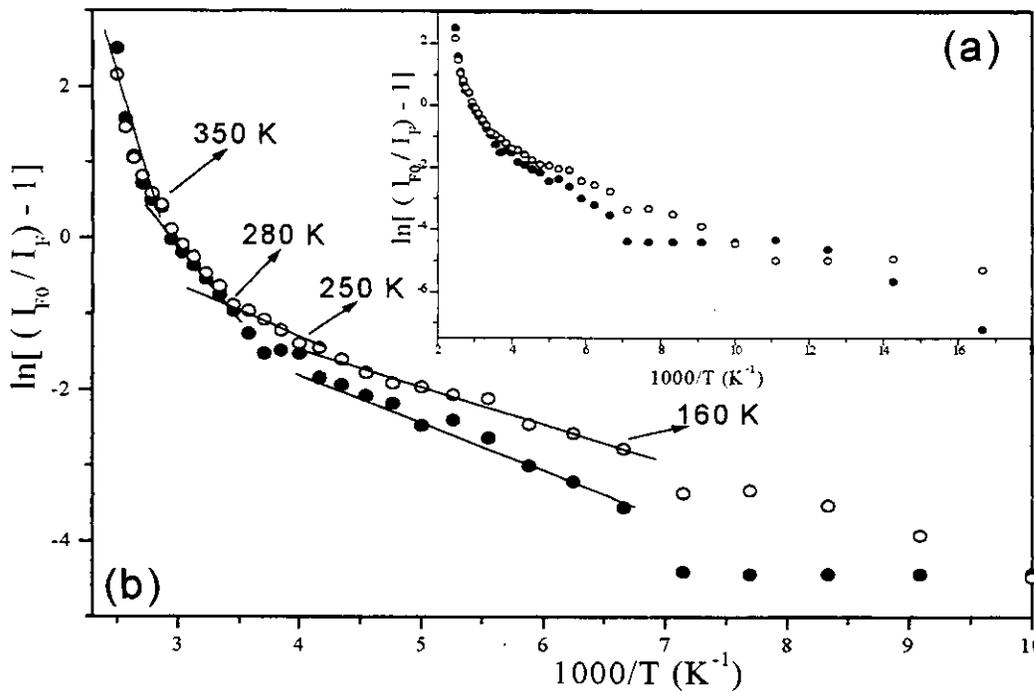


Figura 26.2 - Gráfico de Arrhenius para PI sorvido em EVA9 (●) Primeira e (○) segunda varreduras: (a) Curva completa, (b) Ampliação do início da curva.

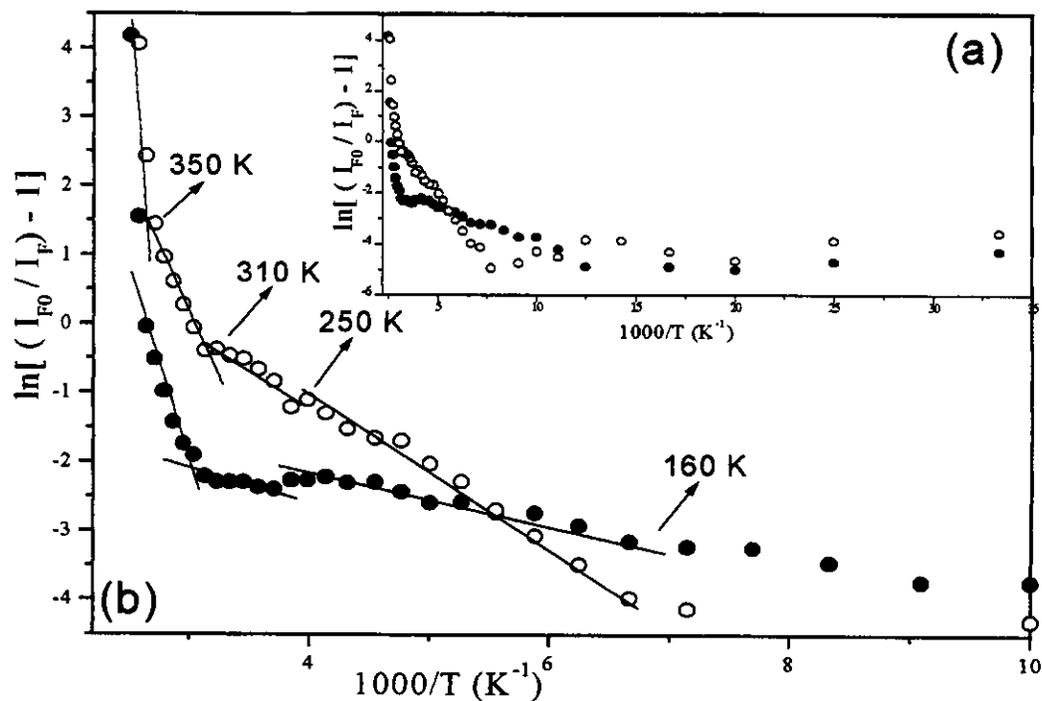


Figura 26.3 - Gráfico de Arrhenius para AN sorvido em EVA18 (●) primeira e (○) segunda varreduras: (a) Curva completa, (b) Ampliação do início da curva.

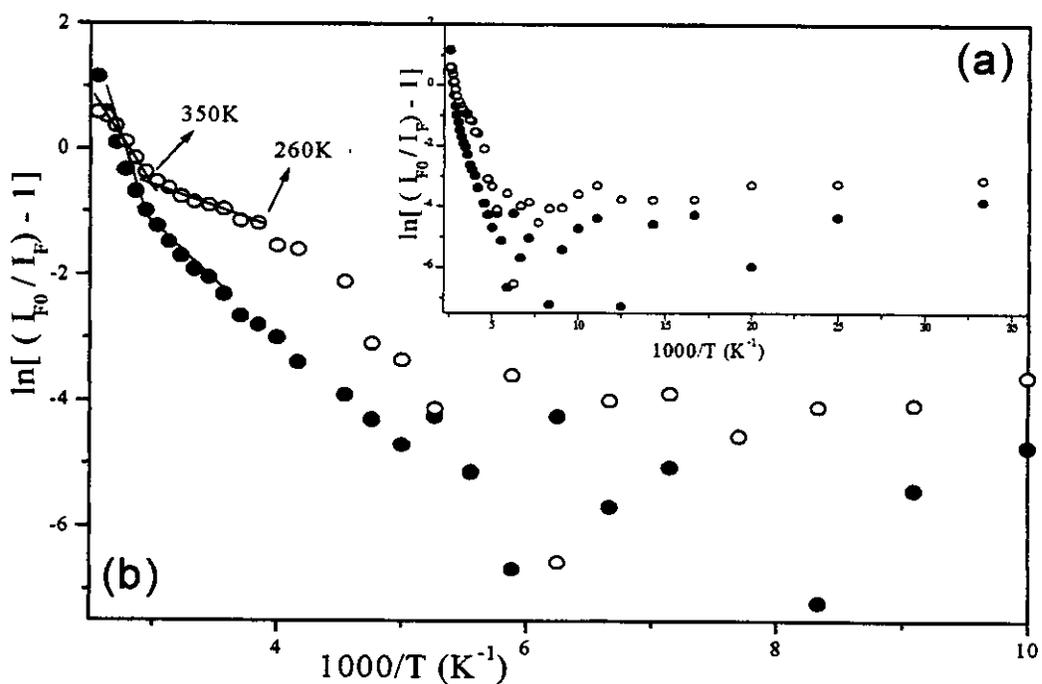


Figura 26.4 - Gráfico de Arrhenius para PI sorvido em EVA18 (●) primeira e (○) segunda varreduras: (a) Curva completa, (b) Ampliação do início da curva.

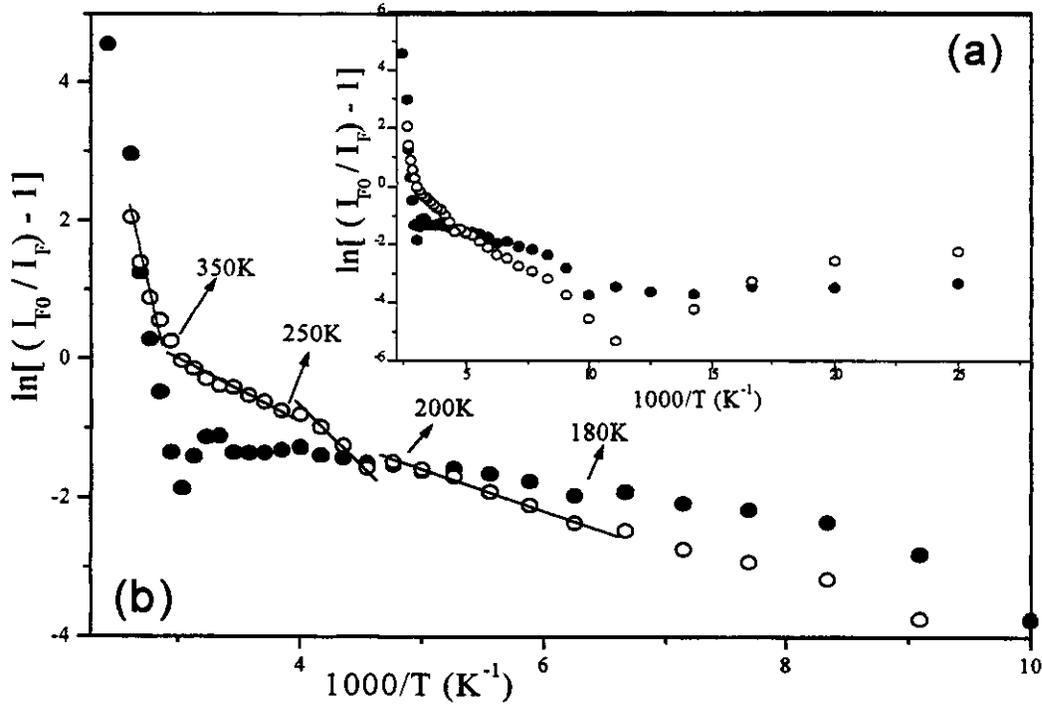


Figura 26.5 - Gráfico de Arrhenius para AN sorvido em EVA25 (●) Primeira e (○) segunda varreduras: (a) Curva completa, (b) Ampliação do início da curva.

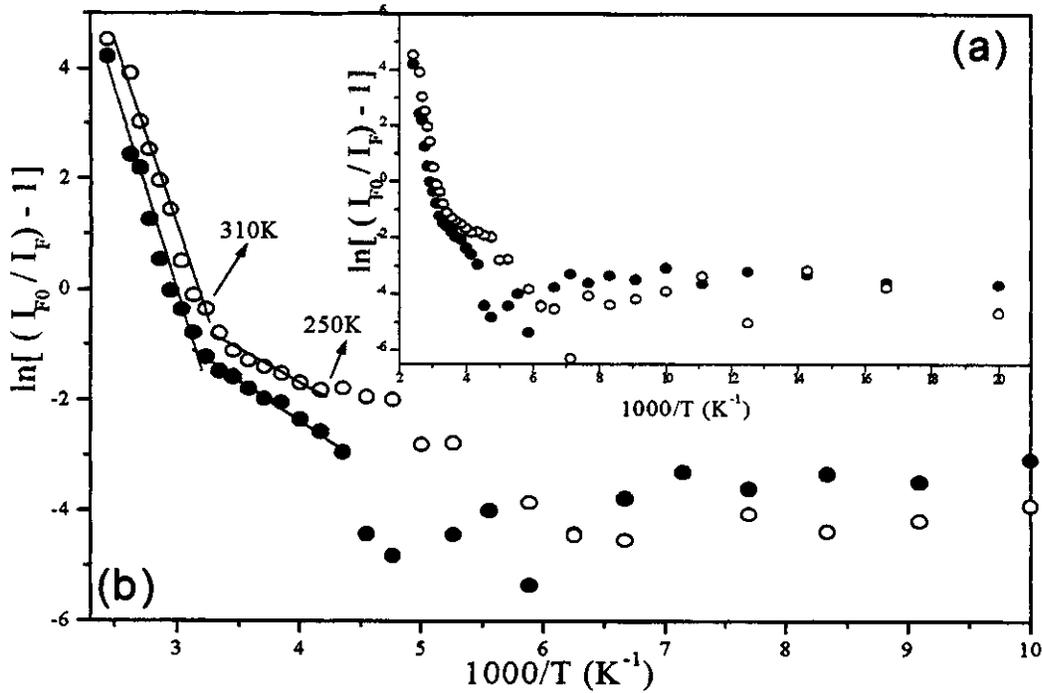


Figura 26.6 - Gráfico de Arrhenius para PI sorvido em EVA25 (●) Primeira e (○) segunda varreduras: (a) Curva completa, (b) Ampliação do início da curva.

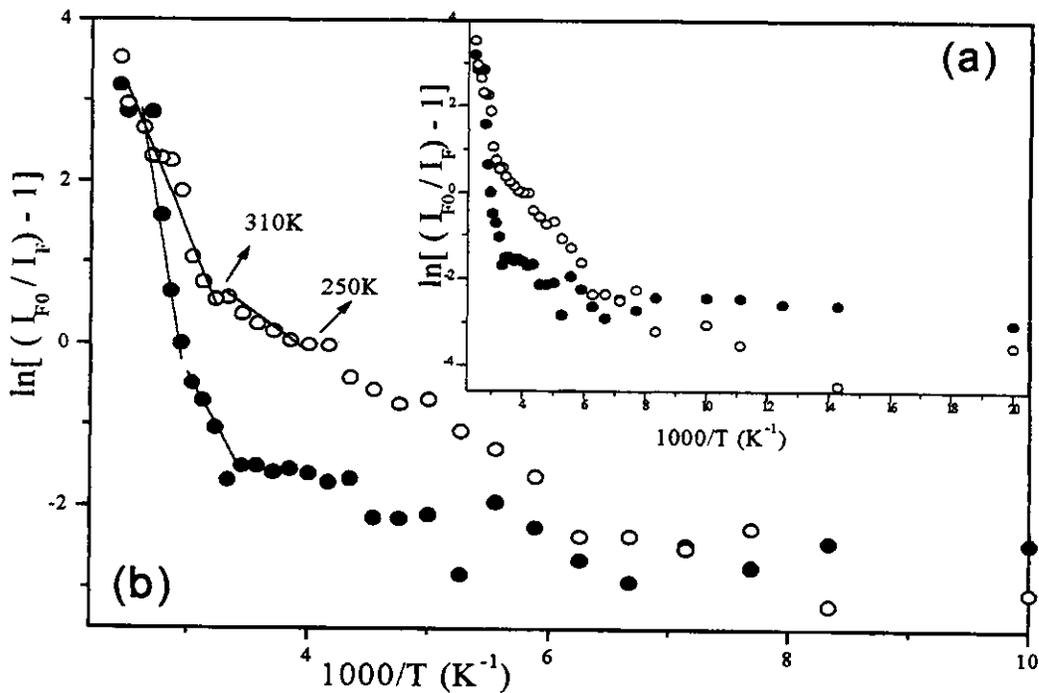


Figura 26.7 - Gráfico de Arrhenius para AN sorvido em EVA33 (●) primeira e (○) segunda varreduras: (a) Curva completa, (b) Ampliação do início da curva.

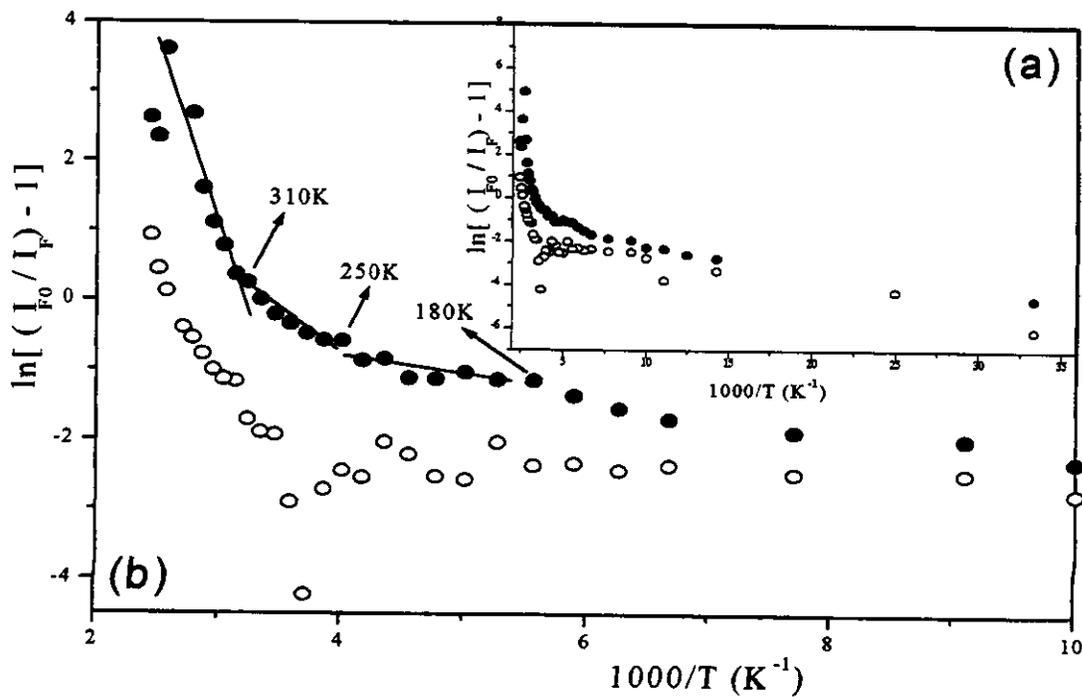


Figura 26.8 - Gráfico de Arrhenius para PI sorvido em EVA33 (●) primeira e (○) segunda varreduras: (a) Curva completa, (b) Ampliação do início da curva.

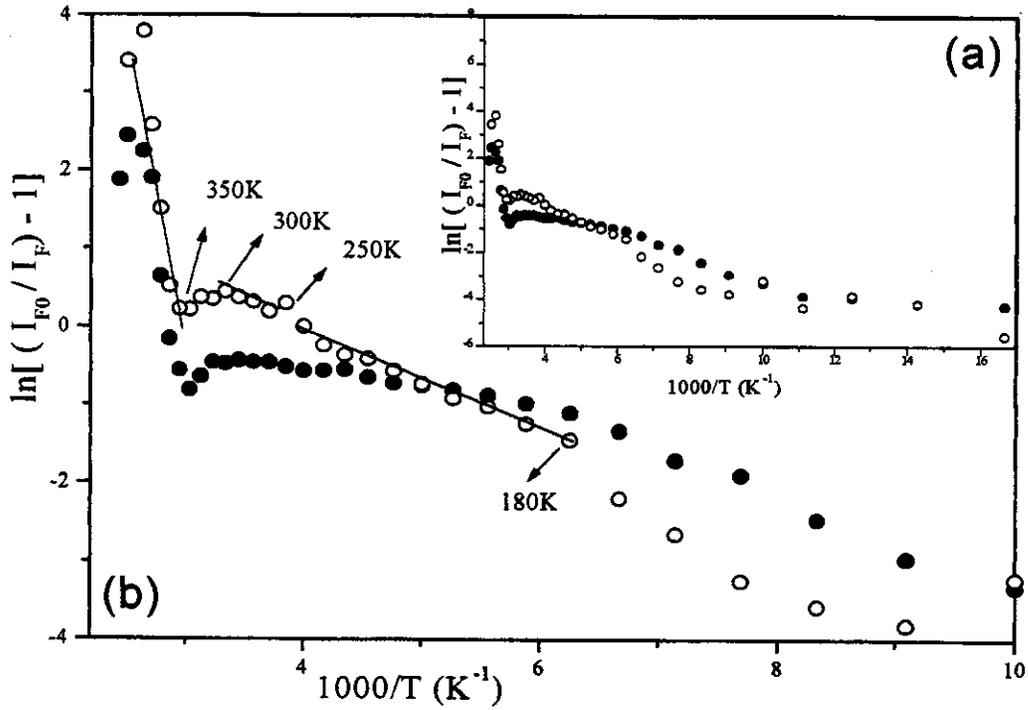


Figura 26.9 - Gráfico de Arrhenius para AN sorvido em EVA40 (●) primeira e (○) segunda varreduras: (a) Curva completa, (b) Ampliação do início da curva.

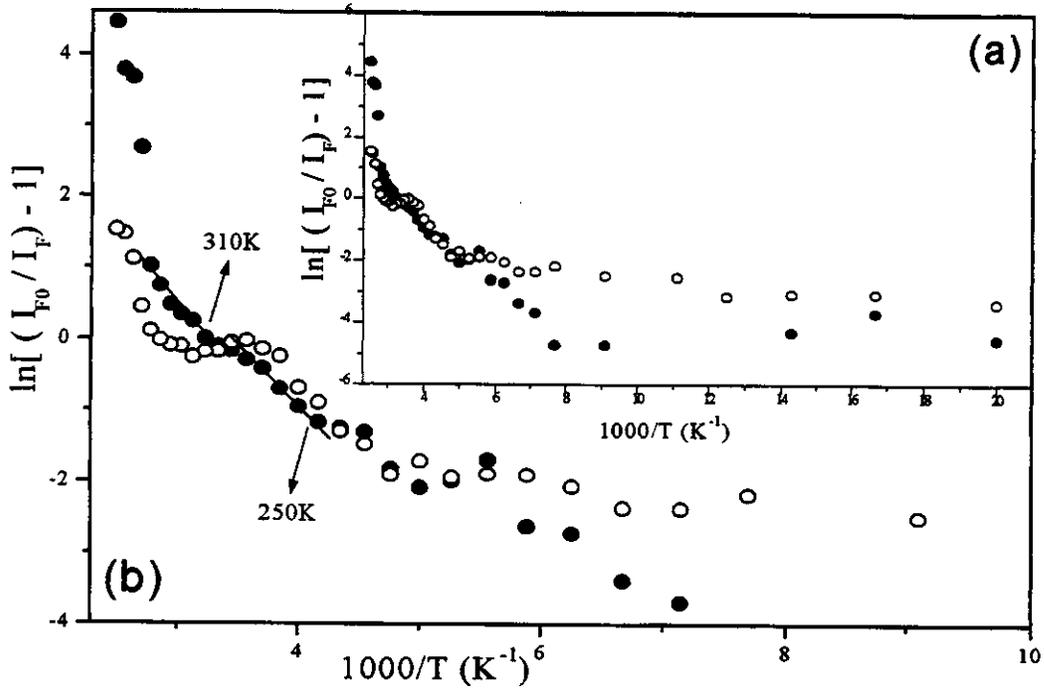


Figura 26.10 - Gráfico de Arrhenius para PI sorvido em EVA40 (●) primeira e (○) segunda varreduras: (a) Curva completa, (b) Ampliação do início da curva.

Na parte em que as temperaturas são mais baixas a constante de velocidade para a emissão de fluorescência,  $k_F$ , é maior do que a constante de velocidade dos processos de desativação não radiativos,  $k_{nr}$ , e a intensidade de fluorescência  $I_F(T)$ , é controlada pelo índice de refração,  $n(T)$ .

Nas temperaturas mais altas, ocorre o contrário, a constante de velocidade dos processos de desativação não radiativos é maior do que a constante de velocidade para a emissão de fluorescência e, nesse caso,  $I_F(T)$  é controlada pela taxa de desativação não radiativa e, por isso, poderia ser representada por uma função do tipo Arrhenius se uma única energia de ativação aparente estivesse envolvida.

Através da análise dos gráficos pode-se observar que, mesmo em temperaturas altas, as funções do tipo Arrhenius foram válidas apenas para alguns intervalos de temperaturas, ou seja, somente em alguns trechos se obteve bons ajustes em relação aos dados experimentais. Por esta razão, a energia de ativação aparente não foi calculada.

De acordo com esta análise foi possível se observar que uma função do tipo Arrhenius não é um modelo adequado para a descrição cinética do comportamento fotofísico de fluoróforos sorvidos em copolímeros de EVA em toda a faixa de temperatura. A razão disto é que em temperaturas baixas a intensidade de fluorescência se mostrou ser quase independente da temperatura, enquanto que, em temperaturas maiores, os processos de relaxações analisados envolvem movimentos complexos das cadeias poliméricas e, por isso, mais de um valor de energia aparente de ativação deve ser necessário para a descrição de todos os processos de relaxações.

### **III.2.1F - Análise dos processos de relaxações e o efeito do alargamento inhomogêneo**

O terceiro método utilizado na análise dos dados de espectroscopia de fluorescência do AN e do PI nas matrizes poliméricas, em função da temperatura foi baseado nos mecanismos de alargamento inhomogêneo dos espectros de fluorescência. Este tipo de estudo tem como base o fato de que a largura e a posição das bandas espectrais dependem das interações entre o fluoróforo e o microambiente ao seu redor, de tal forma que o alargamento espectral é uma consequência destas interações.

A Figura 27 mostra um exemplo da variação no comprimento de onda do pico da banda I em função da temperatura. Nesta figura é possível se observar, em determinadas temperaturas, variações no coeficiente angular da curva.

A análise da curva de variação no comprimento de onda do pico da banda  $I_1$  em função da temperatura demonstrou que cada uma das variações no coeficiente angular ocorre na mesma faixa de temperatura em que foram observados os processos de relaxações das matrizes poliméricas (Tabela 12). Uma análise mais detalhada destas curvas e a sua correlação com os diferentes processos de relaxações das diferentes matrizes poliméricas será feita posteriormente, juntamente com a análise das curvas de FWHM.

Para uma melhor avaliação da influência da rigidez do meio sobre o perfil do espectro de emissão e sua correlação com a largura a meia altura (FWHM), foi feita uma análise dos espectros obtidos em função da temperatura.

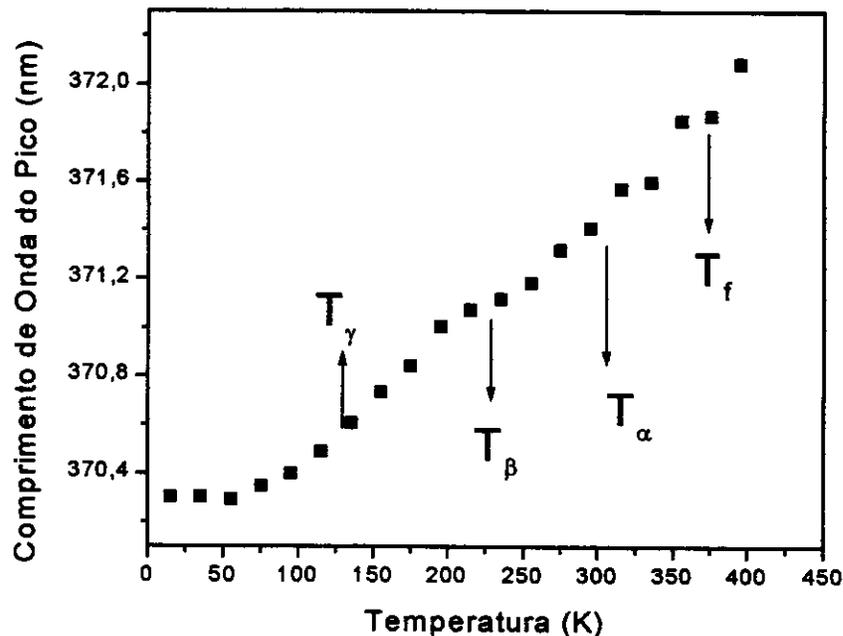


Figura 27 - Variação do comprimento de onda do pico da banda  $I_1$  do espectro do PI sorvido em PEAD, em função da temperatura.

A Figura 28 mostra um gráfico de FWHM da banda de maior energia vibrônica (pico  $I_1$ ) do espectro de emissão do PI em todos os polímeros, em função da temperatura. A obtenção dos dados usados nestes gráficos foi feita da seguinte forma: primeiro foi feita uma deconvolução, usando uma função Gaussiana, da banda  $I_1$  do espectro de emissão do PI, depois, usando o melhor ajuste, foi feita a determinação do FWHM e, finalmente, os valores obtidos foram plotados em função da temperatura.

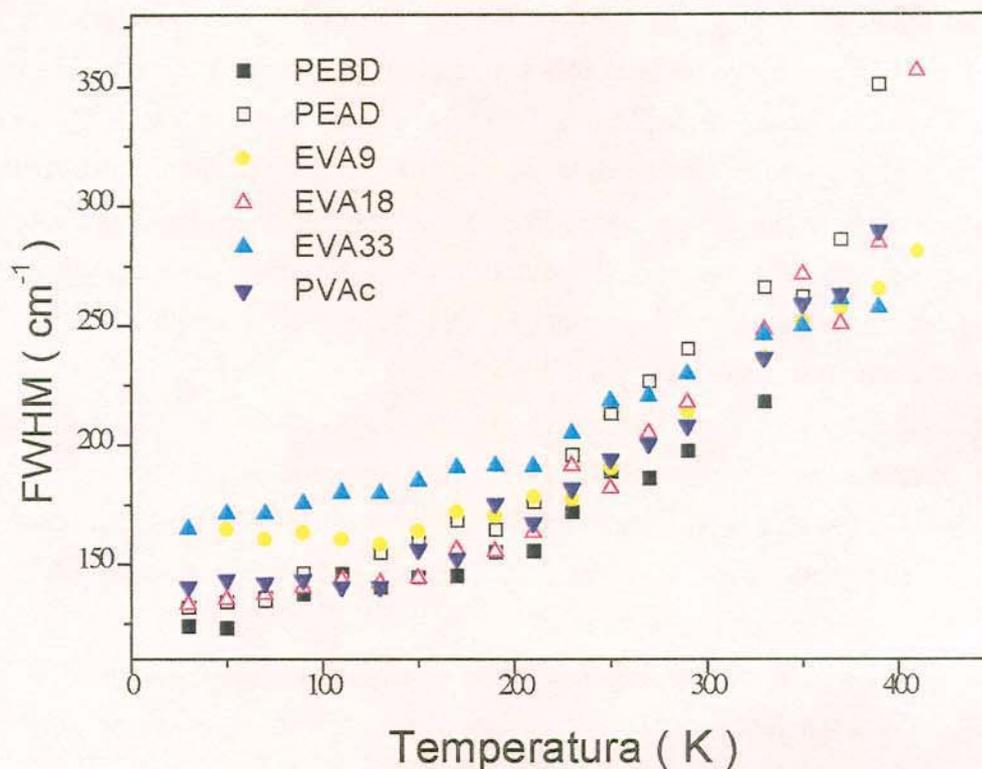


Figura 28 - FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ ) da banda vibrônica  $I_1$  do espectro de fluorescência do PI na massa dos filmes poliméricos.

