

**Universidade Estadual de Campinas  
Instituto de Química**

**ESTUDO DE POLÍMEROS VÍTREOS ATRAVÉS DO USO  
DE SONDAS MOLECULARES FOTOCROMÁTICAS**

**Tese de Mestrado**



**Sahori Barbosa Yamaki  
Orientadora: Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars**

**Campinas  
1996**



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP

Y14e Yamaki, Sahori Barbosa  
Estudo de polímeros vítreos através do uso de sondas moleculares fotocromática. / Sahori Barbosa Yamaki. -- Campinas. [SP : s.n.]. 1996.

Orientadora: Teresa Did Zambon Atvars.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.

1. Sondas fotocromáticas. 2. Mobilidade de cadeiras. 3. Volumes livres. I. Atvars, Teresa Did Zambon. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

UNIDADE	IQ
NUM. ORDEMADA	
V.	
NUM. DE FOLHAS	28071
NUM. DE VOLUMES	664/96
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	23/07/96
NUM. DE COPIAS	66-1

*Dedico este trabalho a meus pais e meus irmãos  
pelo constante apoio e dedicação.*

## **AGRADECIMENTOS**

À Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars pela amizade e orientação.

Aos meus pais pelo constante apoio e estímulo.

Aos colegas de grupo pela amizade, colaboração e atenção.

Aos funcionários do Instituto de Química pela colaboração.

À CAPES, CNPq, FAPESP e FINEP pelo apoio financeiro.

## Índice

<b>Resumo</b> .....	<i>i</i>
<b>Abstract</b> .....	<i>ii</i>
<b>I.Introdução</b> .....	1
I.1 - Efeito do volume livre sobre a Tg .....	1
I.2 - Plastificantes .....	6
I.3 - Técnicas de análise de volume livre em polímeros .....	11
I.4 - Sondagem fotocromática .....	13
I.4.a - Azobenzeno .....	17
I.4.b - Ditizonato de mercúrio .....	20
I.5 - Cinética de reações reversíveis de foto e termoisomerização .....	22
I.6 - Objetivos .....	28
<b>II.Parte experimental</b> .....	29
II.1 - Materiais .....	29
II.1.a - Ditizonato de Mercúrio (Hg(HDz) <sub>2</sub> ) .....	29
II.1.b - 4 - Dimetil aminoazobenzeno (DAB) .....	29
II.1.c - Polímeros .....	30
II.1.d - Plastificantes e solventes .....	30
II.2 - Preparação dos filmes poliméricos .....	31
II.2.a - Silanização das placas .....	31
II.2.b - Preparação dos filmes poliméricos contendo corante e plastificante .....	32
II.2.c - Estudo da influência do solvente sobre o espectro do DAB .....	32
II.3 - Instrumentos para caracterização dos filmes poliméricos .....	33
II.3.a - Acompanhamento espectroscópico das cinéticas de isomerização das sondas .....	33
II.3.b - Descrição do sistema de irradiação .....	35
<b>III - Resultados e discussão</b> .....	36
III.1 - Massas molares .....	36
III.2 - Análise térmica .....	37
III.3 - Espectros UV-Vis do DAB em solução .....	39
III.4 - Cinética de isomerização do DAB em solução de Dioctilftalato e Dimetilftalato.....	48
III.5 - Cinética dos processos de foto e termoisomerização do DAB e do Hg(HDz) <sub>2</sub> em poliestireno (PS) .....	53

III.5.a - Processo de fotoisomerização .....	53
III.5.b - Processo de termoisomerização .....	57
III.5.c - Cinética de isomerização do Hg(HDz) <sub>2</sub> em Poliestireno (PS) .....	59
III.6 - Cinética do DAB no filme de PS contendo plastificante .....	64
III.6.a - Eficiência do plastificante. Efeito do plastificante sobre a Tg do PS. ....	64
III.6.b - Fotocromismo do DAB e do Hg(HDz) <sub>2</sub> em filmes de PS plasticizado. ....	67
III.7 - Estudo do comportamento cinético do DAB em uma série de polimetacrilatos.....	69
III.7.a - Processo de fotoisomerização do DAB nos filmes de PMMA, PEMA e PBMA..	71
III.7.b - Processo de termoisomerização do DAB nos filmes de PMMA, PEMA e PBMA.	76
<b>IV - Conclusão</b> .....	<b>79</b>
<b>V - Bibliografia</b> .....	<b>80</b>
<b>VI - Apêndice</b> .....	<b>94</b>

## Resumo

### ESTUDO DE POLÍMEROS VÍTREOS ATRAVÉS DO USO DE SONDAS MOLECULARES FOTOCROMÁTICA.

O comportamento cinético do processo de isomerização de duas sondas moleculares fotocromáticas foi usado na análise da mobilidade de cadeias e da distribuição de volumes livres em poliestireno (PS), polimetilmetacrilato (PMMA), polibutilmetacrilato (PBMA) e polietilmetacrilato (PEMA).

As curvas cinéticas foram obtidas através do acompanhamento das mudanças espectrais associadas com o processo de isomerização cis/trans. Foi possível observar que esse tipo de reação ocorre de diferentes maneiras dependendo do ambiente onde a sonda encontra-se dispersa. Quando a sonda encontra-se numa solução a reação de isomerização ocorre através de uma cinética de primeira ordem monoexponencial, por outro lado, quando a sonda encontra-se dispersa numa matriz polimérica no estado vítreo observa-se que a reação não se processa através de uma cinética de primeira ordem e pode ser tratada como um processo bifásico. Este comportamento foi analisado através de um modelo cinético considerando a influência da distribuição de volumes livres sobre a reatividade da sonda.

Os resultados obtidos através da análise do comportamento do DAB e do Hg(HDz)<sub>2</sub>, dispersos em filmes de PS puro e de PS plasticizado sugerem que a reatividade destas duas sondas é controlada pela heterogeneidade dos sítios de reação nas matrizes poliméricas por causa da distribuição de volumes livres.

O DAB foi usado também como uma sonda na análise de uma série de metacrilatos. Neste caso foi possível observar, através das curvas cinéticas, uma correlação entre volumes livres e o número de carbonos da cadeia lateral do polímero. Outra observação importante foi a sensibilidade da cinética de isomerização da sonda em relação ao fenômeno de transição vítrea das matrizes polimérica.

## INVESTIGATION OF VITREOUS POLYMER BY PHOTOCHROMIC MOLECULAR PROBES

The photochromic probes undergo reversible changes in their molecular structure in which at least one direction would be photochemically activated. These changes generally require some molecular movements and for a given probe the reaction proceeds in different ways depending on the nature of the medium in which the reaction occurs.

In this work, the cis/trans isomerization kinetics of two photochromic compounds, p-dimethylaminoazobenzene (DAB) and mercury (II) dithizonate ( $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ ), were used as molecular probe to study the chain mobility and free volume distribution of the polymers (polystyrene (PS), poly(methyl methacrylate) (PMMA), poly(ethyl methacrylate) (PEMA) and poly(butyl methacrylate) (PBMA)).

Kinetic curves were obtained by following the spectral changes associated with the cis/trans isomerization of the probes dissolved in the polymers.

In a dilute solution, these reactions follows first-order kinetics but in the polymeric matrices the curves were treated as a biphasic process. The non-first order progress of isomerization was correlated to a kinetic model considering the influence of the free volume distribution on the reactivity.

DAB and  $\text{Hg}(\text{HDz})_2$  were used to characterize the chain mobility of pure PS and the plasticized PS matrix. The results suggest that the reactivity of these two probes is controlled by the the distribution of local free volume.

The DAB also was used as a probe to analyze a series of polymethacrylates. The cis/trans isomerization was found to be biphasic when this probe was incorporated in PMMA, PEMA and PBMA in the glass state but, was first order in the rubbery polymer matrix, i.e., PBMA at 58°C. The kinetic curves also show that the free volume of these polymers decrease as the number of carbon atoms in the side chains is decreases.

## **I - INTRODUÇÃO**

As aplicações industriais dos polímeros demandam um conhecimento básico de suas características, em particular, a correlação entre suas propriedades macroscópicas (mecânicas e físicas) e microscópicas (a nível molecular).

O conceito de volume livre proposto originalmente por Doolittle tem sido extensivamente utilizado para explicar várias propriedades físicas de materiais poliméricos. Volume livre é considerado como o espaço em excesso não ocupado pelas moléculas do polímero, ou seja, representa o espaço vazio entre estas, sendo que tais volumes resultam dos movimentos térmicos e dos efeitos estéricos das mesmas. O termo “volume livre” ( $V_L$ ) é usualmente definido como a diferença entre o volume total do material ( $V_T$ ) e o volume ocupado por suas moléculas ( $V_m$ ):  $V_L = V_T - V_m$ . [Tager, 1978]

Este conceito é bastante interessante pois, através dele é possível associar uma propriedade em escala molecular, o volume livre, com parâmetros termodinâmicos e cinéticos de polímeros, tais como: pressão, temperatura e tempo [Jean, 1992].

A idéia de que o volume livre desempenha um papel fundamental na determinação da mobilidade molecular das matrizes poliméricas tem sido usada com sucesso para interpretar vários fenômenos de “bulk”, tais como: influência da temperatura sobre a viscosidade e condutividade iônica [Simpson, 1993], mecanismo de plastificação [Scandola, 1982; Coughlin, 1991; Storey, 1989; Borek, 1995; Kalachandra, 1987], cristalinidade [Nicolau, 1993; Zipper, 1994], o efeito da massa molar sobre a  $T_g$  [Ferry, 1980], etc.... Além do mais, diversos aspectos do fenômeno de transição vítrea de polímeros podem ser interpretados com o auxílio deste conceito.

### **I. 1 - Efeito dos volume livre sobre a temperatura de transição vítrea**

A dependência entre as propriedades do polímero e o volume livre pode ser claramente exemplificada através da mudança espontânea do comportamento dos polímeros vítreos em função da temperatura. A relação volume-temperatura de um polímero típico encontra-se mostrada na Figura 1.

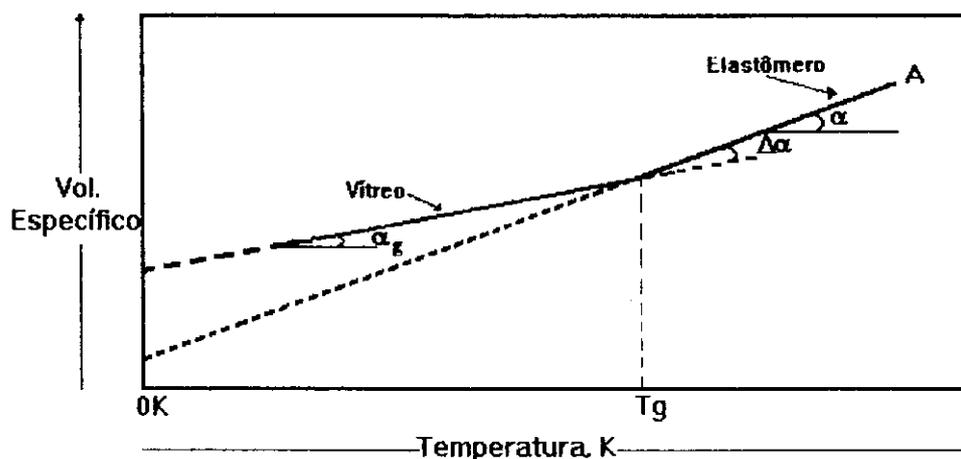


Figura 1 - Variação esquemática da dependência do volume total específico com a temperatura de polímeros. [Sears, 1989]

A curva A da Figura 1 mostra a mudança no coeficiente de expansão térmico ( $\alpha$ ) de um material que, a temperaturas elevadas, se encontra no estado elastomérico e que, com a diminuição da temperatura, passa para o estado vítreo. Nas temperaturas mais elevadas, quando o polímero se encontra no estado elastomérico, o movimento térmico das moléculas é rápido, dessa forma pode-se dizer que os espaços vazios entre as moléculas está ocupado pelos seus movimentos vibracionais, rotacionais e translacionais. Suas distâncias médias são relativamente grandes quando comparadas com seus diâmetros, por isso as barreiras de energia de impedimento dos deslocamentos são baixas e as moléculas podem se mover facilmente umas sobre as outras. Com a diminuição da temperatura ocorre um colapso nos volumes livres devido à ocorrência de rearranjos moleculares; tais rearranjos ocorrem dentro da escala de tempo do resfriamento. Numa dada temperatura, os rearranjos são mais lentos e, quando é possível a ocorrência de cristalização observa-se um decréscimo significativo no volume específico do polímero. Se, entretanto, por algum motivo, como por exemplo, existência de irregularidades na cadeia do polímero ou velocidade alta de resfriamento, não ocorrer a cristalização atinge-se uma temperatura, denominada de Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), na qual a energia cinética média das moléculas e as distâncias entre elas decrescem. Consequentemente, as forças intermoleculares se tornam dominantes, as barreiras energéticas aumentam e por isso os movimentos das moléculas se tornam mais restritos.

Nessa temperatura, ou faixa de temperatura, o colapso dos volumes livres deixa de existir numa escala de tempo experimental. Deve-se ressaltar aqui que a transição vítrea é manifestada não por uma mudança no volume específico mas, por uma mudança no coeficiente de expansão térmico ( $\alpha$ ) do volume.

Experimentalmente, a  $T_g$  corresponde a uma estreita faixa de temperatura na qual o coeficiente de expansão térmico ( $\alpha$ ) sofre uma descontinuidade e abaixo da qual os rearranjos das cadeias poliméricas são lentos. Do ponto de vista experimental o fenômeno de transição vítrea pode ser considerado como um fenômeno cinético, já que a  $T_g$  depende da escala de tempo das medidas experimentais. Esse comportamento pode ser observado através da Figura 2 mostrando que uma variação na escala de tempo do experimento provoca uma variação no valor de  $T_g$  [Roe, 1989].

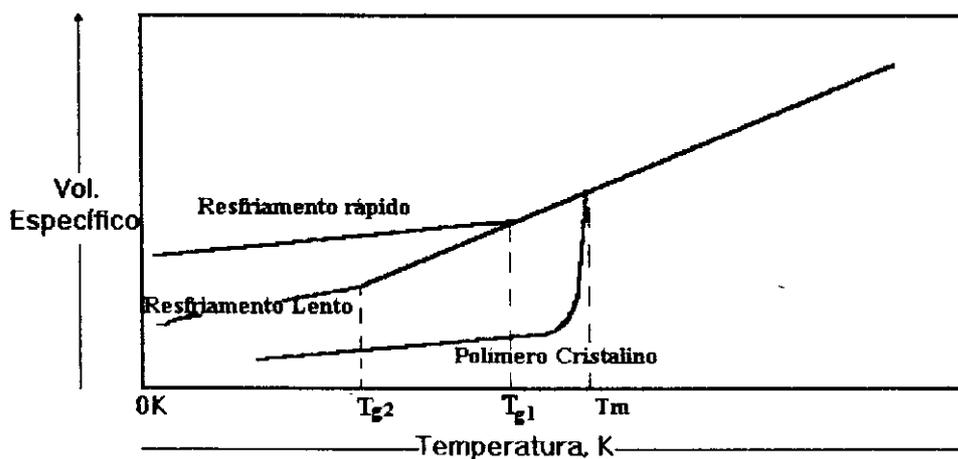


Figura 2 - Ilustração esquemática da relação volume-temperatura de um polímero em função da velocidade de resfriamento. [Roe, 1989].

Embora a transição vítrea apresente um comportamento característico de transições de segunda ordem, já que as segundas derivadas parciais da Energia Livre de Gibbs não são contínuas, ou seja, ocorre uma descontinuidade na capacidade calorífica, na compressibilidade e no coeficiente de expansão térmico, deve se ressaltar que a  $T_g$  é, no entanto, um fenômeno de não equilíbrio já que a  $T_g$  depende da velocidade do experimento. Desta forma, a definição de transição de segunda ordem, baseada no equilíbrio

termodinâmico não pode ser rigorosamente aplicada à Tg, e, por isso, esse fenômeno muitas vezes é denominado como uma transição de pseudo-segunda ordem.

Abaixo da Tg o coeficiente de expansão térmico é menor do que acima. Este comportamento pode ser explicado qualitativamente assumindo que tanto o volume ocupado pelas moléculas quanto o volume livre expandem com a temperatura acima da Tg, enquanto que, apesar do volume ocupado mudar, o volume livre permanece constante na Tg. Análises teóricas mais detalhadas confirmam esta hipótese e concluem que na Tg a fração de volumes livres é constante e aproximadamente igual a 0,025 [Tager, 1978]. Dessa forma, a diferença do coeficiente de expansão térmico  $\Delta\alpha$  pode ser considerado como o coeficiente de expansão do volume livre nas temperaturas acima da Tg.

A ocorrência da transição vítrea resulta, portanto, da redução da velocidade do colapso dos volumes livres provocada pela redução da mobilidade molecular devido ao decréscimo na temperatura.

Na prática, a descrição do volume livre fornece uma forma clara e simples para racionalizar e prever a influência da massa molar, de diluente e da composição de copolímeros na transição vítrea [Bendler, 1989]. No próximo item será feita uma análise de como a teoria de volume livre pode ser usada para se estudar a influência do plastificante sobre a Tg de sistemas poliméricos, já que um dos objetivos deste trabalho consiste na análise da influência de plastificantes sobre propriedades dos polímeros.

Embora este conceito de volume livre seja bastante utilizado na interpretação de vários fenômenos e propriedades de polímeros, em várias ocasiões se tem observado a não adequação de um simples conceito de volume livre. Por exemplo, amostras dos mesmos polímeros vítreos, levadas a um mesmo estado de densidade podem exibir propriedades muito diferentes, dependendo de sua história térmica precedente. Similarmente, a velocidade de expansão do volume dos polímeros vítreos densificados por pressão, após relaxação da pressão, depende da pressão ao qual eles foram submetidos no passado e não simplesmente da densidade corrente [Song, 1987]. Além disso, as reduções no volume total e, conseqüentemente no volume livre, através de dois processos diferentes, do envelhecimento físico ou através do aumento da pressão, provocam um aumento na mudança das propriedades mecânicas em sentido oposto, ou seja, o aumento do volume total através do envelhecimento físico torna a matriz quebradiça, enquanto que, o aumento do volume total através do aumento da pressão torna a matriz mais flexível [Song, 1987].

Estes exemplos ilustram que, para um polímero vítreo a uma dada temperatura e pressão, o conhecimento de seu volume total ou de seu volume livre não garante uma previsão de seu comportamento futuro. Isto significa que a especificação do volume livre por si só não é suficiente para descrever todas as propriedades dos polímeros vítreos.

Uma extensão natural do conceito de volume livre, como uma alternativa para as dificuldades citadas anteriormente, é considerar que existe uma distribuição de volumes livres de tamanhos diferentes [Yu, 1988 a e b; Royal, 1992a e b; Kristiak, 1993; Deng, 1992b; Hinley, 1992]. Desde que os polímeros amorfos carecem de uma ordem estrutural, a distribuição de volumes livres é a melhor forma de caracterizá-los. Pode-se raciocinar que duas espécies do mesmo polímero vítreo, tendo o mesmo volume específico, podem possuir diferentes distribuições de volumes livres e, desta forma, exibir diferentes comportamentos.

## L.2 - Plastificantes

De acordo com a definição da ASTM-D-883 plastificante é um material que ao ser incorporado a um polímero tem por finalidade aumentar sua processabilidade, flexibilidade ou distendibilidade.

O plastificante tem como função principal interpor-se entre as cadeias do polímero de modo a neutralizar as forças de Van der Waals que agem entre as macromoléculas reduzindo assim a cristalinidade e aumentando a mobilidade das cadeias do polímero. Teoricamente, o processo de plasticização consiste numa alteração da viscosidade do meio, uma vez que o plastificante funciona como um solvente provocando um aumento na mobilidade entre as cadeias do polímero. Este fenômeno se torna evidente através da redução do módulo ou dureza, aumento da flexibilidade e da redução da temperatura de transição vítrea do produto plasticizado. [Immergut, 1965]

O efeito do plastificante pode ser explicado através de quatro teorias: a teoria da lubrificação (*lubricity theory*), a teoria do gel (*gel theory*), a teoria mecanística e a teoria do volume livre [Sears, 1989].

De acordo com a teoria da lubrificação a rigidez ou a resistência de uma resina à deformação resulta da fricção intermolecular. O plastificante age como um lubrificante para facilitar o movimento das moléculas da resina. A teoria do gel, que foi idealizada para polímeros amorfos afirma que sua resistência à deformação resulta de uma estrutura tridimensional ou gel. Este gel é formado por interações fracas que ocorrem ao longo das cadeias do polímero. As dimensões das celas em uma resina dura ou quebradiça são pequenas porque os pontos de ligação estão próximos, dessa forma, qualquer tentativa de deformar a amostra não pode ser acomodada instantaneamente através do movimento dentro da massa, e, portanto o seu limite de elasticidade é baixo. A função do plastificante sobre a resina é romper com os vários pontos de ligação que mantém as cadeias do polímero juntas, processo esse obtido através de uma solvatação seletiva destes pontos.

A teoria mecanística assume que os solventes ou plastificantes são atraídos pelas macromoléculas através de forças de diferentes magnitudes. Tais moléculas não ficam permanentemente ligadas, ao invés disso ocorre um processo contínuo de deslocamento e troca da molécula de plastificante, o que resulta em um equilíbrio dinâmico entre os processos de solvatação e dessolvatação. Este processo de solvatação-dessolvatação,

acompanhado de agregação e desagregação das moléculas da resina é a base da teoria mecanística.

A teoria do volume livre está relacionada com a teoria molecular, que assume que não há nada entre as moléculas além de buracos vazios. Esses buracos vazios ou volumes livres aumentam com o aumento da mobilidade molecular, dessa forma uma quantia desproporcional de volumes livres está relacionada com os grupos finais das cadeias poliméricas. Pode-se supor, então, que tanto o aumento dos finais de cadeias, isto é, o decréscimo do massa molar, quanto o aumento de cadeias laterais flexíveis provocam um aumento nos volumes livres. Tais efeitos são denominados de plasticização interna.

Outro tipo de plasticização, a chamada plasticização externa pode ser obtida através da adição de pequenas moléculas que provocam um aumento nos volumes livres nas matrizes poliméricas. O tamanho, a forma e a natureza dos átomos é que determinarão como irão funcionar como plastificante. Os plastificantes externos são os mais importantes para as aplicações industriais já que eles fornecem combinações de propriedades mais satisfatórias e permitem uma maior flexibilidade na sua formulação. Os plastificantes externos são compostos de pressão de vapor baixa e que interagem com o polímero sem que ocorra reação química, principalmente a temperaturas elevadas, por meio de seu poder solvente ou de intumescimento [Immergut, 1965].

O aumento no número e na grandeza dos volumes livres aumenta a liberdade de movimento das moléculas de modo que elas possam se movimentar mais facilmente numa dada temperatura. Desta forma, a plasticização de um polímero aumenta a quantidade de volumes livres e reduz a sua Tg. A redução da Tg é uma das características mais marcantes do uso de plastificantes, é tão importante a ponto de ser usada na determinação da eficiência do plastificante [Sears, 1989; Immergut, 1965].

Quando um polímero é diluído com um solvente de massa molar baixa com o qual ele forma uma solução em que o solvente se encontra molecularmente disperso, o coeficiente de fricção entre as macromoléculas é reduzido. Cada unidade de cadeia polimérica tem em sua vizinhança moléculas do diluente, assim como outros segmentos poliméricos, que facilitam o movimento da matriz e reduzem a viscosidade local efetiva.

Como já foi mencionado anteriormente, uma das características mais marcantes do uso de plastificantes é o fato deles reduzirem a temperatura de transição vítrea de sistemas poliméricos e, essa característica é usada na determinação da eficiência do plastificante (a

avaliação da eficiência do plastificante é feita através da medida da variação da Tg do sistema em função da concentração do plastificante).

De acordo com o que já foi citado anteriormente, a fração de volume livre na temperatura de transição vítrea permanece constante, dessa forma pode-se concluir que é possível alterar a transição vítrea através de uma alteração da fração de volumes livres numa temperatura fixa. Isto pode ser obtido misturando-se ao polímero outra unidade molecular que possui uma fração de volume livre maior na mesma temperatura.

A adição de pequenas moléculas de plastificantes e diluintes aumentam as frações de volumes livres no sistema polimérico, provocando, assim, uma redução na temperatura de transição vítrea desses sistemas [Bendler, 1989].

O comportamento da fração de volumes livres em função da temperatura pode ser descrito da seguinte maneira [Bendler, 1989; Tager, 1978]:

$$f_T \approx 0,025 + \alpha_f (T - T_g) \quad (1)$$

sendo:  $\alpha_f$  o coeficiente de expansão térmico do polímero acima da Tg.

Esta equação é válida tanto para o polímero quanto para o diluente e, considerando-se que a fração de volume livre do polímero e do diluente,  $f_p$  e  $f_d$ , respectivamente, sejam aditivas então a fração do volume livre para o sistema pode ser descrita da seguinte maneira:

$$f_T = 0,025 + [\alpha_p (T - T_{gp}) f_p + \alpha_d (T - T_{gd}) f_d]$$

$$f_T = 0,025 + \alpha_p f_p (T - T_{gp}) + \alpha_d f_d (T - T_{gd}) \quad (2)$$

Na transição vítrea,  $f_T = 0,025$  e  $T = T_g$  então, através de um rearranjo da equação (2) é possível descrever o comportamento da Tg em função do teor de plastificante [Bendler, 1989]:

$$T_g = \frac{\alpha_p f_p T_{gp} + \alpha_d f_d T_{gd}}{\alpha_p f_p + \alpha_d f_d} \quad (3)$$

Esta equação é conhecida como equação de Kelly-Bueche e através dela é possível ter uma boa estimativa do abaixamento da Tg em função do teor de plastificante. Além deste tratamento ainda existem outros tratamentos quantitativos para a variação da Tg em função do teor da plastificante, alguns do ponto de vista termodinâmico clássico [Brinke, 1983; Couchman, 1978] e outros usando mecânica estatística [Chow, 1980].

No outro tipo de processo de plasticização, a plasticização interna, a variação na temperatura de transição vítrea está relacionada com a variação na massa molar, que é outro parâmetro que também afeta a temperatura de transição vítrea dos polímeros. De acordo com a teoria de volume livre, há uma dependência significativa da Tg com o massa molar do polímero. Embora a Tg de polímeros lineares com massa molar muito alta seja independente da sua massa molar, o decréscimo no comprimento da cadeia polimérica provoca um decréscimo apreciável na Tg. Esta redução na Tg é essencialmente um efeito dos “grupos finais de cadeia”; os dois finais da cadeia polimérica são capazes de se moverem mais facilmente do que o grupo restante da cadeia, ou seja, os segmentos no interior das cadeias. Pode-se concluir desta forma que o aumento nas quantidades relativas de “grupos finais de cadeia” provoca um aumento na fração de volume livre do sistema polimérico. Para verificar essa dependência pode-se definir: [Mark, 1984]

$\theta$  = excesso de volume livre por final de cadeia;

$2\theta$  = excesso de volume livre por cadeia,

$2\theta N_A$  = excesso de volume livre por mol de cadeias, sendo  $N_A$  = número de Avogadro;

$\frac{2\theta N_A}{M}$  = excesso de volume livre por grama de cadeia.

Finalmente, a multiplicação deste número pela densidade  $\rho$  fornece o volume livre em excesso por  $\text{cm}^3$  de cadeia (equação (4)). Este é o volume livre em excesso que é introduzido quando uma cadeia de massa molar infinita é reduzida a uma massa molar  $M$ .

$$\frac{2\theta N_A \rho}{M} \quad (4)$$

Um polímero de massa molar finita deve, então, ser resfriado até uma temperatura (Tg) abaixo da temperatura de transição vítrea de um polímero de massa molar infinita

$(T_g^\infty)$ , de tal forma que o volume livre seja compensado pelo resfriamento extra devido à contração térmica. Neste caso então:

$$\left(\frac{2\rho N_A}{M}\right)\theta = \alpha_l(T - T_g^\infty) \quad (5)$$

sendo que todos os termos dessa equação já foram definidos anteriormente.

Rearranjando a equação (5) obtém-se:

$$T_g(M) = T_g^\infty - \frac{2\rho\theta N_A}{\alpha_l M} = T_g^\infty - \frac{K}{M} \quad (6)$$

Esta equação sugere que um gráfico de  $T_g$  de um mesmo polímero com diferentes massas molares versus  $M^{-1}$  deva fornecer uma reta com inclinação  $K$  e intercepto  $T_g^\infty$ . [Mark, 1984]

### L3 - Técnicas de análise de volume livre em polímeros

A análise da influência do volume livre sobre as propriedades dos polímeros tem recebido grande suporte do ponto de vista teórico e, com base nisso, diversas técnicas espectroscópicas tem sido usadas com a finalidade de se analisar essas correlações do ponto de vista experimental. As técnicas espectroscópicas mais utilizadas se baseiam no uso de sondas moleculares; tais técnicas têm como base o fato de que a estrutura não homogênea dos polímeros pode influenciar tanto a cinética como o mecanismo de uma grande variedade de reações fotoquímicas que ocorrem em compostos de baixa massa molar dispersos homogeneamente na matriz. As técnicas mais utilizadas neste tipo de estudo são: a espectroscopia de aniquilação de positron, sondagem espectroscópica com moléculas luminescentes e a sondagem com moléculas fotocrômicas. Tais técnicas são bastante precisas pois, espera-se que o tempo de relaxação das sondas seja menor do que a escala de tempo do movimento dos segmentos das cadeias poliméricas, tanto em solução quanto no estado sólido [Nayak, 1995].

A técnica de espectroscopia do tempo de vida de aniquilação do positron (Positron annihilation lifetime spectroscopy - PALS) tem sido extensivamente utilizada para estudar propriedades dos polímeros relacionados com o volume livre, tais como: determinação de valores de  $T_g$  [Wang, 1994b], do grau de cristalinidade [Zipper, 1994; Nicolau, 1993], deformação [Wang, 1993; Wang, 1994a], miscibilidade de blendas [Liu, 1995; Zipper, 1994], efeito de plastificantes [Borek, 1995] e envelhecimento físico (*“Physical aging”*) [Shien, 1995; Hasan, 1993; Kluin, 1992 e 1993]. O espectro do tempo de vida dos positrons fornece informações a respeito dos defeitos ou volumes livres do polímero onde o aniquilamento ocorre [Yu, 1995; Jean, 1992].