O perfil das curvas de FWHM da banda vibrônica  $I_1$  em função da temperatura (Figura 28) para o PI nestes polímeros pode ser dividido em três segmentos com diferentes coeficientes angulares.

A primeira componente vai de 20 a 110 K, em que se observa que o pico (Figura 27) e o FWHM (Figura 28) são quase independentes da temperatura e os sistemas estão completamente congelados. A segunda componente se inicia por volta de 110 K, onde se observa um aumento do comprimento de onda do pico com a temperatura (Figura 27) e um pequeno aumento de FWHM (Figura 28). Esta faixa de temperatura, como já foi descrito anteriormente, corresponde ao início do processo de relaxação- $\gamma$ .

A terceira mudança no coeficiente angular ocorre entre 220 K e 250 K, onde se observa que tanto a posição do pico (Figura 27) quanto a FWHM (Figura 28), passam a ser, de novo, quase constantes e é onde se observa o processo de transição vítrea. Finalmente, acima de 250 K, é possível se observar uma variação na posição do pico (Figura 27) e um rápido aumento do FWHM (Figura 28) com o aumento da temperatura.

É importante destacar que as temperaturas em que são observadas as mudanças nos coeficientes angulares das curvas (Figuras 27 e 28) são coincidentes com as temperaturas dos processos de relaxações reportados para estes polímeros (Tabela 12).

Em uma tentativa de explicar a influência da temperatura sobre o alargamento espectral, foi considerado um modelo para a solvatação dos fluoróforos pela matriz polimérica e como a rigidez da cavidade onde as sondas encontravam-se depositadas influenciam na largura espectral. Em outras palavras, foi feita uma correlação entre a constante de decaimento de fluorescência dos fluoróforos (Tabela 10 e 11) com a dinâmica dos processos de relaxações.

A suposição de que na faixa de temperatura de 30 K a 90-110 K o material se encontra completamente congelado é baseada nos seguintes dados:

- (1) A intensidade de fluorescência e a posição do pico são praticamente constantes e nenhum processo de relaxação macromolecular nesta faixa de temperatura foi observado;
- (2) A dependência da FWHM com a temperatura é muito mais fraca;
- (3) Dados anteriores, obtidos por um dos membros de nosso grupo <sup>[Martins, (2001)]</sup> demonstraram a ocorrência de um deslocamento da banda de emissão em direção ao vermelho quando a excitação é feita num comprimento de onda deslocado para o vermelho. Tal comportamento demonstra que a camada de solvatação ao redor da molécula excitada não é capaz de relaxar enquanto a molécula encontra-se no estado excitado, e que, portanto, a emissão resulta das moléculas que decaem de estados não termicamente equilibrados.

Todos estes resultados sugerem que as dinâmicas dos processos de relaxações das matrizes poliméricas estão controlando os processos de desativação dos fluoróforos e que nesta faixa de temperatura a relaxação dos polímeros é mais lenta do que a constante de decaimento do fluoróforo com constante de decaimento mais lenta, sendo neste caso, o PI, com  $\tau_F \cong 300$  ns. Dessa forma se pode dizer que o tempo de relaxação

da matriz é maior do que cerca de 300 ns ( $\tau_R > \tau_F$ ). Conseqüentemente, a emissão molecular se origina a partir de estados de Franck-Condon não relaxados.

Voltando aos gráficos (Figuras 27 e 28), as alterações observadas nas curvas de FWHM x T e da variação do comprimento de onda da banda  $I_1$ , em função da temperatura, observadas (110 K) demonstram a ocorrência de variações nas propriedades das matrizes poliméricas. Como já foi demonstrado anteriormente, por volta de 110 K ocorre o processo de relaxação- $\gamma$ , o qual envolve a rotação de pequenos segmentos das cadeias dos polímeros que se encontram na fase amorfa. Logo que este tipo de movimento se inicia, observa-se um deslocamento do espectro em direção ao vermelho. Isto significa que o excesso de energia vibracional da molécula no estado excitado pode ser transferido para a sua vizinhança e ser transformada em movimentos dos pequenos segmentos das cadeias dos polímeros.

Desde que a rigidez da cavidade onde as moléculas encontram-se é muito alta, o espectro de emissão mais fino reflete a emissão a partir de um estado de Franck-Condon não relaxado. Enquanto esta cavidade é incapaz de relaxar, a largura a meia altura do espectro deve ser constante, como se observa na Figura 28 para o PI em PEAD. Dessa forma, nesta faixa de temperatura, assume-se que o alargamento espectral inhomogêneo resulta de um mecanismo tipicamente estático, em que a excitação vertical resulta numa emissão sem relaxação da camada de solvatação.

Continuando a análise das curvas (Figuras 27 e 28), entre 200-250 K foi possível se observar tanto um valor constante do pico de emissão quanto um valor quase constante do FWHM. Nesta faixa de temperatura ocorre a transição vítrea destes sistemas, que muda as propriedades dos sítios onde se encontram os fluoróforos, de um material amorfo rígido para um meio viscoelástico.

Uma vez que esta transição de fase se completa (250 K), o microambiente onde a molécula se encontra localizada apresenta flutuações térmicas envolvendo segmentos macromoleculares maiores do que o volume molecular e a partir da perspectiva da molécula o meio pode se relaxar mais rapidamente do que a taxa de decaimento.

Já tem sido sugerido que existem dois mecanismos para a influência da relaxação da matriz sólida no alargamento espectral: abaixo da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), o único mecanismo possível está relacionado com o alargamento produzido pelos acoplamentos de fonons, enquanto que acima da  $T_g$  uma coordenada estrutural cuja mobilidade determina a fluidez macroscópica do sistema. [Yu (1992)] Em conseqüência da relaxação estrutural na  $T_g$  na mesma escala de tempo do espectro de emissão, o espectro

de fluorescência sofre um alargamento repentino, assim como já foi observado em experimentos de "hole burning" fotoquímico (irreversível). [Yu (1992)]

Desta forma, a correlação de tempo entre o processo de relaxação do polímero e a constante de decaimento de fluorescência sofre uma mudança na temperatura de transição vítrea, de um regime onde  $\tau_R \gg \tau_F$  para temperaturas abaixo da  $T_g$  para  $\tau_R \cong \tau_F$  na temperatura de transição vítrea. Também tem sido sugerido que em uma temperatura até 50 K acima da temperatura de transição vítrea, a relaxação estrutural do líquido ainda permanece relativamente lenta<sup>[Yu(1992)]</sup>, o que deve explicar o valor quase constante do alargamento espectral nesta faixa de temperatura.

Uma análise geral dos dados discutidos neste tópico permitiu se verificar a possibilidade da utilização de parâmetros, tais como a largura a meia altura e a posição da banda dos picos de fluorescência na obtenção de informações a respeito dos processos de relaxação de matrizes poliméricas.

### **III.2.2 - ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DOS FILMES POLIMÉRICOS**

Este tópico é destinado a análise das propriedades referentes à superfície dos filmes de PE, PVAC e dos copolímeros de EVA. Inicialmente será feita uma análise de dados reportados na literatura a respeito do assunto e logo em seguida se iniciará a análise dos dados obtidos por espectroscopia de fluorescência.

Entre as propriedades dos polímeros as características de superfície ocupam um lugar de destaque uma vez que muitas das aplicações as quais são destinados dependem fortemente das suas propriedades de superfície. Por exemplo, a composição da superfície de um polímero é de grande importância em propriedades, tais como: adesão, biocompatibilidade, corrosão, lubrificação, comportamento frente a cargas elétrica, etc. <sup>[Galuska (1994)]</sup>

Devido a sua grande importância, vários trabalhos, em que se busca comparar propriedades da superfície e da massa, têm sido publicados. <sup>[Galuska (1994), Chihani (1993), Chihani (1995)]</sup> Chihani, <sup>[Chihani (1993)]</sup> utilizando a técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) analisou a superfície de alguns copolímeros de EVA moldados sobre diferentes substratos. Os resultados apresentados em tais estudos demonstraram que os copolímeros de EVA contendo de 9 a 28% de VAC apresentaram uma superfície enriquecida de grupos acetato quando estes foram moldados contra copolímero de etileno perfluorinado e propileno e, que estes mesmos polímeros, quando moldados sobre poli(tereftalato de etileno), apresentavam uma superfície deficiente destes grupos. <sup>[Chihani (1993)]</sup>

De acordo com um outro trabalho <sup>[McEvoy (1998)]</sup> a superfície dos EVAs que apresentavam de 9 a 25% em massa de VAC é constituída principalmente por grupos VACs, enquanto os EVAs com maiores porcentagens de VAC apresentavam uma superfície enriquecida de grupos metilênicos.

Num outro estudo, alguns EVAs foram analisados utilizando as técnicas de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X com diferentes ângulos de incidência. Os dados obtidos referem a duas profundidades diferentes de penetração do feixe. Neste estudo se observou que a superfície dos EVAs é constituída por duas camadas distintas, sendo a primeira região, a superfície propriamente dita (<20 Å de espessura), constituída principalmente por grupos VAC. A segunda região (>20 Å de profundidade) constituída principalmente por uma camada pobre em VAC. <sup>[Galuska (1994)]</sup>

Uma comparação destes trabalhos revela, portanto, que ainda não existe na literatura uma concordância em relação à diferença de composição de VAC na superfície e na massa de EVAs com diferentes proporções de grupos acetato.

Com a finalidade de se obter informações referentes à superfície dos filmes poliméricos, neste trabalho se utilizou uma metodologia que permitiu que as sondas (PI ou o AN) fossem sorvidas apenas na superfície dos mesmos. Na Figura 29 são mostrados os espectros de fluorescência obtidos utilizando-se PI sendo que tais espectros são comparados com os espectros obtidos utilizando-se PI sorvido na massa das mesmas matrizes poliméricas.

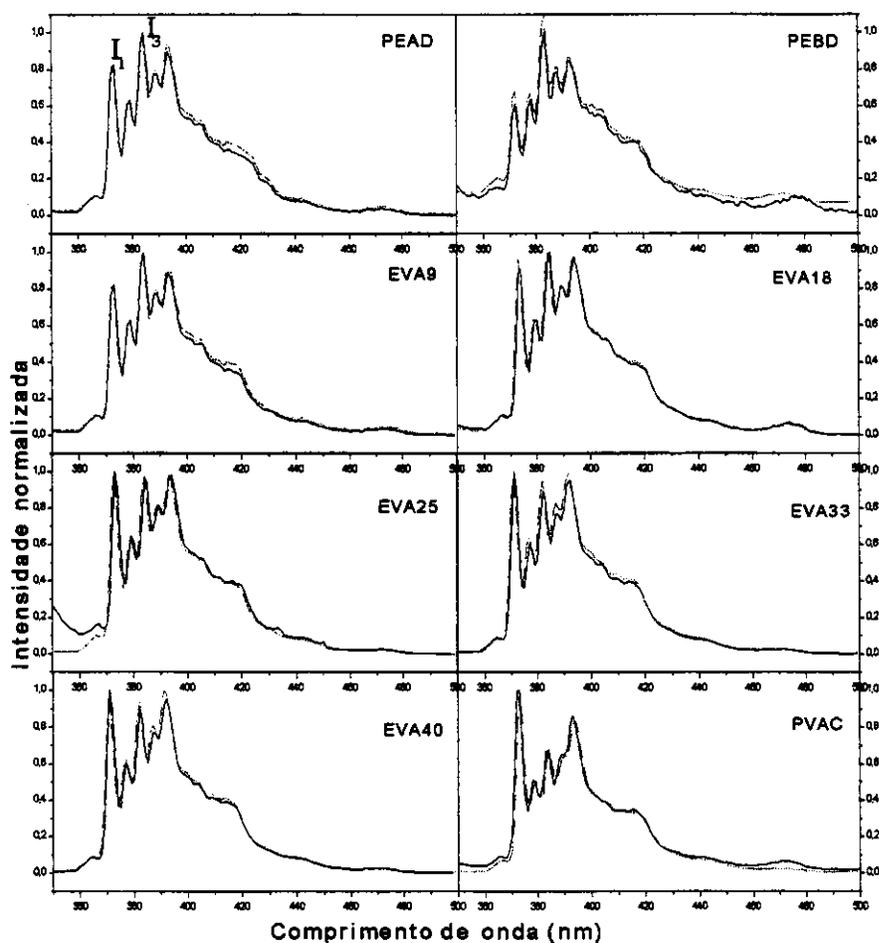


Figura 29 - Espectro de fluorescência do PI depositado na (- -) superfície e na (—) massa dos filmes poliméricos.

De acordo com a Figura 29 pode-se dizer que os espectros de fluorescência do PI sorvido na superfície e na massa dos filmes poliméricos são praticamente idênticos, o que

se observou ser válido, também, para a relação de intensidade das bandas vibrônicas  $I_1/I_3$  (Tabela 13). Essa similaridade entre o perfil dos diversos espectros de fluorescência e entre as relações  $I_1/I_3$ , permitiu concluir que, tanto na superfície quanto na massa polimérica, as moléculas de PI experimentam micro-regiões de mesma polaridade.

A análise das propriedades fotofísicas do AN mostrou que tanto os seus espectros de fluorescência (Figura 30) quanto os tempos de decaimento de fluorescência (Tabela 13) obtidos quando este fluoróforo se encontrava sorvido na superfície e na massa dos diferentes filmes poliméricos foram idênticos entre si. Estes resultados demonstraram que, assim como no caso do PI, as moléculas de AN devem estar localizadas, nestas duas regiões distintas dos filmes poliméricos, em ambientes semelhantes entre si. Outra observação que merece destaque é em relação ao fato de que, tanto para o PI quanto para o AN, os valores de  $\tau$  diminuem de acordo com o aumento do teor de VAC, conforme observado anteriormente.

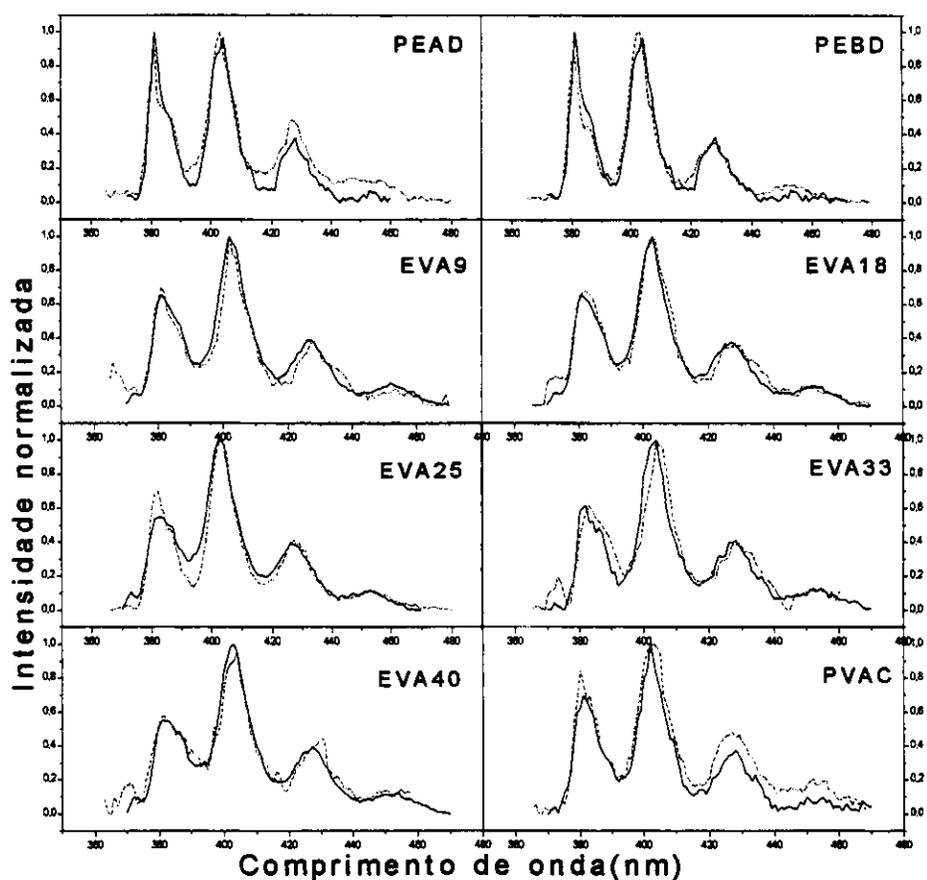


Figura 30 - Espectro de emissão de fluorescência do AN depositado na ( - - ) superfície e na ( — ) massa dos filmes poliméricos.

Tabela 13 – Dados espectroscópicos do PI e do AN nos diversos polímeros. m = massa, s = superfície

		PEAD	PEBD	EVA9	EVA18	EVA25	EVA33	EVA40	PVAC
PI	$(I_1/I_3)_m$	0.60	0.60	0.83	0.91	1.02	1.03	1.21	1.46
	$I_1/I_3)_s$	0.61	0.59	0.83	0.96	0.98	1.01	1.04	1.49
	$\tau_m$ (ns)	393±2	391±3	371±2	358±1	351±1	347±2	348±1	299±1
	$\tau_s$ (ns)	394±2	395±1	373±3	359±1	352±2	346±2	352±2	311±3
AN	$\tau_m$ (ns)	5,085 ±0.008	5,193 ±0.007	4,825 ±0.008	4,743 ±0.006	4,526 ±0.007	4,467 ±0.005	4,483 ±0.008	4,589 ±0.006
	$\tau_s$ (ns)	5,166 ±0.04	5,180 ±0.009	4,831 ±0.008	4,741 ±0.002	4,522 ±0.006	4,383 ±0.007	4,393 ±0.007	4,357 ±0.01

### III. 2.2.a – Curvas de $I_f \times T$ referentes à superfície dos filmes poliméricos.

As curvas de  $I_f \times T$  obtidas quando as sondas se encontram na superfície dos filmes poliméricos são mostradas nas Figuras 31, 32 e 33. Através destas figuras é possível se fazer uma comparação entre as curvas obtidas para as sondas na superfície e na massa dos diferentes filmes poliméricos.

Uma análise preliminar das duas curvas permitiu se observar que as faixas de temperaturas obtidas para os processos de relaxações dos polímeros quando as sondas se encontram na superfície dos filmes são praticamente idênticas às observadas quando as mesmas se encontram na massa dos filmes poliméricos. A diferença que se nota entre um caso e o outro é o grau de inclinação das curvas, ou seja, comparando-se as curvas de  $I_f \times T$  referentes à superfície e à massa é possível se observar diferenças em seus respectivos coeficientes angulares em determinados trechos das curvas.

No geral, o que se observa é que para os PEs, PVAC e para os EVA9 e 40, a variação de intensidade de fluorescência em função da temperatura é praticamente a mesma para a superfície e para a massa. Porém, para os copolímeros com teor de VAC intermediários (EVA18, 25 e 33), se observa que os processos de desativação não radiativos de fluorescência são mais eficientes para as moléculas depositadas na superfície do que para aquelas depositadas na massa dos filmes.

radiativos de fluorescência são mais eficientes para as moléculas depositadas na superfície do que para aquelas depositadas na massa dos filmes.

Este comportamento demonstra que nos PEs, EVA9, EVA40 e PVAC as sondas na superfície e na massa se encontram em ambientes similares em termos de volumes livres. Já nos demais casos os resultados demonstram que os microambientes em que as moléculas estão localizadas são distintos em termos da eficiência com que as desativam.

#### **a. Processos de relaxações das superfícies dos PEs**

Na Figura 31 é possível se observar as curvas de  $I_F \times T$  obtidas utilizando-se PI e AN sorvidos na massa e na superfície dos dois polietilenos.

Os processos de relaxações- $\gamma_1$  e  $-\beta_{(PE)}$ , que se relacionam com a fase amorfa, são mais evidentes para as curvas obtidas usando as sondas na superfície do que nas curvas obtidas com as moléculas na massa polimérica. O fato desses processos serem mais evidentes indica que a superfície é constituída principalmente por uma fase amorfa, já que estes processos estão relacionados diretamente com movimentos de partes das cadeias que se encontram na fase amorfa.

Os outros dois processos que também são bastante evidentes na superfície são a relaxação- $\gamma_2$  e a relaxação- $\alpha$ . De acordo com alguns trabalhos estes dois processos ocorrem na fase amorfa mas exigem a presença de uma fase cristalina. [Glötin (1983), Polpi (1984)] Em função disto, deve ter uma contribuição importante da região interface amorfo-cristalino. O fato destas relaxações terem sido observadas nas curvas referentes à superfície dos PEs significa que além da fase amorfa, a superfície apresenta evidências, também, da existência de uma interface amorfo cristalina.

Em temperaturas maiores do que a da relaxação- $\alpha$  é possível se observar a ocorrência do processo de fusão, porém, este é bem menos evidente para a superfície do que para a massa. Esta pouca sensibilidade ao processo de fusão sugere que na superfície devem existir segmentos de cadeias que estão, de alguma forma, conectados com microcristalitos, senão não seria possível a observação da ocorrência do processo de relaxação- $\alpha$ , porém a proporção de fase cristalina aos quais tais segmentos estariam conectados deve ser pequena em relação à proporção presente na massa das amostras.

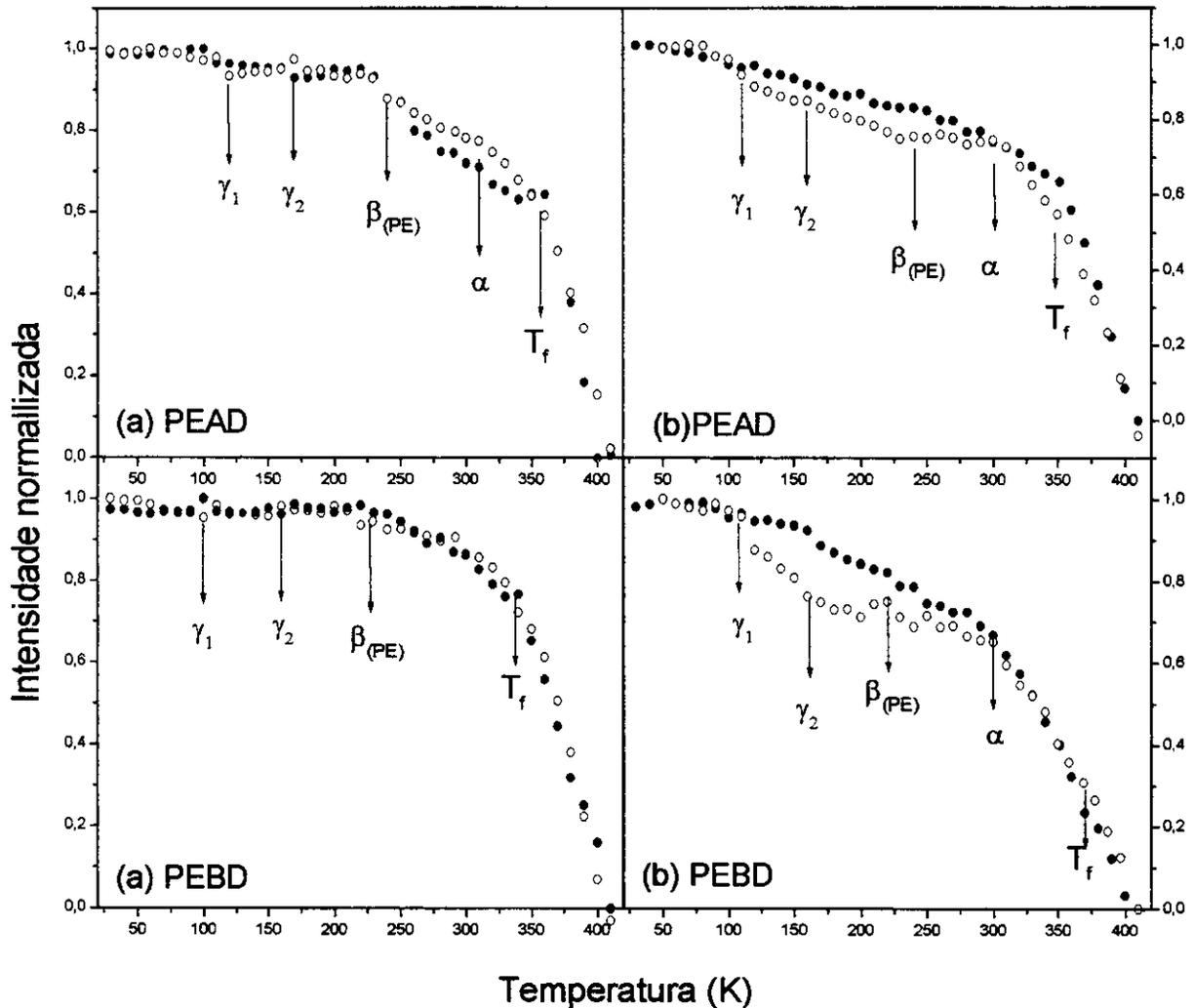


Figura 31 - Curvas de  $I_{FXT}$  de (a) PI e (b) AN depositados na (●) massa e na (○) superfície dos filmes de PEAD e de PEBD.

### b. Processos de relaxações das superfícies do PVAC

Na Figura 32 são mostradas as curvas de  $I_{FXT}$  do PI e do AN localizadas na superfície e na massa de filmes de PVAC.

No caso do PVAC, os perfis das curvas de  $I_{FXT}$  das moléculas sorvidas na superfície e na massa são muito parecidos entre si e isto mostra que as moléculas se encontram nos mesmos tipos de microambientes e com o mesmo grau de mobilidade.

Este resultado é concordante com os dados referentes aos  $\tau$  e à relação de intensidade das bandas vibrônicas  $I_1/I_3$  (Tabela 13) do espectro eletrônico de fluorescência do PI e do AN que demonstram que, tanto na massa quanto na superfície, as sondas experimentam regiões de mesma micropolaridade.

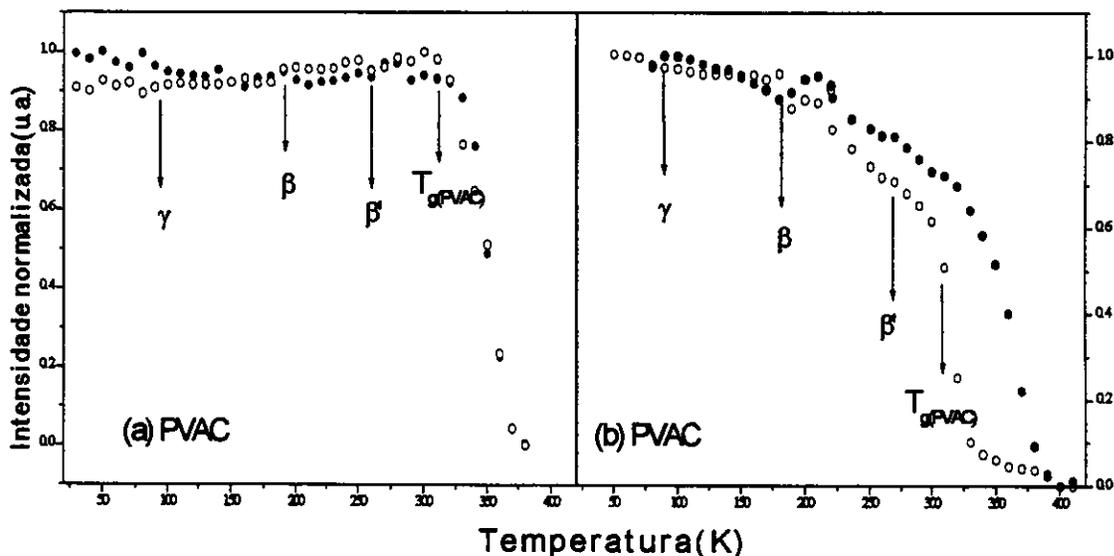


Figura 32: Curvas de  $I_f \times T$  de (a) PI e de (b) AN depositados na (●) massa e na (○) superfície dos filmes de PVAC.

### c. Processos de relaxações das superfícies dos EVAs

As curvas de  $I_f \times T$  obtidas usando PI e AN depositados na superfície e na massa dos filmes de EVA são mostradas na Figura 33.

Na superfície de todos os EVAs foi possível observar a ocorrência dos processos de relaxação- $\gamma$  a 80 K e relaxação- $\gamma_1$  a 110 K que são atribuídos, respectivamente, aos movimentos de grupos terminais das cadeias e de seqüências metilênicas. Na massa, o processo de relaxação, associado com o movimento de finais de cadeia, não foi observado para os EVAs com baixo teor de VAC (EVA9 e 18), enquanto que o processo relacionado com o movimento de seqüências metilênicas não foi observado para os EVAs com alto teor de VAC. O fato de ter sido observado para as sondas na superfície para

todos os EVAs indica que a superfície destes copolímeros apresenta uma concentração relativa maior destes grupos.

Uma outra constatação foi a da ocorrência dos processos de relaxação- $\beta$ , - $\beta'$  e  $T_g$  (PVAC) para todos os EVAs, inclusive para o EVA9 e EVA18. Estes processos não haviam sido observados, neste dois copolímeros, quando as sondas se encontravam sorvidas na massa.

O fato das curvas de  $I_f \times T$  de todos os EVAs mostrarem a ocorrência do processo de relaxação- $\gamma_1$  (movimento de sequências metilênicas) e os processos  $\beta$ ,  $\beta'$  e  $T_g$  (PVAC) (relacionados com os grupos VAC) significa que tanto na superfície quanto na massa as sondas estão distribuídas em sítios compostos tanto por sequências metilênicas quanto por grupos VAC. Isto é condizente com os dados referentes à relação de intensidade das bandas  $I_1/I_3$  do espectro eletrônico de fluorescência do PI (Tabela 13) e também com os dados de  $\tau$  do AN e do PI (Tabela 13), que demonstram que tanto na superfície quanto na massa dos polímeros as sondas se encontram em ambientes de mesma polaridade.

No caso dos EVA18, 25 e 33 se observou que acima de 180 K, faixa de temperatura em que estão ocorrendo as relaxações- $\beta$ , as curvas de  $I_f \times T$  para as moléculas sorvidas na superfície são bem diferentes das obtidas para as sorvidas na massa. Os processos de desativação não radiativa das sondas são mais efetivos para as moléculas da superfície, pois, a relaxação- $\beta$  envolve os grupos VAC cujos movimentos envolvem volumes livres grandes, o que permite que possam ocorrer processos de difusão das sondas. Estes processos de difusão devem aumentar os processos de desativação por processos de supressão bimoleculares.

Finalmente, nas curvas de  $I_f \times T$  não são observados o processo de fusão para nenhum dos EVAs, o que significa que, na superfície, pelo menos até onde as sondas conseguem avaliar, só deve existir fase amorfa. Uma explicação para este fato pode ser dada em função do processo usado na preparação dos filmes. Todos os filmes poliméricos foram preparados por prensagem a quente e, na etapa de resfriamento, a superfície é a parte do filme que é resfriada mais rapidamente não tendo, portanto, tempo suficiente para a formação de uma fase cristalina. Se esta puder ser formada, devem aparecer microcristalitos menores e com uma distribuição mais larga de tamanhos. Neste caso ocorreria um processo de fusão gradativo que não está sendo percebido pelas sondas fluorescentes.

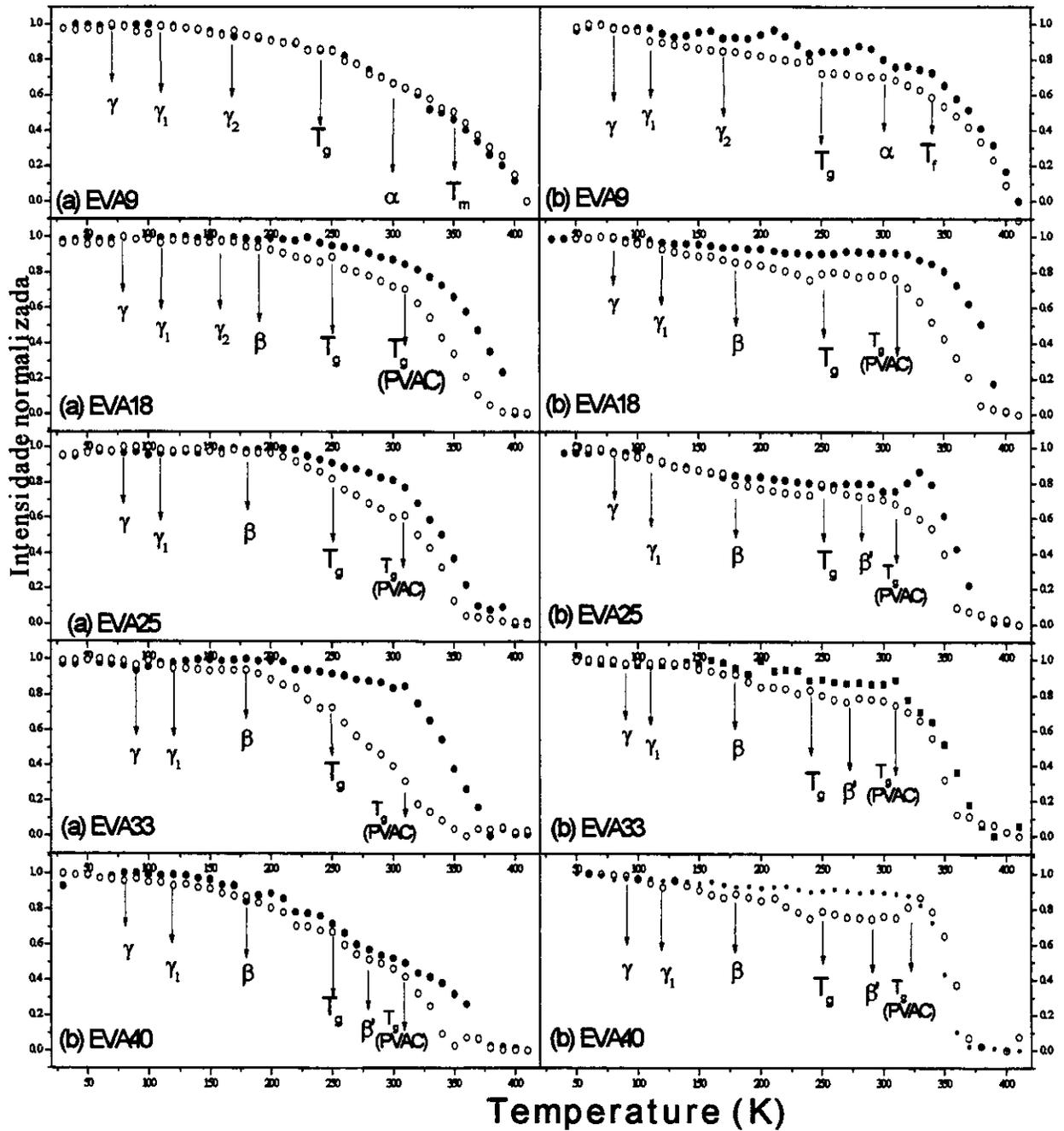


Figura 33 : Curvas de  $I_{FT}$  de (a) PI e (b) AN depositados na (●) massa e na (○) superfície dos filmes dos EVA9, 18, 25, 33 e 40.

Uma análise geral dos dados referentes à superfície dos filmes poliméricos permite concluir que, embora os dois fluoróforos se encontrem em ambientes de mesma polaridade na superfície e na massa dos filmes poliméricos, em termos de volumes livres, e, portanto, em termos de mobilidade elas se encontram em ambientes diferentes já que são observadas diferenças em relação à eficiência com que os fluoróforos detectam os processos de relaxações destas matrizes.

### **III.2.3 - EFEITO DO ESTIRAMENTO SOBRE AS PROPRIEDADES DOS POLÍMEROS**

Nesta etapa é feita uma análise do efeito do estiramento macroscópico dos filmes poliméricos visando-se, principalmente, a obtenção de informações a respeito das alterações micromorfológicas e nos processos de relaxações das matrizes poliméricas causadas por este tipo de processo.

O estiramento macroscópico dos filmes poliméricos induz mudanças em suas estruturas e em suas propriedades. Se o estiramento for de tal magnitude que o material não mais retorna a sua elongação inicial, diz-se que a deformação é plástica. Nessas condições as mudanças são conseqüências da orientação parcial das cadeias poliméricas da região amorfa e da orientação dos cristalitos na direção da tração. [Monnerie (1986), Michl (1986)]

Dentre as mudanças observadas em polímeros semicristalinos pode-se citar uma distorção das lamelas, mudanças na anisotropia óptica, e, em alguns casos, um aumento no grau de cristalinidade. Todas estas mudanças se devem à ocorrência de orientação parcial das cadeias poliméricas na região amorfa e orientação dos cristalitos na direção do estiramento. [Jang (1982)]

Além do mais, têm-se indicativos de que durante o processo de estiramento dos filmes poliméricos algumas moléculas dopantes podem ser deslocadas para regiões de interface amorfo-cristalina. [Jang (1982), Meirovitch (1984), Phillips (1990), Talhavini (1996)] Algumas destas mudanças são atribuídas a uma diminuição no volume livre médio dos sítios onde as sondas se encontram. [Talhavini (1996), He (1992), Jenkins (1992)]

Sabendo-se da possível ocorrência de um deslocamento das sondas para regiões de interface amorfo-cristalina, neste trabalho foi feita uma comparação entre o

comportamento fotofísico do AN e do PI sorvido nas matrizes poliméricas estiradas e não estiradas com a finalidade de se obter informações a respeito de como perturbações externas deste tipo podem afetar aspectos específicos da microestrutura e da mobilidade dos polímeros e qual a influência exercida pelo ambiente alterado sobre as propriedades fotofísicas dos fluoróforos.

As Figuras 34 e 35 mostram os espectros de emissão do AN e do PI sorvidos na massa dos filmes poliméricos estirados e não estirados.

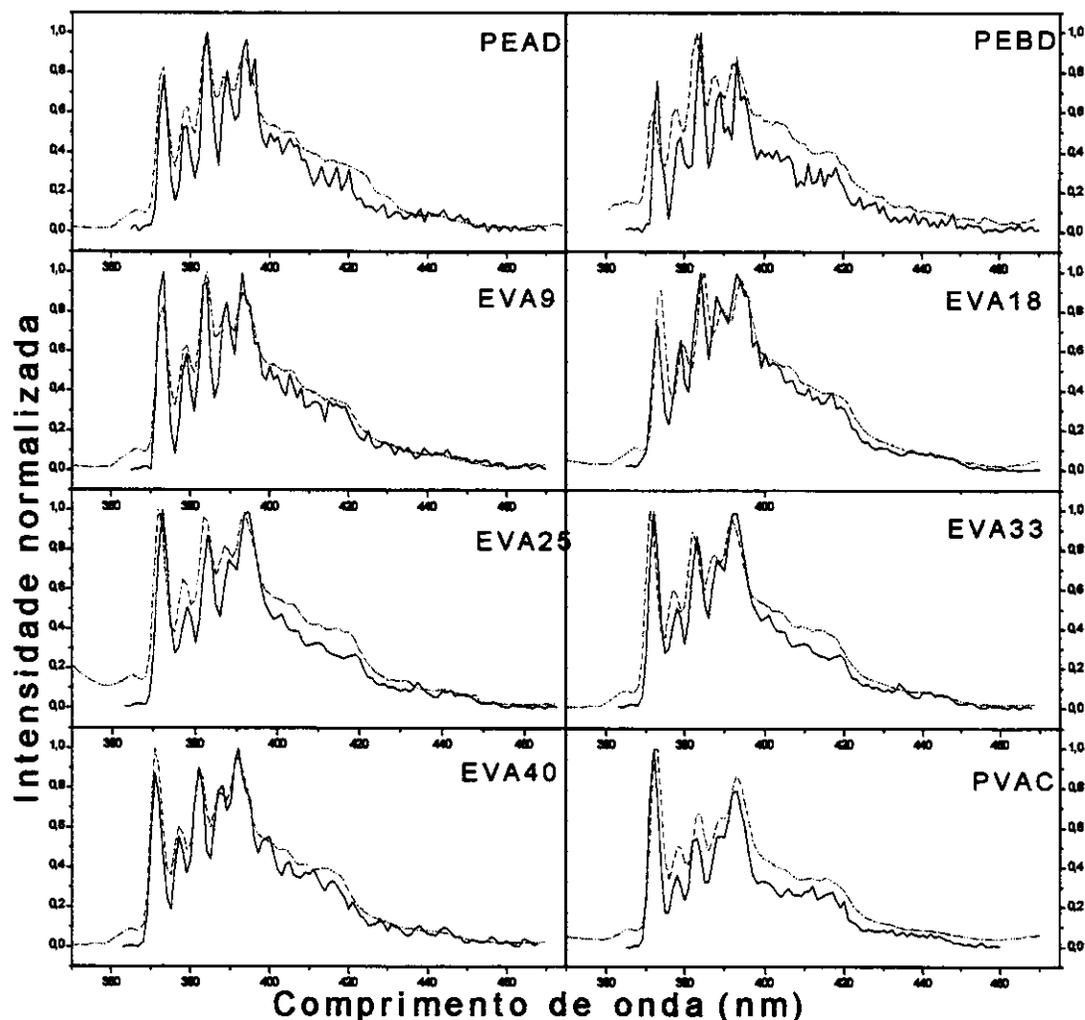


Figura 34 - Espectro de fluorescência do PI depositado nos filmes: estirados (—) e não estirados (---).

Pode-se notar que os espectros de emissão do PI sorvidos nas matrizes poliméricas estiradas são melhor resolvidos vibracionalmente, o que significa que o processo de estiramento induz uma orientação das cadeias poliméricas e das sondas, de

tal forma que estas se encontrem em ambientes mais rígidos. O espectro de emissão do PI com larguras de bandas mais finas nos filmes estirados devem estar refletindo, portanto, uma emissão a partir de um estado de Franck-Condon não relaxado.

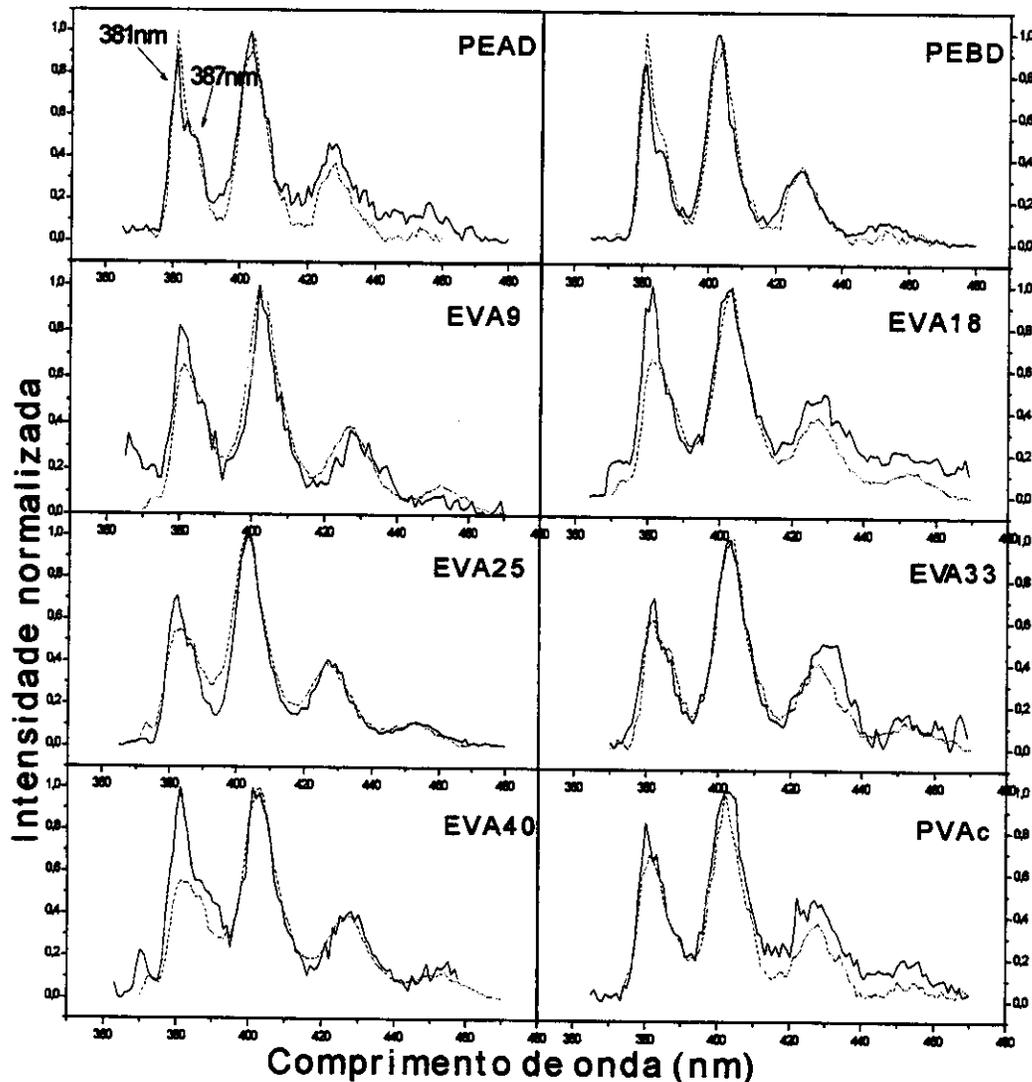


Figura 35 - Espectro de fluorescência do AN depositado nos filmes: estirados ( — ) e não estirados (---).

No caso do AN, é possível se observar uma melhora na resolução das bandas vibrônicas em 381 e em 387 nm em todos os polímeros. A variação na resolução dessas bandas vibrônicas ocorre devido às alterações na transferência trivial de energia.

As transferências triviais de energia ocorrem quando a radiação emitida por uma molécula de AN, antes de deixar a matriz polimérica é reabsorvida por outra molécula de AN no estado eletrônico fundamental. [Birtus (1970)]

A melhora na resolução apenas das bandas vibrônicas em 381 e em 387 nm observada nos espectros obtidos com as amostras estiradas evidenciam que o processo de estiramento dos filmes provoca alterações no posicionamento das moléculas de AN dentro das matrizes poliméricas, como é exemplificado na Figura 36, de tal forma que se minimize a ocorrência dos processos de auto-absorção da fluorescência de AN.

As relações  $I_1/I_3$  obtidas encontram-se descritas na Tabela 14. Além dos dados referentes às relações  $I_1/I_3$  do PI, na Tabela 14 também constam os tempos de decaimento de fluorescência do PI e do AN. Para exemplificar as curvas de decaimento de fluorescência obtidas, na Figura 37 são mostradas as curvas do PI e do AN nas matrizes de PEAD estiradas (as demais curvas apresentam um comportamento similar e, por isso não serão apresentadas).

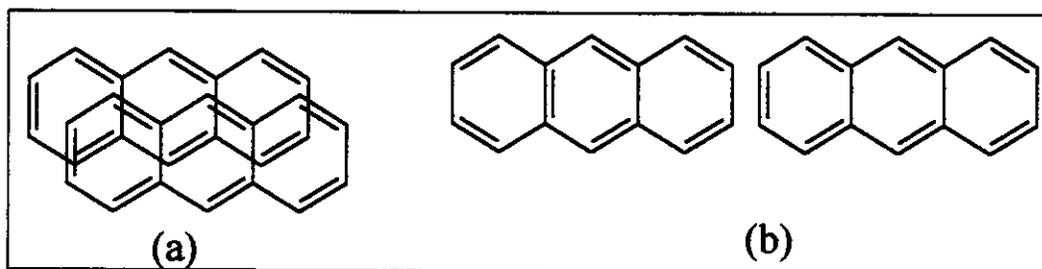


Figura 36 - Alterações no posicionamento das moléculas de AN dentro da matriz polimérica: (a) antes do estiramento e (b) após o estiramento da matriz polimérica.

É possível se observar através dos dados mostrados na Tabela 14 que, assim como no caso das amostras não estiradas, a relação entre a intensidade das bandas vibrônicas  $I_1/I_3$  do espectro do PI varia de acordo com o teor de VAC presente na matriz polimérica. Para o polietilenos e para os EVA9 e 18, a relação  $I_1/I_3$  permanece praticamente igual a obtida usando as amostras não estiradas porém, à medida em que se aumenta o conteúdo de VAC das amostras, observa-se uma variação mais acentuada de  $I_1/I_3$  para as amostras estiradas. Considerando-se que esta relação está diretamente ligada à polaridade do ambiente onde as moléculas de PI se encontram, estes resultados sugerem que o processo de estiramento das amostras com maiores conteúdos de VAC, faz com que tais fluoróforos passem a ocupar sítios com polaridades maiores.

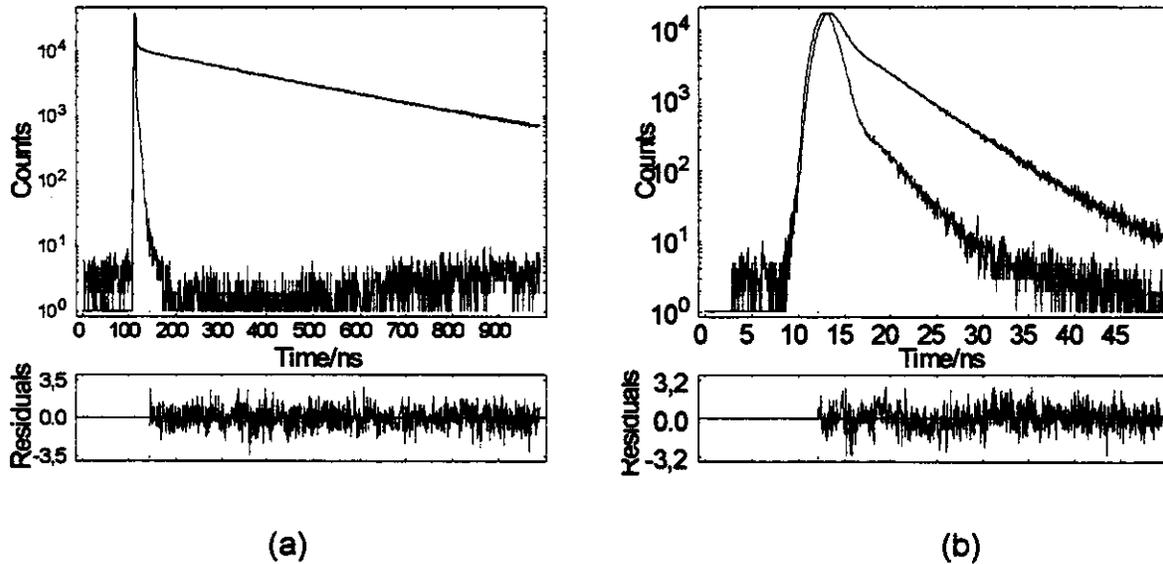


Figura 37 - Curva de decaimento de fluorescência (a) do PI e (b) do AN depositados em PEAD estirado.

Tabela 14 - Dados espectroscópicos do PI e AN depositados na massa dos filmes poliméricos estirados (e) e não estirados (ne).

		PEAD	PEBD	EVA9	EVA18	EVA25	EVA33	EVA40	PVAC
PI	$(I_1/I_3)_{ne}$	0,60	0,60	0,83	0,91	1,02	1,01	1,21	1,46
	$(I_1/I_3)_e$	0,60	0,61	0,80	0,93	1,15	1,15	1,32	1,82
	$\tau_{ne}$ (ns)	392±2	390±1	370±2	358±2	347±2	330±2	328±1	299±1
	$\tau_e$ (ns)	371±1	379±1	350±2	338±1	328±1	322±1	324±2	280±2
AN	$\tau_{ne}$ (ns)	5,085 ±0,008	5,193 ±0,007	4,825 ±0,008	4,743 ±0,006	4,526 ±0,007	4,467 ±0,005	4,483 ±0,008	4,589 ±0,006
	$\tau_e$ (ns)	5,137 ±0,006	5,082 ±0,005	4,733 ±0,007	4,752 ±0,005	4,663 ±0,006	4,624 ±0,008	4,513 ±0,006	4,432 ±0,005

Ainda para o PI, é possível se observar que o processo de estiramento provoca uma redução nos tempos de decaimento de fluorescência. Dados da literatura demonstram que a polaridade do meio apresenta uma forte influência sobre o tempo de

decaimento de fluorescência, porém, neste caso, a mudança na polaridade dos meios detectados pelas moléculas de PI não pode ser a responsável por tais alterações já que estes valores também mudam para os polietilenos, que são matrizes poliméricas apolares.

Considerando-se que o processo de estiramento orienta e alinha tanto as cadeias das macromoléculas quanto as moléculas do fluoróforo ao longo do seu eixo maior, pode-se supor que as moléculas de PI após o processo de estiramento se encontrem em ambientes mais rígidos e mais organizados, ou seja, o processo de estiramento promove um aumento no grau de empacotamento das moléculas dos fluoróforos. Propõe-se, então, que a redução dos tempos de decaimento de fluorescência do PI sejam uma consequência do aumento no acoplamento das vibrações do fluoróforo com os modos de fonons do retículo formado pelas cadeias orientadas das matrizes poliméricas.

Esta situação é semelhante a alguns dados reportados na literatura <sup>[Birka (1970)]</sup> que demonstram que a adição de uma pequena quantidade de um determinado fluoróforo (A) a um cristal de uma outra molécula luminescente (B) provoca uma redução da fluorescência de B e um aumento na fluorescência de A. Esta alteração nos espectros de fluorescência se deve ao fato de que as moléculas do fluoróforo A transferem energia de excitação eletrônica para as moléculas B, que neste caso agem como armadilhas "traps". Esta situação poderia, portanto, ser usada como comparação na análise dos dados obtidos neste trabalho, já que a matriz polimérica pode ser considerada como sendo o retículo cristalino enquanto que as moléculas de PI agiriam como um trap.

Ao contrário do que foi observado para o PI, o processo de estiramento não provocou praticamente nenhuma alteração nos valores dos tempos de decaimento de fluorescência do AN. Duas hipóteses podem ser usadas para explicar este comportamento. A primeira hipótese seria a de que o tempo de decaimento de fluorescência do AN é tão curto a ponto de que não sejam afetadas pelas transferências excitônicas. A outra hipótese estaria relacionada com o fato de que as moléculas de AN apresentam um formato cilíndrico e que, portanto, devem se ajustar melhor nas cavidades das matrizes poliméricas do que o PI que apresenta uma forma mais esférica. Dessa forma, o processo de estiramento só melhora um pouco o ajuste das moléculas de AN nestas cavidades, o que não deve provocar uma alteração muito drástica nos valores de tempo de decaimento do AN.

### **III.2.3a - Efeito do estiramento sobre os processos de relaxações dos polímeros.**

Como já foi citado anteriormente, quando introduzidas as sondas (AN e o PI) nos filmes poliméricos não estirados estas se depositam nos domínios não cristalinos. Quando a matriz polimérica é estirada na sua região plástica, as cadeias da região amorfa são orientadas e alinhadas parcialmente, o que faz com que tais moléculas sondas experimentem um ambiente mais ordenado além de provocar, também, uma orientação das mesmas na direção do estiramento.

Todas estas alterações devem ter influência direta sobre os processos de relaxações das matrizes poliméricas e, para estudar este efeito foram realizadas medidas da intensidade de fluorescência do AN e do PI nas matrizes estiradas em função da temperatura. Estes resultados serão comparados com aqueles obtidos para a matriz não estirada (Figuras 38-40). O estiramento em todos os casos foi de até 400% do tamanho original dos filmes.

Os resultados mostram que as temperaturas em que são observados os processos de relaxações dos polímeros estirados (mudanças nos coeficientes angulares das curvas  $I_F \times T$ ) são praticamente as mesmas em que ocorrem para os polímeros não estirados (Figuras 38-40). Como os processos de relaxações são equivalentes, as atribuições dos processos de relaxação podem ser propostas da mesma forma e serão destacadas apenas as diferenças observadas entre as duas curvas.

#### **a. Processos de relaxações dos PEs estirados**

Nas Figuras 38-40 são mostradas curvas de  $I_F \times T$  obtidas usando PI sorvido na massa das matrizes poliméricas estiradas e não estiradas.

No caso dos PEs, a maior diferença observada nas curvas de  $I_F \times T$  para os filmes estirados e não estirados, contendo tanto AN quanto PI é que o coeficiente angular das curvas para a amostra estirada é menor (eficiência da desativação em uma certa temperatura é menor). Além do mais, esta diferença é mais evidente em temperaturas mais altas.