Na técnica de aniquilação de positron emprega-se a antipartícula do elétron, o positron ( $e^+$ ), como uma sonda nuclear. Quando um positron é gerado, a partir de uma fonte de  $^{22}\text{Na}$ , um raio gamma de 1,28MeV também é emitido. Por causa de sua natureza carregada positivamente o positron ( $e^+$ ) é repelido pelos átomos adjacentes e se localiza preferencialmente nas regiões de volume livre. Neste ponto o positron pode permanecer no seu estado livre, pode se combinar com outras espécies moleculares no estado sólido ou extrair um elétron do material hospedeiro para formar um positrônio (Ps). O Ps pode existir na forma de orto (oPs) ou para positrônio (pPs). Independente do estado em que o positron

se encontra ele, eventualmente, se aniquilará com um elétron. No caso do oPs dentro de uma matéria condensada, o positron do oPs pode interagir com outro elétron do meio ocorrendo, assim, o processo de aniquilação através de um processo conhecido como “*pick-off*”, nesse processo é liberado um raio de 0,511MeV. Cada mecanismo de aniquilação de positron tem um tempo de vida correspondente.

O equipamento de PALS usa um dispositivo para medidas de tempo de vida, capaz de detectar o raio gamma de 1,28 MeV liberado quando o positron é formado e o raio de 0,511MeV, emitido quando ocorre o processo de aniquilamento. Este dispositivo também mede o tempo entre estes dois eventos [Zipper, 1994].

A alta sensibilidade desta técnica na sondagem de volumes livres vem do fato do positron permanecer preferencialmente nos buracos de volume livre e, desta forma, os sinais do processo de aniquilação do positron se originam diretamente a partir de regiões de volume livre e não sofrem interferências causadas pelas propriedades do “bulk” polimérico. O tempo de vida do o-Ps é, desta forma, sensível ao ambiente e, em particular, ao tamanho dos volumes livres da região onde está localizado [Deng, 1993].

Outra técnica também bastante utilizada é a técnica de monitoramento de fluorescência de espécies moleculares cuja emissão é sensível aos movimentos das moléculas tais como rotação ou mudança de conformação da sonda ou dos polímeros [Victor, 1987; Victor, 1988; Atvars, 1994; Meyer, 1990; Royal, 1992a e b; Bahar, 1990]. A anisotropia de fluorescência, que é uma medida do movimento difusivo rotacional da sonda, depende fortemente do tamanho da sonda, assim como da mobilidade molecular da matriz polimérica no qual ela se encontra. Se o volume livre for suficientemente grande a anisotropia de fluorescência é sensível ao volume livre da matriz na qual ela se encontra dispersa.

Finalmente, a técnica de monitoramento espectroscópico de moléculas fotocromáticas ligadas (marcadores) ou molecularmente dispersas (sondas) em matrizes poliméricas é também um método bastante útil no estudo, a nível molecular, de polímeros. Este tipo de sondagem tem sido utilizada na caracterização molecular de envelhecimento físico, “*physical aging*”, na análise de distribuição de volumes livres em filmes poliméricos e na análise de movimento segmental e de cadeias laterais de polímeros.

As sondas fotocromáticas sofrem mudanças reversíveis em que, pelo menos uma direção, deve ser ativada fotoquimicamente. O fator dominante sobre estas mudanças é o volume livre nos arredores da sonda, já que seus sinais são fortemente dependentes da

mobilidade da matriz. Dessa forma, diversos estudos em polímeros têm sido feitos para a determinação de distribuição de volumes livres [Victor, 1987 e 1992; Yu, 1988a e b] e estudo da influência de processos, tais como envelhecimento físico [Royal, 1992a e b; Lamarre, 1983, de Oliveira, 1992; Victor, 1988 e 1987; Yu, 1988b], composição de copolímeros e blendas [Barrett, 1994], efeito da temperatura [Naito, 1991; Nayak, 1995; Beltrami, 1993; de Oliveira, 1992; Moharram, 1991, Sung, 1979], efeito da massa molar [Victor, 1988], cristalinidade [Paglia, 1992], plasticização [de Oliveira, 1992; Paik, 1972; Priest, 1971], etc...

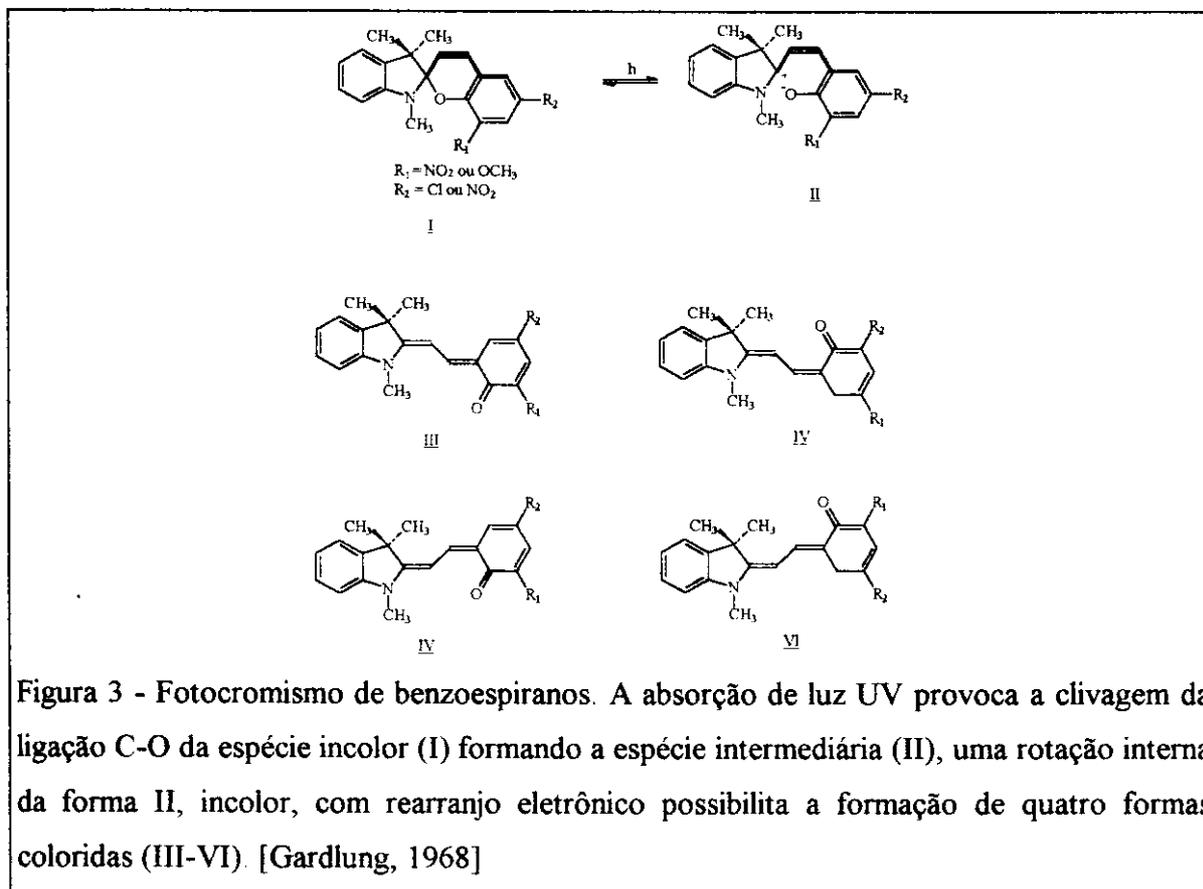
#### **I.4 - Sondagem Fotocromática**

As sondas fotocromáticas são moléculas que, sob irradiação, sofrem mudanças reversíveis, passando de uma forma mais estável para uma de menor estabilidade. A reação inversa pode ser foto ou termicamente induzida. Este tipo de reação geralmente é acompanhada por uma mudança na coloração devido aos diferentes espectros de absorção das espécies [Bäsler, 1989].

Em geral, estes processos são acompanhados por grandes mudanças estruturais, que envolvem alguns movimentos moleculares. Pode-se dizer então que a ocorrência destas reações é fortemente influenciada pelo ambiente na qual a molécula se encontra, ou seja, se o ambiente não oferece nenhuma resistência à molécula a reação irá ocorrer mais facilmente do que se a molécula estiver num ambiente rígido que dificulte os seus movimentos. Dessa forma deve-se esperar que estas reações se comportem de maneira diferente dependendo do meio onde elas se processem.

Gardlung [Gardlung, 1968] foi o primeiro a usar uma sonda fotocromática em uma matriz polimérica sólida. Neste primeiro trabalho e num posterior [Gardlung, 1969] estudaram benzoespíranos que, após conversão a uma forma colorida através de uma reação fotoquímica, volta a uma forma incolor através de um processo ativado termicamente. Nestes trabalhos foi possível observar que a reação térmica, embora tenha sido de primeira ordem em solução, comportou-se como um processo bifásico quando estas sondas foram dispersas numa matriz polimérica sólida. Embora [Gardlung 1968] se tenha atribuído este comportamento à existência de diversas espécies isoméricas da forma II (Figura 3),

posteriormente, este comportamento foi atribuído a heterogeneidades na distribuição de volumes livres na matriz polimérica [Horie, 1985].



Posteriormente, Priest e Sifain [Priest, 1971] observaram que embora as reações de foto e termoisomerização de uma sonda dispersa numa matriz polimérica no estado vítreo ocorra através de um processo bifásico, acima da  $T_g$ , ou seja, no estado elastomérico, as reações voltam a ocorrer através de uma cinética de primeira ordem em um sistema monofásico, comportamento este idêntico ao observado quando a reação se processa numa solução diluída. Este tipo de comportamento foi atribuído ao decréscimo na liberdade de movimento molecular da sonda imposto pelas restrições da mobilidade das moléculas da matriz polimérica no estado vítreo e da heterogeneidade na distribuição de volumes livres [Mita, 1989; Naito, 1990 e 1991]. Dessa forma, pode-se dizer que a ocorrência de um processo bifásico, nas medidas feitas abaixo da  $T_g$ , se deve à existência de dois ambientes moleculares distintos na matriz polimérica: um que permite que a isomerização ocorra a

velocidades comparáveis com as observadas em solução e outro ambiente que bloqueia tais processos.

No estado vítreo tais reações se comportam como a soma de dois processos de velocidades diferentes. No caso da fotoisomerização, o primeiro processo é tão rápido quanto em soluções diluídas e é seguido por um processo lento. A quantia fracional do primeiro processo decresce com o envelhecimento físico mas aumenta com a temperatura e com o processo de plasticização [Sung, 1981; Lamarre, 1983]. Esta fração está relacionada com a quantidade de sítios onde o volume livre local é maior do que o tamanho crítico necessário para a fotoisomerização do grupo cromóforo.

No caso do retorno térmico também foi observado um desvio da cinética de primeira ordem em um sistema monofásico. Em alguns casos, no entanto, a isomerização ocorre de forma mais rápida do que em solução no início e é seguida por um processo de mesma velocidade da solução [Mita, 1989; Paik, 1972]. Esta anomalia no processo rápido no começo da termoisomerização foi atribuída por Paik e Morawetz [Paik, 1972] ao fato de que uma porção de isômeros cis ficam numa conformação tensionada pelo ambiente.

Em um trabalho, Victor e Torkelson [Victor, 1987] apresentaram um processo para a determinação quantitativa da distribuição de volume livre local em um polímero vítreo através do uso de várias sondas moleculares fotocromáticas que necessitam de diferentes volumes para isomerizar. Este trabalho resultou no desenvolvimento da primeira descrição experimental quantitativa da distribuição de volume livre em um polímero vítreo. Esta mesma técnica foi usada, posteriormente [Victor, 1988 e 1992; Royal, 1992 a e b], para acompanhar as mudanças na distribuição de volume livre de outras matrizes no estado vítreo durante o processo de envelhecimento físico.

Alguns grupos de pesquisa [Sung, 1984 e 1979; Barrett, 1994; Yu, 1988 a e b] usaram marcadores fotocromáticos ligados em diferentes posições (final de cadeia, parte central da cadeia e cadeia lateral) de uma macromolécula com a finalidade de avaliar os ambientes de volume livre nos diferentes sítios. Através destes trabalhos foi possível observar que em soluções diluídas só ocorre uma pequena diferença no comportamento de fotoisomerização nos diferentes sítios, por outro lado, no estado vítreo foi observado uma grande diferença na velocidade de isomerização nas diferentes posições, especialmente entre os “finais de cadeia” e os “centros de cadeia” [Sung, 1984]. Este comportamento foi

atribuído à diferença nos volumes livres relacionados com os diferentes sítios na macromolécula.

Desde que a mobilidade da cadeia polimérica está associada a uma mudança no volume livre, é razoável esperar que o comportamento de uma sonda que esteja dispersa nesta matriz seja afetado por esses movimentos. Desta forma, observando-se os parâmetros cinéticos da sonda é possível estudar transições térmicas de sistemas poliméricos [Nayak, 1995; de Oliveira, 1992], características morfológicas [Dubini-Paglia, 1992; Beltrami, 1993] processos de envelhecimento físico [Sung, 1981; Lamarre, 1983; Priest, 1971; Paik, 1972; Victor, 1988; Royal, 1992 a e b], efeito de plastificantes [Lamarre, 1983; de Oliveira, 1992], estudos da mobilidade e ambientes de volumes livres em diferentes sítios de macromoléculas [Yu, 1988a e b], etc...

No presente trabalho faz-se uso desta técnica de sondagem fotocromática com a finalidade de se estudar o seu comportamento cinético em uma série de polímeros - Poliestireno (PS), Polimetilmetacrilato (PMMA), Polietilmetacrilato (PEMA) e Polibutilmetacrilato (PBMA). Foram usadas duas sondas fotocromáticas diferentes, o ditizonato de mercúrio ( $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ ) e o amarelo de metila (dimetil amino azobenzeno - DAB).

### I.4.a -Azobenzeno

A descoberta do primeiro azocorante foi feita por Martius em 1863. No ano seguinte Griess apresentou a reação de acoplamento de sais de diazônio e, a partir daí, milhares de azocompostos tem sido sintetizados por este método [Griffiths, 1972]. Até hoje os azocompostos são amplamente utilizados na indústria de corantes para materiais têxteis, peles, couro, alimentos, drogas e de cosméticos [Xu, 1994]. Além disso, os derivados do azobenzeno são também amplamente utilizados em determinações analíticas, tais como: determinação de zinco [Amin, 1994], urânio(VI) [Singh, 1994, Ueda, 1988], extração seletiva de paládio [Pesavento, 1988] e potássio [Motomizu, 1988], etc...

Em 1937 Hartley fez uma descoberta significativa: observou pela primeira vez a isomerização fotoquímica do azobenzeno [Griffiths; 1972]; desde então o estudo da fotoquímica desta classe de compostos tem sido objeto de grande interesse tanto do ponto de vista acadêmico quanto do tecnológico.

Uma das características mais importantes do azobenzeno e de muitos de seus derivados é o seu comportamento fotocromático, ou seja, sob radiação eletromagnética, tais compostos sofrem transformações reversíveis, na qual o composto fotocromático sofre um processo de isomerização, passando de uma forma termodinamicamente mais estável, trans, para uma forma menos estável, forma cis. O processo inverso da isomerização, na qual a forma cis reverte progressivamente para a forma termodinamicamente mais estável (a forma trans) é induzida térmica ou fotoquimicamente. As mudanças que ocorrem com o dimetil aminoazobenzeno (DAB), uma das sondas usadas neste trabalho, encontra-se ilustrada na Figura 4.

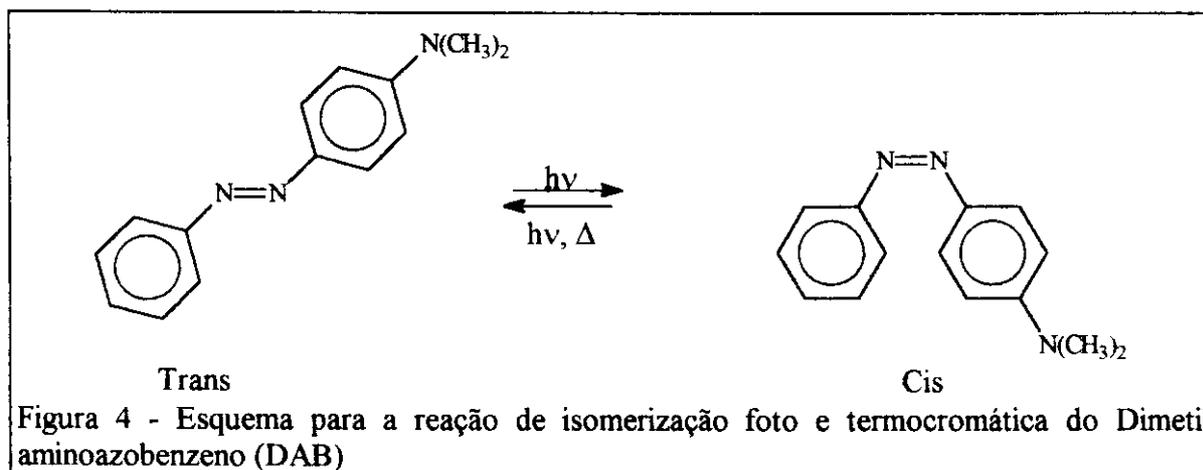


Figura 4 - Esquema para a reação de isomerização foto e termocromática do Dimetil aminoazobenzeno (DAB)

Em 1972 foi demonstrado que a isomerização de vários azobenzenos ligados a cadeias laterais ou ao esqueleto da cadeia principal de um polímero poderia ser estudada no estado sólido [Paik, 1972]. A partir desta descoberta duas linhas de pesquisa distintas tem se desenvolvido. O primeiro grupo tem como base o uso dos azobenzenos e de seus derivados como sondas para a investigação de propriedades tais como, mobilidade das cadeias e distribuição de volumes livres em polímeros. Tais pesquisas se concentram no estudo da cinética de isomerização dos grupos azoaromáticos quando estes encontram-se misturados ou ligados em uma matriz polimérica. Este tipo de pesquisa já foi descrito com mais detalhes no item anterior.

A outra linha de pesquisa tem como base o estudo do emprego de marcadores azoaromáticos como uma forma de induzir mudanças morfológicas nas matrizes poliméricas. A ligação química destes marcadores fotosensíveis em polímeros permite um controle reversível sobre algumas propriedades destes materiais, tais como, viscosidade, condutividade, pH [Irie, 1979, 1981, 1990; Menju, 1981], solubilidade [Konák, 1994], permeabilidade [Tanaka, 1995, Yamamoto, 1988] e outras propriedades mecânicas [Hauenstein, 1990; Smets, 1974; Vilanove, 1983; Yamamoto, 1986]. Essas mudanças reversíveis ocorrem devido às diferentes conformações e propriedades dos isômeros cis e trans do grupo azoaromático. Um exemplo deste fenômeno é o processo de dilatação e fotocontração observado em algumas matrizes, ou seja, a mudança reversível das dimensões da cadeia do polímero contendo os grupos azoaromáticos. Esta mudança ocorre da seguinte maneira: a isomerização trans-cis provoca uma mudança na forma e no volume da molécula; esta produz uma deformação local que induz uma mudança conformacional nos segmentos de cadeias dos polímeros adjacentes resultando, assim, na contração do comprimento do filme. O restabelecimento das dimensões do material ocorre quando a fonte de irradiação é removida e a isomerização cis-trans dos grupos azo permite que as cadeias retornem à sua conformação inicial [Hauenstein, 1990]. Para os sistemas que apresentam mudanças reversíveis de solubilidade a explicação para este tipo de processo se baseia no fato das formas cis e trans apresentarem diferentes configurações e diferentes momentos de dipolo elétrico, o que faz com que tais moléculas apresentem interações diferentes com o solvente [Konák, 1994; Pieroni, 1985; Ciardelli, 1986].

Além disso, os sistemas polímero/azocorante quando orientados apresentam efeitos ópticos não-lineares que os tornam bastante promissores para a produção de dispositivos

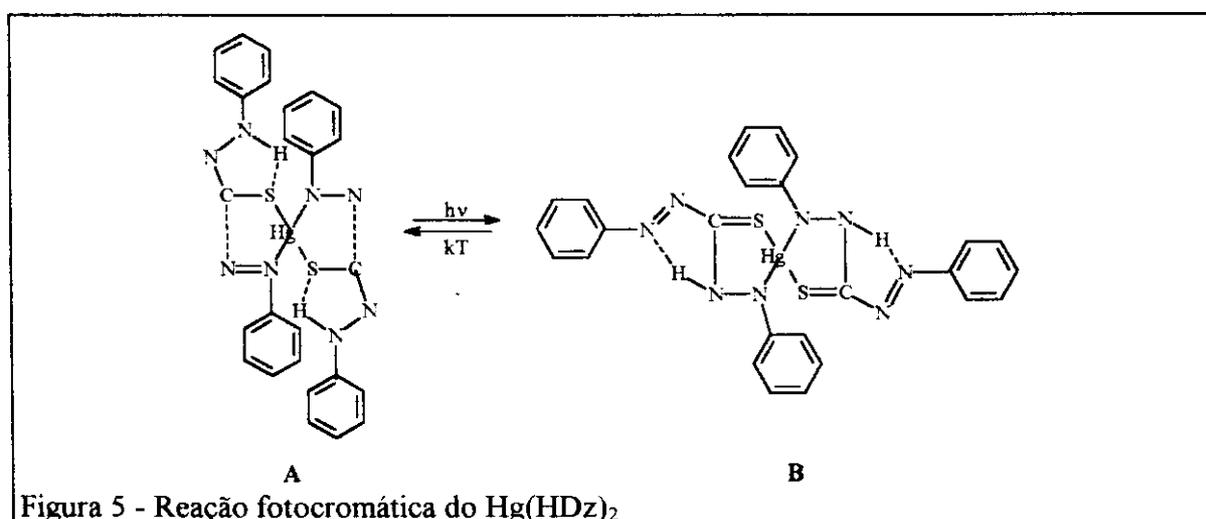
ópticos e eletro-ópticos versáteis e altamente efetivos. Materiais com estes efeitos desempenham um papel cada vez mais importante em sistemas de telecomunicações, interconectores ópticos em computadores, processamento óptico e sensores. Os materiais contendo grupos azoaromáticos pertencem aos sistemas mais promissores de fotomemória e apresentam considerável interesse tecnológico para muitos propósitos, tais como detectores ou meio de armazenagem óptica [Ivanov, 1995].

Natansohn *et al.* [Natansohn, 1992] fizeram uma revisão detalhada da literatura a respeito desse assunto, sendo que muitos destes estudos foram realizados com grupos azobenzenos como marcadores ligados à cadeia lateral de um polímero líquido cristalino. O mecanismo de fotomemória nestes sistemas é obtido através do processo de fotoisomerização do grupo azo, processo este que resulta em um ordenamento e/ ou reorientação de suas moléculas, provocando mudanças no espectro de absorção óptico, no momento de dipolo e na conformação molecular. Nas cadeias laterais dos cristais líquidos poliméricos investigados, a mudança da forma induz a um perda local instantânea na ordem da mesofase. Esta reorientação é mantida mesmo depois que o isômero cis formado tenha voltado para a forma trans. A perda de memória (apagar) é obtida através do aquecimento do filme acima da temperatura de limpeza (clearing) [Natansohn, 1992].

### 1.4.b - Ditizonato de Mercúrio

A outra sonda utilizada neste trabalho consiste de um complexo de ditizona (1,5-difeniltiocarbazona). A ditizona é um reagente bastante utilizada em análises colorimétricas de metais [Irving, 1977], tais como: determinação de Hg(II) [VanderNoot, 1992; Lai, 1993], determinação de Pb [Oliveira, 1992], de pré-concentração de Co(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) [Kawamoto, 1992].

Os complexos metálicos de ditizona formam uma classe muito interessante de compostos fotocromáticos, já que muitos destes compostos de coordenação, quando em solução, sofrem mudanças na sua coloração que são induzidas por luz visível e que, quando mantidos no escuro, reverterem à sua coloração original [Petersen, 1985]. Geralmente, tais complexos, após irradiação, passam da cor laranja para a cor azul, o que corresponde a um deslocamento do máximo de absorção de 485 para 605 nm. A reação fotoquímica que ocorre num complexo metálico de ditizona é mostrada na Figura 5.



Meriwether et al. [Meriwether, 1965a e b] demonstraram que o fotocromismo, em solução, é uma característica geral dos ditizonatos metálicos. Eles analisaram o processo fotoquímico, as mudanças de cores, a estabilidade fotoquímica e o comportamento cinético das reações fotocromáticas de diversos ditizonatos metálicos. No estudo cinético observaram que a reação de retorno térmico, em solução, segue uma cinética de primeira ordem. Posteriormente, Geosling [Geosling, 1978] observou que o processo fotoquímico também segue uma cinética de primeira ordem.

A reação que ocorre durante a reação fotocromática desses compostos se processam através de um movimento rotacional da ditizona em seu complexo metálico. Desta forma, é razoável esperar que haja uma possibilidade de se usar tal movimento na caracterização de sistemas poliméricos. Deve-se ressaltar que devido ao fato das mudanças estruturais no ditizonato envolverem grupos maiores deve se esperar que esta sonda seja capaz de sondar volumes livres maiores dos que os sondados pela outra sonda usada neste trabalho, o DAB. Devido à grande diferença no tamanho de volumes necessários para que possa ocorrer os processos de foto e de termoisomerização dessas duas sondas, de Oliveira [de Oliveira, 1992], usou estas duas moléculas, o DAB e o  $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ , para estudar o processo de envelhecimento físico em alguns polímeros vítreos. Os resultados obtidos mostraram que as duas sondas são sensíveis a variação na distribuição de volumes livres provocada pelo processo de envelhecimento físico das matrizes poliméricas e que os processos de “quenching” e de “annealing” alteram de forma mais acentuada os volumes livres de tamanhos maiores [de Oliveira, 1992].

Num trabalho recente, Nayak e Gupta [Nayak, 1995] utilizaram o ditizonato de mercúrio, como uma sonda, para estudar a variação no volume livre com a temperatura em algumas matrizes poliméricas sólidas. Neste trabalho, eles demonstraram que é possível usar o ditizonato de mercúrio (II) ( $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ ) como uma sonda na determinação da temperatura de transição vítrea de polímeros.

## I.5 - Cinética de reações reversíveis de foto e termosomerizações

Os tratamentos cinéticos usados para os processos de fotoisomerização de moléculas que apresentam comportamento fotocromático semelhante ao que ocorre às moléculas de azobenzeno se baseiam numa equação descrita por Zimmerman *et al.* [Zimmerman, 1958].

Em geral, para qualquer solução irradiada, em qualquer instante estarão ocorrendo três processos simultaneamente: uma isomerização fotoquímica trans-cis, uma isomerização fotoquímica cis-trans e uma isomerização térmica cis-trans, já que a formação do isômero trans é energeticamente favorável devido à sua configuração mais estável. Se qualquer mistura dos dois isômeros for irradiada com luz visível ou UV em uma certa temperatura, a sua composição isomérica irá mudar com o tempo, aproximando assintoticamente da mesma composição fotoestacionária, independente da composição inicial ou intensidade da luz, mas, dependendo fortemente do comprimento de onda.

Assumindo o uso de luz monocromática, a validade da lei de Beer e que o rendimento quântico em ambas as direções é independente da intensidade de luz incidente  $I_0$ , Zimmerman *et al.* [Zimmerman, 1958] propuseram que a equação diferencial da velocidade dos processos que estão ocorrendo pode ser descrita da seguinte maneira:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{I_0 l}{VF} [\phi_x \varepsilon'_x (1-y)] - \frac{I_0 l}{VF} [\phi_c \varepsilon'_c y] - ky \quad (7)$$

sendo:

$l$  = comprimento do caminho óptico;

$\phi_x$  = rendimento quântico para a isomerização trans-cis; o  $x$  e o  $c$  subscritos se referem, respectivamente aos isômeros trans e cis;

$\varepsilon'$  = coeficiente molar de absorção;

$y$  = a fração do isômero cis;

$D'$  = densidade óptica; definida por:  $\ln_e(I_0 / I) = D' = c_0 l [\varepsilon'_x + (\varepsilon'_c - \varepsilon'_x) y]$ ;

$V$  = Volume da solução em litros;

$$F = \frac{D'}{1 - e^{-D'}}$$

$t$  em minutos e  $I_0$ , a Intensidade da luz em Einsteins /min.

Os dois primeiros termos à direita da igualdade na equação (7) consistem nas velocidades fotoquímicas nas duas direções e o terceiro termo é a velocidade da isomerização térmica cis-trans.