Em trabalhos anteriores este efeito também foi observado tendo sido explicado como resultante do deslocamento induzido pelo estiramento macroscópico, das sondas fluorescentes para domínios mais rígidos e regiões interfaciais da matriz semicristalina. [He (1992), Talhavini (1997)]

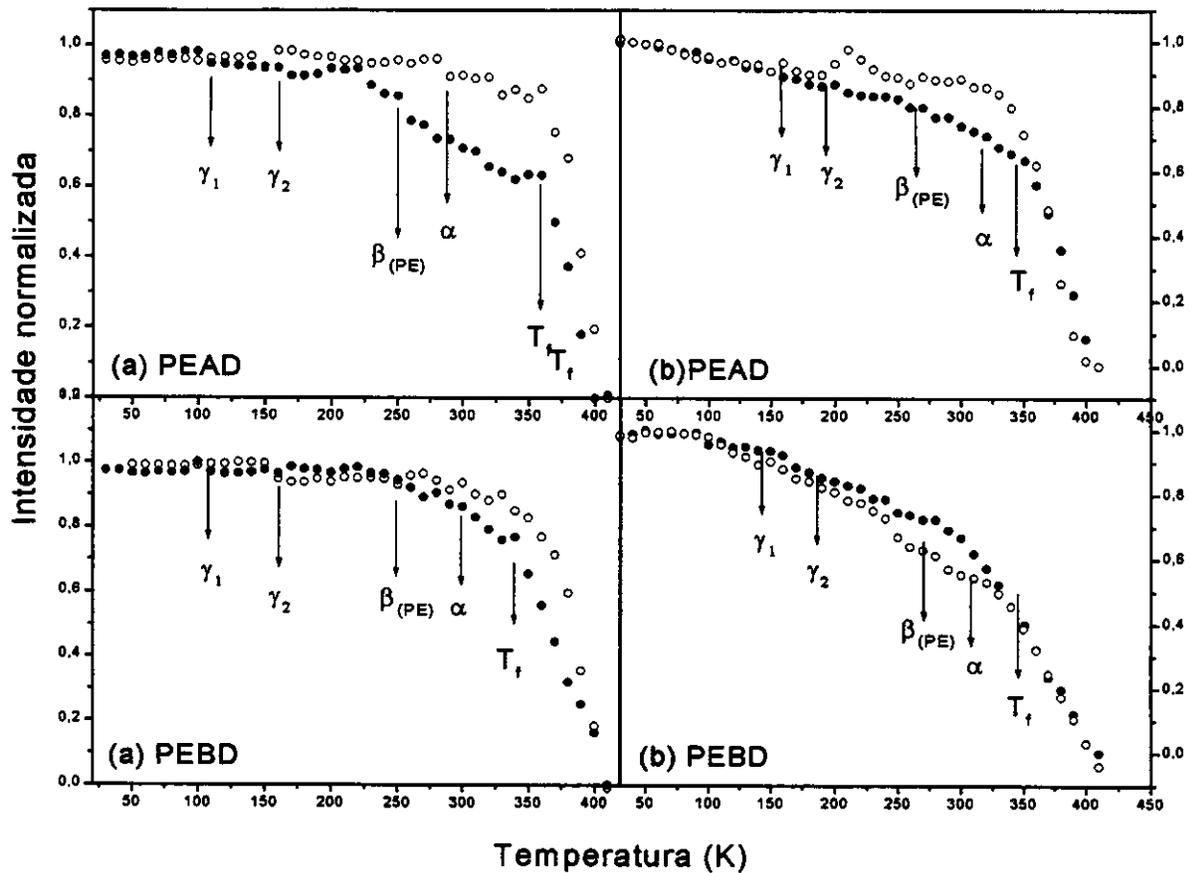


Figura 38 - Curvas de  $I_f \times T$  do (a) PI e do (b) AN depositados na massa dos filmes de PEAD e de PEBD: (○) estirados e (●) não estirados.

Assumindo-se esta explicação como correta, deve-se esperar que todos os processos de relaxações que envolvam regiões interfaciais sejam melhor evidenciados, enquanto que, de modo inverso, os processos que ocorrem com forte participação da fase amorfa devem ser muito menos evidentes no polímero estirado do que no polímero não estirado.

Este tipo de comportamento é realmente observado já que, nas curvas de  $I_F \times T$ , é possível se observar que o processo  $\gamma_2$  (movimento de cadeias dobradas na superfície das lamelas) e o processo de relaxação- $\alpha$  (relacionada com pelo menos três tipos de movimentos diferentes de cadeia associados com a fase cristalina do polímero) [Ohta (1994)] são mais evidentes, enquanto que os processos  $\gamma_1$  e  $T_g$  (referentes à fase amorfa) são menos evidentes nas amostras estiradas do que nas amostras não estiradas.

Tal observação confirma a evidência de que o processo de estiramento provoca um deslocamento das moléculas sonda para as regiões de interface amorfo-cristalina.

### **b. Processos de relaxações do PVAC estirado**

Na Figura 39 são mostrados os gráficos referentes às curvas de  $I_F \times T$  do PI e do AN sorvidos nos filmes de PVAC estirados e não estirados.

Para o PVAC estirado se observa que as temperaturas em que estão ocorrendo os processos de relaxação são as mesmas dos polímeros não estirados, porém, de modo inverso aos PEs, os coeficientes angulares das curvas de  $I_F \times T$  são sempre mais pronunciados no caso das amostras estiradas, isto é, para uma mesma temperatura, a diferença na eficiência no processo de desativação não radiativa é sempre muito maior nas amostras estiradas.

Uma explicação para este comportamento é o de que o estiramento macroscópico dos materiais amorfos com grupos substituintes volumosos deve orientar preferencialmente a cadeia principal, excluindo deste eixo de orientação os grupos laterais. Isto deve gerar, ao longo da direção de orientação, uma região de volume livre no qual se localizam os grupos laterais e as sondas que foram deslocados pela cadeia principal de tal forma que as moléculas sonda e os grupos VAC fiquem bem próximos. Além disto, o fato das moléculas do polímero estarem alinhadas e orientadas na direção do estiramento faz com que as moléculas sonda fiquem em ambientes mais restritos, o que faz com que aumente ainda mais a proximidade entre os fluoróforos e os grupos VAC.

O sinergismo entre a ocupação de sítios próximos aos grupos VAC e a redução do volume livre deve facilitar os processos de desativação não radiativa das sondas fluorescentes e deve resultar na maior sensibilidade destas sondas aos processos de relaxações em que se propõe que o grupo VAC participe, como é o caso da relaxação- $\beta'$ .

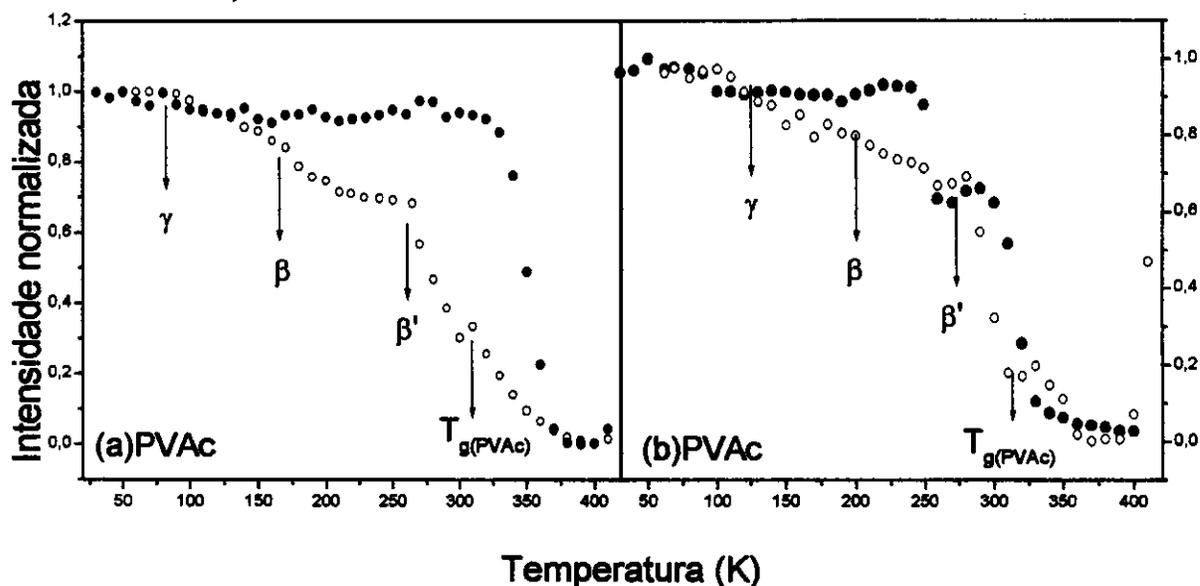


Figura 39 - Curvas de  $I_f \times T$  do (a) PI e do (b) AN depositado nos filmes de PVAc (○) estirados e (●) não estirados.

### c. Processos de relaxações dos EVAs estirados

Pode-se observar na Figura 40 que as curvas de  $I_f \times T$  obtidas para os copolímeros apresentam um comportamento mais complexo do que o que foi observado para os homopolímeros de PE e de PVAc.

Assim como no caso dos PEs e do PVAc, a principal diferença entre os perfis das curvas dos filmes estirados e não estirados está relacionada com as diferenças nos seus coeficientes angulares. A relaxação- $\gamma$  (80 K) relacionada com movimentos de finais de cadeias, observada para os EVA25, 33 e 40, por exemplo, ocorre na mesma faixa de temperatura, porém, apresenta uma variação maior no coeficiente angular das curvas referentes aos filmes estirados do que nos não estirados.

O próximo processo, a relaxação- $\gamma_1$  ( $T \approx 110$  K) foi observada apenas para o EVA9 e o EVA18. No caso do EVA9, assim como observado para o PE, esse processo é menos evidente nas amostras estiradas do que na amostra não estirada. Algo interessante que merece destaque é o fato de que no EVA18 esse processo ocorre em temperatura (90-100 K) levemente abaixo do que a observada para o filme não estirado e, o que chama mais atenção neste caso, é o fato de que, ao contrário do que acontece para os PEs e

para o EVA9, este processo é mais evidente na amostra estirada do que na amostra não estirada. Uma explicação para isto seria a de que o processo de estiramento faz com que os fluoróforos fiquem em ambientes em que sejam percebidos os movimentos de finais de cadeias, como acontece para os EVAs com alto teor de VAC.

Na sequência, o próximo processo de relaxação, observado por volta de 160 K (a relaxação- $\gamma_2$ ) que, nas curvas referentes aos filmes não estirados, havia sido observado apenas nos EVA9 e 18 passa a ser observado, também, no EVA 25. É possível se observar, ainda, que a variação no coeficiente angular, na faixa de temperatura em que este processo ocorre, é mais acentuada no filme polimérico estirado do que no filme não estirado. Conforme já foi citado anteriormente, este processo de relaxação se deve a movimentos de cadeias dobradas presentes na superfície das lamelas. O fato deste processo se tornar mais evidente nos filmes estirados serve como mais um indício da ocorrência do deslocamento das moléculas dos fluoróforos para regiões de interface amorfo-cristalina.

Continuando, na ordem crescente de temperatura, o seguinte processo de relaxação ocorre por volta de 180 K e é atribuído à relaxação- $\beta$  das unidades de VAC (reorientação dos grupos éster). Este processo foi observado para as amostras de EVA25, 33 e 40. De acordo com os gráficos é possível se observar que esse processo se torna mais evidente à medida em que se aumenta o conteúdo de VAC do copolímero assim como, também, é mais acentuado nos filmes estirados do que nos filmes não estirados. Este comportamento serve para confirmar que nestes casos o deslocamento sofrido pelas moléculas sonda ocorre para regiões onde a eficiência da desativação é maior, que no caso destes copolímeros seria para as proximidades de grupos VACs.

A transição vítrea (250 K) é observada logo após a relaxação- $\beta$  e apresenta um comportamento semelhante a esta última, ou seja, o processo de estiramento a torna mais evidente. Na sequência, por volta de 290 K, pode ser observado o processo de relaxação  $\alpha$  apenas para os EVA9 e 18, o qual apresenta uma variação mais eficiente no coeficiente angular da curva de  $I_F \times T$  referente às amostras estiradas.

O outro processo, a  $T_g$  dos segmentos longos de VACs (310 K) observada apenas para os EVA25, 33 e 40 também é mais acentuada para as amostras estiradas do que para as amostras não estiradas.

Finalmente, o processo de fusão (360 K), também é mais acentuado para as amostras estiradas.

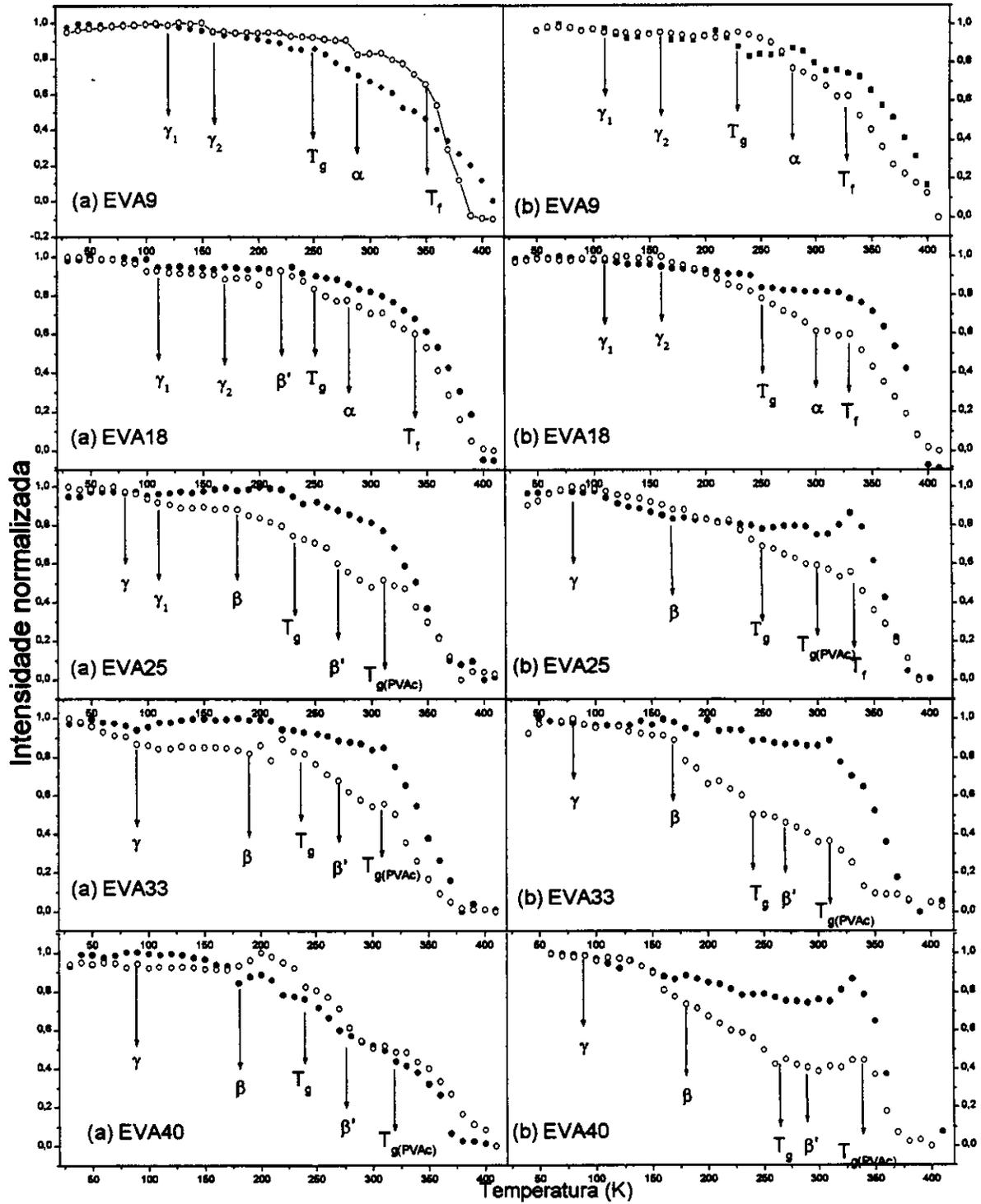


Figura 40 - Curvas de  $I_{\text{FT}}$  de (a) PI e de (b) AN depositados na massa dos filmes dos EVA 9, 18, 25, 33 e 40 (O) estirados e (●) não estirados.

Pelo que se pode observar, o comportamento observado nas curvas de  $I_{\text{FXT}}$  (Figura 40) para os EVAs estirados é bastante complexo e depende do conteúdo de VAC, já que, como foi discutido nos tópicos anteriores, os processos de relaxações dos EVAs, em sua maioria, se devem a um acoplamento envolvendo movimentos de unidades metilênicas e de grupos VACs cujas contribuições relativas são dependentes da composição do copolímero analisado.

Pode-se dizer, portanto, que os EVAs com baixo teor de VAC apresentam um comportamento similar ao dos PEs, ou seja, que, além da orientação, o processo de estiramento deve provocar uma redução no volume livre deslocando as sondas para a região de interface amorfo-cristalina. Por outro lado, nos EVAs com alto teor de VAC que apresentam um baixo grau de cristalinidade, assim como no caso do PVAC, o efeito de estiramento produz uma diminuição no volume livre das cavidades onde as sondas se encontram fazendo com que estas se desloquem para sítios com maiores volumes livres que seriam as regiões mais próximas dos grupos com volumes maiores, ou seja, os grupos VACs. Portanto, o processo de estiramento faz com que todos os processos que envolvem regiões de interface amorfo-cristalino sejam mais acentuados nos EVAs com baixo teor de VAC, enquanto que os processos que envolvem regiões amorfas ou grupos terminais e laterais sejam mais facilmente detectados nos EVA25, 33 e 40.

A Tabela 15 resume os processos de relaxações dos polímeros e indica quais os processos que se tornam mais evidentes com o estiramento dos filmes.

A análise das propriedades fotofísicas do AN e do PI nas amostras estiradas permite que se conclua que, após o processo de estiramento, os dois fluoróforos se encontram em ambientes mais restritos e com um maior grau de empacotamento pelas macromoléculas. Estas alterações permitem a ocorrência de um aumento no acoplamento das vibrações do fluoróforo com os fonons do retículo pelas cadeias orientadas das matrizes poliméricas de tal forma que o efeito da eficiência do processo de supressão de energia seja mais efetivo do que nas amostras não estiradas.

A análise das curvas de  $I_{\text{FXT}}$  fornecem informações adicionais a respeito dos microambientes onde as duas sondas se encontram após o processo de estiramento. De acordo com a eficiência com que são observados os diferentes processos de relaxações pode-se dizer que nas amostras com maiores teores de grupos acetato, como por exemplo, o PVAC e os EVA25, 33 e 40, as sondas se encontram nas regiões mais próximas dos grupos acetato enquanto que, nas demais amostras, o processo de

estiramento faz com que as sondas se desloquem para regiões de interface amorfo-cristalina.

Tabela 15 – Resumo dos processos de relaxações que são mais evidentes nas amostras estiradas.

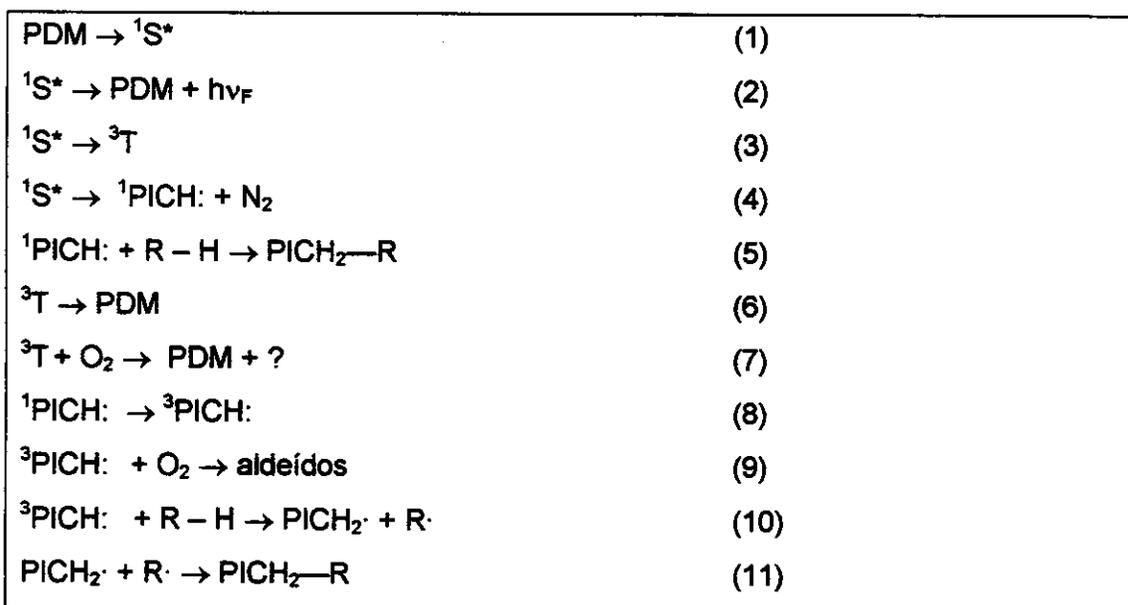
	Processos de relaxações mais evidentes nas amostras estiradas
PEs, EVA9 e 18	$\gamma_2$ - movimento de segmentos na superfície das lamelas
	$\alpha$ - movimento de segmentos na interface amorfo-cristalina
	$T_f$ – temperatura de fusão
PVAC, EVA25, 33 e 40.	$\gamma$ - finais de cadeia
	$\beta$ - movimentos de grupos acetato
	$\beta'$ – movimento dos grupos acetato
	$T_g$ – transição vítrea dos EVAs
	$T_{g(PVAC)}$ – transição vítrea do PVAC.

### III.2.4 - USO DE MARCADORES FLUORESCENTES

Os resultados mostrados até agora foram referentes ao uso de sondas fluorescentes sorvidas na matriz polimérica. De acordo com a discussão anterior pode-se ver que os processos de desativação de fluorescência das sondas se tornam mais eficientes à medida em que se aumenta a temperatura. A análise destes resultados pode ser bastante complicada quando se considera a possibilidade de que a diminuição na intensidade de fluorescência seja devida tanto a modificações nos valores das taxas de desativação não radiativa, quanto à ocorrência de perdas por pervaporação pelo aquecimento da amostra. Uma das formas encontradas para superar este problema foi a de se trabalhar com um dos fluoróforos quimicamente ligados (marcador) às cadeias dos polímeros.

A metodologia empregada consistiu em se ligar o grupo pirenila às cadeias dos polímeros através da irradiação do 1-pirenildiazometano sorvido nas matrizes poliméricas. O 1- pirenildiazometano (PDM) foi obtido a partir da respectiva hidrazona.

Devido à sua baixa estabilidade, o PDM preparado foi utilizado na dopagem e posterior irradiação dos filmes poliméricos imediatamente após a sua preparação. O PDM, quando irradiado sofre perda de N<sub>2</sub> e formação de carbeno (Esquema 6), grupo este que, através de uma reação de inserção, permite que se ligue o grupo pirenila nas cadeias dos polímeros. O mecanismo provável para a perda de nitrogênio pelo PDM eletronicamente excitado e a subsequente inserção do 1-pirenilcarbeno nas ligações C-H das cadeias poliméricas é mostrada no Esquema 6.



Esquema 6 - Mecanismos fotofísicos e fotoquímicos para as reações do PDM eletronicamente excitado. PICH= 1-pirenilcarbeno, PICH<sub>2</sub>=radical 1-pirenilmetila e, R=radical polimérico obtido a partir de cadeia polimérica R-H. A concentração de oxigênio nos filmes sólidos, durante os experimentos (que foram realizados sob atmosfera de N<sub>2</sub>), foi muito baixa. Isto permite que se assuma que as etapas 7 e 9 não sejam muito importantes, eles são inseridos para a complementação do mecanismo e por causa da presença de um fotoproduto não identificado e que não estava covalentemente ligado às cadeias poliméricas.

Foram obtidos espectros eletrônicos de absorção UV/VIS dos filmes dopados com PDM antes e após a irradiação dos mesmos. O espectro de absorção do PDM em PEBD antes da irradiação (Figura 41) é similar aos espectros de compostos de pireno substituídos com uma carbonila localizada na posição  $\alpha$  <sup>[Hirayama(1972)]</sup> e de derivados do

pireno com grupos amino <sup>[Silva(1996)]</sup>. Todos estes compostos tem um estado  $\pi-\pi^*$  de energia mais baixa, sendo esta próxima à energia do estado  $n-\pi^*$ . A proximidade entre as energias faz com que ocorra uma sobreposição entre estes dois estados não permitindo que se observe a absorção referente ao estado  $n-\pi^*$  (de menor energia), isso também faz com que ocorra uma interação entre estes dois estados, fato este que se reflete na perda de estrutura observada no espectro. Dessa forma, pode-se dizer que o estado excitado de menor energia é uma mistura de ambos os estados. <sup>[Silva(1991)]</sup>

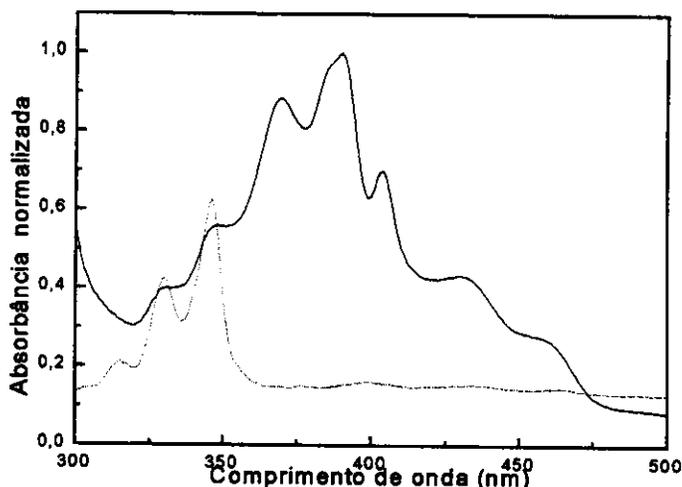


Figura 41– Espectro de absorção UV/VIS do filme de PEBD: dopado com PDM, (—) antes da irradiação e (—) após irradiação e limpeza exaustiva do filme polimérico.

Após irradiação e lavagem dos filmes até a completa remoção das moléculas de PDM que não se ligaram às cadeias do polímero se observa que o espectro de absorção sofre uma mudança drástica (Figura 41): a banda de absorção devido aos estados misturados desaparece e a banda referente à transição  $\pi-\pi^*$  do pireno, com boa resolução vibracional, se torna predominante.

Na Figura 42 pode-se observar os espectros eletrônicos de absorção das amostras dos diferentes filmes poliméricos contendo o grupo pirenila ligado covalentemente às suas cadeias. Os espectros de absorção mostrados nesta figura (Figura 42) são parecidos com o espectro de 1-alkilpireno. Além disso, é possível se observar que a estrutura vibracional é melhor resolvida e que ocorre um leve deslocamento, cerca de 2 nm, das

bandas no espectro de absorção, para a região de menores comprimentos de onda quando os grupos pirenila estão ligados às cadeias do polímero mais polar, o PVAC.

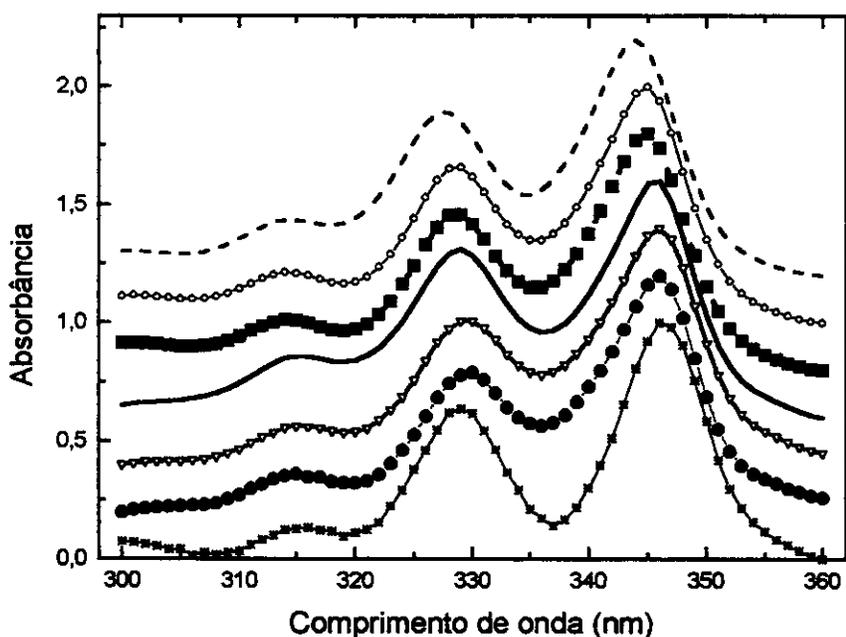


Figura 42 – Espectros eletrônicos de absorção UV/VIS dos filmes de: PEAD (\*\_\*\_\*), PEBD (●●●), EVA9 (▽-▽-▽), EVA18 (—), EVA25 (■ ■ ■), EVA33 (o-o-o) e PVAC (-.-.-) contendo grupos pirenila covalentemente ligados às suas cadeias.

Desde que a intensidade destas absorções não se alterou após extrações adicionais dos filmes com clorofórmio, um solvente no qual PDM é muito solúvel e que intumesce bem os polímeros, foi possível se concluir que a fotólise do PDM leva à perda desejada do nitrogênio seguida pela inserção do grupo pirenila nas cadeias poliméricas. [Silva (1991)]

Além dos espectros de absorção, foram obtidos espectros de fluorescência dos filmes contendo os grupos pirenila ligados covalentemente às suas cadeias. Para tanto, foram usados comprimento de onda de excitação correspondentes ao máximo vibrônico dos espectros de absorção ( $\lambda_{exc} = 348$  nm). Nenhuma emissão foi detectada a partir dos filmes não dopados e não derivatizados excitados nestes mesmos comprimentos de onda.

Foram também obtidos espectros de excitação, usando, como comprimentos de onda de emissão 376, 378 e 380 nm, os máximos vibrônicos dos espectros de fluorescência.

Os espectros de emissão e de excitação dos grupos pirenila ligados ao PEBD e ao PEAD (Figura 43) são similares aos espectros do 1-alkilpireno reportados na literatura. [Zimmerman (1998)] Além do mais, o espectro de fluorescência de todos os filmes dopados com PI ou com grupos pirenila ligados às suas cadeias poliméricas se mostraram independentes do comprimento de onda de excitação (ver PVAC e PEBD nas Figuras 43 e 44).

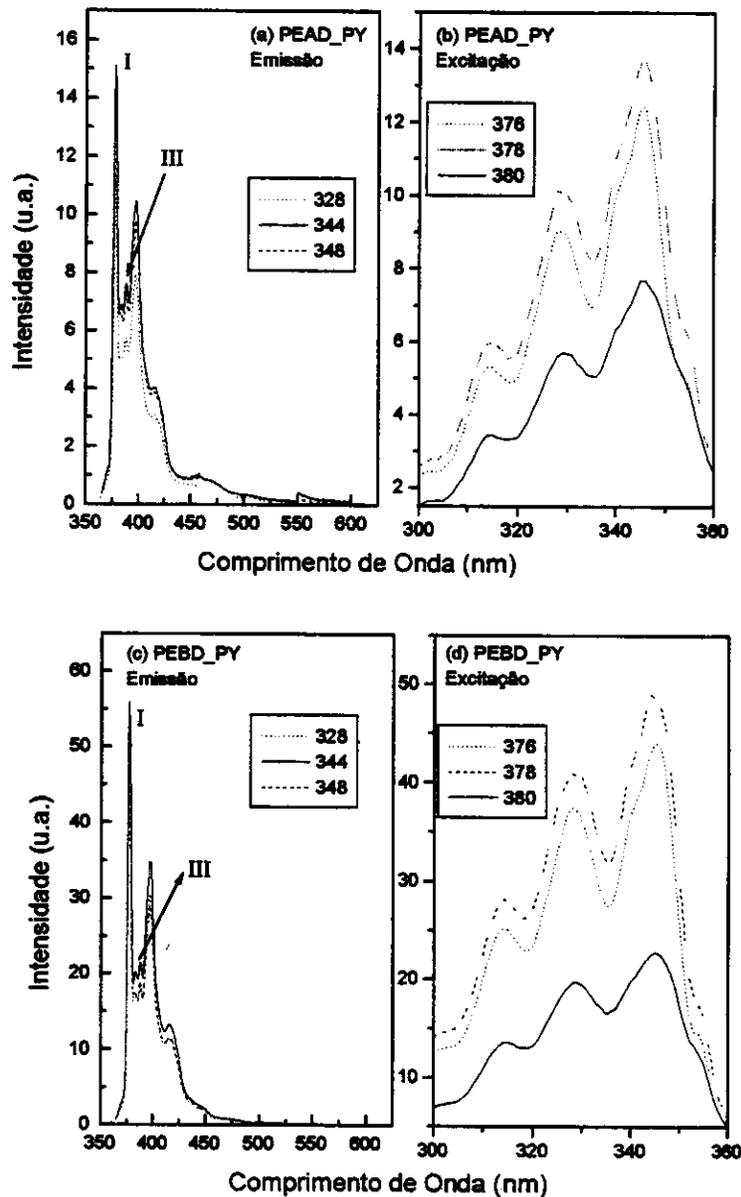


Figura 43 – Espectros de fluorescência ( $\lambda_{exc}$  = 328, 344 e 348 nm) e de excitação ( $\lambda_{em}$  = 376, 378 e 380 nm), respectivamente, dos filmes de: (a) e (b) PEAD; (c) e (d) PEBD contendo grupos pirenila ligados covalentemente às suas cadeias poliméricas.

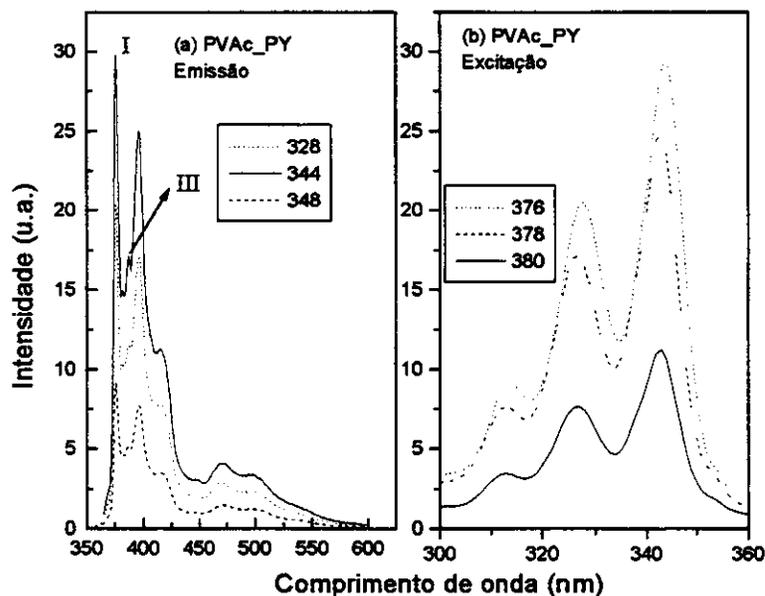


Figura 44 – Espectros de fluorescência ( $\lambda_{exc}$  = 328, 344 e 348 nm) e de excitação ( $\lambda_{em}$  = 376, 378 e 380 nm) dos filmes de: (a) e (b) PVAc contendo grupos pirenila ligados covalentemente às suas cadeias poliméricas.

Além das observações anteriores nos espectros de fluorescência nas Figuras 43 e 44, aparecem bandas de fluorescência, vibronicamente estruturadas na região entre 450 a 525 nm, e que se tornam relativamente mais intensas à medida em que se aumenta o teor de acetato de vinila presente nos copolímeros. Embora apareçam na mesma região em que se encontra o espectro de emissão de excímeros de pireno, a presença destas bandas não pode ser atribuída à existência de tais complexos uma vez que o espectro observado é vibracionalmente estruturado, diferentemente dos espectros de excímeros.

Uma vez que um processo de extração com acetona permitiu a eliminação da emissão nessa região, foi possível se concluir que o responsável pela mesma emissão seria algum produto secundário formado durante a reação. O fato deste fotoproduto ter sido extraído facilmente com acetona, demonstrou que ele não se encontrava covalentemente ligado às cadeias dos polímeros e que, portanto, não deve ter nenhuma contribuição adicional nos resultados apresentados neste trabalho.

Comparando-se os espectros de emissão das diferentes matrizes poliméricas (Figura 45), pode-se observar um pequeno ( $\cong 1$  nm) deslocamento das bandas de emissão para menores comprimentos de onda à medida em que se aumenta o teor de acetato de vinila. Além do mais, a não observação de uma emissão por parte de

excímeros serviu como indicativo de que os grupos pirenilas se encontram bem separados nas cadeias poliméricas ou que se encontram em ambientes que não permitem que estes adquiram uma conformação adequada à formação de excímeros.

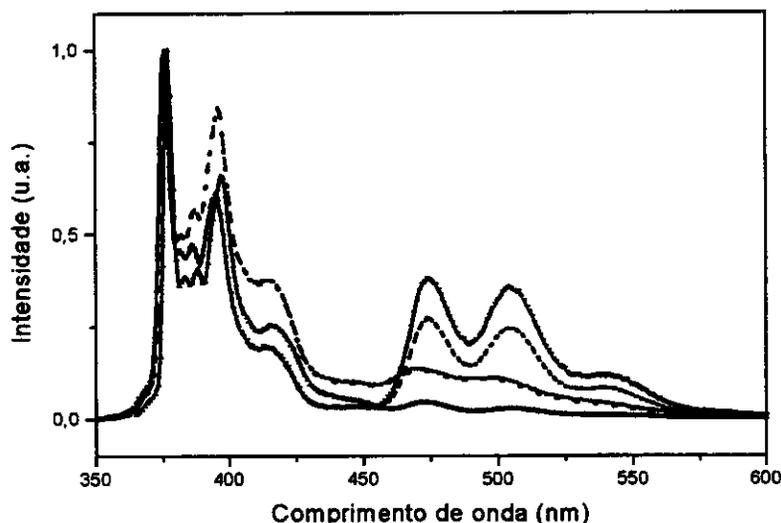


Figura 45 – Espectro de fluorescência dos filmes dopados com PDM após irradiação e antes da remoção dos grupos luminóforos não ligados covalentemente : EVA9 (—), EVA18 (....), EVA25 (—), EVA33 (-.-.-) e PVAC (-▽-▽-▽).

A observação dos espectros de emissão e da variação nos espectros eletrônicos de absorção UV/VIS após a irradiação, juntamente com o fato de que tais espectros não sofriam alterações mesmo depois que os filmes marcados eram deixados imersos em n-hexano por um certo tempo, serviu para confirmar que os grupos fluoróforos estavam realmente ligados às cadeias poliméricas.

Uma questão que, inevitavelmente, surgiu neste ponto do trabalho foi: em que parte das cadeias tais grupos estariam se ligando? Seria nos segmentos metilênicos ou nos segmentos de acetato de vinila?

Considerando-se as semelhanças estruturais das moléculas de PDM e das moléculas de PI, pode-se esperar que o PDM também se localize apenas nas regiões amorfa e interface amorfo-cristalina sendo, portanto, nestas regiões em que devem ocorrer as reações.

De acordo com os mecanismos de reação dos carbenos descritos na literatura pode-se considerar que no caso dos polietilenos, o carbeno formado a partir da fotólise do

PDM deve sofrer um processo de inserção de forma indiscriminada tanto em ligações C-H primárias (grupos metila terminais), secundárias (unidades de cadeias metilênicas) e terciárias (pontos de ramificações), assim como pode se adicionar, também, nos grupos vinílicos do polietileno desde, é claro, que estas façam parte da fase amorfa ou de interface amorfo-cristalina.

O PDM deve, portanto, reagir nos filmes de polietileno (Figura 46) da mesma forma que o faz com hidrocarbonetos líquidos alifáticos, respeitando os limites de liberdade difusional dos polímeros. Deve-se lembrar, no entanto, que, independentemente da posição em que o luminóforo se ligue na cadeia de polietileno, ele deve experimentar ambientes similares entre si, já que a heterogeneidade do sítio não é definida apenas pela forma de ligação do grupo pirenila na cadeia polimérica e sim por todas as cadeias que envolvem tais grupos.

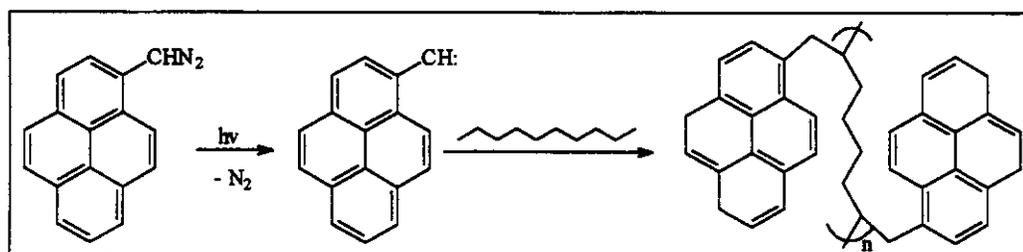


Figura 46 – Representação da reação de inserção do carbeno nas ligações C-H ao longo das cadeias dos PEs. Ver o texto para outras possibilidades.

No caso do PVAC a situação é um pouco diferente. Pelo fato do PVAC ser mais polar, os estados excitados  $\pi-\pi^*$  e  $n-\pi^*$  do PDM em PVAC são misturados em maior extensão do que nos polietilenos, e a desativação do estado singlete excitado pode envolver uma fração maior de caminhos não reativos, incluindo cruzamento intersistema que pode resultar na formação inicial de carbeno triplete. [Silva (1991)] A inserção de carbeno triplete em ligações C-H de uma cadeia polimérica é um processo que envolve várias possibilidades (ver etapas 6-13 no Esquema 6) mas, apesar disso, o mesmo conjunto de produtos deve ser formado a partir das inserções do 1-pirenilcarbeno triplete e singlete. [Silva (1991)]

Ao contrário dos PEs, o PVAC, sendo completamente amorfo, deve permitir que as moléculas de PDM se localizem em qualquer parte de sua massa. Além do mais, neste caso é preciso levar em consideração a possibilidade de que a presença de grupos VAC nestes filmes permite que formas adicionais de ligação às cadeias poliméricas,

especialmente aquelas envolvendo reações com grupos funcionais carboxílicos dos grupos acetato, ocorram.

Dados da literatura demonstram que embora os carbenos possam reagir com grupos carbonílicos de cetonas e aldeídos a inserção destes grupos em substratos do tipo éster só pode ser produzida sob diferentes condições das que foram empregadas neste trabalho e com reagentes específicos. [Chateauneuf (1991), Sonderarajan (1988), Platz (1996)]

Embora deveria se esperar que carbenos fortemente eletrofílicos pudessem ter uma certa facilidade para reagir com grupos carbonílicos dos ésteres, a sua inserção em grupos acetato não tem sido observada embora tenham sido reportadas tentativas de se induzir a ocorrência de tais processos. [Chateauneuf (1991), Sonderarajan (1988), Platz (1996), Bhattacharjee (2000)]

Baseado nestes dados, pode se dizer que o mais provável modo de reação nos filmes de PVAC envolve a inserção do pirenílcabeno nas ligações C-H das cadeias poliméricas ou dos grupos pendentes (Figura 47) mesmo quando a quantidade de grupos ésteres na cadeia for grande. Com relação aos copolímeros, é possível se dizer que, de acordo com as suas características, deve-se esperar que a reação dos carbenos tenha um comportamento similar ao que acontece nos PEs e PVAC .

Para tentar obter informações a respeito dos sítios em que tais grupos estariam preferencialmente se ligando nas cadeias poliméricas foi feito um estudo da fotofísica dos marcadores pirenílica nestes polímeros e estes dados foram comparados com os dados obtidos usando as sondas livres.

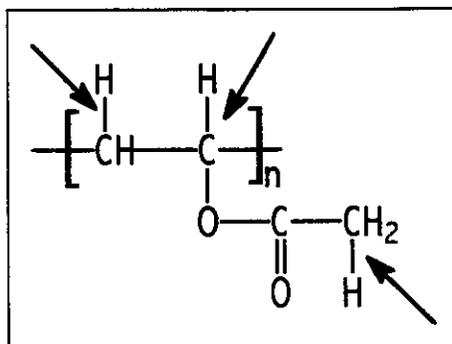


Figura 47 - Possíveis sítios para a ocorrência de inserção de grupos pirenílica (ver setas) nas cadeias do PVAC.

Dois parâmetros foram utilizados para isto: o tempo de decaimento da fluorescência e a determinação da razão da intensidade das bandas vibrônicas  $I_1$  (376 nm) e  $I_3$  (388 nm) do espectro de fluorescência (Tabela 16).

Tabela 16 – Dados espectroscópicos do pireno e dos grupos pirenilo (PIL) ligados covalentemente aos polímeros.

	Polímero	PEAD	PEBD	EVA9	EVA18	EVA25	EVA33	PVAC
PIL	$I_1/I_3$ <sup>a</sup>	2,74	2,99	3,12	2,96	2,97	2,51	2,41
	$\tau_1$ <sup>b,c</sup> (ns)	189,2±0.3	189,2±0.3	189,6±0.5	180,1±0.5	175,8±0.6	175,3±0.5	194,3±0.8
PI	$I_1/I_3$	0,60	0,60	0,83	0,91	1,02	1,01	1,46
	$\tau_1$ <sup>b,c</sup> (ns)	392±2	390±1	370±2	358±2	347±2	330±2	299±1

(a)  $I_1$  ( $\lambda_{em} = 377$  nm);  $I_3$  ( $\lambda_{em} = 388$  nm). (b)  $\lambda_{exc}$  346 nm;  $\lambda_{em}$  398 nm. (c) Erros expressam um desvio padrão.

A razão das intensidades das bandas vibrônicas  $I_1/I_3$  (2,9–3,0) encontrada para os grupos pirenila ligados covalentemente às cadeias do PEs e dos EVA9,18 e 25 foram similares aos valores reportados para o etil-pireno em n-hexano [Zimmerman (1998)] e, somente para o EVA 33 e para o PVAC é que os valores obtidos foram levemente menores, 2,5 e 2,4, respectivamente.

Este comportamento foi bastante diferente para o observado usando moléculas de pireno sorvidas nas mesmas matrizes poliméricas (Tabela 16), para as quais foi possível observar que a razão  $I_1/I_3$  sofre uma diminuição à medida em que se aumenta o teor de VAC do polímero. Como já foi explicado anteriormente, no caso do pireno e de muitos de seus derivados esta razão entre as intensidades das bandas  $I_1$  e  $I_3$  está diretamente relacionada com a polaridade do sítio onde tais moléculas se encontram localizadas. No caso da molécula de pireno sorvida no interior destas mesmas matrizes poliméricas, pode-se observar que a razão  $I_1/I_3$  varia, como já foi demonstrado anteriormente, de acordo com a variação do teor de grupos acetatos presentes na matriz. [Prado (2000)]

Por outro lado, de acordo com os resultados mostrados na Tabela 16, o que pode-se observar é que, com exceção do EVA33 e da matriz de PVAC, todos os demais filmes apresentam praticamente o mesmo valor desta razão, o que sugere que os grupos pirenila estão experimentando regiões que apresentam mesma polaridade.

Uma outra hipótese para a explicação da não alteração dos valores de  $I_1/I_3$  de acordo com o aumento do teor de grupos acetatos seria o fato de que, após estar ligado

covalentemente às moléculas do polímero, o grupo pirenila perderia sua sensibilidade à mudança de polaridade do meio. Sabe-se que existem diversos hidrocarbonetos policíclicos que não exibem características espectrais capazes de refletir a polaridade do meio onde se encontram.<sup>[Karpovich (1995)]</sup> Uma explicação para o que poderia estar acontecendo aqui seria que a ligação entre os grupos pirenila e as cadeias dos polímeros teria, de alguma forma alterado as formas de acoplamento vibracionais do grupo pirenila fazendo com que estes perdessem a sua sensibilidade à polaridade do solvente.

Dados da literatura,<sup>[Jenkins (1990)]</sup> no entanto, demonstraram que ácidos  $\omega$ -(1-pirenil) alcanóicos, com cadeias alcanóicas de diferentes tamanhos, apresentam razões de  $I_1/I_3$  que dependem, da mesma forma que o pireno, da polaridade do solvente. Com base nisso, pode-se considerar que os grupos pirenila devem ser capazes de diferenciar ambientes ricos em VAC e ambientes ricos em seqüências metilênicas desde que as constantes dielétricas destes dois tipos de ambientes sejam bastante diferentes, ou seja, a constante dielétrica para o hexano (um modelo para as regiões ricas em etileno), é 1,89 enquanto que para o acetato de etila (um modelo para os ambientes ricos em grupos VAC) é de 6,4.

Desta forma, a magnitude das razões de  $I_1/I_3$  e sua insensibilidade nos filmes de EVA com baixo teor de VAC sugerem que os pirenilcarbenos devem estar se ligando preferencialmente em regiões ricas em segmentos etilênicos do copolímero.

#### **III.2.4a – Tempo de decaimento de fluorescência dos grupos pirenila**

Informações adicionais a respeito do ambiente local que circunda os grupos pirenila foram obtidas através das medidas de fluorescência resolvidas no tempo. Os dados foram coletados por excitação no comprimento de onda correspondente à banda vibrônica de menor energia do espectro eletrônico de absorção, 346 nm, e com monitoramento a 398 nm.

Assim como nos demais casos já citados anteriormente, as curvas de decaimento foram analisadas utilizando-se funções mono e bi-exponenciais. Os melhores ajustes, tomando-se como base o valor de  $\chi^2$  e a distribuição de resíduos, foram obtidos através de funções bi-exponenciais, porém, devido à baixa contribuição do componente  $\tau_2$  para o sinal total de decaimento de fluorescência total, este componente foi desprezado, sendo

considerado, portanto, que o decaimento apresenta um único tempo de vida. Os tempos de decaimento assim obtidos estão na Tabela 17.

Tabela 17 - Tempo de decaimento dos grupos pirenilo ligados covalentemente às cadeias dos polímeros.

Polímero	PEAD	PEBD	EVA9	EVA18	EVA25	EVA40	PVAC
$\tau$ (ns)	189,2 $\pm$ 0,3	189,2 $\pm$ 0,3	189,6 $\pm$ 0,5	180,1 $\pm$ 0,5	175,8 $\pm$ 0,6	175,3 $\pm$ 0,5	194,3 $\pm$ 0,8

A primeira observação em relação aos dados obtidos foi de que, estando o pirenilo ligado à cadeia polimérica, observa-se uma considerável diminuição no tempo de vida (190-213 ns) em relação ao tempo de vida da molécula de pireno (390-299 ns) sorvida na massa dos polímeros (Tabela 16). Tais valores são consistentes com os valores de outros compostos contendo grupos pirenila descritos na literatura. [Zimmerman (1998), Anderson (1984)]

Ainda com relação aos valores mostrados na Tabela 16 se pode observar que, embora os tempos de decaimento de fluorescência das moléculas de PI sorvidas nos polímeros decresça sistematicamente entre os dois extremos dos filmes poliméricos, indo de 392 $\pm$  3 ns para o PEBD até 299 $\pm$  1 ns para o PVAC, as constantes de decaimento dos grupos pirenila ligados covalentemente são bem menos dependentes do teor de VAC, mostrando menos dependência com a polaridade do meio.

Assumindo que os grupos pirenila sejam sensíveis à polaridade do meio, já que tanto as razões  $I_1/I_3$  quanto as constantes de decaimento nos EVAs são menores do que nos polietilenos, foi feita uma suposição de que o valor alto da constante de decaimento obtido para o grupo pirenila ligado ao PVAC poderia estar relacionado à rigidez do sítio onde tais grupos estariam localizados, já que na temperatura em que foram feitas tais medidas, temperatura ambiente, o PVAC se encontram no estado vítreo.

Para testar esta hipótese, as constantes de decaimento dos grupos pirenila covalentemente ligados a PEBD e a PVAC foram medidas em três temperaturas diferentes: duas acima (343 K e a 373 K) e uma próxima da temperatura de transição vítrea do PVAC ( $T_g \approx 310$  K), a 318 K. Novamente, as constantes de decaimento de emissão dos grupos pirenila foram virtualmente monoexponenciais e praticamente não sofreram alterações dentro desta faixa de temperatura (Tabela 18). Desta forma, não foi possível, através dos dados que dispomos encontrar uma explicação para o decaimento inesperadamente longo obtido para os grupos pirenila ligados no PVAC.

A partir dos dados das razões de  $I_1/I_3$  e das constantes de decaimento de fluorescência nos diversos polímeros, é possível se concluir que os grupos pirenila se encontram localizados em microambientes muito complexos cujas propriedades físicas, incluindo a polaridade, não podem ser caracterizadas exclusivamente pelas técnicas de fluorescência em condições estacionárias ou com resolução temporal.

Tabela 18 - Tempos de decaimento de fluorescência dos grupos pirenila ligados covalentemente a PEBD e a PVAC a: 318 K, 342 K e a 373K.  $\lambda_{exc} = 346$  nm;  $\lambda_{em} = 398$  nm.

T (K)		$\tau$ (ns)		$\tau$ (ns)
318	PEBD	$177,9 \pm 0,8$	PVAC	$196,1 \pm 0,9$
343		$174,8 \pm 0,8$		$192,4 \pm 0,8$
373		$170,1 \pm 0,8$		$192,9 \pm 0,7$

A mobilidade das moléculas de PI não ligadas às cadeias poliméricas deve ser um fator importante em sua habilidade para reportar variações maiores da polaridade dentro do mesmo conjunto de filmes poliméricos.

Como conclusão deste tópico da tese pode-se dizer que a metodologia empregada na modificação dos polímeros através de uma reação com o 1-pirenilcarbeno foi satisfatória pois permitiu que fossem obtidos filmes dos homopolímeros e dos copolímeros de EVA com grupos fluorescentes ligados covalentemente às suas cadeias poliméricas.

Além do mais, através das medidas de fluorescência com resolução temporal, foi possível se observar que as constantes de decaimento dos grupos pirenila ligados nas cadeias de todos os filmes poliméricos foram monoexponenciais. Tais resultados indicam que a multiplicidade dos tipos de sítios que existem dentro destes polímeros, que resultam da complexidade morfológica destas matrizes poliméricas, não podem ser determinadas apenas pelas análises das propriedades fotofísicas dos grupos pirenila.

As propriedades fotofísicas dos grupos pirenila ligados nas cadeias poliméricas analisadas, ao contrário do esperado, se mostraram bastante insensíveis à polaridade do meio.

Uma hipótese para explicar este comportamento seria a de que os grupos pirenila ligados, embora sejam sensíveis à polaridade do meio, apresentam uma menor

sensibilidade que o pireno livre, o que poderia ser explicado pela quebra de simetria da molécula com substituintes, que leva a uma alteração nos tipos e simetrias dos acoplamentos vibracionais necessários para permitir a transição eletrônica e o processo de fluorescência.

Uma segunda hipótese para a baixa sensibilidade à polaridade seria a de que tais grupos devem sofrer influência dos sítios que podem ter sido determinados durante o processo de sorção do PDM, ou seja, pelas preferências de solubilidade das moléculas precursoras dos grupos pirenila. Isso poderia explicar o fato de que as cavidades sondadas pelos grupos pirenila devem ser enriquecidas por unidades metilênicas. Desde que grupos blocos de VAC estão distribuídos ao acaso nas cadeias dos copolímeros de EVAs, e os segmentos de cadeias poliméricas alifáticas apresentam uma certa flexibilidade, os grupos pirenila covalentemente ligados aos blocos olefínicos podem promover a formação de sítios hidrofóbicos ao redor destes fluoróforos que devem dificultar a proximidade dos grupos de VAC.

### **III. 2.4b – Processos de relaxações dos polímeros com os marcadores**

Visando-se obter mais informações a respeito dos processos de relaxações das matrizes poliméricas e dos segmentos onde os grupos pirenilas se encontram ligados foram feitas análises das curvas de  $I_F \times T$  para as amostras dos polímeros marcados.

As curvas de  $I_F \times T$  obtidas para os filmes poliméricos contendo os grupos pirenila ligado covalentemente às suas cadeias são mostradas na Figura 48. Estas curvas mostram que os processos de relaxações dos filmes contendo os marcadores ocorrem na mesma faixa de temperatura dos processos detectados com as sondas sorvidas na massa dos polímeros, sendo que a diferença mais visível se refere à variação nas intensidades com que são observados os processos de alteração da intensidade relativa de fluorescência.

#### **a. Processos de relaxações nos PEs com pirenila**

As curvas de  $I_F \times T$  (Figura 48) dos marcadores e das sondas não ligadas, para os PEs, são bastante distintas. Observa-se que os coeficientes angulares dos trechos em que os diferentes processos de relaxações estão ocorrendo são mais pronunciados nas curvas referentes aos marcadores do que nas curvas dos filmes contendo as moléculas sorvidas. Esse comportamento se deve ao fato de que os grupos luminescentes ligados

diretamente aos segmentos estão participando do processo de relaxação e que, por isso, os processos não radiativos de desativação devem ser mais eficientes.

A maior eficiência no processo não radiativo de desativação se dá a partir da temperatura da relaxação- $\gamma_2$ , que está associada a movimentos de cílios na superfície das lamelas, e se intensifica fortemente a partir da relaxação- $\beta_{PE}$  (250 K). Isto demonstra que os sítios reativos se encontram preferencialmente em segmentos laterais e grupos terminais da macromolécula.

Estes dados confirmam, ainda, dados anteriores que demonstram que sondas sorvidas na massa dos polímeros ocupam apenas regiões amorfas e interfaciais mas não penetram no interior dos cristais.

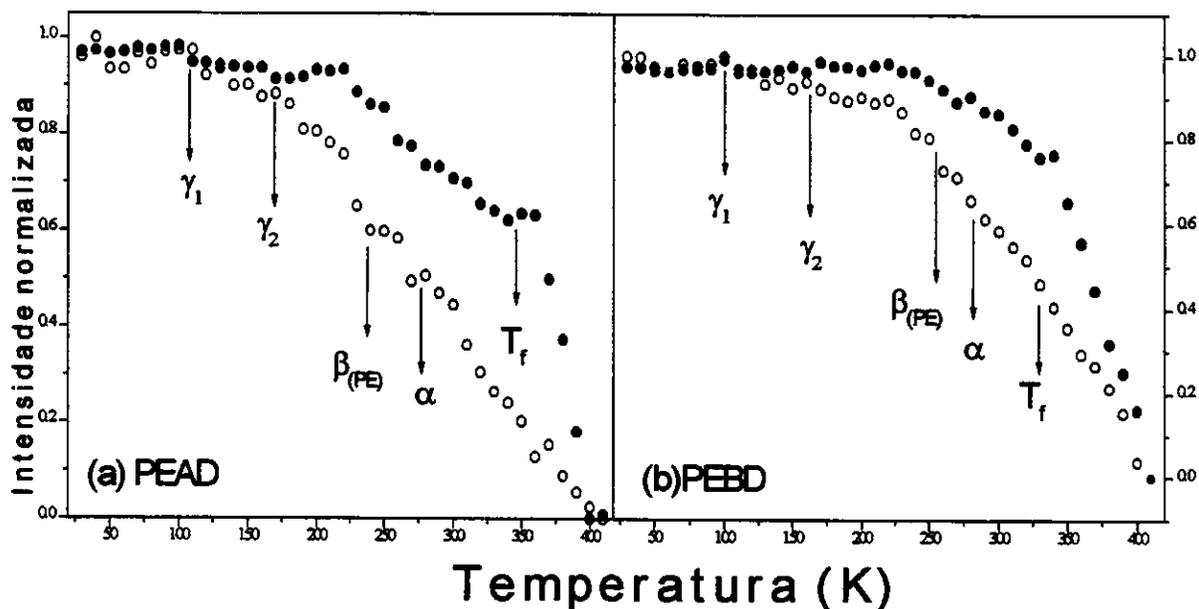


Figura 48 - Curvas de  $I_f \times T$  de (a) PEAD e (b) PEBD contendo grupos pirenila ligados (O) e PI sorvido (●) nas matrizes poliméricas.