Assumindo-se que no estado fotoestacionário ( $t_\infty$ ):  $[dy/dt]_\infty = 0$  e  $F=F_\infty$  e resolvendo a equação para  $\phi_c$  temos:

$$\left. \frac{dy}{dt} \right]_\infty = 0 = \frac{I_0 I}{VF_\infty} [\phi_x \varepsilon'_x (1-y)]_\infty - \frac{I_0 I}{VF_\infty} [\phi_c \varepsilon'_c y]_\infty - ky_\infty$$

$$\frac{I_0 I}{VF_\infty} \phi_x \varepsilon'_x - \frac{I_0 I}{VF_\infty} \phi_x \varepsilon'_x y_\infty - \frac{I_0 I}{VF_\infty} \phi_c \varepsilon'_c y_\infty - ky_\infty = 0$$

Chamando:  $Ay_\infty = \frac{I_0 I}{V} \phi_x \varepsilon'_x$  e rearranjando a equação acima:

$$\left. \frac{dy}{dt} \right]_\infty = \frac{Ay_\infty}{F_\infty} - \frac{Ay_\infty}{F_\infty} y_\infty - \frac{A}{F_\infty} y_\infty \frac{\phi_c \varepsilon'_c}{\phi_x \varepsilon'_x} y_\infty - ky_\infty = 0$$

$$\phi_c = \frac{\phi_x \varepsilon'_x}{\varepsilon'_c y_\infty} - \frac{\phi_x \varepsilon'_x}{\varepsilon'_c} - k \frac{F_\infty \phi_x \varepsilon'_x}{A \varepsilon'_c y_\infty}$$

Substituindo  $\phi_c$  na equação (7), tem-se:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{I_0 I}{VF} \phi_x \varepsilon'_x - \frac{I_0 I}{VF} \phi_x \varepsilon'_x y - \frac{I_0 I}{VF} \varepsilon'_c y \left[ \frac{\phi_x \varepsilon'_x}{\varepsilon'_c} - \frac{\phi_x \varepsilon'_x}{\varepsilon'_c} - k \frac{F_\infty \phi_x \varepsilon'_x}{A \varepsilon'_c y_\infty} \right] - ky$$

Considerando-se novamente que:  $Ay_\infty = \frac{I_0 I \phi_x \varepsilon'_x}{V}$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{A}{F} y_\infty - \frac{A}{F} y + A \frac{F_\infty}{F} yk - ky$$

e, através de um rearranjo dos termos da equação acima é possível chegar a:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{A}{F}(y_{\infty} - y) - ky \left[ 1 - \frac{F_{\infty}}{F} \right] \quad (8)$$

Uma comparação numérica cuidadosa de dados obtidos em condições experimentais diferentes, ou seja, isomerização do azobenzeno em iso-octano em várias concentrações, intensidade de luz e energia por fóton, mostra que o segundo termo na equação (8) pode ser desprezado quando comparado com  $dy/dt$  [Zimmerman, 1958]. Considerando-se esta aproximação, definindo-se  $z=(y_{\infty}-y)$  e fazendo uma mudança de variáveis é possível reescrever a equação (7) da seguinte maneira:

$$\frac{dz}{dt} = -\frac{A}{F}z \quad (9)$$

Considerando-se agora que  $I(z) = \int F \frac{dz}{z}$  então pode-se escrever:

$$I(z) = \int F \frac{dz}{z} = -At + cte \quad (10)$$

Através de um gráfico de  $I(z)$  versus  $t$  é possível obter a constante  $A$  e através desta constante é possível obter  $I_0\phi_x$ , já que através das substituições adequadas é possível escrever  $I(z)$  da seguinte forma:

$$I(z) \equiv \int \left[ \frac{D}{1 - \exp(-D)} \frac{dz}{z} \right] = \left[ \frac{D}{1 - \exp(-D)} \frac{dz}{z} \right] = \left[ \frac{-I_0\phi_T \varepsilon_T t}{V y_{\infty}} \right] + cte \quad (11)$$

Para encontrar  $I(z)$ , a função  $F$  pode ser expandida como uma série:

$$F(D) = 1 + D'/2 + D'^2/12 - D'^4/720 + \dots \quad (D' < 5)$$

e para as várias faixas de valores de densidade óptica  $D'$  pode-se truncar essa série em diferentes pontos, de modo que  $I(z)$  pode ser obtido com várias aproximações, como mostrado na tabela 1 [Zimmerman, 1958].

Tabela 1 - Valores de  $I(z)$  obtidos de acordo com as possíveis aproximações para  $F$  em função de faixas de valores de  $D$ .

Faixas de $D'$	Aproximações para $F$	$I(z)$
$D' < 0.02$	$F = 1$	$\log z $
$0.02 < D' < 0.2$	$F = 1 + D'/2$	$p \log z  - jz$
$0.2 < D' < 2.0$	$F = 1 + D'/2 + D'^2/12$	$s \log z  - rz + uz^2$
$D' > 5$	$F = D'$	$q \log z  - bz$

Dessa forma, Zimmerman *et al.* [Zimmerman, 1958] chegaram à conclusão de que a equação da velocidade da reação fotoquímica, de acordo com as aproximações dadas na tabela 1, pode ser escrita da seguinte forma:  $I = s \log|z| - rz + uz^2$ , porém eles não forneceram expressões explícitas para  $s$ ,  $r$  ou  $u$ , o que torna muito complicada a sua utilização.

Posteriormente, Blanc [Blanc, 1970] demonstrou que é possível obter uma expressão muito mais adequada reescrevendo  $I$  inteiramente em termos de  $D$ . Sendo:

$$D = I[A] \{ \epsilon_T (\epsilon_c - \epsilon_T) y \}. \quad (12)$$

Definindo, de forma análoga a  $z$ ,  $\delta = D_\infty - D$  a equação pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$I = \int \frac{D}{1 - \exp(-D)} \frac{dz}{z} = \int \frac{D}{1 - \exp(-D)} \frac{d\delta}{\delta} \quad (13)$$

Dessa forma, usando a mesma equação que Zimmerman foi possível chegar à seguinte equação para a dependência da intensidade de absorção com as densidades ópticas  $D_\infty$  e  $D$ , medidas no estado fotoestacionário e num tempo  $t$ , respectivamente:

$$I(\delta) = \left( 1 + \frac{D_\infty}{2} + \frac{D^2}{12} \right) \ln|D_\infty - D| - \left( \frac{1}{2} + \frac{D_\infty}{6} \right) (D_\infty - D) + \frac{(D_\infty - D)^2}{24} \quad (14)$$

Diversos resultados sobre processos de fotoisomerização se baseiam nesta equação [Paik, 1972; Lamarre, 1983; Sung, 1981; Yu, 1988a e b; Sung, 1979].

No caso das reações de termoisomerização, em que a reação se processa em apenas uma direção (isomerização cis→trans), a equação de cinética de primeira ordem pode ser descrita da seguinte maneira [de Oliveira, 1992]:

$$v = -\frac{d[\text{cis}]}{dt} = k[\text{cis}] = -\frac{d[\text{cis}]}{[\text{cis}]} = kdt \quad (15)$$

sendo: [cis] a concentração do isômero cis; t o tempo e k a constante de velocidade para o processo térmico.

Resolvendo a equação, e considerando o instante inicial da reação como sendo  $t_0=0$ , tem-se:

$$\ln \frac{[\text{cis}]_t}{[\text{cis}]_0} = -kt \quad (16)$$

onde:  $[\text{cis}]_0$  e  $[\text{cis}]_t$  são as concentrações inicial ( $t=0$ ) e no tempo t, respectivamente.

De acordo com a Lei de Beer, se o acompanhamento cinético for feito espectrofotometricamente, através da variação na intensidade de absorção do isômero cis, as seguintes relações são válidas:

$$\begin{aligned} (A_{\text{cis}})_0 &= \varepsilon_c b [\text{cis}]_0 \\ (A_{\text{cis}})_t &= \varepsilon_c b [\text{cis}]_t \end{aligned} \quad (17)$$

Sendo  $A_{\text{cis}}$  absorvância do isômero cis,  $\varepsilon$  a absorvância do isômero cis, b o caminho óptico e os subscritos 0 e t se referem aos tempos zero e t, respectivamente.

Pode-se então reescrever a equação (15), na sua forma integrada, da seguinte maneira:

$$\ln \frac{[\text{cis}]_t}{[\text{cis}]_0} = \ln \frac{(A_{\text{cis}})_t / \varepsilon_{\text{cis}}}{(A_{\text{cis}})_0 / \varepsilon_{\text{cis}}} = \ln \frac{(A_{\text{cis}})_t}{(A_{\text{cis}})_0} = -kt \quad (18)$$

Por outro lado, se o acompanhamento cinético for feito através da absorvância do isômero trans as seguintes relações são válidas:

$$[cis]_t = \varepsilon_{trans} \cdot (A_{T\infty} - A_{T_t}) \quad (19)$$

$$[cis]_0 = \varepsilon_{trans} \cdot (A_{T\infty} - A_{T_0})$$

Sendo  $A_{T_0}$ ,  $A_{T\infty}$  e  $A_{T_t}$  as absorvâncias do isômero trans inicial, no estado fotoestacionário, no tempo t, respectivamente.

Dessa forma, a equação cinética de primeira ordem baseada nas medidas de absorção do isômero trans quando a reação se processa no escuro e a uma temperatura constante, ou seja, o processo de termoisomerização, pode ser descrito da seguinte maneira:

$$\ln \frac{[cis]_t}{[cis]_0} = \ln \frac{(A_{T\infty} - A_{T_t})}{(A_{T\infty} - A_{T_0})} = -k t \quad (20)$$

Está será a equação a ser utilizada neste trabalho para o acompanhamento do processo de termoisomerização dos azocorantes nas matrizes poliméricas.

## **L6 - Objetivos**

Este trabalho tem como principal objetivo o estudo da influência de matrizes poliméricas sólidas sobre o comportamento cinético de foto e termoisomerização de duas sondas fotocromáticas, o ditizonato de mercúrio ( $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ ) e o amarelo de metila (Dimetil amino azobenzeno - DAB).

No presente trabalho faz-se uso da técnica de monitoramento espectroscópico dessas duas sondas fotocromáticas com a finalidade de se estudar o efeito do tamanho dos substituintes em uma série de polímeros (Poliestireno (PS), Polimetilmetacrilato (PMMA), Polietilmetacrilato (PEMA) e Polibutilmetacrilato (PBMA)), além de se estudar também a influência da temperatura e o efeito do uso de plastificantes, Dioctilftalato (DOP) e o Dimetilftalato (DMP).

## II - PARTE EXPERIMENTAL

### II.1 - Materiais:

#### II.1.a - Ditizonato de Mercúrio ( $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ )

Para a síntese do Ditizonato de Mercúrio ( $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ ) foram pesados 1,6g de ditizona (1,5-difeniltiocarbazona) e 0,82g de  $\text{HgCl}_2$ . Ao béquer contendo a ditizona foram adicionados 20 ml de solução de  $\text{NH}_3$  1:1 em seguida foi feito um aquecimento em banho-maria até completa dissolução. Ao béquer contendo  $\text{HgCl}_2$  foi adicionado uma pequena quantidade de água destilada até dissolver o máximo possível, a esse béquer foi então adicionado 10 ml de solução de  $\text{NH}_3$  1:1 e em seguida foi mantido sob aquecimento. As duas soluções foram misturadas a quente ( adicionando-se a solução de ditizona à solução de  $\text{HgCl}_2$ ) e a solução resultante permaneceu sob aquecimento por cerca de 15 minutos. Após o resfriamento foi feita uma filtração. O produto obtido foi recristalizado em etanol a partir da solução em clorofórmio. O  $\text{Hg}(\text{HDz})_2$  foi caracterizado através de seus espectros no UV-Visível (200-700 nm) em acetato de etila e no IV (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) em nujol. Este processo de síntese foi proposto por Petersen [Petersen, 1985].

#### II.1.b - 4-Dimetil aminoazobenzeno (DAB)

O 4-dimetil aminoazobenzeno (DAB), de marca Paragon Testing Laboratories, foi purificado por recristalização em água a partir da solução em etanol. Foi caracterizado através de seus espectros no UV-Visível (190-600 nm) em vários solventes, tais como o metacrilato de metila, heptano, acetonitrila, diclorometano e água e por espectroscopia na região do Infravermelho em dispersão com nujol (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ).

### II.1.c - Polímeros

Os polímeros usados neste trabalho foram os seguintes:

Tabela 2 - Polímeros usados

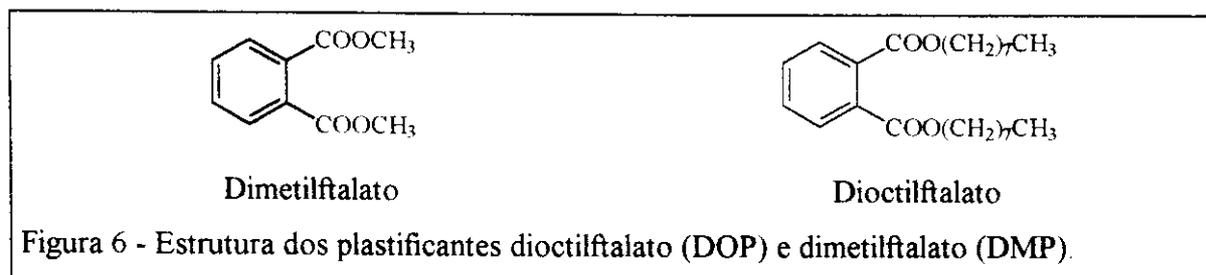
Polímero	Abreviação	Marca	Estrutura	Mw*
Poliestireno	PS	EDN	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$	230.000
Polimetilmetacrilato	PMMA	Aldrich cód.[9011-147]	$[-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_3)-]_n$	996.00
Polimetilmetacrilato	PMMA (polys)	Polyscience	$[-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_3)-]_n$	75.000
Polibutilmetacrilato	PBMA	Aldrich cód.[9003-63-8]	$[-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)[\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3-]_n$	515.00
Polietilmetacrilato	PEMA	Aldrich cód.[9003-42-3]	$[-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)-]_n$	337.00

\* - valor fornecido pelo fabricante.

Uma parte das medidas cinéticas foram feitas usando os filmes dos polimetacrilatos sem nenhum tratamento prévio de purificação e os resultados obtidos foram comparados com os obtidos em filmes dos polímeros que haviam sido submetidos a um processo de extração em Soxhlet, usando como solvente o acetato de etila.

### II.1.d - Plastificantes e Solventes

Os plastificantes usados foram o Dimetilftalato (DMP) e o Dioctilftalato (DOP), ambos da marca Aldrich Chem. Co.. Os solventes utilizados, acetona, diclorometano, acetato de etila, acetonitrila, heptano, tolueno, metanol, etanol e metacrilato de metila, de pureza PA, não sofreram tratamentos prévios.



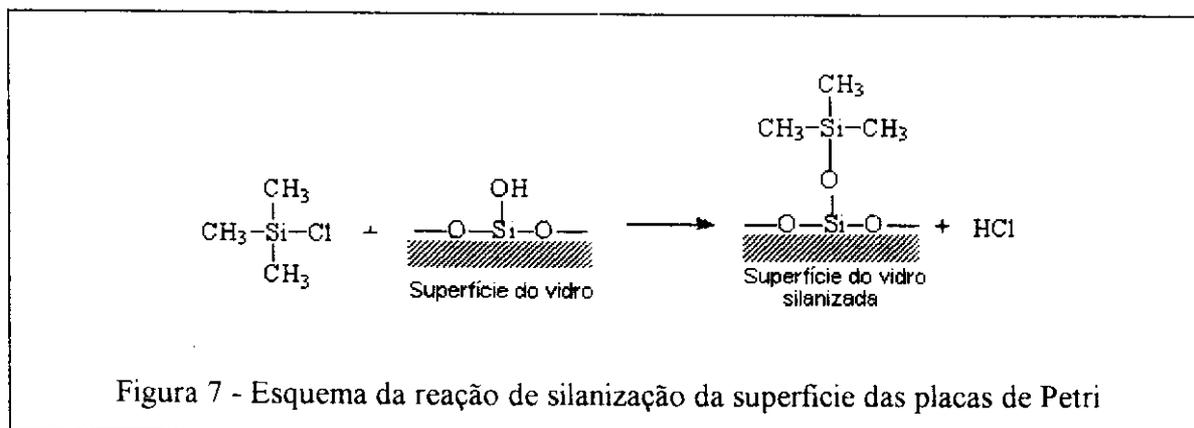
## II.2 - Preparação dos filmes poliméricos

### II.2a - Silanização das Placas:

A presença de grupos polares no PMMA, PEMA e no PBMA faz com que os filmes desses polímeros fiquem fortemente aderidos à superfície de vidro das placas de Petri, dificultando a remoção dos filmes formados. Por isso, antes da preparação desses filmes foi necessário fazer um tratamento prévio das placas de Petri através de um processo de silanização.

As placas foram lavadas inicialmente com água e detergente e depois foram deixadas em solução sulfonítrica por cerca de 30 minutos. Após este período as placas foram novamente lavadas com detergente. Depois de secas foram adicionados 3 ml de trimetilclorossilano (Fluka Chemika) e depois de fechadas foram deixadas, à temperatura ambiente, no interior de uma capela até a evaporação completa do solvente. As placas foram, então, lavadas com diclorometano e depois com água e etanol e finalmente foram deixadas numa estufa, por volta de 100°C, para secarem.

A Figura 7 mostra a reação que ocorre entre o trimetilclorossilano e a superfície de vidro da placa [de Oliveira, 1992].



### **II.2b - Preparação dos filmes poliméricos contendo corante e com plastificante.**

Os filmes poliméricos foram obtidos dissolvendo-se uma certa massa de polímero em cerca de 15 ml de diclorometano e adicionando-se, em seguida, uma solução do corante também dissolvido em diclorometano. Esses filmes foram preparados de modo a se obter uma concentração de  $8,5 \cdot 10^{-7}$  moles de corante por grama de polímero, no caso dos filmes contendo o DAB a massa de polímero usada foi 0,62g e foram usados 2,0 ml de solução  $2,63 \cdot 10^{-4}$  M de DAB, enquanto que, no caso do  $\text{Hg}(\text{HDz})_2$  foram usados 0,5g de polímero e 3,0 ml de solução  $1,42 \cdot 10^{-4}$  M de corante.

Para o estudo do efeito dos plastificantes sobre as propriedades dos polímeros foram feitos filmes contendo 5%, em massa, do plastificante; o procedimento utilizado para a obtenção destes filmes foi o descrito anteriormente, sendo que o plastificante também foi adicionado dissolvido em diclorometano. Para os filmes contendo DAB foram usados 2,0 ml de uma solução  $4,17 \cdot 10^{-2}$  M de DOP ou 2,0 ml de solução  $8,39 \cdot 10^{-2}$  M de DMP e, para os filmes contendo  $\text{Hg}(\text{HDz})_2$  foi usado 2,0 ml de solução  $3,37 \cdot 10^{-2}$  M de DOP ou 2,0 mL de solução  $6,77 \cdot 10^{-2}$  M de DMP.

A espessura dos filmes obtidos foi de aproximadamente 300  $\mu\text{m}$ .

### **II.2c - Estudo da influência do solvente sobre o espectro do DAB.**

O espectro eletrônico de absorção do DAB foi obtido nos filmes poliméricos de PS, PEMA, PMMA e PBMA; nos plastificantes DOP e DMP e também em outros solventes: acetonitrila, diclorometano, heptano, metacrilato de metila, etanol, HCl e água.

No caso dos solventes de baixa massa molar foram usadas soluções de concentração  $2 \cdot 10^{-5}$  M e, como já foi citado anteriormente, os solventes utilizados não sofreram nenhum tratamento prévio, por outro lado, os espectros de absorção do DAB disperso nos filmes poliméricos foram obtidos nos polímeros que não sofreram tratamento prévio e, posteriormente, foram obtidos nestes mesmos polímeros após terem sido submetidos a uma processo de extração em Soxhlet. Deve-se observar que os filmes poliméricos usados aqui foram os mesmos usados nas cinéticas dos processos de foto e termoisomerização e que a forma de preparação e a concentração de tais filmes encontra-se descritas no item II.2b.

### **II.3 - Instrumentos para caracterização dos filmes poliméricos.**

A determinação das massas molares e as polidispersidades dos polímeros puros foi realizada através da técnica de cromatografia por exclusão de tamanho (GPC). Os valores obtidos encontram-se descritos na Tabela 4.

Condições cromatográficas:

1. Cromatógrafo GPC Waters, bomba modelo 510, detector IR 410
2. Fase Móvel: THF
3. Vazão: 1 mL/min
4. Temperatura da Coluna: 40°C
5. Temperatura do detector IR: 40°C

A Tg das amostras foi determinada através de registros de calorimetria diferencial de varredura (DSC) obtidos em um calorímetro de marca Du Pont (modelo v2.2A 990)(Tabelas 5 e 6). As condições experimentais em que tais medidas foram feitas encontram-se descritas abaixo:

- 1 - Aquecimento de -150°C a 150°C. Velocidade de aquecimento: 10°C/min
- 2 - Isoterma por 1 minuto.
- 3 - Resfriamento de 150°C a 0°C. Velocidade de resfriamento 10°C/min.
- 4 - Isoterma por 1 minuto.
- 5 - Aquecimento até 150°C. Velocidade de aquecimento 10°C/min.

#### **II.3.a- Acompanhamento espectroscópico das cinéticas de isomerização das sondas.**

O acompanhamento das mudanças espectroscópicas para as medidas de cinética foram feitas usando-se um espectrofotômetro com arranjo de diodo, o HP-8452, ao qual foi acoplado um sistema de excitação (Figura 8) desenvolvido anteriormente em nosso laboratório [de Oliveira, 1992] e um sistema de controle de temperatura.

Os acompanhamentos cinéticos dos processos de foto e termoisomerização das sondas foram feitos a 18, 28 e a 58°C e para a termostatização da amostra nestas temperaturas foi usado um acessório de controle de temperatura Peltier HP 89090A.

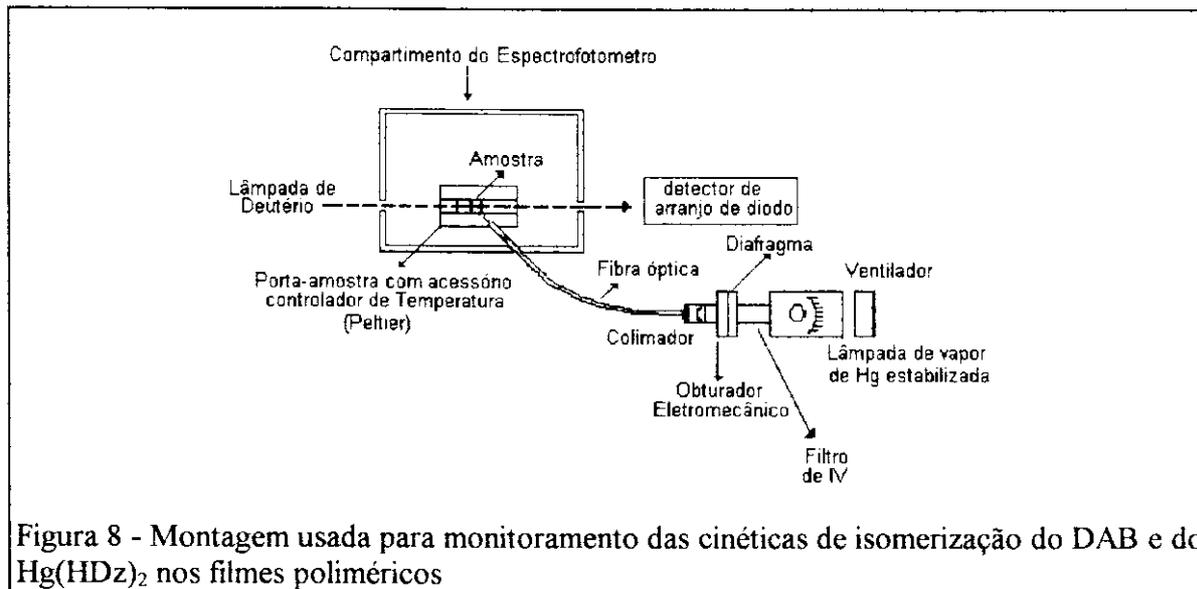
O procedimento usado no acompanhamento das cinéticas de foto e termoisomerização foi o seguinte: antes das medidas serem iniciadas o acessório para o controle de temperatura do porta-amostra foi ligado e a temperatura foi selecionada. Somente após a estabilização da temperatura do porta-amostra é que os filmes poliméricos ou a solução contendo a sonda, eram colocados no porta-amostra e mantidas nesta temperatura por cerca de 20 minutos, no escuro antes do início das medidas.

Após o estabelecimento das condições do espectrofotômetro (tempo de corrida, tempo de integração (número de varreduras por medida), faixa de  $\lambda$  para aquisição dos espectros, tempo do ciclo (tempo entre as medidas) e  $\lambda$  para a medida) a cinética era iniciada, a primeira medida era feita antes da irradiação das amostras, após esta medida inicial a fonte de irradiação era ligada. Durante todo o processo de fotoisomerização a fonte de excitação era mantida ligada e só após o estado fotoestacionário ter sido estabelecido é que essa fonte era desligada, nesse ponto iniciavam-se as medidas cinética do processo de termoisomerização.

As condições experimentais usadas no programa de acompanhamento cinético do espectrofotômetro para as medidas cinéticas dos processos de foto e termoisomerização do DAB e do Hg(HDz)<sub>2</sub> foram as seguintes

Tabela 3 - Condições experimentais usadas nas cinéticas de foto e termoisomerização do DAB e do Hg(HDz)<sub>2</sub>, em solução e nos filmes.

	DAB	Hg(HDz) <sub>2</sub>
Tempo de corrida (s)	4000	4000
Tempo de integração (s)	1	1
Tempo do ciclo (s)	2	2
Faixa de aquisição (nm)	200-650	250-700



### II.3.b. Descrição do sistema de irradiação.

Para a irradiação das amostras foi usada uma lâmpada de mercúrio de alta pressão de 80 W, usada em iluminação pública. Para utilização neste trabalho, o envoltório externo da lâmpada de Hg foi retirado para aumentar a sua intensidade de emissão e torná-la uma fonte de radiação UV/Visível, já que este envoltório serve como um filtro de radiação UV.

A luz que sai da lâmpada passa através de uma cela de 7 cm de caminho óptico preenchida com água destilada e que tem como finalidade a absorção de radiação infravermelha acima de 1000 nm para evitar o aquecimento das amostras durante o período de irradiação. Posteriormente, a luz é colimada, através de uma lente plano-convexa de quartzo, na entrada da fibra óptica (Oriel) que, por sua vez, a conduz até a amostra a ser irradiada [de Oliveira, 1992].

### III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### III.1 - Massas molares

Os valores listados na Tabela 4 foram obtidos através das curvas de GPC dos polímeros puros (Figuras A1-A4 do Apêndice).

$M_n$  é definido como sendo a soma das massas molares de todas as moléculas dividido pelo número total de moléculas e  $M_w$  é definido como a média de contribuição de cada massa molar. A razão  $M_w/M_n$  é a medida da polidispersidade. Considerando a curva de distribuição de massa molar da Figura 9, a determinação destes valores através da curva de GPC são feitas através das seguintes relações:

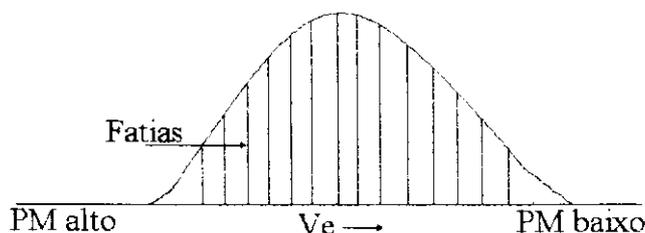


Figura 9 - Curva de distribuição de massas molares usada para ilustrar os cálculos de  $M_n$ ,  $M_w$  e Polidispersidade de polímeros.

$$M_n = \frac{\sum H_i}{\sum \left( \frac{H_i}{M_i} \right)} \quad (21)$$

$$M_w = \frac{\sum H_i M_i}{\sum H_i} \quad (22)$$

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

Tabela 4 - Valores de  $M_w$  (massa molar média ponderal),  $M_n$  (massa molar média numérica) e Polidispersidade dos polímeros estudados.

	$M_n \cdot 10^{-4}$	$M_w \cdot 10^{-5}$	Polidispersidade
PS	7,1	1,8	2.5
PMMA	9,2	2,4	2.6
PEMA	7,5	1,6	2.1
PBMA	4,7	1,1	2.3

Estes resultados mostram que os materiais usados são polidispersos.

### III.2 - Análise térmica

Os termogramas correspondentes às duas varreduras de aquecimento das amostras estão mostrados nas Figuras B1-B13 do Apêndice. As Tgs obtidas através destes termogramas foram determinadas através do método da intersecção de tangentes.

Tabela 5 - Tg dos filmes poliméricos puros, contendo a sonda DAB e o valor de Tg fornecido pelo fabricante. (1) e (2) indicam os valores da primeira e segunda varreduras dos termogramas.

	Tg PS (°C)		Tg PMMA (°C)		Tg PEMA (°C)		Tg PBMA (°C)	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Puro	102	103	95	95	79	64	33	26
DAB	104	104	95	96	72	67	30	23
Fabricante	-		95		63		27	

Tabela 6 - Tg do Poliestireno (PS) puro, contendo os corantes DAB e Hg(HDz)<sub>2</sub> e contendo 5% em massa de cada um dos plastificantes, Dioctilftalato (DOP) e Dimetilftalato (DMP).

PS	Tg (°C)	
	1ª Varredura	2ª Varredura
Puro	102	102
DAB	104	103
DAB e DOP	81	81
DAB e DMP	82	80
Hg(HDz) <sub>2</sub>	102	101
Hg(HDz) <sub>2</sub> /DOP	80	82
Hg(HDz) <sub>2</sub> /DMP	83	81

Os valores de Tg determinados são condizentes com os fornecidos pelo fabricante e com os valores encontrados na literatura: 100°C para o PS [Rudd, 1975], 105°C para o PMMA, 65°C para o PEMA e 20°C para o PBMA [Rogers, 1957].

Outra observação importante é o fato da presença da sonda não provocar nenhuma alteração significativa sobre o valor da Tg dos polímeros. Por outro lado, a adição dos plastificantes DOP e DMP provocam, como já era esperado, uma redução na Tg do PS, que comprova a ocorrência do processo de plasticização do polímero. Uma observação interessante é que embora os dois plastificantes sejam diferentes seus efeitos sobre a Tg do PS são praticamente idênticos.

### III.3 - Espectros UV-Vis do DAB em solução.

Há muito tempo sabe-se que o espectro de absorção pode ser influenciado pela fase (gás ou líquido) e que o solvente pode provocar mudanças na posição, intensidade e forma das bandas de absorção, sendo que essas mudanças são resultantes das forças de interação intermolecular soluto-solvente, tais como: ion-dipolo, dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido e pontes de hidrogênio [Reichardt, 1988]. Este efeito foi observado nos espectros do DAB em diferentes solventes (Figura 12) e já foi citado em trabalhos anteriores [de Oliveira, 1992; Atvars, 1993].

O espectro de absorção do azobenzeno e de alguns de seus derivados tem sido estudado extensivamente [Yamamoto, 1971; Cook, 1939; Hochstrasser, 1962; Luňák, 1994; Badger, 1953; Beveridge, 1966; Malkin, 1962; Brode, 1952, 1955; Jaffé, 1958; Birnbaum, 1953]. O espectro do estilbena, que já havia sido estudado, serviu como base para a interpretação do espectro do azobenzeno devido à semelhança estrutural entre estes dois compostos.

Se a diferença entre as eletronegatividades do átomo de N e do átomo de C e a diferença nos valores das integrais de ressonância para as ligações N-N, C-C e C-N forem desprezadas, pode-se dizer que o diagrama de níveis de energia do azobenzeno difere do diagrama do estilbena devido apenas à presença de 2 níveis extras localizados nos átomos de nitrogênio. Estes dois níveis se originam dos orbitais não ligantes do nitrogênio. O fato destes dois orbitais se localizarem em átomos adjacentes faz com que ocorra entre eles uma certa sobreposição, que provoca um desdobramento dos mesmos em dois orbitais de diferentes energias; um simétrico ( $n_s$ ) e um antissimétrico ( $n_a$ ). No estado eletrônico fundamental cada um desses orbitais encontra-se preenchido por dois elétrons.