#### b. Processos de relaxações no PVAC com pirenila

Na Figura 49 são mostradas as curvas de  $I_f \times T$  obtidas através das medidas dos espectros de fluorescência dos grupos pirenila ligados e do PI sorvido na massa em PVAC.

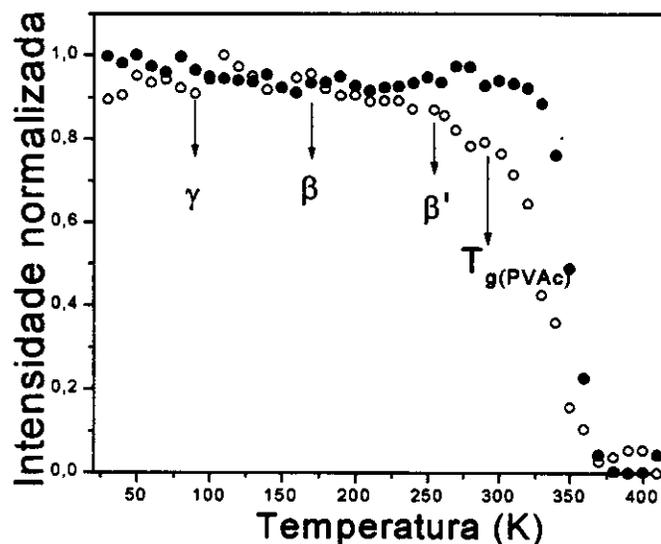


Figura 49 - Curvas de  $I_{\text{FXT}}$  para o PI (●) sorvido e (○) do pirenila ligado em PVAC.

As curvas de  $I_{\text{FXT}}$  para o marcador e para a sonda na matriz de PVAC apresentam praticamente o mesmo perfil até a temperatura de relaxação- $\beta'$  ( $T = 220$  K), que está associada com a isomerização cis-trans do grupo VAC. Verifica-se, também, que as curvas são muito semelhantes na região em que se supõe estar ocorrendo o processo de relaxação- $\beta$ , que é atribuído à rotação dos grupos VACs. Observa-se, ainda, uma forte variação no coeficiente angular das curvas de  $I_{\text{FXT}}$  na faixa de temperatura em que ocorre a transição vítrea do polímero.

Assumindo-se que a ligação do grupo pirenílico se dá preferencialmente na cadeia principal, como proposto, através dos dados fotofísicos, deve-se esperar que as rotações dos grupos VAC sejam igualmente eficientes na desativação dos marcadores e da sonda.

O movimento de isomerização cis-trans deverá também contribuir significativamente para o processo de desativação não radiativa do grupo pirenílico, caso este esteja ligado à cadeia principal. Estes dados são, portanto, coerentes com o modelo proposto de mecanismo de reação para estes grupos.

### c. Processos de relaxações nos EVAs com pirenila

Na Figura 50 são mostradas as curvas de  $I_{\text{FXT}}$  obtidas para os grupos pirenílico ligados nas cadeias dos EVAs.

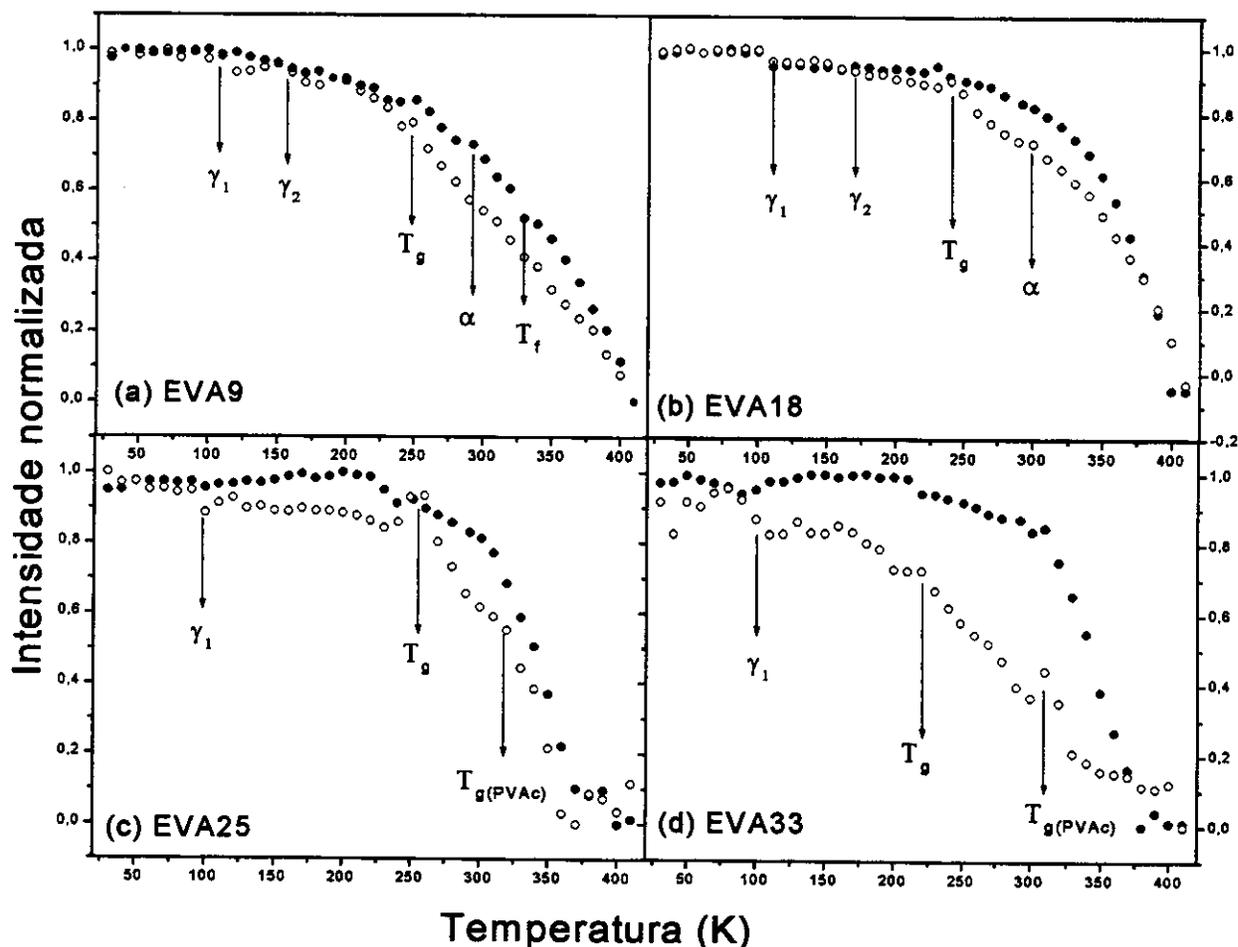


Figura 50 – Curvas de  $I_F \times T$  (●) do PI depositado e (○) do pirenina em: (a) EVA9, (b) EVA18, (c) EVA25 e (d) EVA33.

Nos EVA25 e 33, a partir do processo de relaxação- $\gamma_1$ , já é possível se observar diferença no perfil das duas curvas e essa diferença se torna mais evidente após a ocorrência do processo de transição vítrea da matriz polimérica. Nestas curvas também é possível se notar que os processos  $\beta$ ,  $\beta'$  e  $T_g$  do PVAc são muito pouco evidentes.

Na comparação dos resultados obtidos para os filmes de EVA contendo o marcador com os resultados obtidos para os filmes contendo o PI sorvido é possível se observar um aumento na diferença entre os perfis das curvas de  $I_F \times T$  à medida em que se aumenta o teor de grupos VAc presentes nos copolímeros. Nos EVA9 e 18, os processos começam a ficar diferentes a partir da  $\gamma_2$ , como no caso dos PEs, e se intensificam após o

processo de transição vítrea do copolímero ( $T=250$  K). Nestes copolímeros não se observa a temperatura de fusão dos polímeros marcados, mas é possível se observar o processo de relaxação- $\alpha$ , o que indica que os marcadores estão excluídos das partes cristalinas das matrizes poliméricas.

Tais resultados mostram que a ligação do marcador ocorreu, preferencialmente, nas posições mais próximas aos grupos metilênicos do PE, o que está de acordo com os resultados referentes às relações  $I_1/I_3$  e  $\tau$  destes marcadores.

A comparação entre o perfil das duas curvas serviu, também, para demonstrar que as perdas por pervaporação das moléculas sonda, caso estejam ocorrendo, não são tão efetivas e por isso não comprometem a análise dos resultados obtidos.

## **IV – CONCLUSÕES**

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho foi possível se concluir que todos os objetivos inicialmente propostos foram atingidos. Neste trabalho foi feito um amplo estudo dos processos de relaxações e da micromorfologia dos polietilneos, poli(acetato de vinila) e dos copolímeros de etileno-co-acetato de vinila usando a técnica de espectroscopia de fluorescência.

Através deste trabalho foi possível se observar que, embora as faixas de temperatura em que os processos de relaxações são observados usando a técnica de espectroscopia de fluorescência sejam similares às reportadas usando outras técnicas, os resultados mostrados aqui fornecem informações adicionais para a descrição dos mecanismos das mesmas. Os mecanismos destes processos foram discutidos comparando-se as propriedades dos materiais estirados ou não, das propriedades da superfície e da massa e dos grupos fluorescentes sorvidos e quimicamente ligados nas cadeias poliméricas.

De acordo com os resultados referentes aos processos de relaxações dos copolímeros analisados pode-se dizer que esses processos são bastante complexos. Esta complexidade deve-se ao fato de que os processos de relaxações são resultantes do acoplamento de movimento de grupos metilênicos e de grupos VACs, sendo a contribuição de cada um destes processos dependente do teor de acetato de vinila presente no copolímero.

Ainda, com relação aos copolímeros, pode se observar que existe uma distribuição micro-heterogênea das moléculas sondas nestas matrizes poliméricas: algumas moléculas encontram-se localizadas em regiões próximas a grupos VACs e outras próximas de blocos etilênicos. Desta forma as diferentes propriedades, incluindo os processos de relaxações, de ambos microambientes podem ser analisados. Uma comparação entre os dados obtidos para o AN e o PI permitiu se observar que as diferentes sondas apresentam diferentes sensibilidades aos processos de relaxações, sendo que tal comportamento foi associado às diferenças nos tempos de decaimento de fluorescência e no formato das duas moléculas sonda utilizadas.

Com relação aos diferentes modelos usados na análise dos dados de fluorescência em função da temperatura pode-se concluir que uma função do tipo

Arrhenius não é um modelo adequado para a descrição cinética do comportamento fotofísico das moléculas fluorescentes nas matrizes poliméricas analisadas. A razão disso é que a baixas temperaturas as intensidades de fluorescência são quase independentes da temperatura enquanto que a temperatura maiores os processos de relaxações envolvem movimentos das cadeias poliméricas bastante complexos. Desta forma, mais do que um único valor de energia aparente de ativação deveria ser necessário para a descrição de cada processo de relaxação.

Por outro lado, o outro tipo de análise utilizada, ou seja, a análise dos dados baseada nas medidas da largura à meia altura das bandas dos espectros de fluorescência foram bastante adequadas pois permitiram a obtenção de informações a respeito das temperaturas e das variações dos tempos de relaxações das matrizes poliméricas a partir do efeito do alargamento inhomogêneo dos espectros de fluorescência.

Com relação à análise dos efeitos dos processos de estiramento pode-se concluir que tal processo provoca um deslocamento das sondas, sendo que, no caso dos PEs e dos EVAs com baixo teor de VAC, estas moléculas são deslocadas para região de interface amorfo-cristalino e que nos EVAs com alto teor de VAC, ocorre um deslocamento das moléculas sonda para regiões de interface amorfo-cristalina e para regiões ricas em grupos VAC.

No caso do estudo da superfície das amostras foi possível se observar que, embora as sondas se encontrem sorvidas nas regiões de mesma micropolaridade que na massa, pode-se observar que, em termos de volumes livres, elas se encontram em ambientes diferentes.

Com relação à modificação química dos polímeros pode se concluir que o método utilizado é bastante eficiente. O aprendizado desta técnica é bastante importante para a área de pesquisa de sistemas poliméricos pois permite que seja realizado um número muito grande de experimentos, tais como a realização de experimentos em soluções, que não seriam possíveis caso as moléculas sonda estivessem apenas sorvidas nas matrizes poliméricas.

Finalmente, na análise dos polímeros marcados foi possível observar que os grupos luminescentes se ligam preferencialmente nas seqüências metilênicas e que este grupo passa a ser sensível a uma micropolaridade restrita ao seu diâmetro molecular.

## V - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGGARWAL (1957), S. L.; Sweeting, O. J.; "Polyethylene: preparation, structure and properties." *Chem. Rev.* **57**, 676-724.
- ALBEROLA (1992a), N.; Cavaille, J. Y.; Perez, J.; "Mechanical  $\gamma$  and  $\beta$  relaxations in polyethylene - II. Physical models of the mechanical  $\gamma$  relaxation in polyethylene." *Eur. Polym. J.* **28**, 949-953.
- ALBEROLA (1992b), N.; Cavaille, J. Y.; Perez, J.; "Mechanical  $\gamma$  and  $\beta$  relaxations in polyethylene - I. Glass transition of polyethylene." *Eur. Polym. J.* **28**, 935-948.
- ALLEGRA (1989), G., Corradini, P., Elias, H.G., Geil, P. H., Keith, H. D.; Wunderlich, B.; "Definitions of terms relating to crystalline polymers - IUPAC." *Pure & Appl. Chem.* **61**, 769-785.
- ANADA (1984a), Y.; Kakizaki, M.; Hideshima, T.; "Nuclear magnetic and mechanical relaxations in the gamma - loss band of linear polyethylene irradiated with gamma rays." *Jap. J. Appl. Phys.* **23**, 497-500
- ANADA (1984b), Y.; Kakizaki, M.; Hideshima, T.; "Nuclear magnetic and mechanical relaxations in the gamma - loss band of linear polyethylene treated with fuming nitric acid." *Jap. J. Appl. Phys.* **23**, 247-252 .
- ANDERSON (1984), V. C.; Weiss, R. G.; "Liquid crystalline solvents as mechanistic probes. 12. Solvent anisotropy effects on the bending of hydrocarbon chains in  $\alpha,\omega$ -bis(1-pyrenyl)alkanes." *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 6628-6637.
- ATVARS (1993), T. D. Z.; Sabadini E.; Martins-Franchetti S. M.; "Study of secondary relaxations of polyethylene by photoluminescence technique." *Eur. Polym. J.* **29**, 1259-1264.
- ATVARS (1994), T. D. Z.; Sabadini, E.; Elias, C. A. B.; Talhavini, M.; Martins-Franchetti, S.; "Studies of polymer relaxation processes using luminescent probes." Trends in Photochemistry and Photobiology, vol. 3 pp. Council of Scientific Research Integration (India), 41-53.
- ATVARS (1995), T. D. Z.; Talhavini, M.; "Modificações em um espectrofluorímetro para uso dedicado ao estudo de relaxações em polímeros." *Química Nova* **18**, 298-300.
- AXELSON (1978), D. E.; Mandelkern, L.; "Upper limit to glass temperature of linear polyethylene as determined by high-fiel C-13 Fourier-transform nuclear magnetic-ressonance." *J. Polym. Sci.; Polym.: Phys. Ed.* **16**, 1135-1138

- BHATTACHARJEE (2000), D.; Nukherjee, K.; Misra, T. N.; "Spectroscopic properties of non-amphiphilic 1-pyrene carboxyaldehyde assembled in Langmuir-Blodgett films." *J. Phys. Chem. Solid*, **61**, 751-756.
- BILLMEYER (1984), F. W. Jr.; Textbook of Polymer Science; 3a Ed., New York, John Wiley & Sons, .pp. 361-370.
- BIRKS (1970), J. B.; Photophysics of Aromatic Molecules, Wiley Interscience, UK.
- BOKOBZA (1990), L.; "Investigation of local dynamics of polymer chains in the bulk by the excimer fluorescence technique." *Progr. Polym. Sci.* **15**, 337-360.
- BOYD (1984), R. H.; "Strengths of mechanical  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  relaxation process in linear polyethylene." *Macromolecules*, **17**, 903-911.
- BOYD (1985), R. H.; "Relaxation process in crystalline polymers - experimental behavior - a review." *Polymer*, **26**, 323-347.
- BOYER (1973), R. F.; "Glass temperatures of polyethylene." *Macromolecules*, **6**, 288-299.
- BOYER (1975), R. F.; "Glassy transitions in semicrystalline polymers." *J. Polym. Sci. Symp.*, **50**, 189-242.
- BRANDRUP (1975), J.; Immergut, E. H.; Polymer Handbook; 2a ed. New York; John Wiley & Sons.
- BROGLY (1997), M.; Nardin, M.; Schultz, J.; "Effect of vinylacetate content on crystallinity and second-order transitions in ethylene-vinylacetate copolymers." *J. Appl. Polym. Sci.* **64**, 1903-1912.
- BROWN (1988), M.; "Introduction to thermal analysis", Chapman and Hall, London, pp.211.
- BUERGER (1989), D. E.; Boyd, R. H.; "Subglass relaxation processes - dielectric relaxation in vinyl acetate copolymers." *Macromolecules*, **22**, 2699-2705.
- CASSU (1995), S. N.; "Blendas de poli(álcool vinílico) e poli(vinil pirrolidona): estudo do comportamento de fases." Tese de Mestrado – Unicamp.
- CHATEAUNEUF (1991), J. E.; Liu M. T. H.; "Spectroscopic detection of an arylchlorocarbene-ethyl acetate carbonyl ylide and subsequent oxirane formation." *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 6585-6588.
- CHIHANI (1993), T.; Bergmark, P.; Flodin, P.; "Surface modification of ethylene copolymers moulded against different mould surfaces -1. Surface enrichment by functional groups." *J. Adhesion Sci. Technol.*, **7**, 327- 341.

- CHIHANI (1995), T.; Bergmark, P.; Flodin, P.; "Surface modification of ethylene copolymers molded against different mold surfaces. Part 2. Changes at the outermost surface." *J. Adhesion Sci. Technol.*, 7, 843-857.
- CHRISTOFF (1999), M., Atvars T. D. Z.; "Phosphorescent probes in studies of secondary relaxation of amorphous polystyrene and poly(n-alkyl methacrylate)s." *Macromolecules*, 32, 6093-6101.
- COLTRO (1995), L.; Dibbern-Brunelli, D.; Elias, C. A. B.; Talhavini, M.; Oliveira, M. G.; Atvars, T. D. Z.; "Fluorescence spectra of anthracene dissolved in vinylic and olefinic polymers." *J. Braz. Chem. Soc.* 6, 127-133.
- COMPAN (1996), V.; Diaz-Calleja, R.; Ribes, A.; Andrio, A.; López, Ma. L.; Riande, E.; "Mechanical relaxations and diffusive changes in linear low density polyethylene (LLDPE) films subjected to induced stretching." *J. Appl. Polym. Sci.* 60, 767-778.
- COOPER (1972), J. W.; McGrum, N. G.; "Anomalous internal-friction in linear polyethylene at low temperatures." *J. Mater. Sci.* 7, 1221.
- CREARY (1986), X.; "Tosylhydrazone salt pyrolyses: phenyldiazomethanes." *Org. Synth.* 207-216.
- DANIELS (1989), D. A.; Polymer structure and properties, Technomic; Publishing Co. Inc, Pennsylvania.
- DAVIES (1973), G. T.; Eby, R. K.; "Glass transition of polyethylene – volume relaxation." *J. Appl. Phys.* 44, 4274-4281.
- DE OLIVEIRA (1992), M. G.; Atvars, T. D. Z.; "Estudo de propriedade de polímeros através de sondas fotocromáticas", Tese de doutorado, IQ-Unicamp.
- DECHTE (1982), R. J. J.; Axelson, D. E.; Dekmezian, A.; Glotin, M.; Mandelkern, L.; "An analysis of the  $\beta$ -transition of linear and branched polyethylenes by  $^{13}\text{C}$ -NMR." *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 20, 641-650.
- DEKKERS (1974), J. J.; Hoomweg, G. Ph.; Maclean, C.; Velthorst, N. H.; "Emission spectra of naphtalene, anthracene and naphtalene oriented in stretched polyethylene and in shpolskii matrices." *Chem. Phys.* 5, 393-407.
- DIBBERN-BRUNELLI (1993), D.; "Aplicação da microscopia ótica de fluorescência ao estudo de polímeros e blendas poliméricas de PVA/PVAC." Tese de Doutorado; IQ-Unicamp.
- DLUBEK (2000), G.; Lüpke, Th.; Stejny, J.; Alam, M. A.; Arnold, M.; "Local free volume in ethylene vinyl acetate copolymers: a positron lifetime study." *Macromolecules* 33, 990-996.

- FAETTI (1999), M.; Giordano, M.; Leporini, D.; Pardi, L.; "Scaling analysis and distribution of the rotational correlation times of a tracer in rubbery and glass poly(vinyl acetate): An electron spin resonance investigation." *Macromolecules* **32**, 1876-1882.
- FRISCH (1994-1995), M. J.; Frisch, A.; Foresman, J. B.; in *Gaussian 94 User's Reference*, Gaussian, Inc., Pittsburgh.
- FUKUI (1977a), S.; Hideshima, T.; "Stress relaxation study of  $\gamma$ -loss band in linear polyethylene." *Jpn. J. Appl. Phys.* **16**, 159-166.
- FUKUI (1977b), S.; Hideshima, T.; "Effect of nitric acid treatment on  $\gamma$ -loss band in linear polyethylene." *Jpn. J. Appl. Phys.* **16**, 497-503.
- GALUSKA (1994), A. A.; "Surface characterization of EVA copolymers and blends using XPS and ToF-SIMS." *Surface and interfaces analyses* **21**, 703-710.
- GLOTIN (1983), M.; Domszy, R.; Mandelkern, L.; "A Raman spectroscopy study of solution crystallized polyethylene." *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **21**, 285-294.
- GRASELLI (1975), J. G.; Ritchey, W. M.; *Atlas of spectral data and physical constants for organic compounds*, 2<sup>nd</sup> Ed., CRC Press: Cleveland, Ohio, vol. IV, p. 369.
- GUILBUALT (1990), G. G.; "Practical Fluorescence", 2<sup>a</sup> ed., Marcel Dekker, Inc., NY.
- HE (1992), Z.; Hammond, G. S.; Weiss, R. G.; "New methods for determination of dopant site distributions and dopant rates of diffusion in low density polyethylene films with covalently attached anthryl groups: fluorescence quenching by N, N-dimethylaniline in unstretched, stretched, and swelled films." *Macromolecules*, **25**, 1568-1575.
- HENDRA (1991), P. J.; Passingham, C.; Jones, S. A.; "The effect of cold treatment on the  $\beta$ -relaxation of low density polyethylene." *Eur. Polym. J.* **27**, 127-134.
- HENKEL (1984), R. N.; "Polyethylene and ethylene copolymers." In: McGraw-Hill. *Modern Plastic Enciclopedia*, 10; v. 61, p. 59-70.
- HIRAYAMA (1972), S.; "Photochemical reactions of aromatic aldehydes and ketones." *Rev. Phys. Chem. Jpn.* **42**, 49-74.
- HITE (1986), P. R.; Krasnansky, R.; Thomas, J. K.; "Spectroscopic investigations of surfaces using aminopyrene." *J. Phys. Chem.* **90**, 5795-5795.
- HOFFMAN (1966), J. D.; Williams, G.; Passaglia, E.; "Analysis of alpha, beta and gamma relaxations in polychlorotrifluoroethylene and polyethylene - dielectric and mechanical properties." *J. Polym. Sci.* **C14**, 173.
- HOYLE (1987), C. E.; "Overview of polymer photophysics." In: *Photophysics of Polymers*, Hoyle, C. E.; Torkelson, J. M. (Eds); ACS Symposium series, 358, American Chemical Society, Washington, cap. 1, 2-7.

- ITAGAKI (1990), H.; Horie, K.; Mita, I.; "Luminescent probe studies of the microstructure and mobility of solid polymers." *Prog. Polym. Sci.* **15**, 361-424.
- JANG (1982), Y. T.; Phillips, P. J.; Thulstrup, E. W.; "Some comments on the mechanism of orientation of organic solutes in stretched polyethylene." *Chem. Phys. Lett.* **93**, 66-73.
- JANG (1985), Y. T.; Parikh, D.; Phillips, P. H.; "The influence of morphology on the dielectric and dynamic mechanical-behavior of linear low density polyethylene." *J. Polym. Sci.* **23**, 2483-2498.
- JENKINS (1990), R. M.; Weiss, R. G.; "Dynamic and static fluorescence from  $\omega$ -(1-pyrenyl) alkanolic acids and "nonanchored" pyrenyl molecules as probes of local environments and phase changes in the gel and middle phases of aqueous potassium stearate, rubidium stearate and potassium stearate/1-octadecanol." *Langmuir* **6**, 1408-1416.
- JENKINS (1992), R. M.; Hammond, G. S.; 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.
- JING (1990), D. P.; Bokobza, L.; Monnerie, L.; Collart, P.; De Schryver, F. C.; "Investigation of local molecular motions in bulk polymers through the emission properties of an intramolecular excimer-forming probe." *Polymer* **31**, 110-114.
- KAKIZAKI (1973), M.; Hideshima, T.; "Multiple relaxation in alpha-loss and gamma-loss bands of polyethylene." *J. Macromol. Sci. Phys.* **8**, 367-387.
- KAKIZAKI (1985), M.; Kakudate, T.; Hideshima, T.; "Comparative study of dielectric, mechanical, and nuclear magnetic relaxations in linear polyethylene. II. Relaxation spectroscopy of the  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  loss bands with special emphasis on fine structure." *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **23**, 809-824.
- KAKUDATE (1985a), T.; Kakizaki, M.; Hideshima, T.; "Comparative study of dielectric, mechanical and nuclear magnetic relaxations of linear polyethylene. I. Broad-line NMR investigation of line structure of the  $\alpha$  loss band observed by dielectric and mechanical measurements." *Jpn. J. Appl. Phys.* **23**, 787-808.
- KALYANASSUNDARAM (1977), K.; Thomas, J. K.; "Environmental effects on vibronic band intensities in pyrene monomer fluorescence and their application in studies of micellar systems." *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2039-2044.
- KARPOVICH (1995), D. S.; Blanchard, G. J.; "Relating the polarity – dependent fluorescence response of pyrene to vibronic coupling achieving a fundamental understanding of the PY polarity scale." *J. Chem. Phys.* **99**, 3951-3958.

- KHANA (1985), Y. P.; Turi, E. A.; Taylor, T. J.; Vickroy, V. V.; Abbott, R. F.; "Dynamic mechanical relaxations in polyethylene." *Macromolecules* **18**, 1302-1309.
- KLOPFER (1997), M. H.; Bokobza, L.; Monnerie, L.; "Analysis of polymer mobility by fluorescence spectroscopy." *Macromol. Symp.* **119**, 119-128.
- KLOPFER (1998), M. H.; Bokobza, L.; Monnerie, L.; "Effect of vinyl content on the viscoelastic properties of polybutadienes and polyisoprenes - monomeric friction coefficient." *Polymer* **39**, 3445-3449.
- KONWERSKA-HRABOWASKA (1978), J.; "Solvent-shift effects in polymeric matrix." *J. Molec. Struct.* **45**, 95-100.
- KROSCWITZ (1989), J. I.; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; 2<sup>nd</sup> ed.; John Wiley & Sons, New York, 17, 393.
- KUMAR (1997), S. A.; Thomas, S.; Kumaran, M. G.; "Transport of aromatic hydrocarbons through poly(ethylene-co-vinyl acetate) membranes." *Polymer* **38**, 4629-4640.
- LAKOWICZ (1991), J. R., "Topics in Fluorescence Spectroscopy", Vol 2, Plenum Press, NY& London.
- LAKOWICZ (1999), J. R.; "Principles of fluorescence spectroscopy", pp. 95, 2nd Edition, Kluwer Academic/Plenum Publishers, NY.
- LANGLIDE (1983), F. W.; Gisin, M.; Thulstrup, E. W.; Michl, J.; "Alignment of solutes in stretched polyethylene. Determination of five second and fourth moment the orientation 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.
- LAREDO (1999), E.; Suarez, N.; Bello, A.; Rojas de Gáscue, B.; Gomez, M. A.; Fatou, J. M. G.; " $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  relaxations of fictionalized HD polyethylene: a TSDC and a mechanical study." *Polymer* **40**, 6405-6416.
- MARK (1986), H.F.; Bilabes, N. M.; Overberger, C. G.; G. Menses (ed.), *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed., Wiley Interscience, New York, p.6.
- MARTINS (2001), T. D.; "Fotofísica de hidrocarbonetos aromáticos condensados em matrizes poliméricas vinílicas – Mecanismo de alargamento espectral." Tese de Mestrado - IQ – Unicamp.
- MARTINS-FRANCHETTI (1993), S. M.; Atvars, T. D. Z.; "Photoluminescence study of  $\beta$  relaxation of polyethylene blends." *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1591-1599.
- MARTINS-FRANCHETTI (1995), S. M.; Atvars, T. D. Z.; "Study of low-density polyethylene-polyvinylchloride blend secondary relaxation by photoluminescence." *Eur. Polym. J.*; **31**, 467-474.

- MASHIMO (1982) S.; Nozaki, R.; Yagikara, S.; Takeishi, S.; "Dielectric relaxation of polyvinyl acetate." *J. Chem. Phys.* 77, 6259-6262.
- MATSUOKA (1992), S., "Relaxation Phenomena in polymers", Hansen Verlag, Munich.
- MAURIN (1991), M. B.; Dittert, L. W.; Hussain, A. A.; "Thermogravimetric analysis of EVA copolymers with Fourier - transform infrared – Analysis of the pyrolysis products." *Thermochimica Acta* 186, 97-102.
- MAURIN (1992), M. B.; Pang, J. W. C.; Hussain, M. A.; "Thermogravimetric analysis of ethylene-vinyl acetate copolymer with dynamic heating rates." *Thermochimica Acta* 209, 203-207.
- McEVOY (1998), R. L.; Kause, S.; Wu, P.; "Surface characterization of ethylene vinylacetate (EVA) and ethylene acrylic acid (EAA) copolymers using XPS and AFM." *Polymer* 39, 5223-5239.
- McGRATTAN (1994), B. J.; "Examining the decomposition of ethylene-vinyl acetate copolymers using TG/GC/IR". *Appl. Spectrosc.* 48, 1472-1476.
- MEIROVITCH (1984), E.; "ESR observations on stretching-induced molecular mobility and partitioning among sites in polyethylene films." *J. Phys. Chem.*, 88, 2629-2635.
- MIGUEL (2001), M. D.; "Association of surfactants and polymers studied by luminescence technique." *Adv. In Colloid and Interface Sci.* 89, 1-23.
- MICHL (1986), J.; Thulstrup, E. W.; "Spectroscopy with polarized light.", VCH, New York.
- MICHL (1987), J.; Thulstrup, E. W.; "Ultraviolet and infrared linear dichroism polarized light as a probe of molecular and electronic structure." *Acc. Chem. Res.* 20, 192-199.
- MITCHL (1995), J.; Thulstrup, E. W.; "Spectroscopy with polarized light: solute alignment by photoselection in liquids crystals, polymers and membranes." VCH Publishers Inc. (USA), 2a Ed.; 359.
- MONNERIE (1986), L.; "Photophysical and photochemical tools in polymer science", 371-396.
- MORAWETZ (1986), H.; "Fluorescence phenomena useful for the study of polymers." in Winnik, M. A. (Ed.); Photophysical and photochemical tools in polymer science. 1-13 Reidel Publishing Company.
- MURAYAMA (1988), T.; "Encyclopedia of polymer Science and Engineering", 2<sup>a</sup> ed., John Wiley and Sons, New York, vol. 5 p.299-329.
- MURTHY (1990), S. S. N.; "The dielectric-relaxation studies on poly(vinyl acetate) - Comment." *J. Chem. Phys.* 92, 2684-2685.

- NACIRI (1989), J.; Weiss, R. G.; "New methods for the 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**, 3928-3936.
- NIELSEN (1960), L. E.; "Transitions in ethylene polymers." *J. Polym. Sci.* **42**, 357-366.
- NOZAKI (1987), R.; Mashimo, S.; "Dielectric-relaxation measurements of poly(vinyl acetate) in glassy state in the frequency-range 10<sup>6</sup>-10<sup>8</sup> Hz." *J. Chem. Phys.* **87**, 2271-2277.
- O'CONNOR (1979), D. V. O.; Ware, W. R.; Andre, J. C.; "Deconvolution of fluorescence decay curves. A critical comparison of techniques." *J. Phys. Chem.* **83**, 1333-1343.
- OHTA (1994), Y.S.; Yasuda, H.; "The influence of short branches on the alpha relaxation, beta relaxation and gamma-relaxation processes of ultrahigh strength polyethylene fibers." *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **32**, 2241-2249.
- PHILLIPS (1990), P. J.; "Mechanism of orientation of aromatic molecules by stretched polyethylene." *Chem. Rev.* **90**, 425-436.
- PIÉROLA (1992), I. F.; Horta, A.; "Fotofísica: aplicación al estudio de sistemas poliméricos." *Rev. Iberoamericana Polim.* **1**, 49-78.
- PLATZ (1996), M. S.; Olson, D. R.; "Direct observation of the ylides formed upon reaction of cyclopentadienylidene with acetic anhydride, dimethyl carbonate, ethyl acetate and acetone." *J. Phys. Org. Chem.* **9**, 689-694.
- POPLI (1983), R.; Mandelkern, L.; "The transitions in ethylene copolymers: the  $\beta$  transition." *Polym. Bull.* **9**, 260-267.
- POPLI (1984), R.; Glotin, M.; Mandelkern, L.; "Dynamic mechanical studies of  $\alpha$  and  $\beta$  relaxations of polyethylene." *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **22**, 407-448-5914.
- PRADO (2000), E. A.; Yamaki, S. B.; Atvars, T. D. Z.; Zimmerman, O. E.; Weiss, R. G.; "Static and dynamic fluorescence of pyrene as probes of site polarity and morphology in ethylene-co-vinyl acetate (EVA) films." *J. Phys. Chem. B*: **104**, 5905-5914.
- PRADO (2001), E. A.; "Estudo de relaxações em copolímeros de etileno-acetato de vinila por fotoluminescência e análise dinâmico-mecânica." Tese de Doutorado – Unicamp.
- RAMELOW (1994), U. S.; Guidry, C. N.; "Correlations between differential scanning calorimetry and infrared-spectroscopy for copolymer analysis of ethylene-vinyl acetate." *Microchem. J.*, **50**, 57-67.
- RANGARAJAN (1996), B.; Coons, L. S.; Scanton, A. B.; "Characterization of hydrogels using luminescence spectroscopy." *Biomaterial.*, **17**, 649-661.

- ROYAL (1992), J. S.; Torkelson, J. M.; "Molecular-scale asymmetry and memory behavior in poly(vinyl acetate) monitored with mobility-sensitive fluorescent molecules." *Macromolecules* **25**, 1705-1710.
- SABADINI (1989), E.; Atvars, T. D. Z.; "Estudo de relaxações em polímeros usando sondas luminescentes." *Química Nova*, **12**, 318-324.
- SATO (1981), Y.; "Dielectric gamma-relaxation in polyethylene at low-temperature." *J. Appl. Polym. Sci.* **26**, 27-39.
- SHALABY (1981), S. W.; "Thermoplastic polymers." em Turi, E. A.; Thermal characterization of polymeric materials, Academic press, Orlando, p. 225.
- SILVA (1991), S.; Olea, A. F.; Thomas, J. K.; "Photochemistry of 1-pyrenyldiazomethane." *Photochem. Photobiol.* **54**, 511-516.
- SINGHAL (1996), A.; Fina, L. J.; "Dynamical two-dimensional infra-red spectroscopy of the crystal-amorphous interphase region in low-density polyethylene." *Polymer*, **37**, 2335-2343.
- SINNOTT (1966), K. M.; "Mechanical relaxations in single crystals of polyethylene." *J. Appl. Phys.* **37**, 3385-3400.
- SMITH (1992), G. D.; Liu, F.; Devereaux, R. W.; Boyd, R. H.; "Subglass relaxations. Mechanical versus dielectric relaxations in poly(vinyl acetate) and its ethylene copolymers." *Macromolecules* **25**, 703-708.
- SOMMERSALL (1974), A. C.; Dan, E.; Guillet, J. E.; "Photochemistry of ketone polymers. 1. Phosphorescence as a probe of subgroup motion in polymers at low-temperatures." *Macromolecules* **7**; 233-244.
- SONDARARAJAN (1988), N.; Jackson, J. E.; Platz, M. S.; Liu, M. T. H.; "Kinetics and spectroscopy of ylids from reaction of p-substituted phenylchlorocarbenes with acetone." *Tetrahedron Lett.* **29**, 3419-3422.
- SOUTAR (1995), I.; Swanson, L.; "Applications of luminescence spectroscopy to the study of polymers." em Allen, N. S.; Edge, M.; Bellono, I. R.; Selli, E.; Current Trends in Polymers Photochemistry , New York.
- STEENSTRUP (1997), F. R.; Christensen, K.; Svane, C.; Thulstrup, E. W.; "Aligned solutes in stretched polyethylene: uniaxiality and temperature effects.;" *J. Mol. Structure* **408**, 139-148.
- STEHLING (1969), F. C.; Mandelkern, L.; "Glass transitions in polymer crystals prepared from dilute solution." *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Letter.* **7**, 255-265.
- STEVENS (1984), W.; Basch, H.; Krauss, J.; "Basis set CEP-31G.;" *J. Chem. Phys.* **81**, 6026.

- TALHAVINI (1995), M.; "Espectroscopia eletrônica aplicada ao estudo de relaxação em polímeros estirados." Tese de Mestrado IQ – Unicamp.
- TALHAVINI (1996), M.; Atvars, T. D. Z.; Cui, C.; Weiss, R. G.; "Characterization of static and dynamic properties of a low-density polyethylene. Evidence for translocation of fluorescent probes upon stretching and determination of relaxation processes at mesoscopic level." *Polymer* **37**, 4365-4374.
- TALHAVINI (1998), M.; Atvars, T. D. Z.; Schurr, O.; Weiss, R. G.; "Translocation of fluorescent probes upon stretching of low density polyethylene films. Comparison between "free" and covalently attached anthryl groups." *Polymer* **39**, 3221-3232.
- TAZUKE (1986), S.; Winnik, M. A.; "Fluorescence and phosphorescence spectroscopy in polymer systems: a general introduction." in *Photophysical and Photochemical Tools in Polymer Science*; Winnik MA (editor), D. Riedel; Dordrecht; p. 15-42.
- THULSTRUP (1989), E. W.; Michl, J.; "Elementary, polarization spectroscopy.", VCH Publishers Inc. 1<sup>st</sup> Ed., New York.
- TIERA (1997), M. J.; Neumann, M. G.; "Anthracene-bound fluorescence studies of methacrylic acid-co-methyl methacrylate copolymers." *J. Braz. Chem. Soc.* **6**, 191-197.
- TOYNBEE (1986), J., Soutar I.; "Luminescence studies of molecular mobility in the polymeric solid-state" in *Photophysics of Polymers*; Hoyle, C. E., Torkelson, J. M. (editors), American Chemical Society; Washington, p. 123.
- VIGIL (1997), M. R.; Bravo, J.; Atvars, T. D. Z.; Baselga J.; "Photochemical sensing of semicrystalline morphology in polymers: pyrene in polyethylene." *Macromolecules* **30**, 4871-4876.
- WALTERS (1992-1996), P.; Stahl, M.; "Babel version 1.6. "
- WESTPHAL (1996), S. P.; Ling, T. K.; Woo, L.; "Polyethylene structural heterogeneity by thermal and rheological techniques." *Thermochim. Acta* **272**, 181-189.
- WETTON (1986), R. E., "Dynamic Mechanical Thermal Analysis of Polymer and related Systems" in *Developments in Polymer Characterization*, Elsevier Applied Sci. Publishers, London, 179-221.
- WINNIK (1986), M. A.; "Luminescence techniques applied to the study of morphology of prototype industrial materials." in *Photophysical and Photochemical Tools in Polymer Science*; Winnik MA (editor), D. Riedel; Dordrecht; p. 611-627.
- WINNIK (1987), M. A.; "Luminescence Techniques applied to polymer surfaces." in *Feast, W. J.; Munro, H. S.; Polymer Surfaces and Interfaces*; John Willey & Sons, Chichester, 1-31.

- WOO (1994), L.; Ling, M. T. K.; Westphal, S. P.; "Dynamic-mechanical studies on secondary relaxations of ethylene copolymers." *Thermochim. Acta* **243**, 147-154.
- WUNDERLICH (1981), B.; "The basis of thermal analysis." in Turi, E. A.; "Thermal characterization of polymeric materials." Academic Press, Orlando, 172.
- YAMADA (1982), Y.; Kakizaki, M.; Hideshima, T.; "Stress relaxation study of fine structure of  $\gamma$ -loss band of branched polyethylene." *Jap. J. Appl. Phys.* **21**, 352-358.
- YAMAKI (1996), S. B. ; Atvars, T. D. Z.; "Estudo de polímeros vítreos através do uso de sondas moleculares fotocromáticas." Tese de Mestrado, IQ-Unicamp.
- YE (1997), J. Y.; Hattori, T.; Nakatsuka, H.; "Microscopic dynamics of the glass transition investigated by time-resolved fluorescence measurements of doped chromophores." *Phys. Rev. B* **56**, 5286-5296, e referências contidas neste.
- YU (1992), J. W.; Earvolino, P.; Berg M.; "Solvent-electronic state interactions measured from the glassy to liquid state. 2 - Fluorescence line narrowing spectroscopy in glycerol." *J. Chem. Phys.* **96**, 8750-8756.
- ZHAO (1994), W. W.; Zhong, X. G.; Yu, L.; Zhang, Y. F.; Sun, J. Z.; "Determination of vinyl acetate content in ethylene-vinyl acetate copolymers by thermogravimetric analysis." *Polymer* **35**, 3348-3350.
- ZIMERMAN (1998a), O. E.; Cui, C.; Wang, X.; Atvars, T. D. Z.; Weiss, R. G.; "Structural characterization of five polyethylene films and the diffusion of N, N-dimethylaniline within them. Attempted correlations between probe dynamics and pertinent macroscopic and microscopic polymer properties." *Polymer* **39**, 1177-1185.
- ZIMERMAN (1998b), O. E.; Weiss, R. G.; "Static and dynamic fluorescence from  $\alpha,\omega$ -di(1-pyrenyl)alkanes in polyethylene films. Control probes conformations and information about microstructure of the media." *J. Phys. Chem. A* **102**, 5364-5374.
- ZIMERMAN (1999), O. E.; Weiss, R. G.; "Pyrene photochemistry in solid n-alkanes matrices. Comparisons with liquid-phase reactions." *J. Phys. Chem. A*, **103**, 9794-9804.
- ZLATKEVICH (1987), L. "Radiothermoluminescence and transitions in polymers"; 1st ed., Springer Verlag; New York Inc.; p.55-73, 82.

## APÊNDICE I

### PROCESSOS DE RELAXAÇÕES DOS PES, PVAC E DOS EVAS.

	Temperatura (K)	Relaxação	Movimentos
PE	110	$\gamma_1$	Segmentos que se encontram na fase amorfa [Fukui (1977a e b), Anada (1984a e b)]
	160	$\gamma_2$	Segmentos que se encontram na superfície das lamelas [Fukui (1977a e b), Anada (1984a e b)]
	190	$\gamma_3$	Cílios que se encontram na superfície das lamelas [Fukui (1977a e b), Anada (1985), Yamada (1982)]
	240 a 280	$\beta$	Movimentos de cadeias laterais na fase amorfa [Hoffman, (1966)] Transição vítrea [Davies (1973), Alberola (1992), Jang (1985), Boyd (1984 e 1985)]
	310 e 390	$\alpha$	Movimentos ou deformações da macromolécula dentro das regiões interfaciais [Khanna (1985)] Ocorre na fase amorfa, exigindo, porém, a mobilidade dos cristais [Boyd (1984)] Movimentos de unidades da cadeia no interior dos cristais [Popli (1984)]

	Temperatura (K)	relaxação	Movimentos
PVAC	260-280	$\beta'$	Rotação sobre a ligação éster
	180	$\beta$	Rotação sobre a ligação carbono-oxigênio [Royal (1992), Smith (1992)]
	300 - 310	$T_g$	Transição vítrea

	Temperatura (K)	relaxação	Movimentos
EVAs	120	$\gamma$	Segmentos da cadeia principal alifática [Fukui (1977a e b), Anada (1984a e b)]
	180	$\beta$	Rotação dos grupos laterais de acetato de vinila [Royal (1992), Smith (1992)]
	250	$T_g$	Transição vítrea
	270-280	$\beta'$	Rotação sobre a ligação éster [Royal (1992), Smith (1992)]

## APÊNDICE II

### TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA COM RESOLUÇÃO TEMPORAL.

Como foi citado anteriormente, os tempos de decaimento de fluorescência dos fluoróforos são importantes pois fornecem informações complementares à interpretação das medidas utilizando a técnica de fluorescência em condições fotoestacionárias. Dessa forma, este item será dedicado a uma breve descrição da técnica empregada na análise de tempo de decaimento de fluorescência.

Um dos métodos de medidas de tempo de decaimento de fluorescência utilizados é a técnica chamada de Time Correlated Single Photon Counting (TCSPC). Os princípios do TCSPC podem ser entendidos através de uma análise da representação esquemática de um instrumento (Figura 51). [Lakowicz (1999)]

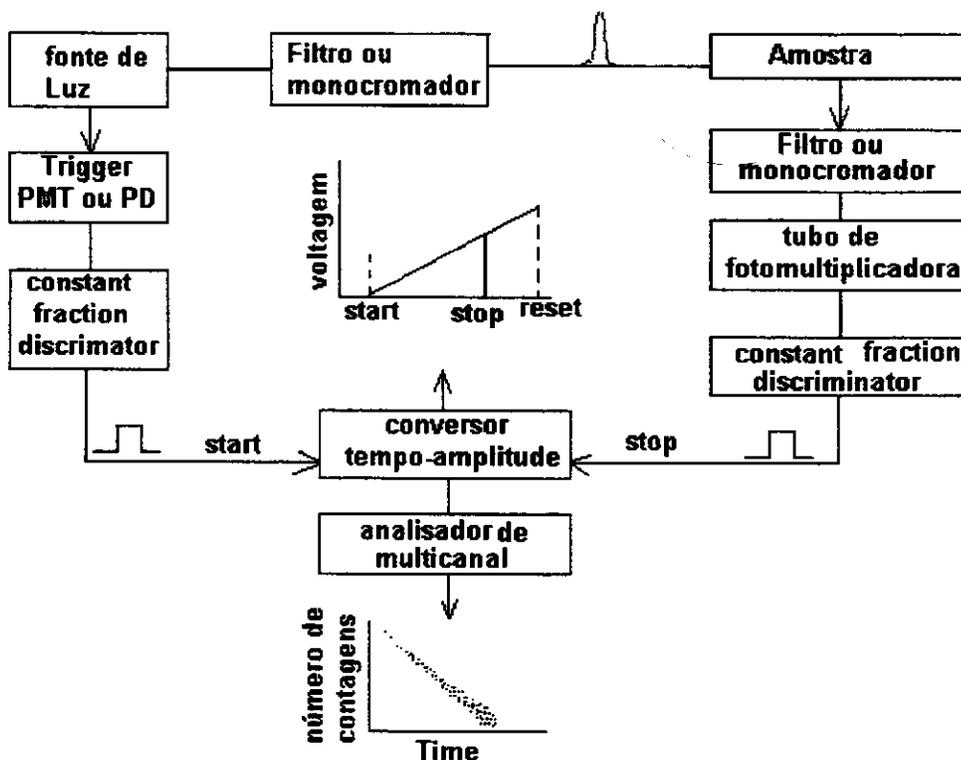


Figura 51- Representação esquemática de um espectrofluorímetro baseado nas medidas de TCSPC. [Lakowicz (1999)]

Os experimentos se iniciam com um pulso de excitação, o qual irá excitar a amostra e iniciará o relógio de medida de tempo. O TCSPC é uma técnica digital de contagem de fótons que são correlacionados com o tempo em relação a um pulso de excitação. O coração deste método é um conversor tempo-amplitude (time to amplitude converter -TAC), o qual pode ser considerado análogo a um cronômetro. [Lakowicz (1999)]

A amostra é repetitivamente excitada usando uma fonte pulsada de radiação que pode ser um laser ou uma lâmpada de alta pressão. Cada pulso é opticamente monitorado por um fotodiodo ou por uma fotomultiplicadora, para produzir um sinal de partida que é usado para engatilhar a rampa de voltagem do TAC. A rampa de voltagem é interrompida quando o primeiro fóton da fluorescência da amostra é detectado. O TAC proporciona um pulso de saída cuja voltagem é proporcional ao tempo entre os sinais de início e de saída. [Lakowicz (1999)]

Um analisador de multicanal (multichannel analyser - MCA) converte esta voltagem para um canal de tempo usando um conversor analógico-digital (ADC). Juntando o resultado de vários pulsos, o MCA constrói um histograma de probabilidade de contagens versus contagem de tempo. O experimento continua até que se tenha coletado mais do que 10.000 contagens no canal do pico. [Lakowicz (1999)]

Suponha-se que uma amostra contendo um fluoróforo é excitada com um pulso infinitamente estreito de luz (função  $\delta$ ); isto resulta em uma população inicial de fluoróforos no estado excitado ( $n_0$ ). Essa população que se encontra no estado excitado decai com uma taxa  $\Gamma+k_{nr}$  de acordo com a equação: [Lakowicz (1999)]

$$\frac{dn(t)}{dt} = -(\Gamma + k_{nr})n(t) \quad \text{Equação 11}$$

Quando  $n(t)$  é o número de moléculas excitadas no tempo  $t$  seguindo a equação,  $\Gamma$  é a taxa emissiva, e  $k_{nr}$  é a taxa de decaimento não radiativo. A emissão é um evento ao acaso e cada fluoróforo excitado tem a mesma probabilidade de emitir em um dado período de tempo. Isto resulta em um decaimento exponencial da população do estado excitado,  $n(t) = n_0 \exp(-t/\tau)$ .

Em um experimento de fluorescência não se observa o número de moléculas excitadas, mas, ao invés disso, o que se observa é a intensidade de fluorescência, que é

proporcional a  $n(t)$ . Dessa forma, a equação acima descrita pode ser escrita em termos de intensidade dependente do tempo. A integração da equação 11 fornece a expressão comum para um decaimento de exponencial simples:

$$I(t) = I_0 \exp(-t / \tau) \quad \text{Equação 12}$$

onde  $I_0$  é a intensidade no tempo zero. O tempo de decaimento de fluorescência  $\tau$  é o inverso da taxa de decaimento total:  $\tau = (\Gamma + k_{nr})^{-1}$ . No geral, o inverso do tempo de decaimento de fluorescência é a soma das taxas que despopulam o estado excitado. O tempo de decaimento de fluorescência pode ser obtido de duas formas diferentes. Este valor pode ser obtido a partir do tempo no qual a intensidade decresce a  $1/e$  de seu valor inicial. Porém, o tempo de decaimento de fluorescência é geralmente determinado a partir da inclinação da curva de  $\log I(t)$  versus  $t$ .

O tempo de decaimento de fluorescência é também uma média do tempo em que um fluoróforo permanece no estado excitado após a excitação do mesmo. Isto pode ser obtido calculando-se o tempo médio  $\langle t \rangle$ , o qual é obtido através da seguinte equação:

$$\langle t \rangle = \frac{\int_0^{\infty} tI(t)dt}{\int_0^{\infty} I(t)dt} = \frac{\int_0^{\infty} t \exp(-t / \tau)dt}{\int_0^{\infty} \exp(-t / \tau)dt} \quad \text{Equação 13}$$

O denominador da Equação 13 é igual a  $\tau$ . Analisando a Equação 13 detalhadamente, é possível encontrar que o numerador é igual a  $\tau^2$ . Dessa forma, para um decaimento na forma de exponencial simples o tempo médio que um fluoróforo permanece no estado excitado é igual ao tempo de decaimento de fluorescência, ou seja:

$$\langle t \rangle = \tau \quad \text{Equação 14}$$

É importante notar que a afirmação acima (Equação 14) não é verdadeira para leis de decaimentos mais complexos, tais como decaimentos multiexponenciais ou decaimentos não exponenciais.

Os dados obtidos através das medidas de fluorescência resolvida no tempo são complexos. Desde 1970 muitos métodos têm sido propostos para as análises dos dados de TCSPC. Dentre os métodos propostos o mais geral e mais confiável é o método dos quadrados mínimos, o qual foi utilizado neste trabalho. [Lakowicz (1999), O'Connor (1979)]

Numa análise usando o método dos quadrados mínimos deve-se iniciar com um modelo o qual se assume que seja capaz de descrever os dados. O objetivo é então obter valores de parâmetros os quais forneçam as melhores sobreposições entre os dados obtidos experimentalmente  $N(t_k)$  e o decaimento calculado  $N_c(t_k)$ , usando valores de parâmetros assumidos. Isto é obtido através da minimização do parâmetro  $\chi^2$ :

$$\chi^2 = \sum_{k=1}^n \frac{1}{\sigma_k^2} [N(t_k) - N_c(t_k)]^2 = \sum_{k=1}^n \frac{[N(t_k) - N_c(t_k)]^2}{N(t_k)} \quad \text{Equação 15}$$

Nesta equação a soma se estende sobre o número ( $n$ ) de canais e  $\sigma_k$  é o desvio padrão de cada dado. O desvio padrão, pela estatística de Poisson, é considerado como sendo a raiz quadrada do número de contagem de fótons: [Lakowicz(1999), O'Connor(1979)]

$$\sigma_k = [N(t_k)]^{1/2} \quad \text{Equação 16}$$

dessa forma, para um canal com 10.000 contagens,  $\sigma_k = 100$ ; e para  $10^6$  contagens,  $\sigma_k = 100$ . A incerteza relativa nos dados diminui quando o número de fótons detectados aumenta. O valor de  $\chi^2$  é a soma dos desvios quadrado entre os valores medidos  $N(t_k)$  e os valores esperados  $N_c(t_k)$ , cada um dividido pelo desvio quadrado esperado para o número de fótons detectados. O principal objetivo deste método é, portanto, obter estimativas dos valores de parâmetros que apresentam as maiores probabilidades de estarem corretos.

## **APÊNDICE III**

### **Cálculo do Volume ocupado pelas moléculas de AN e de PI**

#### **PIRENO**

Copyright (c) 1988,1990,1992,1993,1995 Gaussian, Inc. All Rights Reserved.

This is part of the Gaussian 94(TM) system of programs. It is based on the Gaussian 92(TM) system (copyright 1992 Gaussian, Inc.), the Gaussian 90 (TM) system (copyright 1990 Gaussian, Inc.), the Gaussian 88(TM) system (copyright 1988 Gaussian, Inc.), The Gaussian 86 (TM) system (copyright 1986 Carnegie Mellon University), and the Gaussian 82 (TM) system (copyright 1983 Carnegie Mellon University). Gaussian is a federally registered trademark of Gaussian Inc.

This software is provided under written license and may be used, copied, transmitted or stored only in accord with that written license.

The following legend is applicable only to US Government contracts under DFARS.

#### **RESTRICTED RIGHTS LEGEND**

Use, duplication or disclosure by the US Government is subject to restrictions as set forth in subparagraph (c)(1)(ii) of the Rights in Technical Data and Computer Software clause at DFARS 252.227-7013.

Gaussian, Inc. Carnegie Office Park, Building 6, Pittsburg, PA 15106 USA

The following legend is applicable only to US Government contracts under FAR:

#### **RESTRICTED RIGHTS LEGEND**

Use, reproduction and disclosure by the US Government is subject to restrictions as set forth in subparagraph (c) of the Commercial Computer Software - Restricted Rights clause at FAR 52.227-19. Gaussian, Inc.

Carnegie Office Park, Building 6, Pittsburgh, PA 15106 USA Cite this work as:  
Gaussian 94, Revision D.2, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel P. M. W. Gill, B.

G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D.J., D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.