Na Figura 10 estão mostrados os diagramas de níveis de energia e suas atribuições, obtidos para o azobenzeno e o estilbena .

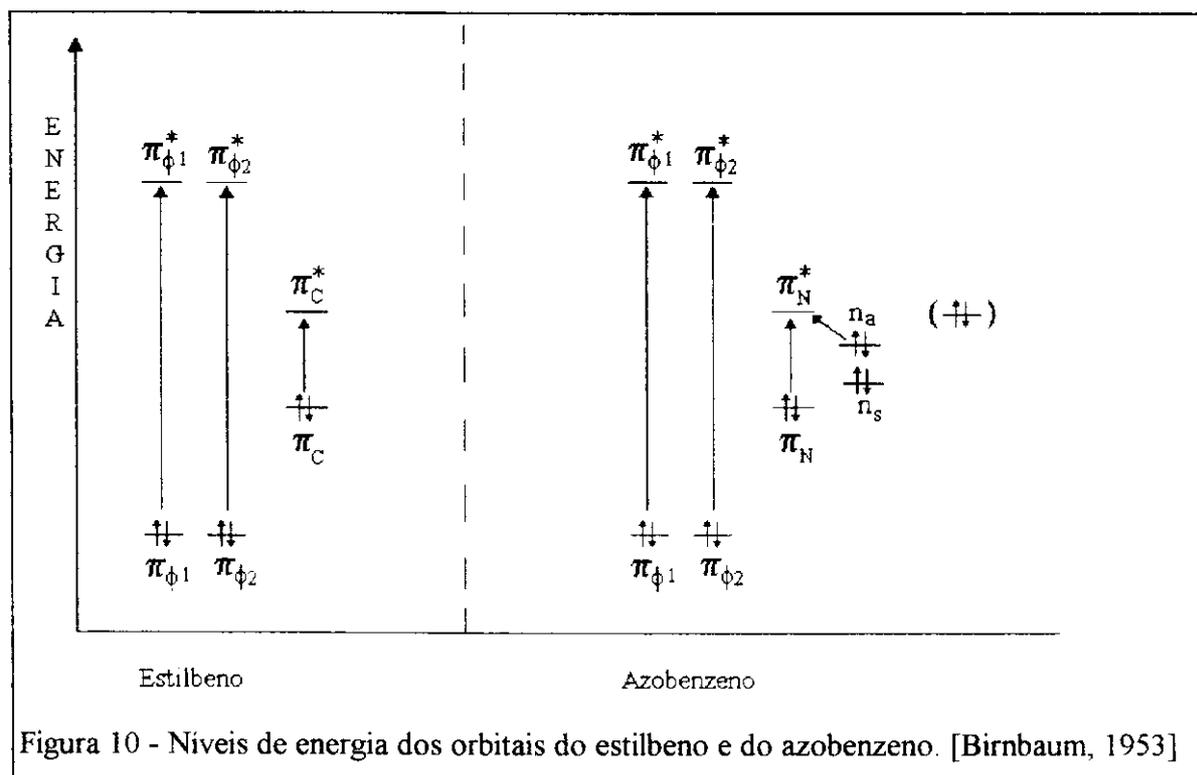


Figura 10 - Níveis de energia dos orbitais do estilbeno e do azobenzeno. [Birnbbaum, 1953]

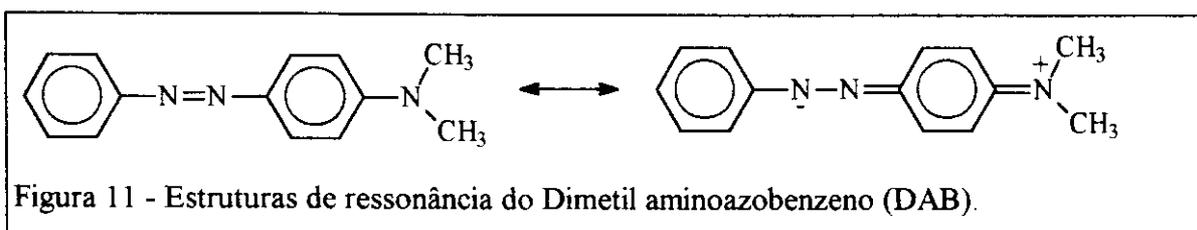
Os estados eletrônicos representados na Figura 10 correspondem aos três orbitais  $\pi$  ocupados de mais alta energia e os três orbitais desocupados de mais baixa energia dos dois sistemas, o estilbeno e o azobenzeno. Os níveis representados por  $\pi_{\phi}$  originam-se dos orbitais  $\pi$  dos anéis aromáticos  $\phi_1$  e  $\phi_2$  e os níveis representados por  $\pi_C$  e  $\pi_N$  correspondem aos orbitais moleculares localizados no grupo C=C do estilbeno e no grupo N=N do azobenzeno, respectivamente. [Griffiths, 1972]

A banda fraca de absorção na região do visível, presente apenas no azobenzeno, se deve à transição envolvendo os elétrons localizados no grupo azo. Essa transição ocorre a aproximadamente 440 nm e 430 nm nos isômeros trans e cis, respectivamente. São atribuídas ao processo de transição parcialmente proibida  $n_a \rightarrow \pi_1^*$ . Essa transição é confirmada por sua baixa intensidade e também pelo seu deslocamento para  $\lambda$  menores com o aumento da polaridade do solvente e em solventes próticos. Isto ocorre pois as interações dipolares e a formação de pontes de hidrogênio com os elétrons dos orbitais não ligantes (n) abaixa a energia do estado eletrônico fundamental destes orbitais, exigindo uma energia

adicional para vencer a energia destas interações. Esta transição é insensível aos efeitos dos substituintes nos anéis aromáticos [Jaffé, 1958].

A segunda transição ocorre na região espectral ultravioleta, sendo que a forma cis do azobenzeno absorve a 280 nm e a forma trans a 315 nm. A diferença marcante entre os dois isômeros se deve à configuração não planar do isômero cis. Tais transições são permitidas e ocorrem devido ao processo  $\pi_N \rightarrow \pi_N^*$ . Estas bandas são particularmente sensíveis à presença de substituintes no anel aromático e à polaridade do solvente; um aumento na polaridade do solvente provoca um deslocamento nestas bandas para  $\lambda$  maiores. Finalmente, a transição de mais alta energia ocorre devido ao processo  $\pi_\phi \rightarrow \pi_\phi^*$  e as bandas referentes a esta transição encontram-se na região 230-240 nm para ambos isômeros [Griffiths, 1972; Jaffé, 1958].

A inclusão, no diagrama de níveis de energia, de um orbital  $\pi$  contendo dois elétrons (indicado na Figura 10 como o orbital entre parênteses) se deve à presença, no anel aromático, de um grupo doador de elétrons com um par de elétrons livres, como é o caso do grupo  $N(CH_3)_2$  de uma das sondas usadas neste trabalho, o DAB. A substituição na posição para do anel aromático por um grupo doador de elétrons provoca um deslocamento da banda  $\pi_N \rightarrow \pi_N^*$  para  $\lambda$  maiores por causa do forte caráter de transferência de carga (CT) para o grupo azo [Luňák; 1994]. Como tais grupos possuem um par de elétrons capaz de interagir por ressonância com o sistema azo, moléculas como o DAB, podem ser representadas por uma estrutura de ressonância como a mostrada na Figura 11:



A Figura 12 mostra o espectro de absorção UV-Vis do DAB em solução de acetonitrila, diclorometano, heptano, metacrilato de metila e água. A primeira banda observada se encontra na região de 385-440nm e corresponde à transição  $\pi_N \rightarrow \pi_N^*$ , a banda correspondente à transição  $n_\phi \rightarrow \pi_N^*$  encontra-se por volta de 450 nm e está

fortemente sobreposta pela banda referente à transição  $\pi_N \rightarrow \pi_N^*$  e, finalmente, é possível observar uma banda a 250 nm referente à transição  $\pi_\phi \rightarrow \pi_\phi^*$  [Griffiths, 1972; Jaffé, 1958].

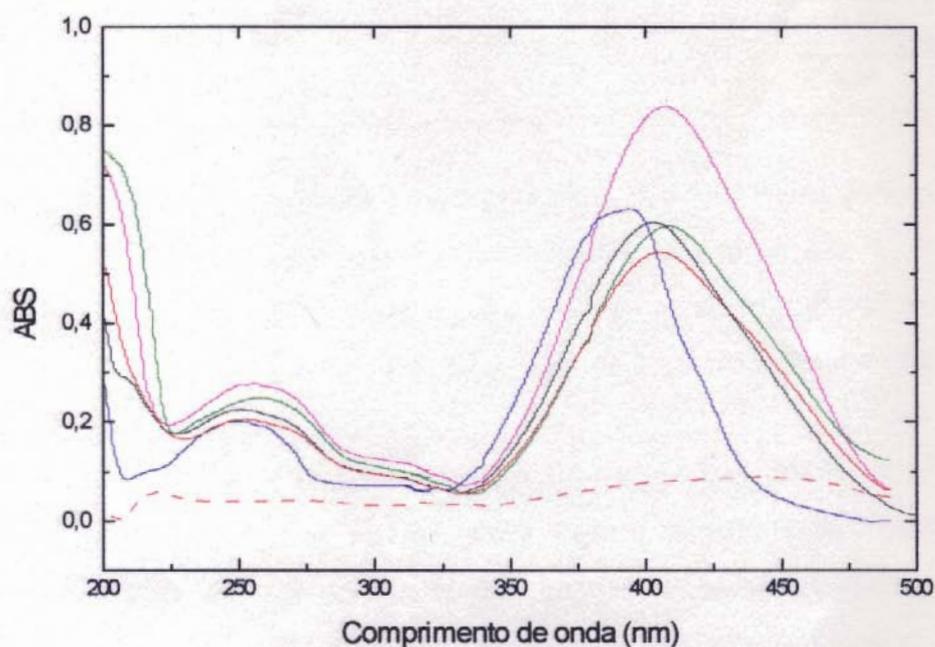


Figura 12 - Espectro de absorção UV-Vis do DAB em diversas soluções  $2.10^{-5} M$   
— Acetonitrila, — Diclorometano, — Heptano, — Etanol, — Metacrilato de metila e - - -  
- Água.

Tabela 7 - Máximos das principais bandas de absorção do DAB em solução  $2 \cdot 10^{-5}M$ .

Solvente	$\pi_N \rightarrow \pi_N^*$ (nm)	$\pi_\phi \rightarrow \pi_\phi^*$ (nm)
Diclorometano	409	260
Acetonitrila	410	256
Metacrilato de metila	406	250
Heptano	396	255
Água	420-450	220
Etanol	410	256

Os espectros obtidos são bem parecidos, as únicas soluções em que se observa um deslocamento mais acentuado da banda referente à transição  $\pi_N \rightarrow \pi_N^*$  foram em água e em heptano. O espectro do DAB em heptano é o mais parecido com o espectro dessa molécula em fase gasosa [Elenius, 1962] pode-se dizer então o DAB deve interagir de forma muito fraca com este solvente.

O DAB é bem pouco solúvel em água e por isso não foi possível obter uma boa resolução do espectro, no entanto, ainda assim é possível observar que a banda principal ( $\pi_N \rightarrow \pi_N^*$ ) encontra-se deslocada para regiões de maior comprimento de ondas. Este comportamento já foi observado anteriormente em solventes hidroxilados [de Oliveira, 1992; Brode, 1952] e foi atribuído à formação de pontes de hidrogênio entre o corante e o solvente. É possível observar esse deslocamento também nos solventes polares não hidroxilados, nesses casos o deslocamento foi atribuído à ocorrência de interações dipolares com o solvente. Uma explicação para esta observação é o fato do estado  $\pi^*$  receber contribuições predominantes de estruturas de ressonância polar e por isso estas estruturas são estabilizadas pela polaridade do solvente. Os solventes polares facilitam a excitação, abaixando a energia do estado eletrônico mais polar que resulta num deslocamento da banda para o vermelho [de Oliveira, 1992].

O comportamento espectral do DAB disperso em filmes poliméricos é mostrado na Figura 13.

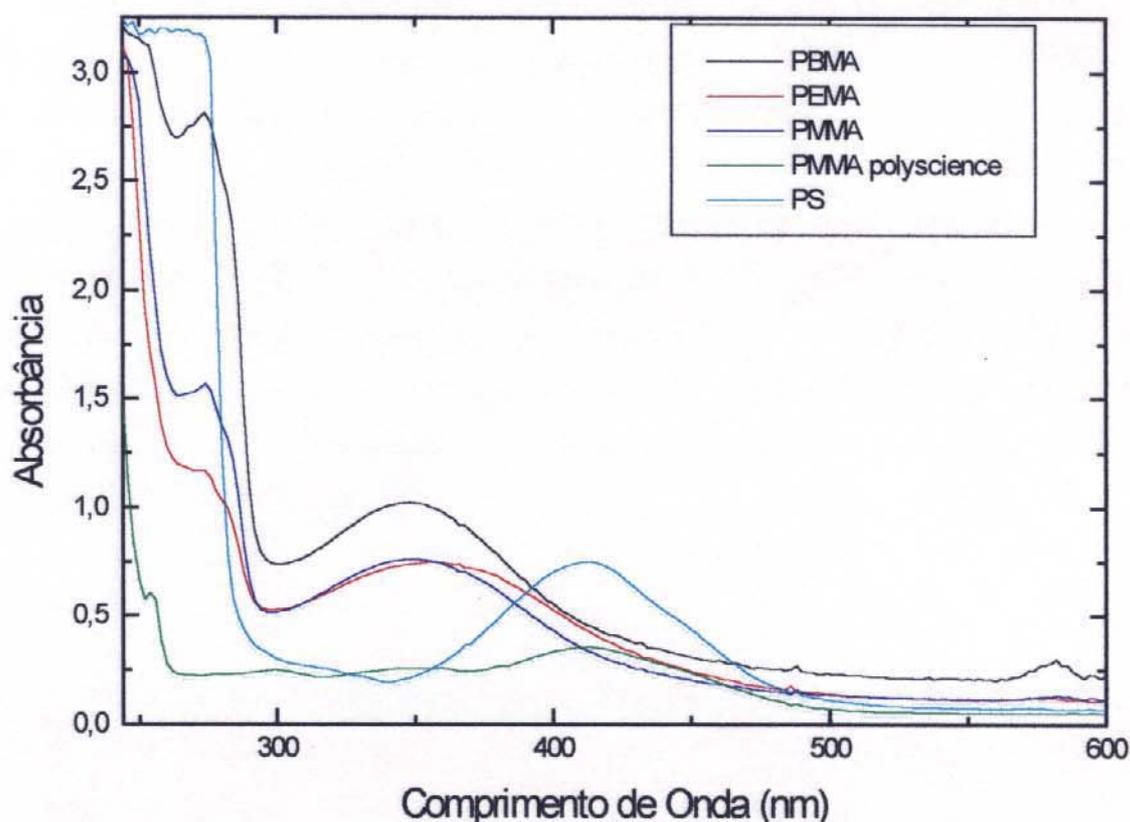


Figura 13- Espectro de absorção do DAB nas diversas matrizes poliméricas. Filmes contendo  $8,5 \cdot 10^{-7}$  moles de DAB por grama de polímero.

No caso do DAB disperso em PS e em PMMA da marca Polyscience foi possível observar um comportamento espectral semelhante ao encontrado nos solventes de baixa viscosidade anteriormente citados e mostrados na Figura 12. Porém, nos espectros do DAB disperso em filmes de PEMA, PBMA e mesmo no PMMA de marca Aldrich, observa-se um deslocamento da posição da banda principal para comprimentos de ondas menores, ou seja a primeira banda no espectro eletrônico de absorção desses filmes aparece na região de 350-360nm.

O fato do comportamento espectral do DAB em dois polímeros iguais mas de marcas diferentes, PMMA da Polyscience e da Aldrich, serem diferentes foi atribuído à

presença de impurezas, de aditivos ou de grupos copolimerizados no polímero e que, de alguma forma estivessem interagindo com o corante.

Visando eliminar espécies não copolimerizadas, que eventualmente estivessem presentes, estes polímeros foram submetidos a uma extração exaustiva (por cerca de 10 hs) em Soxhlet porém, após este tratamento não foi possível observar nenhuma alteração significativa no espectro de absorção do DAB.

Os espectros do DAB disperso nos filmes foram comparados com o espectro do DAB em HCl puro (Figura 14), sendo possível observar nesse meio ácido um comportamento semelhante ao observado no espectro do DAB disperso nos filmes de PMMA, PBMA e PEMA (Figura 14). Esta comparação tornou evidente a presença, nos polímeros, de grupos ácidos copolimerizados que são capazes de protonar o corante (Figura 15) [Dubini-Paglia, 1980]:

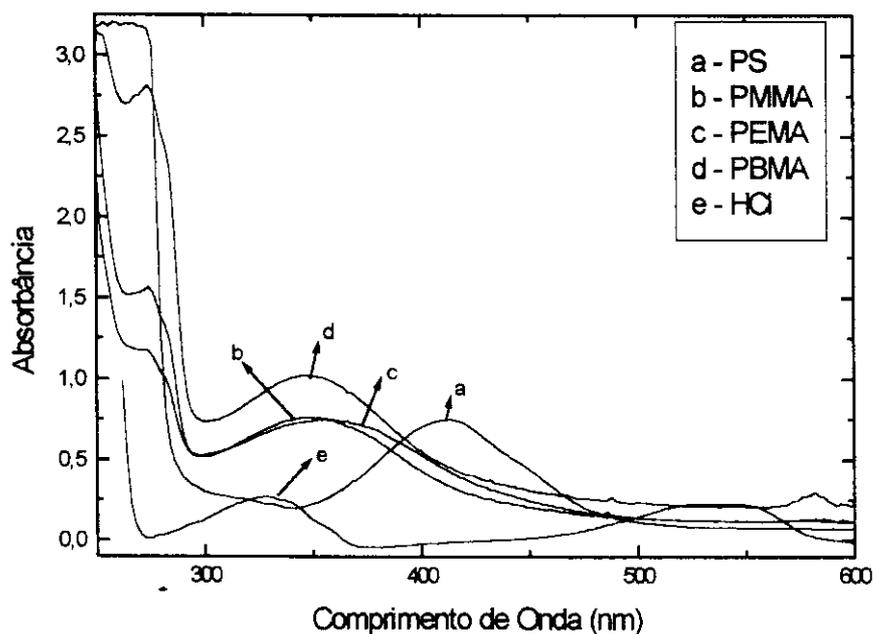
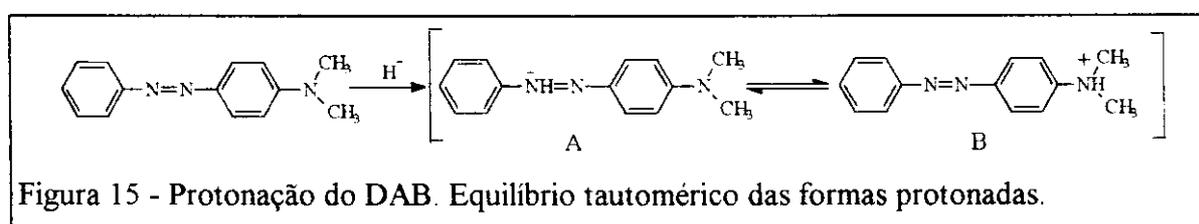


Figura 14- Espectro eletrônico de absorção do DAB em solução  $2 \cdot 10^{-5}$  M de HCl e em filmes de PS, PMMA, PEMA e PBMA.

Tabela 8 - Posição da banda referente à transição  $\pi_N \rightarrow \pi_N^*$  no espectro de absorção eletrônica do DAB nos filmes de PS, PMMA (da Aldrich e da Polyscience), PEMA, de PBMA e em solução de HCl.

DAB em:	$\pi_N \rightarrow \pi_N^*$ (nm)
PS	412
PMMA Aldrich	352
PMMA Aldrich (após extração Soxhlet)	358
PMMA Polyscience	412
PBMA	348
PBMA (após extração Soxhlet)	348
PEMA	356
PEMA(após extração Soxhlet)	358
HCl	332

Nos derivados do 4-aminoazobenzeno existem dois centros básicos: o nitrogênio  $\beta$  do grupo azo e o nitrogênio do grupo amino. Em solução ácida existe um equilíbrio tautomérico onde a forma A, na qual a protonação ocorre no nitrogênio do grupo amino, está associada com uma banda no espectro eletrônico de absorção na região de 350 nm e a forma B, na qual a protonação ocorre no nitrogênio do grupo azo, está associado com uma banda na região 500-550 nm, Figura 15 [Sawicki, 1956a e b; Badger, 1954; Dubini-Paglia, 1980].



Equilíbrios tautoméricos deste tipo se deslocam com a mudança da concentração de ácidos [Jaffé, 1958; Dubini-Paglia, 1980; Sawicki, 1956a e b]. Badger *et al.* [Badger, 1954] e Rogers *et al.* [Rogers, 1951] analisaram a relação entre a posição da adição do próton e o

espectro de absorção de vários derivados de azobenzenos. Badger *et al.* [Badger, 1954], através da análise do equilíbrio tautomérico de nove corantes 4-aminoazobenzeno-N substituídos, concluíram que o próton se liga ao nitrogênio  $\beta$  e ao nitrogênio amino, respectivamente. Rogers *et al.* [Rogers, 1951], por outro lado, concluíram, com base em um estudo da basicidade do 4-dimetilaminoazobenzeno (DAB), do 4'-hidroxi DAB e de outros sete derivados do azobenzeno, que o primeiro próton se adiciona exclusivamente no nitrogênio amino e não no nitrogênio  $\beta$  do grupo azo. Posteriormente, Jaffé [Jaffé, 1953], através de outro parâmetro, constante de Hammett dos substituintes, também concluiu que o primeiro próton se adiciona exclusivamente no nitrogênio amino.

Sawicki, [Sawicki, 1956a-b, 1957] baseado no fato de que num equilíbrio tautomérico o aumento na intensidade da banda espectral de um tautômero resulta na redução da banda referente ao outro tautômero, concluiu que o aumento na acidez do meio desloca o equilíbrio em direção à forma A [Figura, 15], ou seja, o aumento da acidez do meio corresponde a um deslocamento do equilíbrio tautomérico em direção à forma azônio.

De acordo com a posição da banda observada nos espectros eletrônicos de absorção dos polimetacrilatos (Tabela 8) estudados neste trabalho pode-se dizer que o equilíbrio tautomérico da forma protonada do DAB encontra-se deslocado em direção à forma amônio [Dubini-Paglia, 1980]; uma outra evidência em favor deste deslocamento de equilíbrio será descrita posteriormente.

Este tipo de interação entre a sonda e o polímero não representou nenhum empecilho para se atingir objetivos deste trabalho já que os processos de foto e de termoisomerização da sonda nestes filmes pode ser acompanhada através da banda na região de 350 nm.

### III.4 - Cinética do isomerização do DAB em solução de Dioctilftalato (DOP) e Dimetilftalato (DMP).

Antes de estudar a influência das matrizes poliméricas sobre os processos de foto e termoisomerização do DAB foi feito uma caracterização prévia destes processos em dois solventes de massa molar baixa, o dioctilftalato (DOP) e o dimetilftalato (DMP). Esses dois solventes foram escolhidos pois foram usados, neste trabalho, no estudo do efeito de plastificantes em filmes poliméricos. A Figura 16 mostra a variação no espectro de absorção UV-Vis da sonda, na região de 290-480 nm, devido ao processo de isomerização fotoestimulada do DAB em solução de DMP ( $4 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ). O DAB apresentou praticamente o mesmo comportamento quando em solução de DOP, tendo como diferença apenas a velocidade de ocorrência do processo de isomerização.

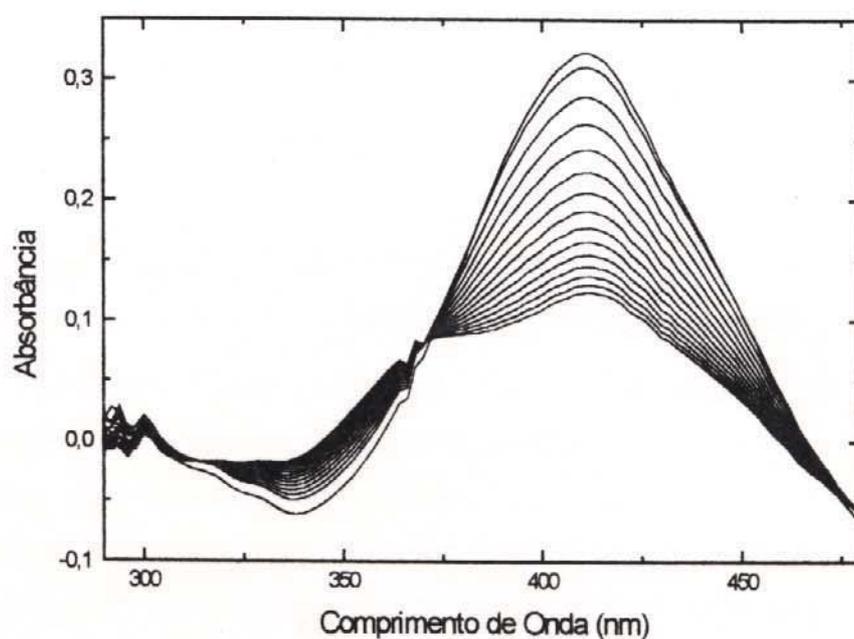


Figura 16 - Variações no espectro de absorção do DAB numa solução ( $4 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ) de dimetilftalato (DMP).

A curva superior, obtida antes da irradiação da solução, apresenta um máximo em 416 nm e corresponde a 100% de isômero trans. Quando a amostra é irradiada observa-se

um decréscimo nessa banda de absorção e um aumento na banda de absorção referente ao isômero cis, por volta de 330 nm, indicando a ocorrência do processo de isomerização trans-cis.

Durante a irradiação ocorrem três processos simultâneos, os processos de fotoisomerização cis-trans e trans-cis e o processo de isomerização térmica cis-trans, uma vez que a isomerização cis-trans é energeticamente favorável. Como está sendo usada uma fonte de irradiação cuja emissão é acima de 400 nm o isômero cis não é fotoexcitado e conseqüentemente a eficiência da fotoisomerização cis-trans pode ser desprezada.

A cinética desse processo de fotoisomerização foi seguida através do monitoramento na variação da absorbância da banda a 416 nm referente ao isômero trans. Os dados obtidos foram analisados de acordo com a equação (14) [Zimmerman, 1958; Blanc, 1970] já citada anteriormente, que é uma boa aproximação para a solução da equação de velocidade de processos fotoquímicos reversíveis:

$$I(\delta) = \left(1 + \frac{D_\infty}{2} + \frac{D^2}{12}\right) \ln|\delta| - \left(\frac{1}{2} + \frac{D_\infty}{6}\right) \delta + \frac{\delta^2}{24} \quad (15)$$

$$I(\delta) = At + cte$$

onde  $A = -I_0 \phi_t \varepsilon_t / y_\infty$ ,  $D_\infty$  e  $D$  são as absorbâncias no estado fotoestacionário e no tempo  $t$ , respectivamente,  $\delta \equiv D_\infty - D$ ,  $I_0$  a intensidade de irradiação,  $\phi_t$  a eficiência quântica,  $\varepsilon_t$  o coeficiente de extinção molar e  $y_\infty$  a fração do isômero cis no estado fotoestacionário.

As curvas dos gráficos de  $I(\delta) \times t$  (Figura 17) para o DAB em solução de DMP e de DOP são lineares, demonstrando que, para ambos os casos, a reação de fotoisomerização se procede através de uma cinética de primeira ordem. Esse comportamento já foi observado anteriormente em diversas moléculas fotocromáticas em soluções de solventes de baixa massa molar. [Paik, 1972; Lamarre, 1983; Mita, 1989; Royal, 1992a-b; Yu, 1988a-b; Airinei, 1994].

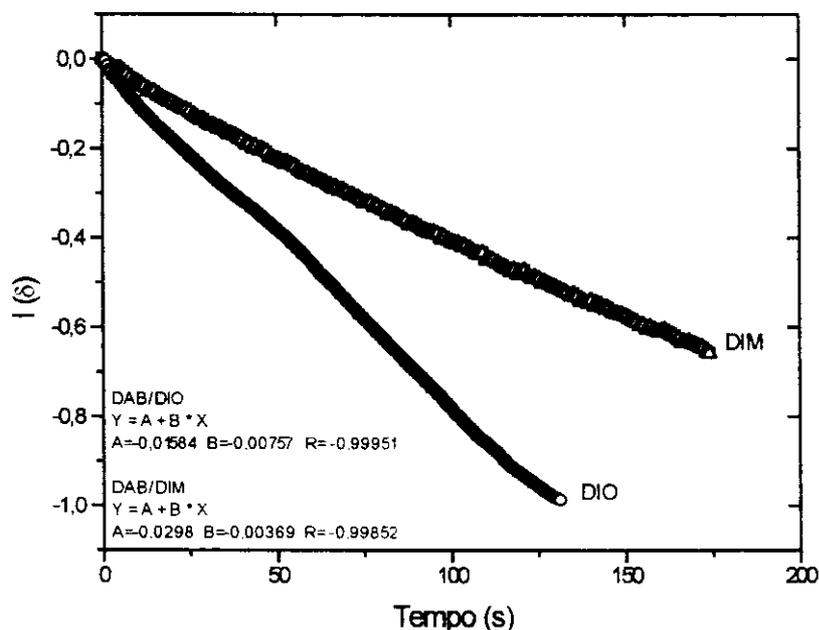


Figura 17 - Curvas da cinética do processo de fotoisomerização do DAB em dimetilftalato (DMP) e em dioctilftalato (DOP) a 18°C. Soluções de concentração  $4 \cdot 10^{-5} M$ .

A partir dos coeficientes angulares das retas obtidas, que se encontram no lado inferior esquerdo da Figura 17, é possível determinar o rendimento quântico da reação em cada um dos solventes, uma vez que  $A = -I_0 \phi_t \varepsilon_t / y_\infty$ . Considerando-se que o objetivo desta análise foi fazer uma comparação entre o comportamento do processo de fotoisomerização da sonda quando esta se encontra num solvente líquido com o comportamento deste mesmo processo quando a sonda encontra-se dispersa numa matriz sólida, o rendimento quântico não foi determinado, porém, a inclinação da reta foi considerada como sendo um rendimento quântico relativo ou como uma medida relativa da velocidade do processo de fotoisomerização (Tabela 9). É importante salientar que essa velocidade relativa refletida no coeficiente angular do gráfico não deve ser confundida com a constante de velocidade da reação de fotoisomerização ( $k_{t \rightarrow c}$ ), que só pode ser obtida conhecendo o rendimento quântico e o tempo de vida do estado eletrônico excitado [Lamarre, 1983]. Os valores de  $k$  desse processo são mostrados na Tabela 9.

No caso da reação de termoisomerização a equação usada foi a seguinte:

$$\ln \frac{[cis]_t}{[cis]_0} = \ln \frac{(A_{T_\infty} - A_{T_t})}{(A_{T_\infty} - A_{T_0})} = -k t \quad (20)$$

sendo:  $A_{T_\infty}$ ,  $A_{T_t}$  e  $A_{T_0}$  as absorbâncias do isômero trans no estado fotoestacionário, no tempo  $t$  e no início do experimento, respectivamente, e  $k$  a constante de velocidade do processo.

Como já foi mostrado anteriormente, esta equação é válida na ausência de reações fotoquímicas equivalentes, sendo o caso do presente trabalho tendo em vista que as reações térmicas foram feitas no escuro.

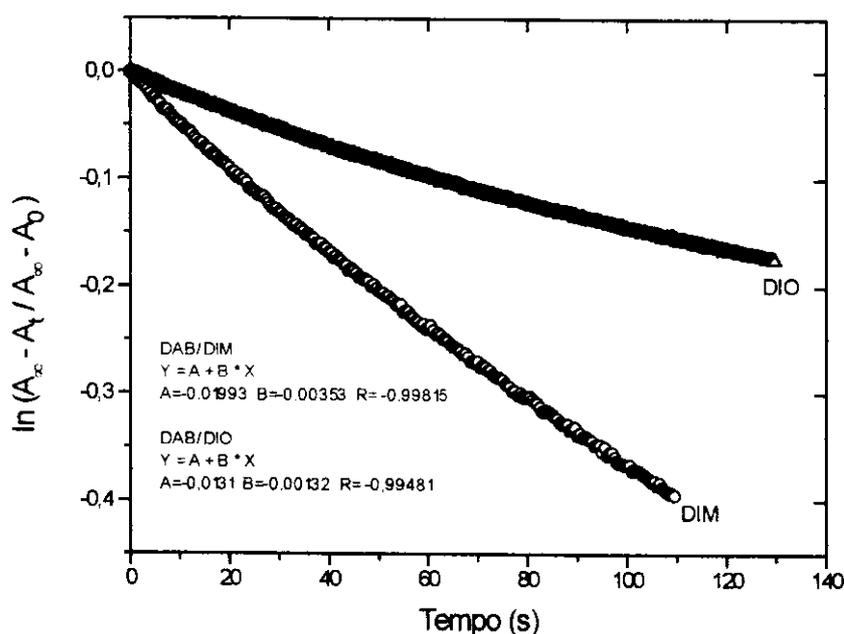


Figura 18 - Curvas para a cinética de termoisomerização do DAB em solução ( $4 \cdot 10^{-5}M$ ) de DMP e DOP a  $28^{\circ}C$ .

O comportamento linear observado, também, nos gráficos da Figura 18 mostra que o processo de termoisomerização se processa através de uma cinética de primeira ordem monoexponencial para ambas as soluções. A partir da inclinação da reta obtida foi possível

determinar o valor da constante de velocidade do processo de termoisomerização do DAB em cada um dos solventes, os valores obtidos encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9 - Valores das constantes de velocidade obtidas através do coeficiente angular dos gráficos de cinética de primeira ordem para os processos de foto e termoisomerização para o DAB em solução ( $2,0 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ) de DMP e de DOP. Medidas feitas a  $28^\circ\text{C}$ .

DAB	Fotoisomerização $k$ ( $\text{s}^{-1}$ )	Termoisomerização $k$ ( $\text{s}^{-1}$ )
DOP	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
DMP	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$

Na curva obtida para o processo de fotoisomerização (Figura 17) observa-se que em solução de DOP a velocidade de isomerização da sonda é muito maior do que em solução de DMP, enquanto que na curva obtida para o processo de termoisomerização observa-se um comportamento contrário a este. Estes resultados demonstram que a influência do solvente não se restringe apenas ao deslocamento da banda de absorção referente ao isômero trans do DAB, mas também na velocidade de isomerização dessa molécula. Uma explicação para essa diferença de velocidade é a diferença de viscosidade entre os dois solventes, o DOP é muito mais viscoso ( $\eta=81,4$  cP [Dean, 1985]) do que o DMP ( $\eta=9,18$  cP [Dean, 1985]) e, como já foi observado anteriormente [de Oliveira, 1992; Priest, 1971] o aumento na viscosidade do solvente provoca uma diminuição na constante de velocidade do processo de termoisomerização da sonda.

O processo de isomerização do DAB envolve mudanças em sua estrutura, para que estas mudanças ocorram é necessário que a molécula tenha um espaço livre em sua vizinhança e, um aumento na viscosidade do meio onde a reação irá ocorrer deve resultar numa redução da liberdade de movimento da molécula, que é observada através da redução da velocidade de termoisomerização.

No DOP, por ser mais viscoso, a velocidade de termoisomerização é reduzida de tal forma que ela praticamente não interfere sobre o processo de fotoisomerização, por outro lado, em solução de DMP, observa-se um aumento na constante de velocidade do processo térmico e uma redução na constante do processo fotoquímico, os valores de  $k$  desses

processos são bem parecidos o que significa que provavelmente ocorre uma interferência do processo térmico sobre o processo de fotoisomerização.

Embora neste trabalho não tenham sido observados outros efeitos, além da viscosidade, sabe-se que os solventes desempenham papéis importantes na cinética de foto e termoisomerização dos azocompostos, por exemplo, solventes polares e solventes formadores de pontes de hidrogênio são capazes de acelerar o processo de termoisomerização. Essa aceleração faz com que esse processo interfira sobre o processo de fotoisomerização de tal forma que, dependendo da técnica de análise empregada, não é possível observar a ocorrência do processo de fotoisomerização [de Oliveira, 1992]. Esse tipo de efeito se deve à ocorrência de interações entre o grupo polar ou o grupo formador de pontes de hidrogênio do solvente e um dos N do grupo azo. Essa interação enfraquece o caráter da dupla ligação do grupo azo facilitando a ocorrência da rotação ao redor dessa ligação resultando, assim, numa aceleração do processo de termoisomerização.

### **III.5 - Cinética dos processos de foto e termoisomerização do DAB e do Hg(HDz)<sub>2</sub> em Poliestireno (PS).**

#### **III.5 - Processo de Fotoisomerização.**

O acompanhamento espectrofotométrico da cinética de fotoisomerização do DAB disperso em PS foi feito em três temperaturas diferentes: 18, 28 e 58°C. O perfil dos espectros eletrônicos de absorção observados durante o processo de isomerização da sonda, nas três temperaturas diferentes é idêntico, a única diferença observada entre uma temperatura e outra foi a velocidade em que tal processo ocorre. Na Figura 19 são mostradas as variações no espectro eletrônico do DAB durante o processo de fotoisomerização realizado a 18°C.

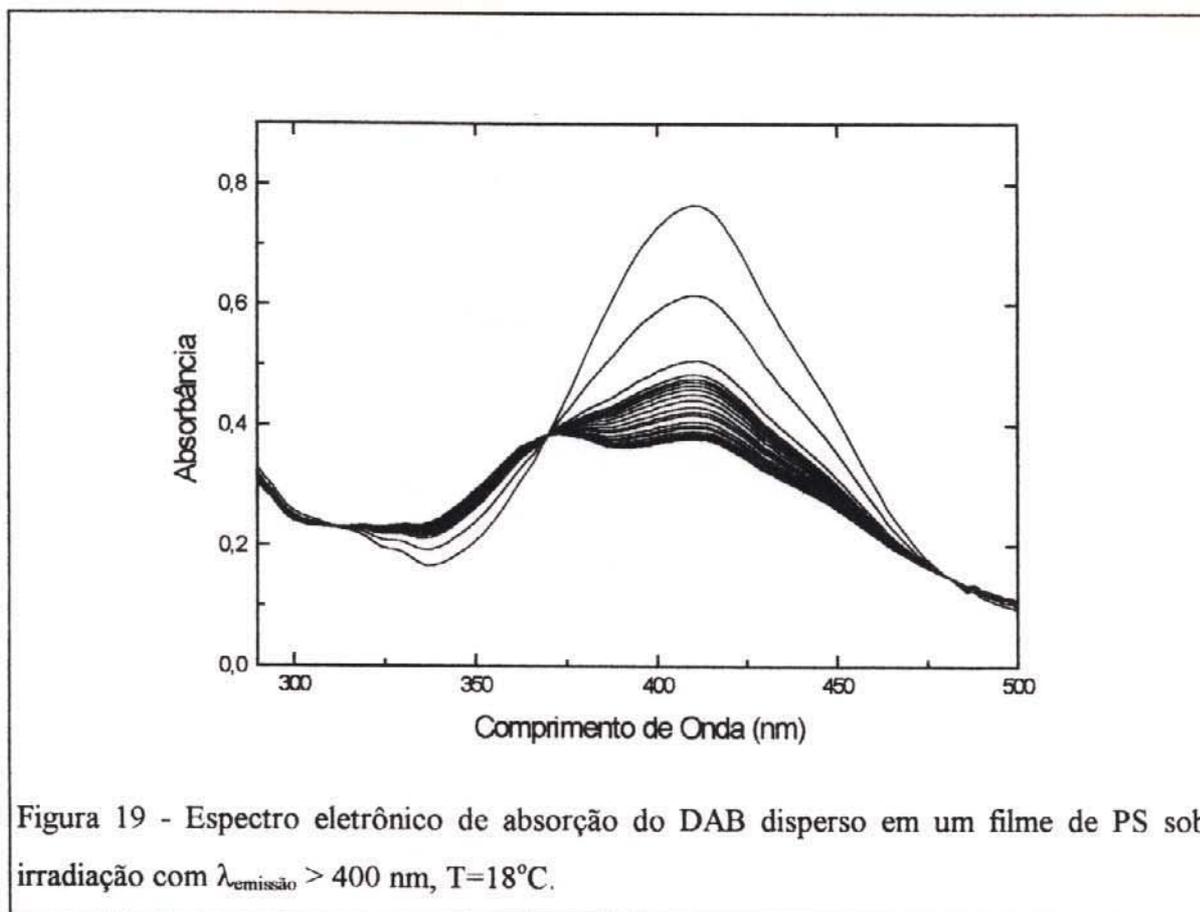


Figura 19 - Espectro eletrônico de absorção do DAB disperso em um filme de PS sob irradiação com  $\lambda_{\text{emissão}} > 400 \text{ nm}$ ,  $T=18^\circ\text{C}$ .

Quando se inicia a irradiação observa-se uma redução na absorbância da banda a 412 nm, referente ao isômero trans e, simultaneamente observa-se um aumento na absorbância da banda a 325 nm referente ao isômero cis. A presença de um ponto isosbético a 370 nm indica que apenas os isômeros cis e trans estão presentes e que nenhuma outra reação secundária está ocorrendo.

Após a amostra atingir um estado fotoestacionário, a luz de excitação foi desligada e foram registrados espectros eletrônicos de absorção permitindo o acompanhamento da cinética de termoisomerização cis-trans em cada temperatura.

A análise dos dados cinéticos obtidos nos processos de fotoisomerização do DAB disperso numa matriz de PS foi feita de forma análoga ao procedimento descrito anteriormente, ou seja, usando a equação 14. As curvas obtidas após este tratamento são mostradas na Figura 20.

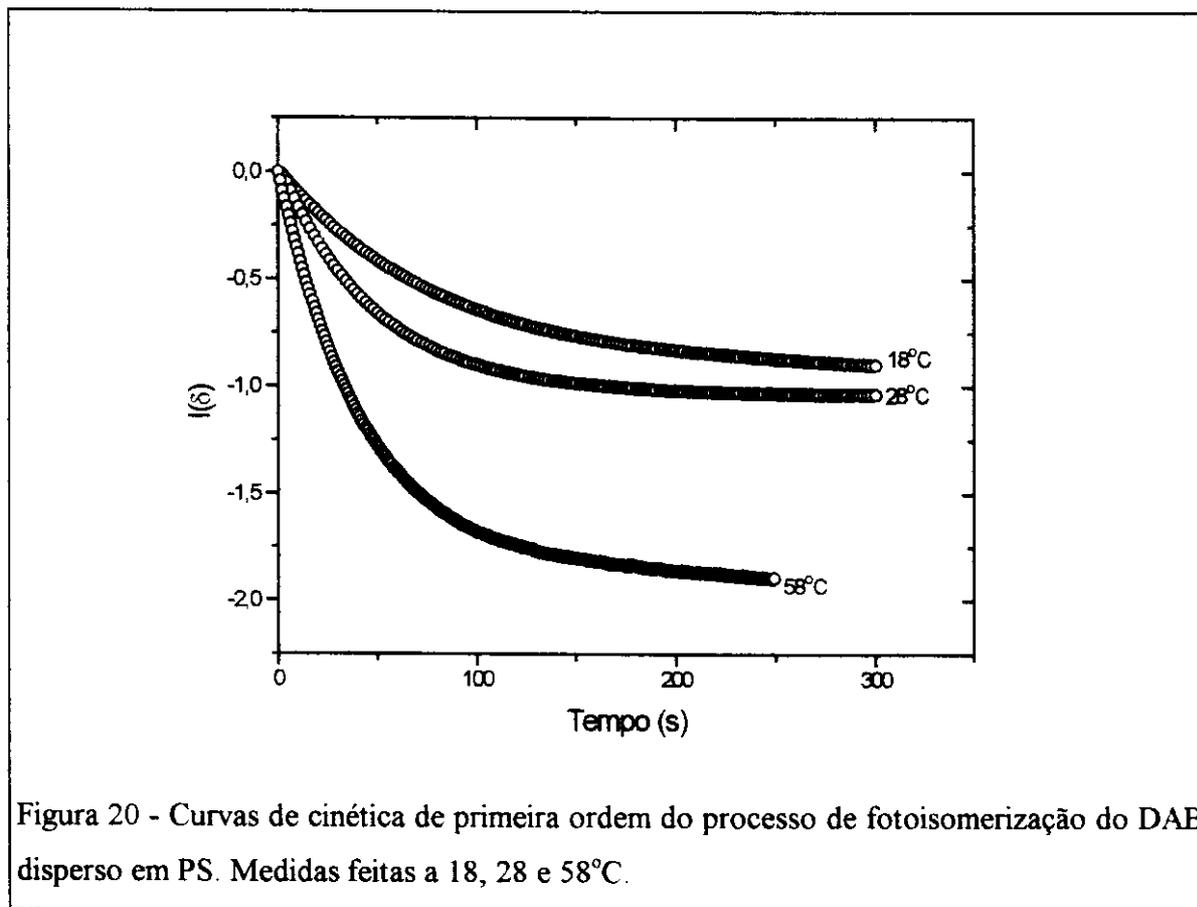


Figura 20 - Curvas de cinética de primeira ordem do processo de fotoisomerização do DAB disperso em PS. Medidas feitas a 18, 28 e 58°C.

Ao contrário do comportamento linear característico de uma cinética de primeira ordem observado na reação de isomerização fotoquímica do DAB em solução foi observado um desvio do comportamento linear (Figura 20) quando essa mesma reação se processou na matriz sólida de PS. Um perfil cinético deste tipo pode ser interpretado através da consideração da existência de pelo menos dois ambientes diferentes na matriz sólida, um que permite que a isomerização se processe com uma velocidade comparável à velocidade observada em solução e um outro que provoca restrições à sonda dificultando, assim, a ocorrência da isomerização [Airinei, 1994; Beltrami, 1993; Naito, 1991; Royal, 1992a-b; Naito, 1990; Mita, 1989; Horie, 1985].

Por apresentar este comportamento não linear característico de uma cinética de primeira ordem, a cinética do processo de fotoisomerização do DAB numa matriz sólida (Figura 20) pode, então, ser tratada como a soma de dois processos, através da seguinte equação: [Lamarre, 1983; Sung, 1981; Yu, 1988a-b]

$$e^{-I(\delta)} = \alpha e^{-k_1 t} + (1 - \alpha) e^{-k_2 t} \quad (23)$$

Nesta equação,  $k_1$  é a constante de velocidade do processo rápido e está relacionada com a fração de moléculas que se encontra nas regiões onde os volumes livres localizados são maiores do que o tamanho crítico necessário para a isomerização da sonda;  $k_2$  é a constante de velocidade do processo lento e está relacionada com a fração de moléculas que se encontra nas regiões onde os volumes livres são insuficientes para que a isomerização ocorra na mesma escala de tempo dos processos rápidos e  $\alpha$  e  $(1-\alpha)$  estão relacionados com a população das moléculas que sofrem os processos rápido e lento, respectivamente [Lamarre, 1983].

Os valores de  $k_1$  e  $k_2$  podem ser estimados graficamente e os valores obtidos para o processo de fotoisomerização em PS nas três temperaturas diferentes, 18, 28 e a 58°C, encontram-se descritos na Tabela 10.

Tabela 10 - Constantes de velocidade ( $k_1$  e  $k_2$ ) para o processo de fotoisomerização do DAB em PS, a 18, 28 e 58°C.

PS	18 °C	28 °C	58 °C
$k_1$ (s <sup>-1</sup> )	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$
$k_2$ (s <sup>-1</sup> )	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$

Devido à pouca quantidade de pontos, já que se trabalhou em apenas três temperaturas, não foi feita a determinação da energia de ativação para o processo de isomerização do DAB.

### III.5.b -Processo de Termoisomerização

O gráfico de termoisomerização (Figura 21) a 18, 28 e 58°C do DAB disperso em PS, obtido através da equação (20), também apresenta um comportamento não linear da curva. Através da Figura 21 é possível observar que, no início, a velocidade de retorno térmico do DAB disperso no filme de PS é bem parecida com a velocidade obtida na solução do plastificante mais viscoso, o DOP, e que posteriormente essa velocidade diminui. Essa observação está em contraste com alguns dados encontrados na literatura em que foram observados que a etapa rápida do processo de termoisomerização de alguns compostos fotocromáticos, tais como, resíduos de aminoazobenzenos ligados numa matriz de PMMA [Paik, 1972], azonaftalenos dispersos em filmes de PS [Victor, 1987] e azobenzeno disperso em filmes de policarbonato [Mita, 1989], se processam com uma velocidade muito maior do que a observada quando estas mesmas reações se processam numa solução e, posteriormente, passa a ocorrer com a mesma velocidade observada em solução. Esta anomalia na velocidade foi atribuída à existência de uma certa quantidade de isômeros cis que se encontram numa configuração tensionada e que por isso retornam mais rapidamente à forma trans [Mita, 1989].

Os desvios da linearidade da curva para um único processo cinético de primeira ordem observados também são atribuídos à restrição de mobilidade da sonda imposta pela matriz polimérica e à heterogeneidade na distribuição de volumes livres [Airinei, 1994, Mita, 1989; Kim, 1996; Beltrami, 1993; Nayak, 1995].

As constantes de velocidade do processo de termoisomerização obtidos nas três temperaturas encontram-se descritas na Tabela 11. Já foi observado anteriormente [de Oliveira, 1992] que os valores de  $k_1$  da cinética de termoisomerização desta sonda, quando em uma matriz no estado vítreo não apresenta um comportamento linear previsto pela equação de Arrhenius e que a linearidade só é observada quando a reação se processa numa matriz que se encontra no estado elastomérico, por isso e pelo pouco número de pontos não foi feita a determinação da  $E_a$  desse processo.

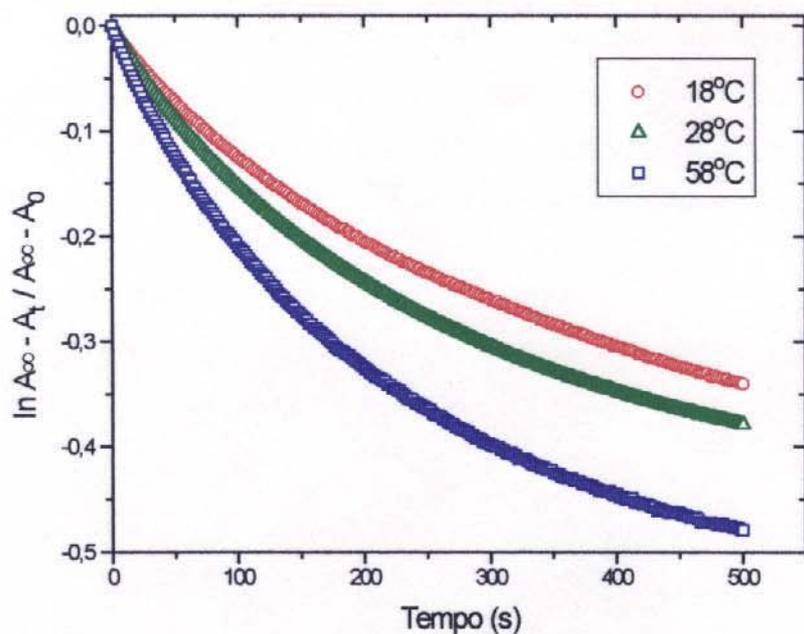


Figura 21- Curva de cinética de primeira ordem do processo de termoisomerização do DAB disperso em PS. Medidas feitas a 18, 28 e 58°C.

Tabela 11 - Constantes de velocidade ( $k_1$  e  $k_2$ ) para os processos de termoisomerização do DAB disperso em filmes de PS. Medidas feitas a 18, 28 e 58°C.

DAB/PS	Temperatura		
	18°C	28°C	58°C
$k_1$ ( $s^{-1}$ )	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$
$k_2$ ( $s^{-1}$ )	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$

### III.5.c - Cinética de isomerização do Ditizonato ( $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ ) em Poliestireno (PS).

Os resultados das cinéticas de fotoisomerização obtidos através do uso do DAB foram comparados com os resultados obtidos através do uso de uma outra sonda, o  $\text{Hg}(\text{HDz})_2$  (ditizonato de mercúrio (II)). A mudança característica observada no espectro de absorção, dessa outra sonda no filme de PS é mostrada na Figura 22.

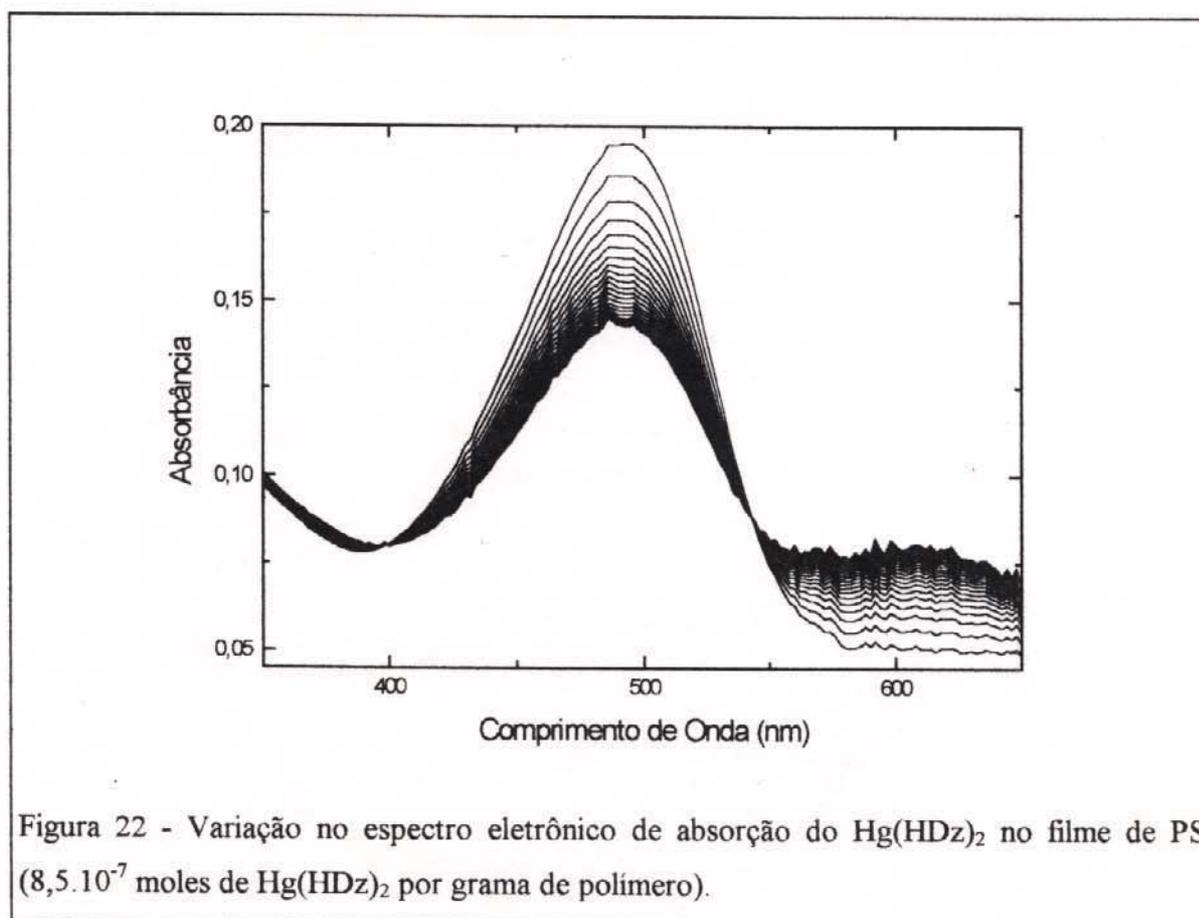


Figura 22 - Variação no espectro eletrônico de absorção do  $\text{Hg}(\text{HDz})_2$  no filme de PS ( $8,5 \cdot 10^{-7}$  moles de  $\text{Hg}(\text{HDz})_2$  por grama de polímero).

O complexo de mercúrio mostra uma banda de absorção forte por volta de 490 nm em diferentes soluções e também no filme de PS; segundo Meriwether *et al.* [Meriwether, 1965a] esta banda está associada com o sistema eletrônico deslocalizado do ligante e independe da natureza do metal. Após excitação com a lâmpada de mercúrio de alta pressão uma nova banda é gerada por volta de 610 nm. Visualmente a cor do complexo muda de laranja para azul. Quando o filme polimérico é mantido no escuro a forma ativada, de cor

azul, retorna espontaneamente para o isômero mais estável, de cor laranja. O ponto isobéstico a 540 nm se mantém sempre entre as duas bandas visíveis e é um indicio da não ocorrência de outras reações secundárias.

O comportamento fotocromático deste composto já foi estudado anteriormente [Geosling, 1978; Petersen, 1985] e, assim como para o caso do DAB, apresenta comportamento cinético de primeira ordem monoexponencial em solução [Geosling, 1978] e quando disperso numa matriz sólida também apresenta um desvio da linearidade esperada para uma cinética de primeira ordem [de Oliveira, 1992].

O tratamento cinético usado para os processos de fotoisomerização (Figura 23) deste complexo de mercúrio disperso em PS foi o mesmo utilizado anteriormente para o DAB, ou seja, foi usada a equação (14).

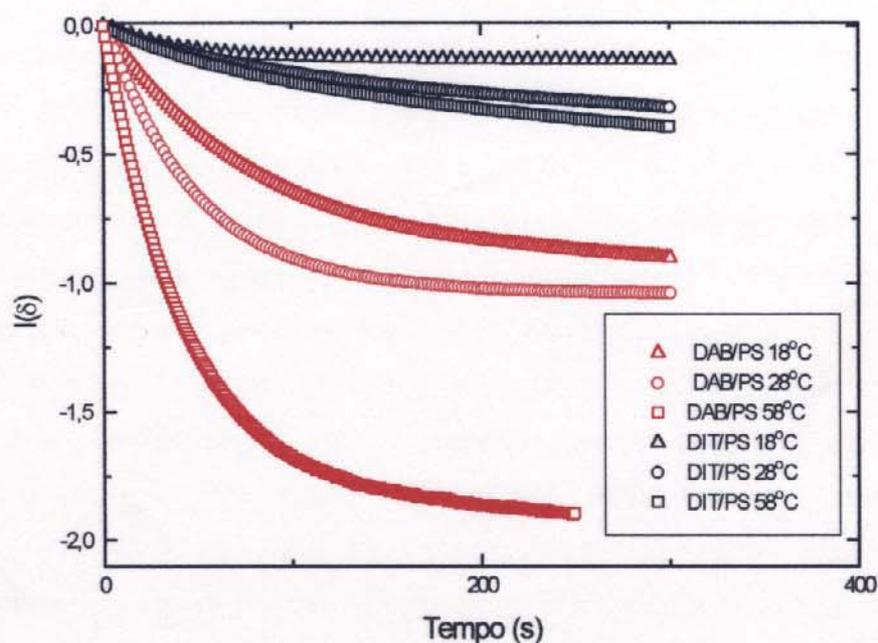


Figura 23 - Cinética de fotoisomerização nas temperaturas de 18, 28 e 58°C das duas sondas,  $\text{Hg}(\text{HDz})_2$  e DAB, em filmes de PS.

As constantes de velocidade obtidas nestes processos são mostradas na Tabela 12.

Tabela 12 - Constantes de velocidade para o processo de fotoisomerização, a 18, 28 e 58°C, do Hg(HDz)<sub>2</sub> e do DAB em filmes de PS.

Temperatura (°C)	DAB/PS		Hg(HDz) <sub>2</sub> /PS	
	k <sub>1</sub> (s <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (s <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub> (s <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (s <sup>-1</sup> )
18	8,4 . 10 <sup>-3</sup>	7,0.10 <sup>-4</sup>	1,7.10 <sup>-3</sup>	1,0.10 <sup>-4</sup>
28	1,4 . 10 <sup>-2</sup>	8,6.10 <sup>-4</sup>	2,0.10 <sup>-3</sup>	5,2.10 <sup>-4</sup>
58	1,7.10 <sup>-2</sup>	1,8.10 <sup>-3</sup>	2,6.10 <sup>-3</sup>	7,3.10 <sup>-4</sup>

Foi possível observar que a velocidade da etapa rápida da reação de fotoisomerização do Hg(HDz)<sub>2</sub> em PS, em uma mesma temperatura, é cerca de 10 vezes mais lenta do que a reação do DAB, enquanto que na etapa lenta a velocidade é cerca de 70 a 100 vezes mais lenta, essa diferença já foi constatada anteriormente [de Oliveira, 1992].