\*\*\*\*\*  
 Gaussian 94: DEC-AXP-OSF/I-G94RevD.2 1-Mar-1996  
 28-Jul-1999  
 \*\*\*\*\*

%chk=PI

-----  
 #t hf/CEP-31 G volume  
 -----

This Gaussian input file generated by Babel 1.06e  
 -----

Symbolic Z-matrix:

Charge = 0 Multiplicity = 1

H								
C	1	r2						
H	2	r3	1	a3				
C	3	r4	2	a4	1	d4	0	
C	2	r5	1	a5	3	d5	0	
C	4	r6	3	a6	2	d6	0	
C	2	r7	1	a7	3	d7	0	
C	5	r8	2	a8	1	d8	0	
C	6	r9	4	a9	3	d9	0	
H	7	r10	2	a10	1	d10	0	
H	5	r11	2	a11	1	d11	0	
C	5	r12	2	a12	1	d12	0	
C	9	r13	6	a13	4	d13	0	
H	9	r14	6	a14	4	d14	0	
H	13	r15	9	a15	6	d15	0	
C	13	r16	9	a16	6	d16	0	
C	16	r17	13	a17	9	d17	0	
C	16	r18	13	a18	9	d18	0	
C	17	r19	16	a19	13	d19	0	

H	17	r20	16	a20	13	d20	0
H	19	r21	17	a21	16	d21	0
C	19	r22	17	a22	16	d22	0
H	22	r23	19	a23	17	d23	0
C	22	r24	17	a24	17	d24	0
C	11	r25	5	a25	2	d25	0
C	11	r25	5	a25	2	d25	0
H	12	r26	5	a26	2	d26	0

Variables:

r2	1.07685
r3	2.15707
a3	94.13186
r4	1.077
a4	34.36973
d4	179.99938
r5	2.44783
a5	149.5604
d5	-179.99993
r6	1.41277
a6	119.46203
d6	179.99837
r7	1.40634
a7	119.74752
d7	-179.9982
r8	1.43249
a8	89.59496
d8	-179.99948
r9	1.46137
a9	122.04581
d9	0.00043
r10	1.077
a10	120.01428
d10	-0.00194
r11	3.44541
a11	171.23516
d11	-0.00152
r12	1.46138
a12	151.70958
d12	-0.00017
r13	1.36551
a13	121.26986
d13	179.99944
r14	1.07721
a14	118.28916
d14	-0.00063
r15	1.07721
a15	120.44683

	d15	179.99928
	r16	1.46137
	a16	121.26997
	d16	0.00008
	r17	1.41277
	a17	122.04596
d17		179.99883
r18		1.43248
a18		118.69562
d18		0.00065
r19		1.40633
a19		120.5235
d19		179.99908
r20		1.077
a20		119.46174
d20		0.00155
r21		1.07685
a21		119.74775
d21		-179.99871
r22		1.40633
a22		120.50508
d22		0.00238
r23		1.077
a23		120.0144
d23		179.99958
r24		1.41276
a24		120.52325
d24		0.00016
r25		1.07721
a25		20.35459
d25		-179.99401
r26		1.07721
a26		118.28882
d26		0.00367

Z-MATRIX (ANGSTROMS AND DEGREES)  
 CD Cent Atom N1 Length/X N2 Alpha/Y N3 Beta/Z J

1	1H							
2	2C	1	1.076846(1)					
3	3H	2	.157074(2)	1	94.132(26)			
4	4C	3	1.077002(3)	2	34.370(27)	1	179.999(50)	0
5	5C	2	2.447931(4)	1	149.560(28)	3	-180.000(51)	0
6	6C	4	1.412774(5)	3	119.462(29)	2	179.998(52)	0
7	7C	2	1.406336(6)	1	119.748(30)	3	-179.998(53)	0
8	8C	5	1.432487(7)	2	89.595(31)	1	-179.999(54)	0
9	9C	6	1.461368(8)	4	122.046(32)	3	0.000(55)	0
10	10H	7	1.077001(9)	2	120.014(33)	1	-0.002(56)	0

11	11H	5	3.445410( 10)	2	171.235( 34)	1	-0.002( 57)	0
12	12C	5	1.461375( 11)	2	151.710(35)	1	0.000( 58)	0
13	13C	9	1.365510( 12)	6	121.270(36)	4	179.999(59)	0
14	14H	9	1.077210( 13)	6	118.289(37)	4	-0.001(60)	0
15	15H	13	1.077210( 14)	9	120.441(38)	6	179.999(61)	0
16	16C	13	1.461369( 15)	9	121.270( 39)	6	0.000(62)	0
17	17C	16	1.412772( 16)	13	122.046(40)	9	179.999(63)	0
18	18C	16	1.432482( 17)	13	118.696(41)	9	0.001(64)	0
19	19C	17	1.406328( 18)	16	120.523(42)	13	179.999( 65)	0
20	20H	17	1.077002( 19)	16	119.462(43)	13	0.002(66)	0
21	21H	19	1.076845(20)	17	119.748(44)	6	-179.999(67)	0
22	22C	19	1.406334( 21)	17	120.505( 45)	16	0.002( 68)	0
23	23H	22	1.077003(22)	19	120.014(46)	7	180.000(69)	0
24	24C	22	1.412765(23)	19	120.523(47)	17	0.000(70)	0
25	25C	11	1.077210(24)	5	20.355(48)	2	-179.994(71)	0
26	26 H	12	1.077209(25)	5	118.289(49)	2	0.004(72)	0

Framework group C1[X(C16H10)]

Deg. of freedom 72

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	1	-4.628588	0.000011	0.000002
2	6	-3.551742	0.000006	-0.000003
3	1	-3.396330	-2.151463	-0.000017
4	6	-2.853957	-1.220998	-0.000021
5	6	-1.441306	1.240140	-0.000003
6	6	-1.441313	-1.240134	-0.000007
7	6	-2.853942	1.221012	0.000041
8	6	-0.724320	0.000000	-0.000029
9	6	-0.682764	-2.489214	0.000000
10	1	-3.396312	2.151478	0.000047
11	1	1.228537	3.417935	-0.000012
12	6	-0.682742	2.489219	0.000001
13	6	0.682746	-2.489217	0.000002
14	1	-1.228535	-3.417930	0.000007
15	1	1.228510	-3.417938	0.000020
16	6	1.441303	-1.240142	-0.000003
17	6	2.853946	-1.221012	0.000022
18	6	0.724321	-0.000005	0.000004
19	6	3.551739	-0.000010	-0.000003
20	1	3.396310	-2.151482	0.000021
21	1	4.628585	-0.000009	-0.000004
22	6	2.853951	1.221001	-0.000004
23	1	3.396328	2.151464	-0.000017
24	6	1.441316	1.240134	0.000024
25	6	0.682764	2.489219	-0.000042
26	1	-1.228510	3.417937	0.000069

Rotational constants (GHZ): 0.9937553 0.5468484 0.3527406  
 Isotopes: H-1,C-12,H-1,C-12,C-12,C-12,C-12,C-12,C-12,H-1,H-1,C-12,C-12,H-1,H-1,C-12,C-12,C-12,C-12,H-1,H-1,C-12,H-1,C-12,C-12,H-1  
 148 basis functions 296 primitive gaussians  
 37 alpha electrons 37 beta electrons  
 nuclear repulsion energy 461.7333449320 Hartrees.  
 Projected Huckel Guess.  
 Warning! Cutoffs for single-point calculations used.  
 Convergence on energy, delta-E=4.16D-05  
 SCF Done: E(RBF) = -93.4086562300 A.U. after 6 cycles  
 Convq 0.1721D-03 -VIT = 2.3051  
 S\*\*2 0.0000

\*\*\*\*\*  
 Population analysis using the SCF density.  
 \*\*\*\*\*

Alpha occ. eigenvalues	-1.20590 -1.15536 -1.12805 -1.08594 -1.04832
Alpha occ. eigenvalues	-1.02879 -1.00380 -0.97968 -0.86493 -0.86229
Alpha occ. eigenvalues - -0.85278	-0.83557 -0.75878 -0.72100 -0.71522
Alpha occ. eigenvalues -- -0.68769	-0.68003 -0.65300 -0.61813 -0.60355
Alpha occ. eigenvalues - -0.60183	-0.58300 -0.56660 -0.56201 -0.55684
Alpha occ. eigenvalues -- -0.55175	-0.51858 -0.51544 -0.49159 -0.47158
Alpha occ. eigenvalues - -0.46122	-0.45784 -0.39997 -0.36211 -0.34554
Alpha occ. eigenvalues - -	0.29851 -0.25952
Alpha virt. eigenvalues -	0.05911 0.09390 0.12483 0.147030.20897
Alpha virt. eigenvalues -	0.24938 0.25229 0.25243 0.256700.27008
Alpha virt. eigenvalues -	0.27999 0.28117 0.29147 0.293930.30716
Alpha virt. eigenvalues -	0.32190 0.32822 0.34276 0.362330.38313
Alpha virt. eigenvalues -	0.39265 0.39372 0.39594 0.407360.40813
Alpha virt. eigenvalues -	0.41400 0.42066 0.44340 0.450400.45660
Alpha virt. eigenvalues -	0.47278 0.47756 0.49217 0.502230.50296
Alpha virt. eigenvalues -	0.51694 0.51797 0.52889 0.537690.54583
Alpha virt. eigenvalues -	0.54941 0.55051 0.55521 0.575050.58189
Alpha virt. eigenvalues -	0.59029 0.59194 0.59727 0.638260.64195
Alpha virt. eigenvalues -	0.65111 0.65865 0.67749 0.689560.69364
Alpha virt. eigenvalues	0.71167 0.72682 0.73006 0.734400.74670
Alpha virt. eigenvalues	0.75674 0.77061 0.77872 0.780570.78641
Alpha virt. eigenvalues -	0.81833 0.87428 0.88922 0.896340.91549
Alpha virt. eigenvalues -	0.92837 0.96290 0.98554 0.986981.01744
Alpha virt. eigenvalues --	1.03461 1.07232 1.07249 1.074411.11083
Alpha virt. eigenvalues -	1.21900 1.24020 1.27863 1.323771.35863

Alpha virt. eigenvalues --	1.42789	1.44405	1.45079	1.46799	1.52021
Alpha virt. eigenvalues -	1.53077	1.54045	1.62677	1.66234	1.72450
Alpha virt. eigenvalues -	1.78446	2.71303	2.81025	2.84457	2.99210
Alpha virt. eigenvalues	3.01335	3.02610	3.23500	3.91696	4.46941
Alpha virt. eigenvalues	4.65215	5.25930	5.41530	5.55159	5.87365
Alpha virt. eigenvalues -	6.59429				

Condensed to atoms (ali electrons):

Total atomic charges:

	1	
1	H	0.264392
2	C	-0.334058
3	H	0.275184
4	C	-0.371208
5	C	0.284699
6	C	0.284687
7	C	-0.371243
8	C	-0.46821-2
9	C	-0.199348
10	H	0.275185
11	H	0.279625
12	C	-0.199337
13	C	-0.199341
14	H	0.279625
15	H	0.279625
16	C	0.284688
17	C	-0.371224
18	C	-0.46820
19	C	-0.334060
20	H	0.275184
21	H	0.264393
22	C	-0.371239
23	H	0.275184
24	C	0.284713
25	C	-0.199332
26	H	0.279625

Sum of Mulliken charges-- 0.00000

Atomic charges with hydrogens summed into heavy atoms:

	1	
1	H	0.000000
2	C	-0.069666
3	H	0.000000
4	C	-0.096024
5	C	0.284699
6	C	0.284687
7	C	-0.096058
8	C	-0.468212
9	C	0.080277
10	H	0.000000

11	H	0.000000
12	C	0.080288
13	C	0.080284
14	H	0.000000
15	H	0.000000
16	C	0.284688
17	C	-0.096040
18	C	-0.468205
19	C	-0.069667
20	H	0.000000
21	H	0.000000
22	C	-0.096055
23	H	0.000000
24	C	0.284713
25	C	0.080293
26	H	0.000000

Sum of Mulliken charges= 0.00000

ElectrOnic SPatial cxtent (au):  $\langle R^{*2} \rangle = 2282.1217$  Charge= 0.0000 electrons

Dipole moment (Debye):

X= 0.0000 Y= 0.0000 Z= 0.0001 Tot-- 0.0001

Evaluate density.

Using the total density

Monte-Carlo method of calculating Molar volume-: based on 0.001 e/bohr\*\*3 density envelope.

Number of Points Per bohr\*\*3 = 20 CutOff- 1.00D-04

Using the SCF density.

There are 395 points. Will hold 395 in memory.

LenV= 3917908 MDV= 4000000.

Box volume = 7728.692 fraction Occupied=0.225

Molar volume = 1741.402 bohr\*\*3/mol (155.401 em\*\*3/mol)

Recommended a0 for SCRF calculation = 4.85 angstrom ( 9.16 bohr)

1/1/GINC-AFRODITE\SP\RFH\ CEP-31G\C16H10\SAYURI\28-Jul-1999\0\#THF/CE

P-31GVOLUME\This Gaussian input file generated by Babel 1.06e\0,1 \H\C, 1,

1.07684622\R2,2.15707423,1,94.13186383\C,3,1.0770019692,34.36972

734,1,179.99937707,0\C,2,2.44783073,1,149.56040092,3,-179.99992802,0\C

,4,1.41277403,3,119.46202669,2,179.99836657,0\C,2,1.40633578,1,119.747

51941,3,-179.99819526,0\C,5,1.43248675,2,89.59495765,1,-179.99948105.0  
\C,6,1.4613682,4,122.0458132,3,0.00043024,0\R7,1.07700102,2,120.01427 687,1,-  
0.0019357,0\R5,3.44540982,2,171.2351603,1,-0.00151818,0\C,5, i.  
46137511,2,151.70958083.1,-0.00016715,0\C 9,1.36' 55097,6,121.26986242.4  
,179.99943681,0@9,1.07721003,6,118.28915546,4,-0.00063466.0\1-LI3,1.Ó  
7720998,9,120.44082693,6,179.99928337,0\C,13,1.46136887,9,121.26996938  
,6,0.00008418,0\C, 16,1.41277239,13,122.04596067,9,179.99883444,0\C, 16,  
1.43248155,13,118.69561928,9,0.0006492,0\C,17,1.40632848,16,120.523498  
58,13,179.99908455,0\R 17, 1.0'7700172,16,119.46173968,13,0.00154726,0\H  
,19,1.0768453,17,119.74774516,16,-179.99870856,OXC,19,1.4063343,17,120  
.50508121,16,0.00238199,0\H,22,1.07700267,19,120.01440352,17,179.999.58  
466,0\C,22,1.41276486,19,120.52324908,17,0.00016482,0\C, 1 1, 1.0772 lo42,  
5,20.35458913,2,-179.99401268,0\R 12,1.07720946,5,118.28881832,2,0.003  
67046,0\\Version--DEC-AXp-OSFII-G94RevD.2W--93.4086562\RMSD=1.72le-  
04\Dipole=-0.0000008,-0.0000389,-0.0000019\PG=Col [X(C16H10)1\@

THE MOST SERIOUS THREAT AT TO THE SURVIVAL OF MANKIND IS NOT NOW  
IGNORANCE IN TIHE TRADITIONALSENSEF,  
BUT A MORALLY NEUTRAL, AN INSENSITIVE OR INHIBITED HUMAN  
INTELLIGENCE.

- MARGO IEFFERSON IN NEWSWEEK, SEPTEMBER 2, 1974

Job cpu time: 0 days 0 hours 4 minutes 3.9 seconds.

File lengths (MBytes): RWF= 23 Int= 0 D2E= 0 Chk= 4 Scr= 1

*Normal termination of Gaussian 94*

### ANTRACENO

Copyright (c) 1988,1990,1992,1993,1995 Gaussian, Inc. All Rights Reserved.

This is part of the Gaussian 94(TM) system of programs. It is based on the Gaussian 92(TM) system (copyright 1992 Gaussian, Inc.), the Gaussian 90 (TM) system (copyright 1990 Gaussian, Inc.), the Gaussian 88(TM) system (copyright 1988 Gaussian, Inc.), The Gaussian 86 (TM) system (copyright 1986 Carnegie Mellon University), and the Gaussian 82 (TM) system (copyright 1983 Carnegie Mellon University). Gaussian is a federally registered trademark of Gaussian Inc.

This software is provided under written license and may be used, copied, transmitted or stored only in accord with that written license.

The following legend is applicable only to US Government contracts under DFARS.

RESTRICTED RIGHTS LEGEND

\*\*\*\*\*  
 Gaussian 94: DEC-AXP-OSF/I-G94RevD.2 1-Mar-1996 28-Jul-1999  
 \*\*\*\*\*

%chk--an

-----  
 #t hf/CEP-3 1 G volume

-----  
 This Gaussian input file generated by Babel 1.06e

-----  
 Symbolic Z-matrix:  
 Charge = 0 Multiplicity = 1

H							
C	1	r2					
H	2	r3	1	a3			
C	3	r4	2	a4	1	d4	0
C	2	r5	1	a5	3	d5	0
C	4	r6	3	a6	2	d6	0
C	2	r7	1	a7	3	d7	0
C	5	r8	2	a8	1	d8	0
C	6	r9	4	a9	3	d9	0
H	7	r10	2	a10	1	d10	0
H	8	r11	5	a11	2	d11	0
H	5	r12	2	a12	1	d12	0
C	9	r13	6	a13	4	d13	0
H	9	r14	6	a14	4	d14	0
C	13	r15	9	a15	6	d15	0
C	13	r16	9	a16	6	d16	0
H	16	r17	13	a17	9	d17	0
C	11	r18	8	a18	5	d18	0
C	15	r19	13	a19	9	d19	0
H	15	r20	13	a20	9	d20	0
H	19	r21	15	a21	13	d21	0
C	19	r22	15	a22	13	d22	0
H	22	r22	19	a23	15	d23	0
C	17	r24	16	a24	13	d24	0

---

Variables:

r2	1.07701
r3	2.1354
a3	94.57047
r4	1.07734
a4	33.65609
d4	179.99952
r5	2.45188
a5	148.15045
d5	179.99926
r6	1.45202
a6	118.59539
d6	179.99809
r7	1.4494
a7	119.2402
cr7	179.99711
r8	1.45202
a8	90.16019
d8	179.99909
r9	1.41086
a9	121.98733
d9	0.00065
r10	1.07702
a10	119.24024
d10	0.00033
ril	2.15366
all	96.10472
dll	-179.99855
r12	1.07734
a12	151.24438
d12	0.00054
r13	1.41085
a13	121.47441
d13	179.99931
r14	1.07766
a14	119.26252
d14	0.00057
r15	1.45203
a15	121.98731
d15	-179.99756
r16	1.44644
a16	119.26284
d16	0.00314
r17	2.18322
a17	144.4254
d17	179.99824
r18	1.07766
alg	34.85485

d18 -179.9982  
 r19 1.37503  
 a19 120.79658  
 d19 -179.99774  
 r20 1.07734  
 a20 118.59491  
 d20 -0.00181  
 r21 1.07701  
 a21 120.3066  
 d21 179.99772  
 r22 1.44941  
 a22 120.45357  
 d22 0.00331  
 r23 1.07702  
 a23 119.23992  
 d23 179.999  
 r24 1.07734  
 a24 35.72959  
 d24 -0.00352

Z-MATRIX (ANGSTROMS AND DEGREES)

CD Cent Atom N1 Length/X N2 Alpha/Y N3 Beta/Z J

1 1 H									
2	2	C	1	1.077016(1)					
3	3	H	2	2.135398(2)	1	94.570(24)			
4	4	C	3	1.077343( 3)	2	33.656( 25)	1	180.000(46)	0
5	5	C	2	2.451885( 4)	1	148.150(26)	3	179.999(47)	0
6	6	C	4	1.452018( 5)	3	118.595(27)	2	179.998(48)	0
7	7	C	2	1.449404( 6)	1	119.240(28)	3	179.997(49)	0
8	8	C	5	1.452018( 7)	2	90.160(29)	1	79.999(50)	0
9	9	C	6	1.410858( 8)	4	121.987(30)	3	0.001(51)	0
10	10	H	7	1.077016( 9)	2	119.240(31)	1	0.000(52)	0
11	11	H	8	2.153664( 10)	5	96.105( 32)	2	-179.999( 53)	0
12	12	H	5	1.077343( 11)	2	151.244(33)	1	0.001(54)	0
13	13	C	9	1.410848( 12)	6	121.474( 34)	4	179.999(55)	0
14	14	H	9	1.077656( 13)	6	119.263(35)	4	0.001(56)	0
15	15	C	13	1.452027( 14)	9	121.987(36)	6	-179.998(57)	0
16	16	C	13	1.446444( 15)	9	119.263( 37)	6	0.003(58)	0
17	17	H	16	2.183225( 16)	13	144.425(38)	9	179.998(59)	0
18	18	C	11	1.077656( 17)	8	34.855(39)	5	-179.998(60)	0
19	19	C	15	1.375032( 18)	13	120.797(40)	9	-179.998(61)	0
20	20	H	15	1.077343( 19)	13	118.595(41)	9	-0.002(62)	0
21	21	H	19	1.077015(20)	15	120.307(42)	13	179.998(63)	0
22	22	C	19	1.449414(21)	15	120.454(43)	13	0.003(64)	0
23	23	H	22	1.077017(22)	19	119.240(44)	15	179.999(65)	0
24	24	C	17	1.077343(23)	16	35.730(45)	13	-0.004(66)	0

Framework group C1[X(C14H10)1  
 Deg. of freedom 66 Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	1	4.628955	1.250792	0.000095
2	6	3.689173	0.724701	0.000058
3	1	2.500931	2.498963	0.000059
4	6	2.503837	1.421624	0.000033
5	6	2.503835	-1.421625	-0.000036
6	6	1.230813	0.723221	0.000013
7	6	3.689172	-0.724703	-0.000035
8	6	1.230813	-0.723218	-0.000019
9	6	-0.000002	1.412869	0.000014
10	1	4.628954	-1.250797	-0.000060
11	1	-0.000003	-2.490521	-0.000043
12	1	2.500927	-2.498963	-0.000064
13	6	-1.230807	0.723223	-0.000019
14	1	0.000002	2.490525	0.000021
15	6	-2.503840	1.421628	-0.000071
16	6	-1.230807	-0.723221	0.000014
17	1	-2.500924	-2.498967	0.000043
18	6	-0.000004	-1.412869	-0.000045
19	6	-3.689173	0.724706	-0.000056
20	1	-2.500927	2.498967	-0.000054
21	1	-4.628957	1.250791	-0.000058
22	6	-3.689172	-0.724708	0.000084
23	1	-4.628957	-1.250796	0.000109
24	6	-2.503839	-1.421628	0.000057

Rotational constants (GHZ): 2.1126337 0.4438951 0.3668207  
 Isotopes: H-1,C-12,H-1,C-12,C-12,C-12,C-12,C-12,C-12,H-1,H-1H-1,C-12,H-1,C-12,C-12,H-1,C-12,C-12,H-1,H-1,C-12,H-1,C-12  
 132 basis functions 264 primitivo gaussians 33 alpha electrons 33 beta electrons  
 nuclear repulsion energy 370.7683291620 Projected Huckel Guess.  
 Warning! Cutoffs for single-photon calculations used. SCF Done: E(RHF) = -82.4351582640 A.U. after  
 6 cycles Convg = 0.9367D-04 -V/T = 2.3026  
 S\*\*2 = 0.0000

\*\*\*\*\*  
 Population analysis using the SCF density.  
 \*\*\*\*\*

Alpha occ. eigenvalues -- 1.03141	1.19253	-1.15190	-1.09227	-1.07188	-
Alpha occ. eigenvalues -- 0.82287	1.01346	-0.97301	-0.88304	-0.84749	-
Alpha occ. eigenvalues -- 0.65576	0.81686	-0.74997	-0.71020	-0.69080	-
Alpha occ. eigenvalues -- 0.58447	0.64046	-0.63135	-0.61560	-0.59400	-
Alpha occ. eigenvalues -- 0.49357	0.57072	-0.4772	-0.54195	-0.53702	-
Alpha occ. eigenvalues -- 0.40274	0.48800	-0.47933	-0.46779	-0.40908	-
Alpha occ. eigenvalues --	0.34431	-0.30975	-0.25773		
Alpha virt. eigenvalues	-0.05469	0.10744	0.13757	0.16732	0.21873
Alpha virt. eigenvalues --	-0.22535	0.27142	0.27457	0.27994	0.29143
Alpha virt. eigenvalues --	-0.29157	0.29452	0.31790	0.32150	0.32813
Alpha virt. eigenvalues --	0.33293	0.33940	0.36541	0.36881	0.38989
Alpha virt. eigenvalues --	0.39509	0.41322	0.41472	0.43317	0.43390
Alpha virt. eigenvalues --	0.45181	0.47170	0.47665	0.47787	0.48063
Alpha virt. eigenvalues --	0.48204	0.48222	0.49462	0.51450	0.51968
Alpha virt. eigenvalues --	0.53258	0.53359	0.53406	0.53448	0.56592
Alpha virt. eigenvalues --	-0.58386	0.59522	0.59609	0.60078	0.60215
Alpha virt. eigenvalues --	0.61550	0.63254	0.65160	0.66638	0.66901
Alpha virt. eigenvalues --	0.67941	0.68862	0.71011	0.73429	0.76171
Alpha virt. Eigenvalues --	0.78279	0.78331	0.78814	0.79069	0.79167
Alpha virt. Eigenvalues --	0.86097	0.86191	0.89237	0.90255	0.91898
Alpha virt. Eigenvalues --	0.99633	0.99951	1.00186	1.03402	1.07889
Alpha virt. eigenvalues --	1.09217	1.11813	1.14501	1.22470	1.32975
Alpha virt. eigenvalues --	1.42657	1.43737	1.45016	1.47669	1.49447
Alpha virt. Eigenvalues --	1.53107	1.53341	1.59756	1.64767	1.64933
Alpha virt. Eigenvalues --	1.95335	2.39621	2.83274	2.87644	3.04192
Alpha virt. Eigenvalues --	3.14945	3.45890	4.15209	4.18275	4.64637
Alpha virt. eigenvalues --	5.02825	5.38116	5.67741	6.41777	

Condensed to atoms (all electrons):  
Total atomic charges:

1	H	0.256670
2	C	-0.381611
3	H	0.277274
4	C	-0.063930
5	C	-0.063925
6	C	-0.111565
7	C	-0.381613
8	C	-0.111571
9	C	-0.247900
10	H	0.256670
11	H	0.294221

12 H 0.277274  
 13 C -0.111571  
 14 H 0.294222  
 15 C -0.063911  
 16 C -0.111567  
 17 H 0.277274  
 18 C -0.247912  
 19 C -0.381616  
 20 H 0.277273  
 21 H 0.256670  
 22 C -0.381617  
 23 H 0.256669  
 24 C -0.063906

Sum of Mulliken charges-- 0.00000

Atomic charges with hydrogens summed into heavy atoms:

1  
 1 H 0.000000  
 2 C -0.124941  
 3 H 0.000000  
 4 C 0.213344  
 5 C 0.213350  
 6 C -0.111565  
 7 C -0.124943  
 8 C -0.111571  
 9 C 0.046321  
 10 H 0.000000  
 11 H 0.000000  
 12 H 0.000000  
 13 C -0.111571  
 14 H 0.000000  
 15 C 0.213362  
 16 C -0.111567  
 17 H 0.000000  
 18 C 0.046309  
 19 C -0.124946  
 20 H 0.000000  
 21 H 0.000000  
 22 C -0.124949  
 23 H 0.000000  
 24 C 0.213367

Sum of Mulliken charges= 0.00000

Electronic spatial extent (au):  $\langle R^{*2} \rangle = 2180.4478$

Charge= 0.0000 electrons

Dipole moment (Debye):

X= 0.0000 Y= 0.0000 z= 0.0000 Tot-- 0.0000

Evaluate density.

Using the total density.

Monte-Carlo method of calculating molar volume:

based on 0.00 1 e/bohr\*\*3 density envelope.  
 Number of points per bohr\*\*3 = 20 CutOff= 1.00D-04  
 Using the SCF density.

There are 372 points. Will hold 372 in memory.

LenV= 3931852 MDV= 4000000.

Box volume = 6463.144 fraction occupied=0.242

Molar volume = 1563.664 bohr\*\*3/mol (139.540 cm\*\*3/mol)

Recommended a0 for SCRF calculation = 4.69 angstrom ( 8.87 bohr)

```

1\1\GINC-AFRODITE\SP\HF\CEP-3 IG\CI4H10\SAYURI\28-Jul-1999\0\#T HF/CE
P-3 1 G VOLUME\This Gaussian input file generated by Babel 1.06e\O, \H\C, 1,
1.07701576\R2,2.13539807,1,94.57046869\C,3,1.07734284,2,33.6560948,1,179.99952
274,0\C,2,2.45188453,1,148.15045029,3,179.99925751,0\C,411.45201812,3,118.59539
24,2,179.99809102,0\C,2,1.44940391,1,119.24019717,3,179.99710752,0\C,5,1.452018
01,2,90.16018769,1,179.99909467,0\C,6,1.4108583.4,121.9873301,3,0.00065298,0\1t7
,1.07701616,2,119.2402424,1,0.00033185,0\li,8,2.15366369,5,96.10471623,2,-
179.9985534,0@,1.07734
256,2,151.2443774,1,0.00053785,0\C,9,1.41084815,6,121.47441397,4,179.99931229,0
\R9,1.07765587,6,119.2625199,4,0.00057091,0\C,13,1.45202714,9,121.98731304,6,-
179.99755873,0\C, 13,1.4 4 64 4 39,9,119.26284118,6,0.003 13879,0\R
16,2.1832248,13,144.42539836,9,179.99823805,0\C, 1 1,1.0776555
18,34.85485049,5,-179.9982043 I,0\C, 15, 1.37503197,13,120.7965774,9,-179
.99774376,0\R 15,1.07734348,13,118.59490704,9,-0.00181073,OU 19,1.077 O
1497,15,120.30659774,13,179.9977163 I,0\C,19,1.44941369,15,120.4535694
6,13,0.0033138,0\H,22,1.07701691,19,119.23991853,15,179.99899591,0\C,i
7,1.07734251,16,35.7295929,13,-0.00351785,0\Version--DEC-AXP-OSF/I-G94
RevD.2\HF=-82.4351583\RMSD=9.367e-05Upole=-0.0000015,-O.0000143,0.00
00003\PG=CO1 [X(C14H10)]\@
    
```

EF NO USE IS MADE OF THE LABOR OF PAST AGES,  
 THE WORLD MUST REMAIN ALWAYS IN THE INFANCY OF KNOWLEDGE.

- CICERO

Job cpu time: 0 days 0 hours 2 minutes 35.4 seconds.

File lengths (MBytes): RWF= 20 Int-- 0 D2E= 0 Chk-- 4 Scr-- 1

Nomml termination of Gaussian 94