Para interpretar essa diferença observada no comportamento cinético das duas sondas é necessário salientar que, em um ambiente sólido, a etapa rápida do processo de fotoisomerização só ocorrerá se 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 um ambiente de volumes livres maiores do que o volume crítico irão isomerizar 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 [Victor, 1988,1987; Lamarre, 1983; Naito, 1991; Royal, 1992a,b].

O mecanismo proposto para o processo de fotoisomerização do Hg(HDz)<sub>2</sub> é mostrado na Figura 24, esse mecanismo envolve a quebra da ligação entre o H e o átomo de N número 4 seguida de uma isomerização cis-trans ao redor da ligação N=C e a formação de uma nova ligação entre o átomo de H e o átomo de N número dois. Esse processo produz um cromóforo drasticamente alterado [Meriwether, 1965b].

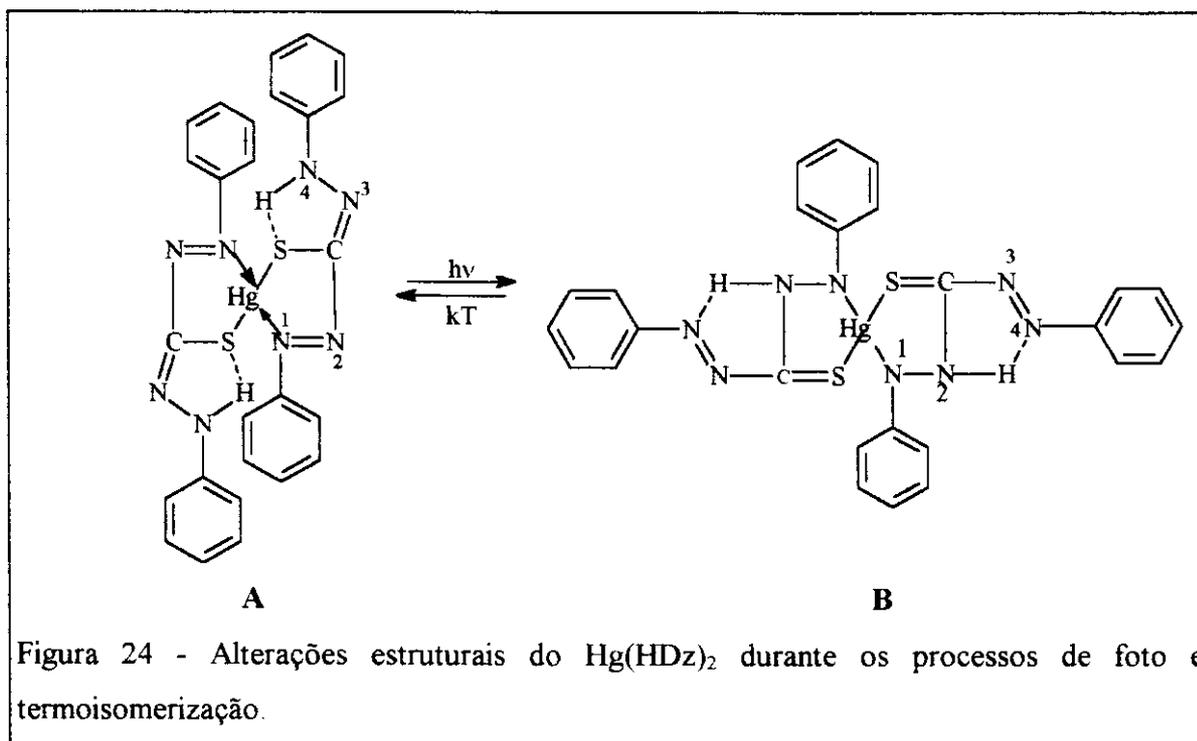


Figura 24 - Alterações estruturais do  $\text{Hg}(\text{HDz})_2$  durante os processos de foto e termo-isomerização.

Infelizmente o mecanismo ou mecanismos de fotoisomerização do azobenzeno e de seus derivados ainda permanecem obscuros, nem mesmo o mecanismo para a isomerização térmica cis-trans em solução, que tem sido estudado extensivamente, está completamente entendido [Wildes, 1971; Hofmann, 1987; Brown, 1975; Ljunggren, 1971; Talaty, 1967; Shinkai, 1980; Asano, 1981; Nishimura, 1984].

Os dois mecanismos propostos para a isomerização térmica desse tipo composto são o de rotação e o de inversão [Wildes, 1971; Yu, 1988]. No primeiro caso, a rotação ocorre ao redor da ligação  $\text{N}=\text{N}$  seguida de uma ruptura da ligação  $\pi$ , enquanto que no outro caso, a inversão de um ou de ambos N ocorre através de um estado de transição linear na qual a ligação dupla permanece intacta. Uma forma de distinguir entre os dois mecanismos é através da natureza dos estados de transição; o estado de transição para a rotação é fortemente polar enquanto que o de inversão é apolar [Yu, 1988; Wildes, 1971; de Oliveira, 1992]. O efeito marcante dos solventes polares sobre o mecanismo de termo-isomerização de certos compostos azoaromáticos sugere a importância das estruturas polares no mecanismo que envolve rotação, já que solventes polares estabilizam o estado de transição reduzindo a força da ligação  $\text{N}-\text{N}$  resultando, conseqüentemente, num aumento da velocidade de

isomerização do azocomposto. Por outro lado, no caso do mecanismo de inversão [Haberfield, 1975] a interação soluto-solvente é bastante reduzida, pois um dos pares de elétrons do N desaparece completamente no estado de transição, pois ele é convertido em um orbital p no átomo de N hibridizado em sp.

No caso do DAB, foi observado que o solvente exerce um efeito pronunciado sobre a velocidade do processo de termoisomerização, o que significa que o mecanismo envolvido mais provável é o rotacional [de Oliveira, 1992]. De qualquer forma, a ocorrência de um ou de outro mecanismo não deve alterar de forma drástica o tamanho do volume livre crítico necessário para a ocorrência deste processo.

O volume requerido para a ocorrência da fotoisomerização do  $\text{Hg}(\text{HDz})_2$  é muito maior do que o volume requerido pelo DAB, dessa forma pode-se dizer que a quantidade de volumes livres, presentes no PS, que são maiores do que o volume necessário para a isomerização do  $\text{Hg}(\text{HDz})_2$  é menor do que a fração de volumes livres maiores do que o necessário para a isomerização do DAB. Este resultado demonstra a existência, no PS no estado vítreo, de volumes livres de diferentes tamanhos, ou seja, demonstra uma heterogeneidade na distribuição de volumes livres nessa matriz.

### III.6 - Cinética do DAB no filme de PS contendo plastificante.

#### III.6.a - Eficiência do plastificante. Efeito do plastificante sobre a Tg do PS.

Após ter sido estudado o processo de foto e termoisomerização do DAB em ambientes bem distintos, em uma solução (soluções de DMP e DOP) e numa matriz sólida (PS), foi feito um estudo do comportamento desta mesma sonda em um sistema contendo o polímero e o solvente, ou seja em um sistema polímero-plastificante. Este estudo foi feito com a finalidade de se avaliar a influência do plastificante sobre a mobilidade das cadeias poliméricas e sobre a distribuição de tamanhos de volumes livres no polímero.

Conforme já se mencionou anteriormente, teoricamente, a plasticização consiste, essencialmente, numa alteração na viscosidade do sistema, uma vez que o plastificante se comporta como um solvente provocando aumento na mobilidade entre as cadeias poliméricas que resulta num aumento na quantidade de volumes livres presentes na matriz. Este processo de plasticização provoca alterações tanto nas propriedades físicas quanto nas propriedades mecânicas dos sistemas poliméricos. [Tager, 1978].

Uma propriedade importante do plastificante é a sua eficiência, que é determinada através da quantidade de plastificante necessária para se obter as alterações desejadas nas propriedades do polímero [Turi, 1981]. Uma maneira de se avaliar a eficiência do plastificante é através da medida da variação da Tg do sistema em função da variação da concentração do plastificante. Se o plastificante for miscível com o polímero, então, a mistura das duas substâncias deve formar uma mistura homogênea com uma única Tg. A dependência do valor da Tg da mistura com o teor de plastificante pode ser prevista através de várias equações, dentre elas encontra-se a equação proposta por Fox (equação 24) [Turi, 1981; Tager, 1978, Scandola, 1982]

$$\frac{1}{Tg} = \frac{w_2}{Tg_2} + \frac{w_1}{Tg_1} \quad (24)$$

sendo  $w_1$  e  $w_2$  e  $Tg_1$  e  $Tg_2$  as frações em massa e as Tgs do polímero e do plastificante, respectivamente.

Em 1978, Couchman *et al.* [Couchman, 1978] desenvolveram uma equação (25) capaz de avaliar a variação da Tg em sistemas plasticizados através de dados calorimétricos.

$$\ln(Tg / Tg_2) = \frac{w_1 \Delta Cp_1 \cdot \ln(Tg_1 / Tg_2)}{w_1 \Delta Cp_1 + w_2 \Delta Cp_2} \quad (25)$$

neste caso,  $\Delta Cp_1$  e  $\Delta Cp_2$  correspondem a variação no calor específico do plastificante e do polímero, respectivamente.

Uma outra equação empírica que também pode ser usada para esse tipo de cálculo se baseia na “Teoria de volume livre”, equação (26).

$$Tg = \frac{Tg_2 \alpha_2 \phi_2 + Tg_1 \alpha_1 \phi_1}{\alpha_2 \phi_2 + \alpha_1 \phi_1} \quad (26)$$

sendo:  $\alpha$  o coeficiente de expansão térmico,  $\phi$  a fração de volumes livres e os subscritos 1 e 2 correspondem ao plastificante e ao polímero, respectivamente.

Visando uma comparação entre os resultados fornecidos por cada uma das equações acima citadas foi feita uma determinação da Tg dos sistemas PS/DMP e PS/DOP. A equação 24 foi usada para determinar a Tg dos dois sistemas, por outro lado, a equação (25) só foi utilizada para o sistema PS/DMP, pois não foi encontrado na literatura consultada o valor de  $\Delta Cp$  para o DMP; e, a equação 26 não foi usada para nenhum dos dois sistemas pois não foram encontrados valores de  $\alpha$  para os plastificantes.

Tabela 13 - Dados usados no cálculo do efeito dos plastificantes DMP e DOP sobre a Tg do PS.

	Tg (K)	% massa	$\Delta Cp$ (J/gK)
PS	377*	0,95	0,28
DOP	203 [Paik, 1972]	0,05	-
DMP	194 [Scandola, 1982]	0,05	0,50 [Scandola, 1982]

\* Valor da Tg determinada neste trabalho por DSC.

Tabela 14 - Tg dos sistemas PS/DMP e PS/DOP determinadas experimentalmente e através de cálculos teóricos.

Sistema	Tg (experimental) <sup>a</sup> (K)	Tg (Eq.25) (K)	Tg (Eq.26) (K)
PS/DMP	353	362	356
PS/DOP	354	360	-

a -Obtida através de Termogramas de DSC.

Embora tenha sido maior, ainda assim, o valor obtido através da equação 25 para a Tg do sistema PS/DMP é bem próximo ao valor encontrado experimentalmente (através de termogramas obtidos por DSC, B3-B4 do Apêndice. Através da equação (24) foi possível determinar a Tg para ambos sistemas, porém, a discrepância entre o valor calculado e o obtido experimentalmente é bastante grande. Scandola *et al.* [Scandola, 1982] fizeram uma avaliação das equações aqui citadas para os sistemas PVC-dimetilftalato e PVC-di-n-propilftalato e, uma comparação entre os dados determinados experimentalmente e as curvas preditas teoricamente mostraram que [Scandola, 1982]:

1. A equação de Fox (equação 24) fornece valores de Tg mais altos do que os obtidos experimentalmente. O que explica o comportamento dos valores de Tg encontrados aqui.
2. A equação de Couchman e Karasz (equação 25) fornece uma descrição do comportamento da Tg com a composição do sistema bastante satisfatória.
3. A equação 26 descreve muito bem a dependência da Tg com o teor de plastificante, porém, esta equação apresenta um inconveniente, a disponibilidade dos valores de  $\alpha$  para os diluintes.

Em qualquer caso observa-se que a adição de 5% de plastificante diminui significativamente a Tg do PS utilizado.

### III.6.b - Fotocromismo do DAB e do $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ em filme de PS plasticizado.

O efeito mais marcante causado pela adição de um plastificante num sistema polimérico é o aumento na mobilidade das cadeias da macromolécula. Esse aumento na mobilidade tem efeito direto sobre os volumes livres existentes na matriz. Dessa forma deve-se esperar que a adição de um plastificante numa matriz polimérica sólida provoque alterações na cinética de foto e termoisomerização de uma molécula fotocromática dispersa nesse meio.

Nas Figuras 25 e 26 é possível fazer uma comparação entre o comportamento cinético do processo de fotoisomerização das duas sondas, DAB e  $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ , em PS puro e nos sistemas plasticizados, PS/DMP e PS/DOP.

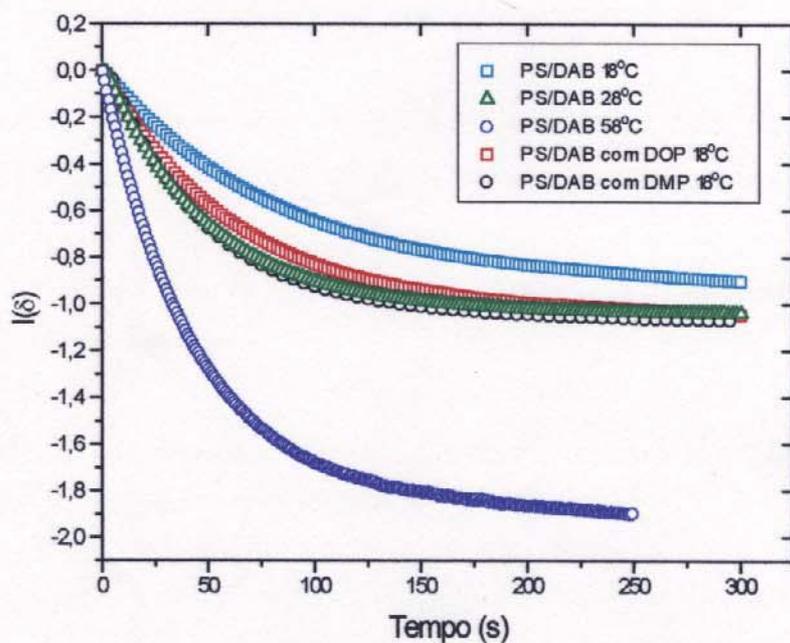


Figura 25 - Comportamento cinético do processo de fotoisomerização, a 18°C, 28 e 58 °C, da sonda em PS puro e em PS plasticizado com 5% em massa de DOP e DMP.

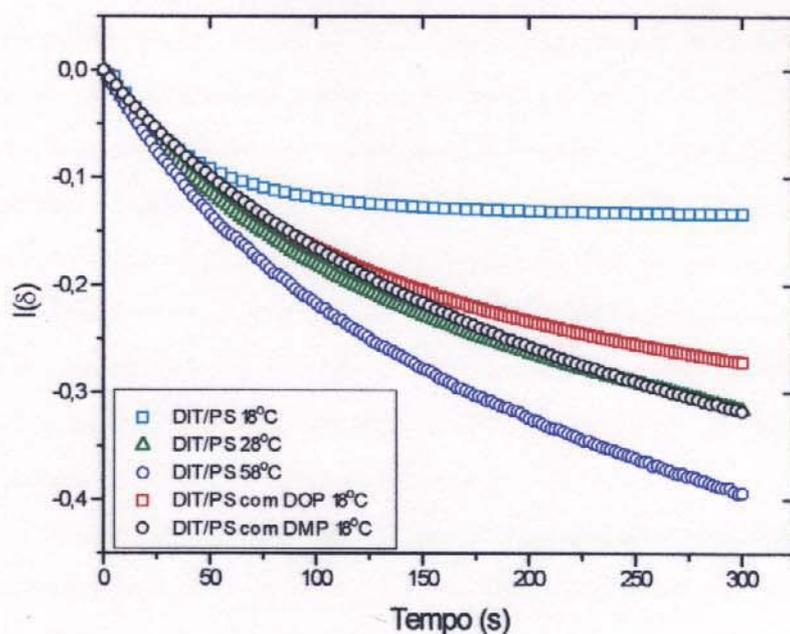


Figura 26 - Comportamento cinético do processo de fotoisomerização do  $\text{Hg}(\text{HDz})_2$  em filmes de PS puro, a 18, 28 e 58 °C, e contendo 5% em massa do DMP e do DOP.

Os valores de  $k_1$  e  $k_2$  obtidos para as cinéticas da fotoisomerização da sonda, feitas a 18°C, são os seguintes:

Tabela 15 - Valores de  $k_1$  e  $k_2$  para o processo de fotoisomerização do DAB em PS puro e em PS plasticizado com DOP e DMP. T=18°C.

	DAB		$\text{Hg}(\text{HDz})_2$	
	$k_1 (\text{s}^{-1})$	$k_2 (\text{s}^{-1})$	$k_1 (\text{s}^{-1})$	$k_2 (\text{s}^{-1})$
PS puro	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
PS/DOP	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$
PS/DMP	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$7,9 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$

Através destes dados é possível observar que, numa mesma temperatura, os valores de  $k_1$  e de  $k_2$  do processo de fotoisomerização, tanto do DAB quanto do  $\text{Hg}(\text{HDz})_2$  nos

filmes de PS plasticizados são maiores do que os valores encontrados nos filmes de PS sem plastificante. O aumento observado, tanto na etapa rápida quanto na etapa lenta do processo de fotoisomerização, indica a sensibilidade das duas sondas à mobilidade das cadeias do polímero. Uma outra observação importante é o fato do aumento dos valores de  $k_1$  e de  $k_2$  serem da mesma ordem de grandeza dos valores encontrados para o PS puro em outra temperatura maior, 28°C (Tabela 11). Esses resultados indicam que é possível fazer uma correlação entre a quantidade de plastificante no sistema polimérico e a temperatura em que o polímero puro terá essa mesma mobilidade, por exemplo, de acordo com os dados da Tabela 15 e os dados da Tabela 11 pode-se dizer que a adição de 5% de DMP provoca um aumento na mobilidade das cadeias do PS, de modo que, a 18°C, esse sistema tenha uma mobilidade igual à mobilidade do PS a 28°C.

Através dos valores numéricos de  $k_1$  é possível observar que o DMP confere uma maior mobilidade às cadeias do PS, sendo, portanto, mais eficiente do que o DOP.

Baseado nesta sensibilidade pode-se dizer que esta técnica pode ser usada na determinação da eficiência de um plastificante [de Oliveira, 1992].

### **III.7 - Estudo do comportamento cinético do DAB em uma série de polimetacrilatos**

Neste trabalho foi feito um estudo do comportamento do DAB numa série de polimetacrilatos, polimetilmetacrilato (PMMA), polietilmetacrilato (PEMA) e polibutilmetacrilato (PBMA), tendo em vista a obtenção de parâmetros cinéticos do processo de isomerização da sonda DAB para, através destes dados, determinar a relação entre o número de átomos da cadeia lateral desses polímeros, já que o esqueleto básico permanece constante, e a distribuição de volumes livres nas matrizes poliméricas.

O comportamento espectral típico do DAB, em PMMA observado durante o processo de fotoisomerização é mostrado na Figura 27. Com exceção do leve deslocamento do máximo de absorção nas outras duas matrizes, (PEMA e PBMA), o comportamento observado foi idêntico, só ocorrendo uma variação na velocidade de ocorrência do processo.

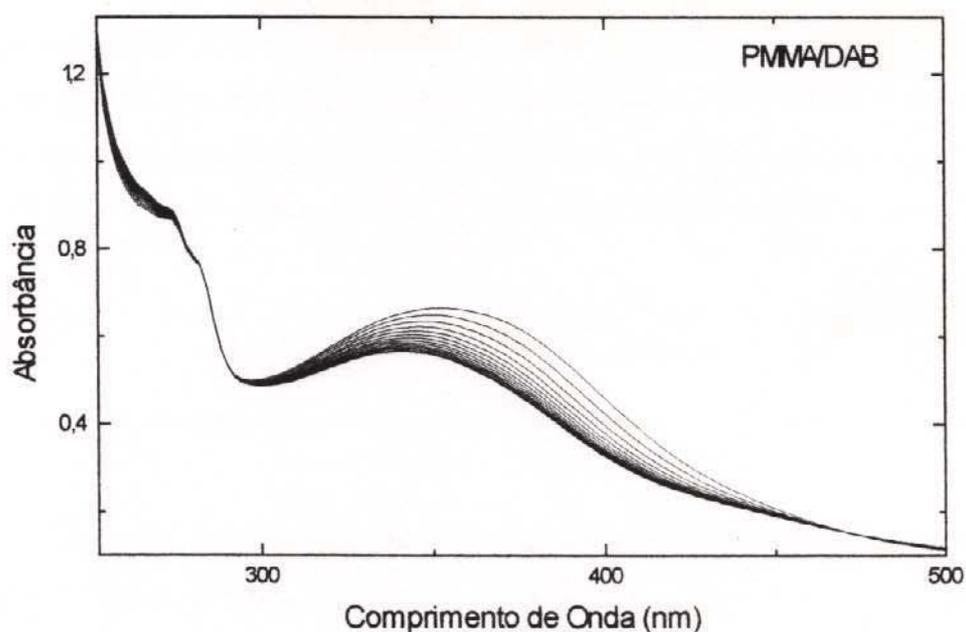
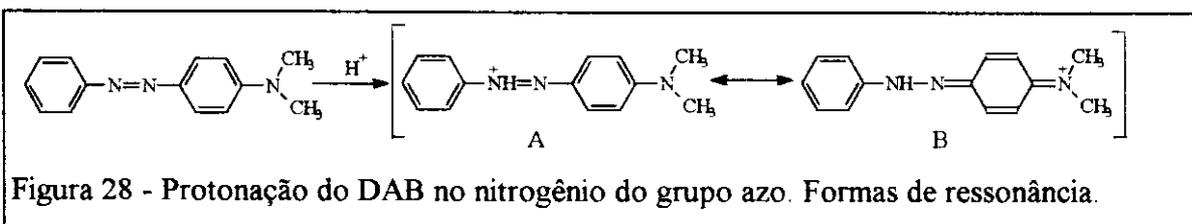


Figura 27 - Variações no espectro eletrônico de absorção do DAB disperso em um filme de PMMA observadas durante o processo de fotoisomerização.

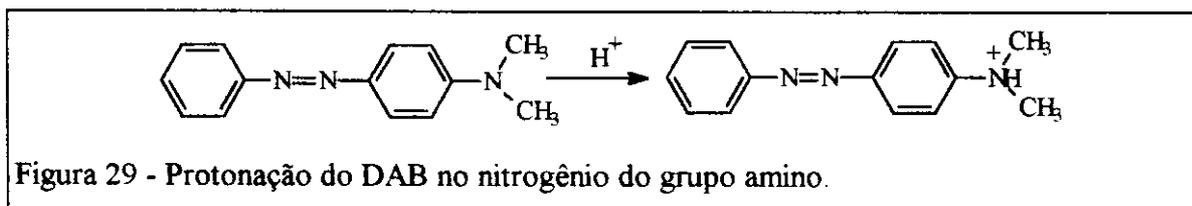
Como já foi citado anteriormente, todos os espectros eletrônicos de absorção do DAB nestas matrizes poliméricas são bastante diferentes dos espectros obtidos em solução de DOP e de DMP e no filme de PS, as bandas a 412 e a 325 nm, referentes aos isômeros trans e cis, respectivamente, encontram-se bastante deslocadas, ou seja, elas aparecem a 350 e a 266 nm. Esse deslocamento foi atribuído à presença de grupos ácidos copolimerizados nas matrizes que são capazes de protonar o corante (Figura 15) [Dubini-Paglia, 1980]:

Embora tenha ocorrido a protonação da sonda, ainda assim foi possível acompanhar as variações decorrentes do processos de foto e termoisomerização através das variações nas intensidades das bandas a 350 nm e a 266 nm, como pode ser visto na Figura 28. No processo de fotoisomerização observa-se um decréscimo na intensidade da banda a 350 nm e um aumento gradual na intensidade da banda a 266 nm e no processo de termoisomerização observa-se o contrário, uma redução na banda a 266 nm e um aumento na banda a 350 nm.

Em geral, a presença de ácidos tem um efeito catalítico sobre a reação de termoisomerização de compostos azoaromáticos [Haitjema, 1995; Dubini-Paglia, 1980; Wettermark, 1965; Fèvre, 1953; Lovrien, 1964; Ciccone, 1959]. Este efeito catalítico se deve ao fato da interação entre o próton no grupo ácido e os pares de elétrons não ligantes de um dos átomos de nitrogênio do grupo azo provocar uma redução no caráter da dupla ligação desse grupo facilitando, assim, a ocorrência da rotação ao redor dessa ligação.



Embora o deslocamento do  $\lambda_{\text{máx}}$  observado nos espectros dos polímeros PMMA, PBMA e PEMA tenham sido atribuídos à presença de grupos ácidos copolimerizados, este efeito catalítico sobre a reação de termoisomerização não foi observado, ao contrário, o que se observou foi uma reação de termoisomerização muito lenta. Esta observação serviu como uma evidência a mais do deslocamento do equilíbrio tautomérico [Haitejma, 1995] da forma protonada do DAB em direção à forma amônio (forma B da Figura 157). Uma explicação para essa redução na velocidade do processo de termoisomerização é o fato do  $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}^+$  ser um fraco grupo aceptor de elétrons e, por isso o caráter de dupla ligação do grupo azo permanece intacto dificultando, assim o seu processo de isomerização térmico.



### III.7.a - Processo de Fotoisomerização do DAB nos filmes de PMMA, PEMA e PBMA

Os dados obtidos durante o processo de fotoisomerização do DAB dispersos nos filmes poliméricos de PBMA, PMMA e PEMA foram submetidos ao mesmo tratamento cinético (Equação 14) usado anteriormente no estudo do comportamento dessa sonda em poliestireno (PS).

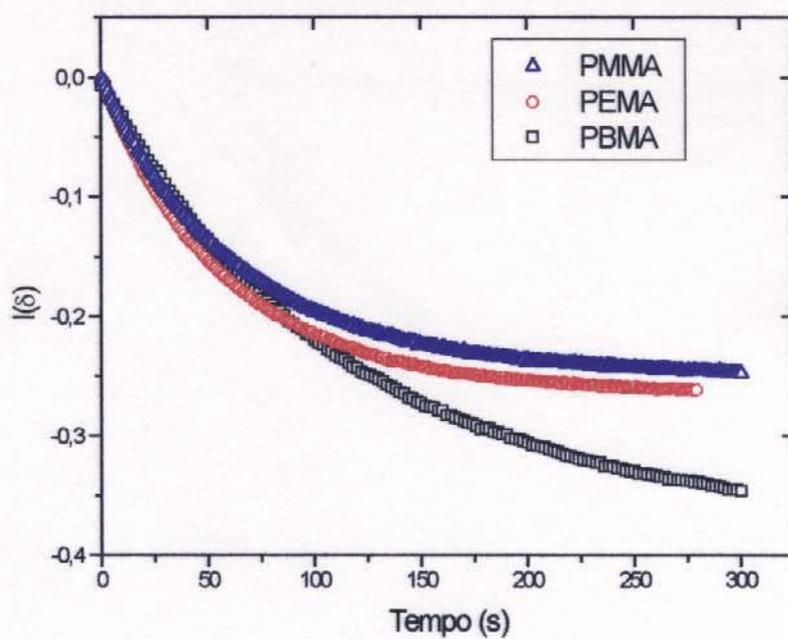


Figura 30 - Cinética de Fotoisomerização do DAB em PMMA, PEMA e PBMA a 18°C.

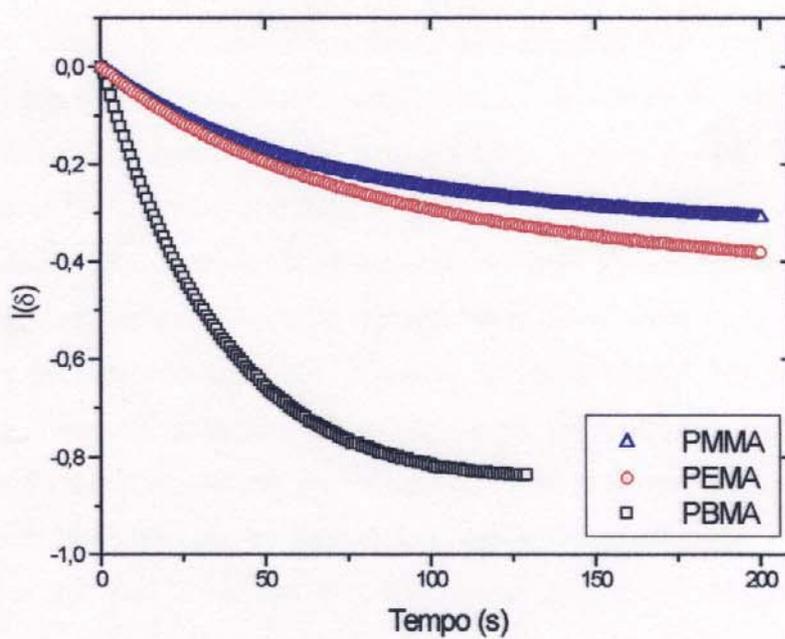


Figura 31 - Cinética de Fotoisomerização do DAB em PMMA, PEMA e PBMA a 28°C.

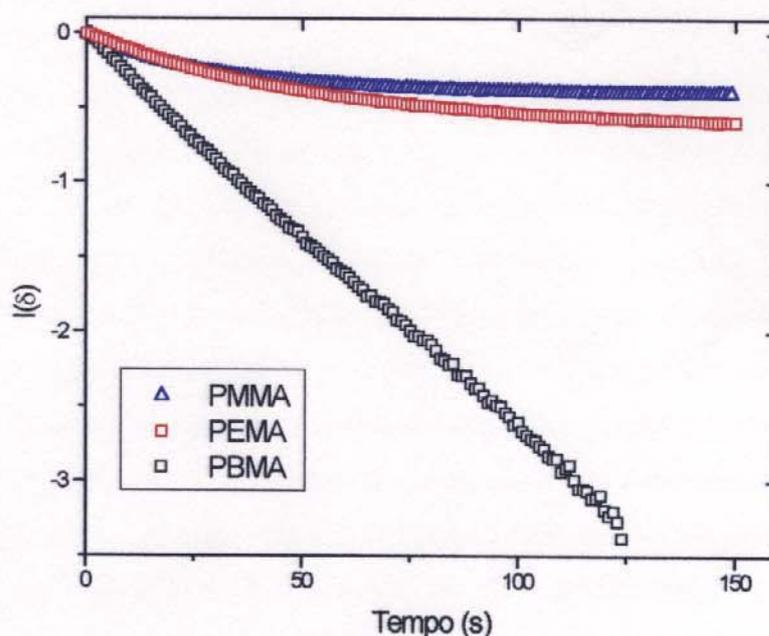


Figura 32 - Cinética de Fotoisomerização do DAB em PMMA, PEMA e PBMA a 58°C.

Através das curvas cinéticas obtidas para a fotoisomerização do DAB nas matrizes de PMMA, PBMA e PEMA em três temperaturas distintas (Figuras 30 a 32) foi possível observar que quase todos os gráficos, assim como no caso do PS já citado anteriormente, se desviam da linearidade e, por isso são tratados como a soma de dois processos cinéticos, sendo um rápido ( $k_1$ ) e outro lento ( $k_2$ ).

De acordo com o que já foi citado anteriormente,  $k_1$  está relacionado com a fração de moléculas que se encontram em um ambiente onde os volumes livres são maiores do que o necessário para a ocorrência do processo de isomerização, enquanto que,  $k_2$  está relacionado à fração de moléculas que se encontram em ambientes onde os volumes livres são menores do que o necessário para a isomerização da sonda, ou seja, está relacionado com a fração de moléculas que estão sujeitas a restrições impostas pela matriz. Dessa forma, pode se dizer que essa constante está relacionada com a velocidade em que ocorre a redistribuição de volumes livres, ou seja esta constante depende fortemente da mobilidade das cadeias da matriz, pois a redistribuição de volumes ocorre devido aos movimentos segmentais das cadeias poliméricas [Lamarre, 1983].

A Tabela 16 mostra os valores numéricos de  $k_1$  e de  $k_2$  obtidos para a cinética de fotosiomerização do DAB disperso nas matrizes poliméricas em três temperaturas diferentes: 18, 28 e 58°C.

Os dados da Tabela 16 mostram que em todas as temperaturas, com exceção no caso do PBMA a 58°C, é possível observar que a sequência de velocidade do processo lento ( $k_2$ ) é a seguinte: PMMA < PEMA < PBMA. Analisando-se estes resultados pode-se dizer que existe uma relação entre a microheterogeneidade do meio e o aumento da cadeia lateral da matriz polimérica. Pode-se observar que  $k_2$  aumenta de acordo com o aumento no número de carbonos da cadeia lateral. Baseado no fato de que  $k_2$  está relacionado com a fração de moléculas da sonda que se encontra num ambiente onde os volumes livres são menores do que os necessários para a isomerização da sonda, pode-se considerar que esses valores se relacionam diretamente com as restrições impostas pela matriz polimérica e, considerando-se que o esqueleto básico da cadeia principal da série de metacrilatos estudada aqui são idênticos, pode-se concluir que  $k_2$  está relacionado diretamente com os volumes livres associados com as cadeias laterais do polímero. Observando-se os valores de  $k_2$  obtidos para essa série de metacrilatos pode-se concluir, então, que um aumento no número de átomos da cadeia lateral provoca um aumento nos volumes livres.

Tabela 16 - Constantes de velocidade do processo rápido ( $k_1$ ) e do processo lento ( $k_2$ ) do processo de fotosiomerização do DAB disperso em PMMA, PBMA e PEMA em três temperaturas distintas (18, 28 e 58°C).

PMMA			
	18°C	28°C	58°C
$k_1$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$8,1 \cdot 10^{-3}$
$k_2$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$
PEMA			
$k_1$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
$k_2$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$
PBMA			
$k_1$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$
$k_2$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	-

Analisando-se os valores mostrados na Tabela 16 pode-se dizer que a 18°C os valores correspondentes ao processo rápido ( $k_1$ ) encontrados nas três matrizes são praticamente idênticos, o que demonstra que nesta temperatura a quantidade de volumes livres que são maiores do que o volume crítico necessário para a ocorrência da isomerização da sonda nestes polímeros são bem semelhantes.

A 28°C observa-se que os valores de  $k_1$  obtidos em PMMA e em PEMA, embora tenham aumentado em relação aos valores obtidos a 18°C, ainda assim, continuam idênticos entre si porém, no caso do PBMA observa-se que o aumento no valor de  $k_1$  foi bem mais acentuado.

A 58°C observa-se, também, um aumento na velocidade de isomerização da sonda em cada uma das matrizes, sendo que no caso do PEMA e no PBMA o aumento na velocidade foi mais acentuado do que em PMMA. Outra observação importante é que, no caso da sonda dispersa em PBMA, o gráfico apresenta um comportamento linear característico de uma cinética de primeira ordem monoexponencial, diferente do comportamento não linear observado nas demais curvas. Essa mudança no comportamento do DAB disperso em PBMA foi atribuída à ocorrência da transição vítrea.

Os termogramas obtidos por DSC mostram que a Tg do PBMA se situa por volta de 30°C, o que significa que nas medidas feitas a 18°C o PBMA se encontra no estado vítreo, a 28°C se encontra próximo à sua Tg e a 58°C o PBMA se encontra no estado elastomérico. Esta transição do estado vítreo para o elastomérico explica a mudança no comportamento cinético da sonda.

O movimento térmico das cadeias do polímero muda abruptamente logo acima da Tg, essa mudança súbita provoca um aumento na quantidade de volumes livres. O aumento na quantidade de volumes livres na vizinhança da sonda permite uma maior liberdade de seus movimentos, o que, conseqüentemente, resulta num aumento acentuado de sua velocidade de isomerização.

Resultados semelhantes a este, onde se observa uma diferença significativa na velocidade de isomerização de sondas ou marcadores dispersos em matrizes poliméricas acima e abaixo da Tg, já foram citados anteriormente [Paik, 1972; de Oliveira, 1992; Nayak, 1995; Lamarre, 1983] inclusive este comportamento já foi usado na determinação da Tg de alguns polímeros [de Oliveira, 1992; Nayak, 1995].

### III.7.b - Processo de Termoisomerização do DAB nos filmes de PMMA, PEMA e PBMA.

Os gráficos da cinética de termoisomerização do DAB nas três matrizes poliméricas são mostrados nas Figuras 33, 34 e 35.

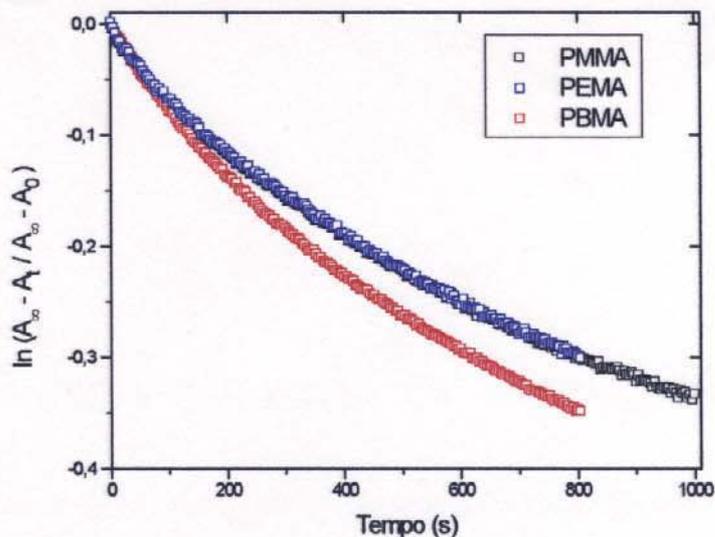


Figura 33 - Cinética de termoisomerização do DAB em PMMA, PEMA e PBMA a 18°C.

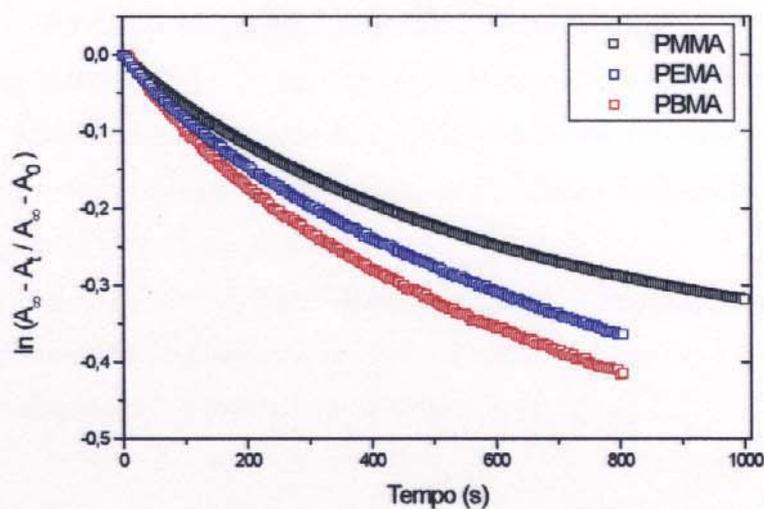


Figura 34 - Cinética de Termoisomerização, a 28°C, do DAB em PMMA, PEMA e PBMA

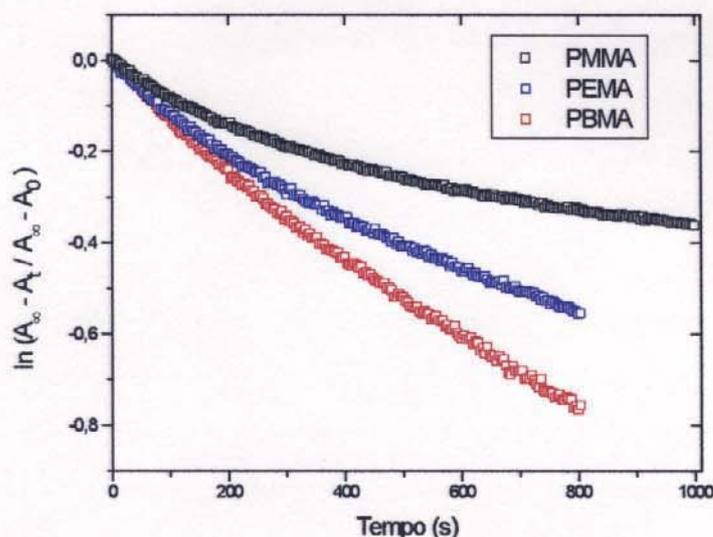


Figura 35 - Cinética de Termoisomerização, a 58°C, do DAB em PMMA, PEMA e PBMA

É possível observar que quase todos os gráficos também apresentam um desvio da linearidade e, embora *Ciccone et al.* [Ciccone, 1959] tenham observado desvios da cinética de primeira ordem nas reações de termoisomerização de derivados de azobenzeno na presença de grandes quantidades de ácidos, particularmente de ácido perclórico, e tenham atribuído estes desvios a possíveis reações secundárias entre o corante e o ácido, os desvios aqui observados não foram atribuídos a esse tipo de reação já que a  $T=58^{\circ}\text{C}$  o gráfico, da cinética de isomerização do DAB em PBMA, é linear. A única alteração observada que provavelmente foi provocada pela presença de ácidos foi na velocidade de ocorrência do processo de isomerização térmica, que, como já foi citado anteriormente provocou uma redução acentuada na velocidade desse processo.

Os resultados obtidos a partir deste estudo são mostrados na Tabela 17. As constantes de velocidade do processo rápido e do processo lento,  $k_1$  e  $k_2$ , respectivamente, foram determinadas nas três temperaturas diferentes, a 18, 28 e a 58°C.

Tabela 17 - Constantes de velocidade dos processos de termoisomerização do DAB em PMMA, PEMA e PBMA.

Tabela 17 - Constantes de velocidade dos processos de termoisomerização do DAB em PMMA, PEMA e PBMA.

PMMA			
	18°C	28°C	58°C
k <sub>1</sub>	4,9.10 <sup>-4</sup>	5,2.10 <sup>-4</sup>	6,6.10 <sup>-4</sup>
k <sub>2</sub>	2,1.10 <sup>-4</sup>	3,00.10 <sup>-4</sup>	3,10.10 <sup>-4</sup>
PEMA			
k <sub>1</sub>	5,6.10 <sup>-4</sup>	7,3.10 <sup>-4</sup>	9,3.10 <sup>-4</sup>
k <sub>2</sub>	2,5.10 <sup>-4</sup>	2,8.10 <sup>-4</sup>	4,7.10 <sup>-4</sup>
PBMA			
k <sub>1</sub>	6,50.10 <sup>-4</sup>	8,4.10 <sup>-4</sup>	1,1.10 <sup>-3</sup>
k <sub>2</sub>	2,9.10 <sup>-4</sup>	3,1.10 <sup>-4</sup>	-

Através dos gráficos apresentados nas Figuras 33, 34, 35 é possível observar um comportamento geral (desvio da cinética de primeira ordem, variação da velocidade de acordo com o aumento na cadeia lateral da matriz, aumento da velocidade com o aumento da temperatura, linearidade do gráfico do PBMA a 58°C, etc...) bastante semelhante ao observado no processo de fotoisomerização citado no item anterior.

#### **IV - Conclusões**

Através deste trabalho foi possível analisar o comportamento fotocromático de duas sondas diferentes, o ditizonato de mercúrio ( $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ ) e o dimetil aminoazobenzeno (DAB) dispersos em uma matriz polimérica no estado vítreo. Os dados obtidos mostram que as duas sondas, por necessitarem de diferentes volumes para isomerizar, são capazes de sondar diferentes volumes livres confirmando a existência de uma distribuição de volumes livres de tamanhos diferentes.

Essas duas sondas também foram capazes de avaliar o aumento da mobilidade das cadeias do poliestireno proporcionado pela adição de dois plastificantes diferentes.

Também foi possível observar que o DAB é sensível à presença de grupos ácidos copolimerizados em uma série de polimetacrilatos e, os dados obtidos através do uso dessa sonda nessa série de polimetacrilatos mostram a existência de uma relação entre a microheterogeneidade do meio e o aumento do tamanho da cadeia lateral da matriz polimérica.

Nesta mesma série foi possível observar que a proximidade da  $T_g$  modifica o comportamento das cadeias poliméricas e isso tem uma influência direta sobre a reação foto e termoquímica da sonda (DAB).

**V - BIBLIOGRAFIA**

AIRINEI (1994), A.; Buruiană; E. C.; "Photoisomerization of azo aromatic chromophores in polyvinyl chloride."; *J. M. S. - Pure Appl. Chem.*, A31, 1233-1239.

AMIN (1994), A. S.; "Spectrophotometric determination of zinc in pharmaceutical samples with some salicylic azo compounds."; *Analytical letters*, 27, 95-102.

ASANO (1981), T.; Okada, T.; Shinkai, S.; Shigematsu, K.; Kusano, Y.; Manabe, O., "Temperature and pressure dependences of thermal cis-to-trans isomerization of azobenzene which evidence and inversion mechanism."; *J. Am. Chem. Soc.* 103, 5161-5165.

ATVARS (1993), T. D. Z.; Lanza, M. R. V. "Efeito do solvente nos espectros eletrônicos de azocorante." 16ª Reunião Anual da SBQ - FQ36.

ATVARS (1994), T. D. Z.; Sabadini, E.; Elias, C. A. B.; Talhavini, M. e Martins-Franchetti, S.; "Studies of polymer relaxation processes using luminescent probes"; *Trends in Photochemistry & Photobiology*, 3, 39-53.

BADGER (1953), G. M.; Buttery, R. G.; "Aromatic azo-compounds. Part IV. Absorption spectra of azo and azoxy-compounds." *J. Am. Chem. Soc.* 2, 2156-2158.

BADGER (1954), G. M.; Buttery, R. G.; Lewis, G. E., "Aromatic azo-compounds. Part V. The absorption spectra of N-substituted 4-aminoazobenzenes and their mono-acid salts."; *J. Chem. Soc.* 2, 1888-1890 (1954).

BAHAR (1990), I.; Erman, B.; Monnerie, L.; "Effect of surrounding medium on intramolecular conformational changes in probe molecules."; *Macromolecules*, 23, 3805-3811.

BARRET (1994), C.; Natasohn, A.; Rochon, P.; "Thermal cis-trans isomerization rates of azobenzene bound in the side chains of some copolymers and blends."; *Macromolecules*, 27, 4781-4786.

BÄSLER (1989), H.; em *Optical Techniques to characterize polymer systems - Studies in polymer science 5*; Elsevier science publishing company inc.; 71-115.

- BELTRAMI (1993), P. L.; Paglia, E. D., Castelli, A.; Tantardini, G. F.; Seves, A., Marcandalli, B.; "Thermal cis-trans isomerization of azo dyes in Poly(methyl methacrylate) matrix: A kinetic study"; *J. Appl. Polym. Sci.*; 49, 2235-2239.
- BENDLER (1989), J. T.; "Encyclopedia of polymer Science and engineering - Supplement vol.; pp. 1-22; Ed. John Willey & Sons.
- BEVERIDGE (1966), D. L.; Jaffé, H. H.; "The electronic structure and spectra of cis and trans-azobenzene."; *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 1948-1953.
- BIRNBAUM (1953), P. P.; Linford, J. H.; Style, D. W. G.; "The absorption spectra of azobenzene and some derivatives."; *Trans. Faraday Soc.*, 49, 735-745.
- BLANC (1970), J.; "An exact solution to the rate for reversible photoisomerization."; *J. Phys. Chem.*, 74, 4037-4039.
- BOREK (1995), J.; Osoba, W.; "Free volume in plastified poly(vinyl chlorate)."; *Acta Phys. Pol.A*, 88, 91-95.
- BRINKE (1983), G.; Karasz, F. E.; Ellis, T. S.; "Depression of glass temperature of polymer networks by diluents."; *Macromolecules*, 16, 244-249.
- BRODE (1952), W. R.; Gould, J. H.; Wyman, G. M.; "The relation between the absorption spectra and the chemical constitution of dyes. XXVI. Effect of solvent and of temperature on the cis-trans isomerization of azo dyes."; *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1856-1859.
- BRODE (1955), W. R.; Seldin, I. L.; Spoerri, P. E.; Wyman, G. M.; "The relation between the absorption spectra and the chemical constitution of dyes. XXVIII. The hydration of azo dyes in organic solvents."; *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 2762-2765.
- BROWN (1975), E. V.; Granneman, G. R.; "Cis-trans isomerism in the pyridyl analogs of azobenzene. A kinetic and molecular orbital analysis."; *J. Am. Chem. Soc.* 97, 621-627.
- CHOW (1980), T. S.; "Molecular interpretation of the glass transition temperature of polymer-diluent systems"; *Macromolecules*, 13, 362-364.

CIARDELLI (1986), F.; Pieroni, O.; Fissi, A.; "Photocontrol of the solubility of azobenzene-containing poly(L-glutamic acid)."; *J. Chem. Soc. Commun.*, 264-265.

CICCONE (1959), S.; Halpern, J.; "Catalysis of the cis-trans isomerization of azobenzene by acids and cupric salts.", *Can. J. Chem.*, 37, 1903-1910.

COOK (1939), A. H.; Jones, D. G.; Polya, J. B.; "Cis-azo-compounds. Part III. Absorption spectra.", *J. Chem. Soc.* 1315-1320.

COUCHMAN (1978), P. R.; Karasz, F. E.; "A classical thermodynamic discussion of the effect of composition on glass-transition temperatures"; *Macromolecules*, 11, 117-119.

COUGHLIN (1991), C. S.; Mauritz, K. A.; Storey, R. F.; "A general free volume based theory for the diffusion of large molecules in amorphous polymers above T<sub>g</sub>. Application to dialkyl adipate plasticizers in poly(vinyl chloride).", *Macromolecules*, 24, 2113-3116.

DEAN (1985), J. A.; Lange's Handbook of Chemistry"; Mc Graw-Hill Book Company, USA.

DENG (1992a), Q.; Sundar, C. S.; Jean, Y. C.; "Pressure dependence of free-volume hole properties in an epoxy polymer."; *J. Phys. Chem.*, 96, 492-495.

DENG (1992b), Q.; Zandiehnam, F.; Jen, Y. C.; "Free-volume distributions of an epoxy polymer probed by positron annihilation: temperature dependence"; *Macromolecules*, 25, 1090-1095.

DENG (1993), Q.; Jean, Y. C.; "Free-volume distribution of an epoxy polymer probed by positron annihilation: pressure dependence."; *Macromolecules*, 26, 30-34.

DOOLITTLE (1951), A. K.; "Studies in newtonian flow. II. The dependence of the viscosity of liquids on free space"; *J. Appl. Phys.*, 22, 1471-1475.

DUBINI-PAGLIA (1980), E.; Marcandali, B.; Liddo, L. P.; Leonardi, C.; Bellobono, I. R.; "Thermodynamic analysis of proton dissociation equilibria of some 4-diethylaminoazobenzenes in 20 wt% aqueous methanol solution.", *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2, 937-940.

DUBINI-PAGLIA (1992), E.; Beltrame, P. L.; Osti, R.; "The thermal cis-trans isomerization of azo dyes dispersed in polymeric blends as a probe for characterizing their morphology.", *Dyes and Pigments* 18, 287-295.

ELENIUS (1962), E. P. J., "The changes of absorption spectra of azo dyes in solvent mixtures." *Acta Chem. Scan.* 16, 256-262.

FERRY (1980), J. D.; in "Viscoelastic properties of polymers"; ED. John Wiley & Sons, inc.; 3<sup>a</sup> Ed.; N.Y. 486-499.

FÈVRE (1953), R. J. W.; Northcott, J.; "The effect of substituents and solvents on the cis-trans change of azobenzene.", *J. Am. Chem. Soc.* 1, 867-870.

GARDLUNG (1968), Z. G.; "Effect of polymer matrix on photochromism of some benzospirans.", *J. Polym. Sci. - Polym. Lett. Ed.* 6, 57-61.

GARDLUNG (1969), Z. G.; Laverty, J. J.; "Polyalkylmethacrylate films as matrices for photochromic studies.", *J. Polym. Sci. - Polym. Lett. Ed.* 7, 719-725.

GEOSLING (1978), C.; Adamson, A. W.; Gutierrez, A. R.; "Photochemical and kinetic studies of some metal dithizonate complexes.", *Inor. Chim. Acta*, 29, 279-287.

GRIFFITHS (1972), J.; "II. Photochemistry of azobenzene and its derivatives.", *Chem. Soc. Rev.*, 1, 481-493.

HABERFIEL (1975), P.; Block, P. M.; Lux, M. S. ; "Enthalpies of solvent transfer of the transition states in the cis-trans isomerization of azo-compounds. The rotation vs. the nitrogen inversion mechanism." *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 5804-5806.

HAITJEMA (1995), H. J.; von Morgen, G. L.; Tan, Y. Y.; Challa, G.; "Thermal isomerization of azobenzene-based acrylic monomers and (co)polymers with dimethylamino substituents in solution. Influence of addition of (poly)acid, copolymer composition, spacer length, and solvent type.", *Macromolecules*, 28, 2867-2873.

HASAN (1993), O. A.; Boyce, M. C.; Li, X. S.; Berko, S.; "An investigation of the yield and postyield behavior and corresponding structure of poly(methyl methacrylate)."; *J. Polym. Sci.- Part B: Polym. Phys.*; 31; 185-197.

HAUENSTEIN (1990), D. E.; Rethwisch, D. G.; "Photocontraction of polyethylene-containing photochromic dyes"; *J. Mat. Sci. Lett.*; 9, 500-502.

HINKLEY (1992), J. A.; Eftekhari, A.; Crook, R. A.; Jensen, B. J.; Singh, J. J.; "Free volume in glassy poly(arylene ether ketone)s."; *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 30, 1195-1198.

HOCHSTRASSER (1962); R. M.; Lower, S. K.; "Polarization of the spectra of crystalline azobenzene and mixed crystals of azobenzene in stilbene at 77° and 4,2°K in the region of the lowest  $n \rightarrow \pi^*$  transition."; *J. Chem. Phys.*, 36, 3505-3506.

HOFMANN (1987), H. J.; Cimiraglia, R.; Tomasi, J. "A conformacional basis for the description of the thermal e/z isomerization of aromatic azo and azomethine compounds."; *J. Mol. Struct.* 152, 19-33.

HORIE (1985), K.; Tsukamoto, M.; Mita, I.; "Photochemistry in polymer solids. 7- Photochromic reaction of spiropyran in polycarbonate film."; *Eur. Polym. J.*, 21, 805-810.

IMMERGUT (1965), E. H.; Mark, H. F.; "Principles of plasticization"; *Plasticization and plasticizer process - Advances in Chemistry Series*; 48, 1-26.

IRIE (1979), M.; Menju, A.; Hayashi, K.; "Photoresponsive polymers reversible solution viscosity change of poly(methyl methacrylate) having spirobenzopyran side groups"; *Macromolecules*, 12, 1176-1180.

IRIE (1981), M.; Hirano K.; Hashimoto, S.; Hayashi, K.; "Photoresponsive polymers. 2. Reversible solution viscosity change of polyamides having azobenzene residues in the main chain."; *Macromolecules*, 14, 262-267.

IRIE (1990), M.; "Properties and applications of photoresponsive polymers". *Pure & Applied. Chem.*, 62, 1495-1502.

IRVING (1977), H. M. N. H., "Dithizone", The Chemical Society, London.

IVANOV (1995), M.; Todorov, T.; Nikolova, L.; Tomova, N.; Dragostinova, V.; "Photoinduced changes in the refractive index of azo-dye/ polymer systems." *Appl. Phys. Lett.* 66, 2174-2176.

JAFFÉ (1953), H. H., *J. Chem. Phys.*, 21, 415 (citado em Sawicki 1956b).

JAFFÉ (1958), H. H.; Yeh, S.-J.; Gardner, R. W.; "The electronic spectra of azobenzene derivatives and their conjugate acids.," *J. Molec. Spectroscopy*, 2, 120-136.

JEAN (1992), Y. C.; Deng, Q.; "Direct measurement of free-volume hole distributions in polymers by using a positronium probe.," *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 30, 1359-1364.

KALACHANDRA (1987), S.; Turner, D. T.; "Depression of the glass transition temperature of poly(methyl methacrylate) by plasticizers: conformity with free volume theory.," *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 25, 1971-1979.

KAWAMOTO (1992), H.; Yamazaki, S.; Katoh, E.; Tsunoda, K.; Akaiwa, H.; "Preconcentration of heavy metal ions using synergistic extraction with dithizone and tributylphosphine oxide on basis of HSAB rule.," *Anal. Sci.*, 8, 265-269.

KIM (1996), Y. S.; Sung, C. S. P.; "Microenvironments at site specific chain sites in atactic polystyrene gels studied by photoisomerization.," *Macromolecules*, 29, 462-467.

KLUIN (1992), J. E.; Yu, Z.; Vleeshouwers, S.; McGervey, J. D.; Jamieson, A. M.; Simha, R.; "Temperature and time dependence of free volume in Bisphenol A Polycarbonate studied by positron lifetime spectroscopy.," *Macromolecules*, 25, 5089-5093.

KLUIN (1993), J. E.; Moaddel, H.; Ruan, M. Y.; Yu, Z.; Jamieson, A. M.; Simha, R.; McGervey, J. D.; "Probe spectroscopy, free volume concepts, and physical aging of polymer glasses", *Advances in Chemistry Series*, 236, 535-555.

KONÁK (1994), C.; Kopecková, P.; Kopecek, J.; "Photoregulated adsorption and association of amphiphilic copolymers containing azobenzene side chains."; *J. Colloid Interface Sci.*, 168, 235-241.

KRISTIÁK (1993), J.; Kristiaková, K.; Sausa, O; Bandzuch, P.; Bartos, J.; "Temperature dependence of free volume distributions in polymers studied by positron lifetime spectroscopy"; *J. de Physique IV*, 3, 265-270.

LAI (1993), E. P. C.; Wong, B.; VanderNoot, V. A.; "Preservation of solid mercuric dithizone samples with polyvinyl chloride for determination of mercury(II) in environmental waters by photochromism-induced photoacoustic spectrometry."; *Talanta*, 40, 1097-1105.

LAMARRE (1983), L.; Sung, C. S. P.; "Studies of physical aging and molecular motion by azochromophoric labels attached to the main chains of amorphous polymers.", *Macromolecules*, 16, 1729-1736.

LIU (1995), J.; Jean, Y. C.; Yang, H.; "Free-volume hole properties of polymer blends probed by positron annihilation spectroscopy: Miscibility"; *Macromolecules*, 28, 5774-5779.

LJUNGREN (1971), S.; Wettermark, G., "A CNDO/2 study of the mechanism of isomerization and conformation of azobenzene." *Acta Chem. Scand.*, 25, 1599-1606.

LOVRIEN (1964), R.; Waddington, J. C. B.; "Photoresponsive systems. I. Photochromic macromolecules.", *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 2315-2322.

LUŇÁK Jr. (1994), S.; Nepraš, M.; Hrdina, R.; Mustroph, H.; "Excited states of azo compounds. II. Vibrational structure of the electronic absorption spectra of 4, 4'-disubstituted azobenzene derivatives."; *Chem. Phys.*, 184, 255-260.

MALKIN (1962), S.; Fischer, E.; "Temperature dependence of photoisomerization. Part II. Quantum Yields of cis-trans isomerizations in azo-compounds.", *J. Phys. Chem.* 66, 2482-2486.

MARK (1984), J. E.; Eisenberg, A.; Graessley, W. W.; Mandelkern, L.; Koenig, J. L., em "Physical properties of polymers.", American Chemical Society, USA.

MENJU (1981), A.; Hayashi, K.; Irie, M.; "Photoresponsive polymers 2. Reversible solution viscosity change of poly(methyl methacrylate) having spirobenzopyran pendant groups in methanol"; *Macromolecules*, 14, 755-758.

MERIWETHER (1965a), L. S.; Breitner, E. C.; Sloan, C. L.; "The photochromism of metal dithizonates."; *J. Am. Chem. Soc.*; 87, 4441-4448.

MERIWETHER (1965b), L. S.; Breitner, E. C.; Colthup, N. B.; "Kinetic and infrared study of photochromism of metal dithizonates."; *J. Am. Chem. Soc.*; 87, 4448-4454.

MEYER (1990), E. F.; Jamieson, A. M.; Simha, R.; Palmen, J. H. M.; Booij, H. C.; Maurer, F. H. J.; "Free volume changes in polyvinyl acetate measured by fluorescence spectroscopy"; *Polymer*, 31, 243-247.

MITA (1989), I.; Horie, K.; Hirao, K.; "Photochemistry in polymer solids. 9. Photoisomerization of azobenzene in a polycarbonate film."; *Macromolecules*, 22, 558-563.

MOHARRAM (1991), M. A.; Shabaka, A. A. e Khafagi, M. G.; "Spectroscopic study on Poly(methyl methacrylate) doped with metal dithizonates."; *J. Appl. Polym. Sci.*; 42, 2121-2128.

MOTOMIZU (1988), S.; Onoda, M.; Oshima, M.; "Spectrophotometric determination of potassium in river water based on solvent extraction of the complex formed with a crown ether and an anionic azo dye using flow injection."; *Analyst*, 113, 743-746.

NAITO (1990), T.; Horie, K.; Mita, I.; "Photochemistry in polymer solids-10. Photoisomerization of 1, 1'-azonaphthalene in a polycarbonate film."; *Eur. Polym. J.*, 26, 1295-1300.

NAITO (1991), T.; Horie, K.; Mita, I.; "Photochemistry in polymer solids. 11. The effects of the size of reaction groups and the mode of photoisomerization on photochromic reactions in polycarbonate film."; *Macromolecules*, 24, 2907-2911.

NATANSOHN (1992), A.; Rochon, P.; Gosselin, J.; Xie, S.; "Azo polymer for reversible optical storage. 1. Poly[4'-[[2-(acryloxy) ethyl] ethylamino]-4-nitroazobenzene]."; *Macromolecules*, 25, 2268-2273.

NAYAK (1995), B.; Gupta, S. N.; "Spectrophotometric determination of thermal transition of polymeric systems using photochromic probes.", *J. Polym. Sci. - Polym. Chem.: Part A*, 33, 891-900.

NICOLAU (1993), Y. F.; Moser, P.; "Study of free volume and crystallinity in polybithiophene and poly(3-methylthiophene)", *J. Polym. Sci.: Part B: Polym Phys.*, 31, 1529-1543.

NISHIMURA (1984), N. ; Kosako, S.; Sueshi, Y., "The thermal isomerization of azobenzenes. III. Substituent, solvent, and pressure effects on the thermal isomerization of push-pull azobenzenes.", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57, 1617-1625.

de OLIVEIRA (1992), M. G.; "Estudo de propriedades de polimeros através de sondas fotocromáticas.", Tese de Doutorado, UNICAMP.

OLIVEIRA (1992), W. A.; Narayanaswamy, R.; "A flow-cell optosensor for lead based on immobilized dithizone." *Talanta*, 39, 1499-1503.

PAGLIA (1992), E. D.; Beltrame, P. L.; Osti, R.; Marcandalli, B.; Seves, A.; "The thermal cis-trans isomerization of azo dyes dispersed in polymeric blends as a probe for characterizing their morphology.", *Dyes and Pigments*, 18, 287-295.

PAIK (1972), C. S.; Morawetz, H.; "Photochemical and Thermal isomerization of azoaromatic residues in the side chains and the backbone of polymers in bulk.", *Macromolecules*, 5, 171-177.

PESAVENTO (1988), M.; Riolo, C.; Achilli, M.; "Extraction-atomic absorption spectrophotometric determination of palladium as its anionic complex with a sulfonated azo dye.", *Anal. Chem.*, 60, 332-335.

PETERSEN (1985), R. L.; Harris, G. L.; "A spectrophotometric study of the photochromism of mercury dithizonate.", *J. Chem. Ed.*, 62, 802-803.

PIERONI (1985), O.; Fissi, A. J.; "Photoinduced aggregation changes in photochromic polypeptides", *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 2990-2991.

- PRIEST (1971), W. J.; Sifain, M. M.; "Photochemical and thermal isomerization in polymer matrices: azo compounds in polystyrene."; *J. Polym. Sci. Part A-1*; 9, 3161-3168.
- REICHARDT (1988), C. in "Solvents and solvent effects in organic chemistry"; 2<sup>o</sup> Ed.; VCH Ed.; Germany.
- ROE (1989), R. J.; "Encyclopedia of polymer science and engineering - vol. 7; pp. 531-544; Ed. John Wiley & Sons.
- ROGERS (1951), M.; Campbell, T.; Maatman, R.; *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 5122 citado em Sawicki (1956)
- ROGERS (1957), S. S.; Mandelkern, L., "Glass formation in polymers. I. The glass transitions of the poly-(n- alkyl methacrylates), *J. Phys. Chem.*, 61, 985- 990.
- ROYAL (1992a), J. S.; Victor, J. G.; Torkelson, J. M.; "Photochromic and fluorescent probe studies in glassy polymer matrices. 4. Effects of physical aging on poly(methyl methacrylate) as sensed by size distribution of photochromic probes."; *Macromolecules*, 25, 729-734.
- ROYAL (1992b), J. S.; Torkelson, J. M.; "Photochromic and fluorescent probe studies in glassy polymer matrices. 5. Effects of physical aging on bisphenol-A polycarbonate and poly(vinyl acetate) as sensed by size distribution of photochromic probes."; *Macromolecules*, 25, 4792-4796.
- RUDD (1956a), J. F.; Polymer Handbook; V59, 2a Ed. John, Wiley & Sons, N. Y. (1975).
- SAWICKI (1956a), E.; "Physical properties of aminoazobenzene dyes. V. The  $C_{\sigma}/A_{\epsilon}$  ratio."; *J. Org. Chem.* 22, 621-625.
- SAWICKI (1956b), E.; "The physical properties of the aminoazobenzene dyes. III. Tautomerism of 4- aminoazobenzene salt cations in acid solution."; *J. Org. Chem.* 21, 605-609.
- SAWICKI (1957), E.; "Physical properties of the aminoazobenzene dyes. VII. Absorption spectra of 4-aminoazobenzene dyes in ethanol."; *J. Org. Chem.* 22, 915-919.

SCANDOLA (1982), M.; Ceccorulli, G.; Pizzoli, M.; Pezzin, G.; "Further evidence of an unusual Tg-concentration dependence for plasticized polyvinylchloride."; *Polym. Bull.*, 6, 653-660.

SEARS (1989), J. K.; Touchete, N. W.; "Encyclopedia of polymer science and engineering - Supplement vol.; pp. "568-647; Ed. John Wiley & Sons.

SHIEN (1995), S.; Lou, J.; Cheng, J.; Hong, K.; Zhu, Q.; Zhou, X.; "Studies on the free-volume change in annealed ultra-high molecular weight polyethylene by the positron annihilation technique."; *Phys. Stat. Sol. (a)*, 147, 447-452.

SHINKAI (1980), S.; Kusano, Y.; Shigematsu, K.; Manabe, O.; "On the rotation versus the inversion mechanism in the thermal isomerization of cis-azobenzenes."; *Chem. Lett.* 1303-1306.

SIMPSON (1993), J. O.; Bidstrup, S. A.; "Correlation between chain segment and ion mobility in an epoxy resin system. A free volume analysis."; *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 31, 609-618.

SINGH (1994), I.; Saini, R.; "A highly selective photometric method for uranium(VI) using a pyrimidyl azo dye in the presence of EDTA."; *Talanta*, 41, 2173-2175.

SMETS (1974), G.; Blauwe, F.; "Chemical reactions in solid polymeric systems. Photomechanical phenomena"; *Pure Appl. Chem.*, 39, 225-238.

SONG (1987), H. H.; Roe, R. J.; "Structural change accompanying volume change in amorphous polystyrene as studied by small and intermediate angle X-ray scattering."; *Macromolecules*, 20, 2723-2732.

STOREY (1989), R. F.; Mauritz, K. A.; Cox, B. D.; "Diffusion of various dialkyl phthalate plasticizers in PVC."; *Macromolecules*, 22, 289-294.

SUNG (1979), C. S. P.; Lamarre, L.; Tse, M. K.; "Molecular motion of polymer main chains in the solid state as studied by photoisomerization."; *Macromolecules*, 12, 666-669.

SUNG (1981), C. S. P.; Lamarre, L.; Chung, K. H.; "Use of azochromophoric labels as a molecular probe of physical aging in amorphous polymers."; *Macromolecules*, 14, 1839-1841.

SUNG (1984), C. S. P.; Gould, I. R.; Turro, N. J.; "Pulsed laser spectroscopic study of the photoisomerization of azo labels at three different locations on a polystyrene chain."; *Macromolecules*, 17, 1447-1451.

TAGER (1978), A.; in "Physical Chemistry of polymers.", 2<sup>a</sup> Ed.; Mir Publishers, Moscow.

TALATY (1967), E. R.; Fargo, J. C., "Thermal cis-trans isomerization of substituted azobenzenes: a correction of the literature."; *J. Chem. Soc. - Chem. Commun.* 2, 65-66.

TANAKA (1995), M.; Sato, T.; Yonezawa, Y.; "Permeability enhancement in phospholipid bilayer containing azobenzene derivative around the phase transition temperature"; *Langmuir*, 11, 2834-2836.

TURI 1981, E. A.; in "Thermal characterization of polymeric materials." pp. 878-885, Academic Press, Inc, London.

UEDA (1988), K.; Sato, Y.; Yoshimura, O.; Yamamoto, Y.; "Separation and concentration of lead, uranium and copper using polystyrene resins functionalised with azobenzylphosphonic acid ligands."; *Analyst*, 113, 773-776.

VANDERNOOT (1992), V. A.; Lai, E. P. C.; "Determination of mercury(II) in dithizone-impregnated latex microparticles by photochromism-induced photoacoustic spectroscopy."; *Anal. Chem.*, 64, 3187-3190.

VICTOR (1987), J. G.; Torkelson, J. M.; "On measuring the distribution of local free volume in glassy polymers by photochromic and fluorescence techniques."; *Macromolecules*, 20, 2241-2250.

VICTOR (1988), J. G.; Torkelson, J. M.; "Photochromic and fluorescent probe studies in glassy polymer matrices. 3. Effects of physical aging and molar weight on the size distribution of local free volume in polystyrene."; *Macromolecules*, 21, 3490-3497.

VICTOR (1992), J. S.; Torkelson, J. M.; "Photochromic and fluorescent probe studies in glassy polymer matrices. 5. Effects of physical aging on bisphenol-A Polycarbonate and poly(vinyl acetate) as sensed by a size distribution of photochromic probes."; *Macromolecules*, 25, 4792-4796.

VILANOVE (1983), R.; Hervet, H.; Gruler, H.; Rondelez, F.; "Photochromism of monolayers of poly(methyl methacrylate) having spirobenzopyran side groups"; *Macromolecules*, 16, 825-831.

WANG (1993), C. L.; Wang, B.; Li, S. Q.; Wang, S. J.; "Effects of deformation on the microstructure of PTE polymer studied by positron annihilation."; *J. Phys.: Condens. Matter*; 5, 7515-7520.

WANG (1994a), C. L.; Wang, S. J.; "Changes in the microstructure of polyvinyl chloride polymer during the process of stress relaxation probed by positron annihilation"; *J. Phys.: Condens. Matter*, 6, 3593-3598.

WANG (1994b), C. L.; Wang, S. J.; "Scaling behavior of free-volume in polymers probed by positron annihilation."; *Phys. Review B*, 51, 8810-8814.

WETTERMARK (1965), G.; Langmuir, M. E.; Anderson, D. G.; "Catalysis of the cis-trans isomerization of 2-hydroxy-5-methylazobenzene."; *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 476-481.

WILDES (1971), P. D.; Pacifici, J. G.; Irick, G. Jr.; Whitten, D. G., "Solvent and substituent effects on the thermal isomerization of substituted azobenzenes. A flash spectroscopic study." *J. Am. Chem. Soc.* 93, 2004- 2008.

XU (1994), G.; O'Dea, J. J.; Mahoney, L. A.; Osteryoung, J. G.; "Adsorptive square wave stripping voltammetry for determination of azobenzene at trace levels"; *Anal. Chem.*, 66, 808-812.

YAMAMOTO (1971), S.; Nishimura, N.; Hasegawa, S.; "Steric effects in azocompounds. The electric dipole moments and the absorption spectra of azobenzene derivatives."; *Bull. Am. Chem. Soc. Japan*, 44, 2018-2025.

YAMAMOTO (1986), H.; "Synthesis and reversible photochromism of azo aromatic poly-L-lysine.", *Macromolecules*, 19, 2472-2476.

YAMAMOTO (1988), H.; Nishida, A.; "Photoresponsive peptide and polypeptide systems. VI. Reversible solubility change of azo aromatic lysine.", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61, 2201-2202.

YU (1988a), W.-C.; Sung, C. S. P.; "Mobility and the distribution of free volume in epoxy network by photochromic labeling and probe studies.", *Macromolecules*, 21, 365-371.

YU (1988b), W.-C.; Sung, C. S. P.; Robertson, R. E.; "Site-specific labeling and the distribution of free volume in glassy polystyrene.", *Macromolecules*, 21, 355-364.

YU (1995), Z.; McGervey, J. D.; Jamieson, A. M.; Simha, R.; "Can positron annihilation lifetime spectroscopy measure the free-volume hole size distribution in amorphous polymers.", *Macromolecules*, 28, 6268-6272.

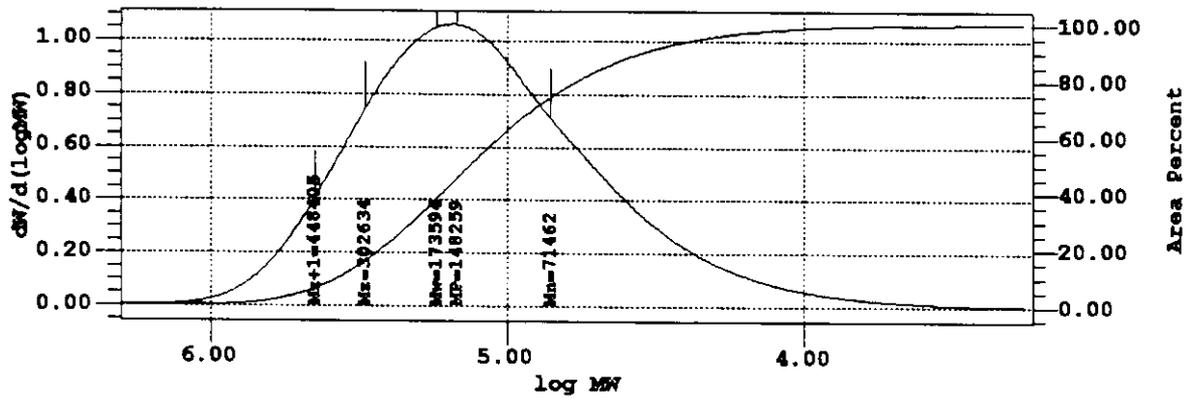
ZIMMERMAN (1958), G.; Chow, L. Y.; Paik, U. J.; "The photochemical isomerization of azobenzene.", *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 3528-3531.

ZIPPER (1994), M. D.; Simon, G. P.; Cherry, P.; Hill, A. J.; "The effect of crystallinity on chain mobility and free volume in the amorphous regions of a miscible polycarbonate/polyester blend", *J. Polym. Sci.-Polym. Phys.: Part B*, 32, 1237-1247.

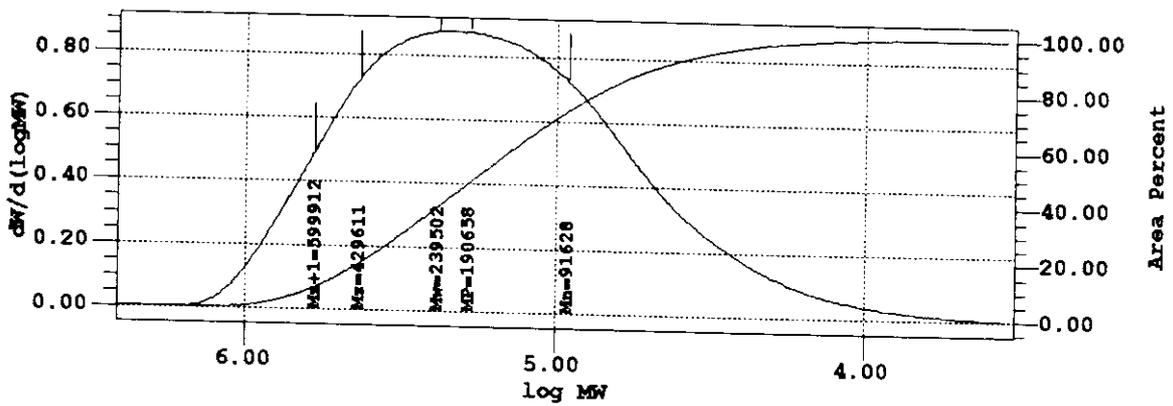
## Apêndice

### Curvas de GPC dos polímeros puros:

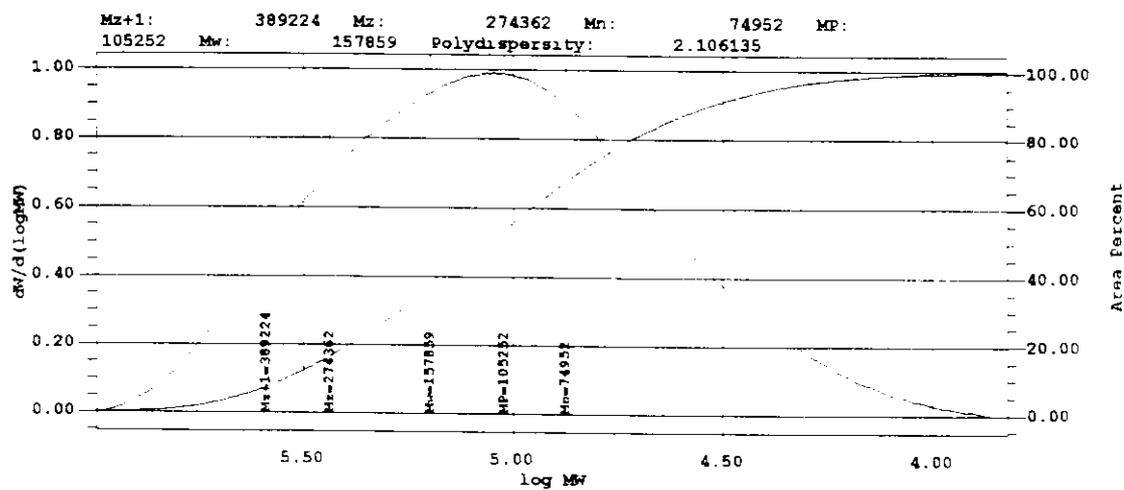
#### A1 - PS



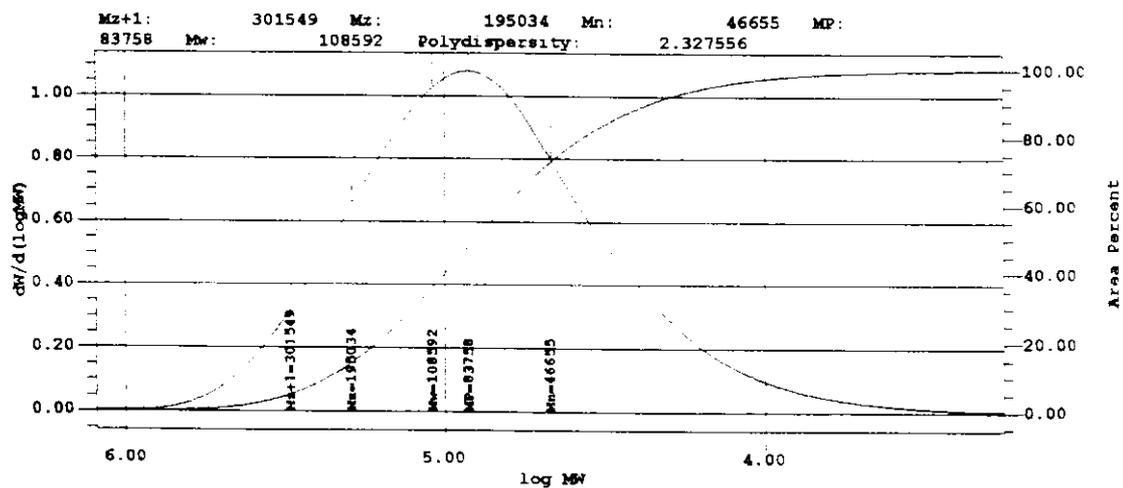
#### A2 - PMMA



## A3 - PEMA

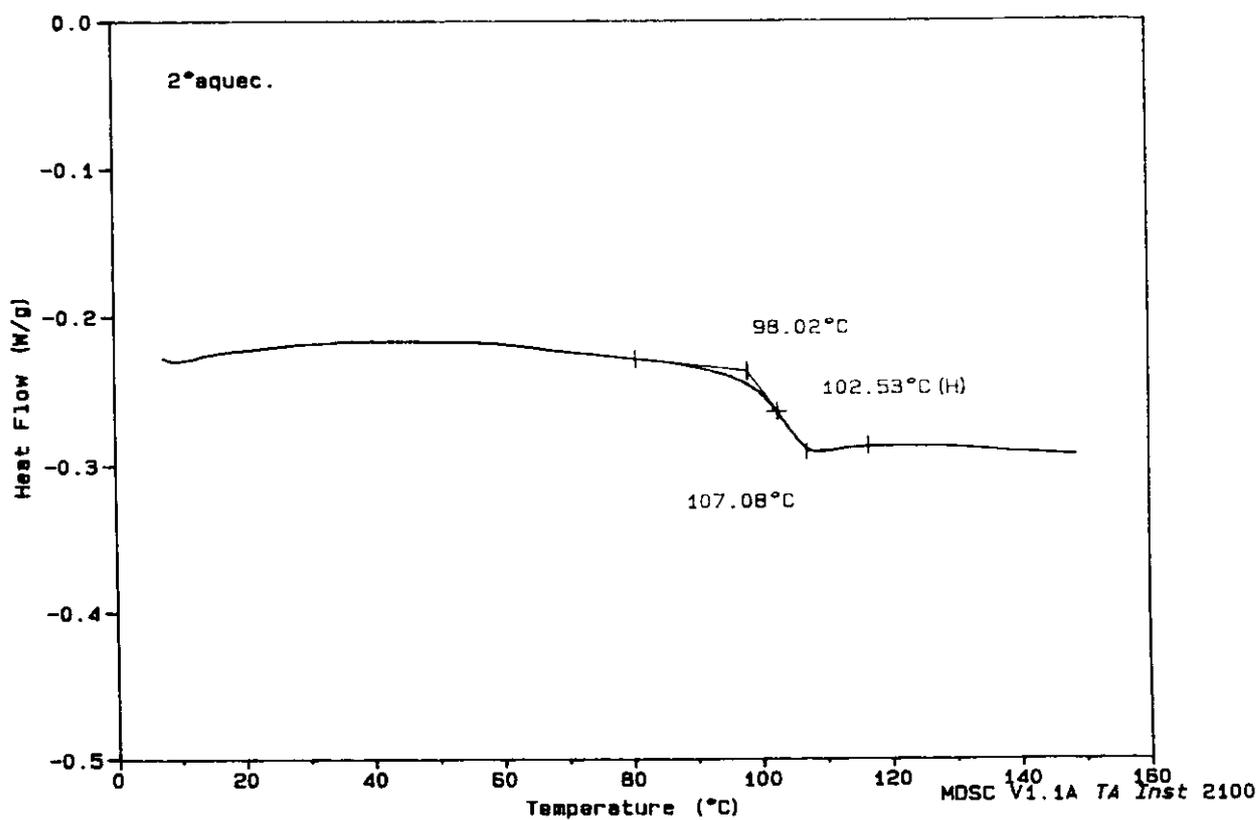
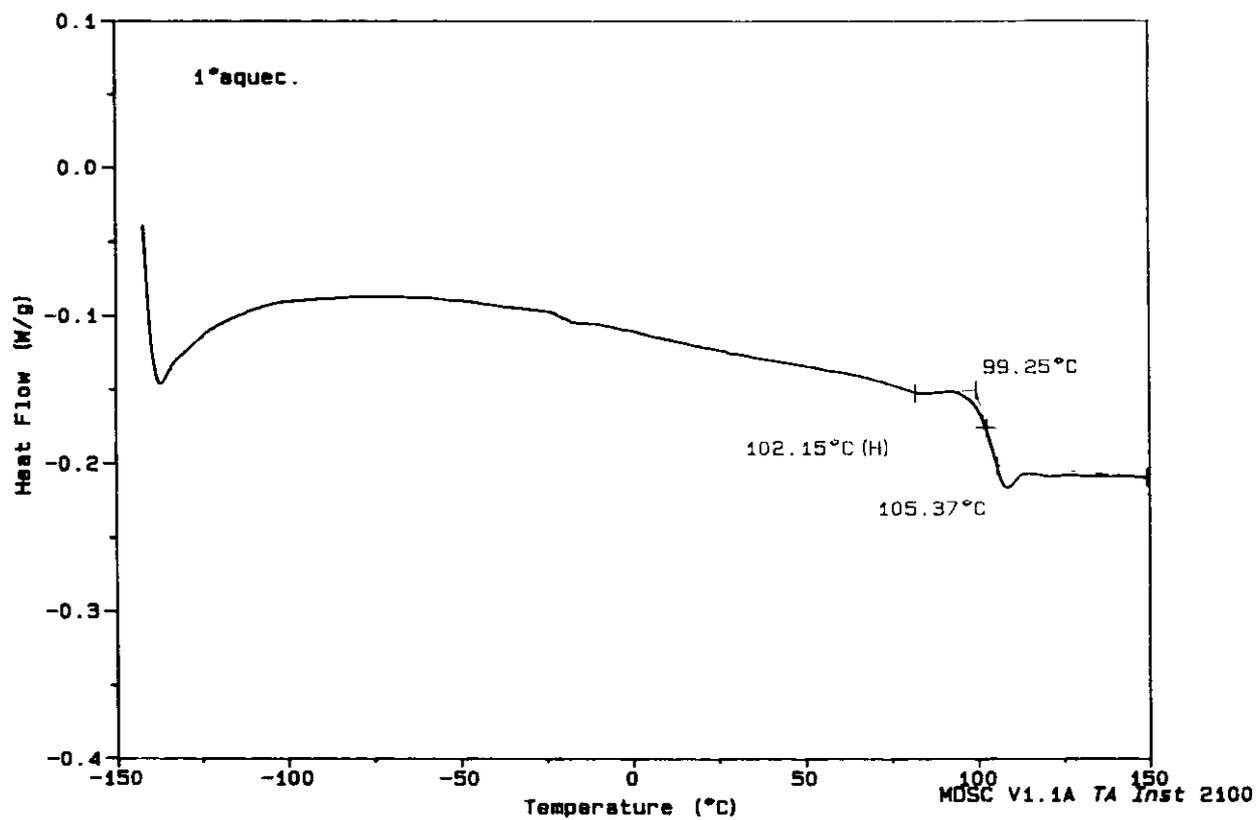


## A4 - PBMA

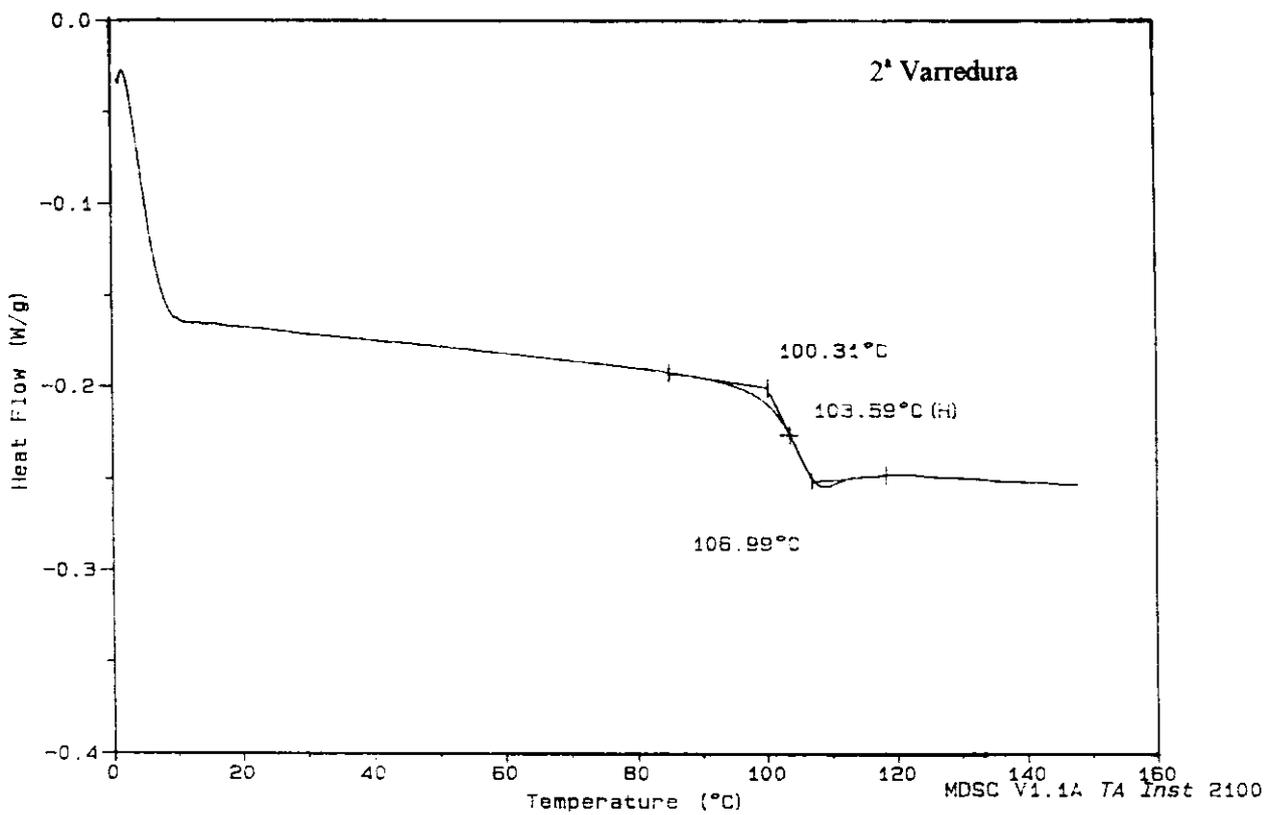
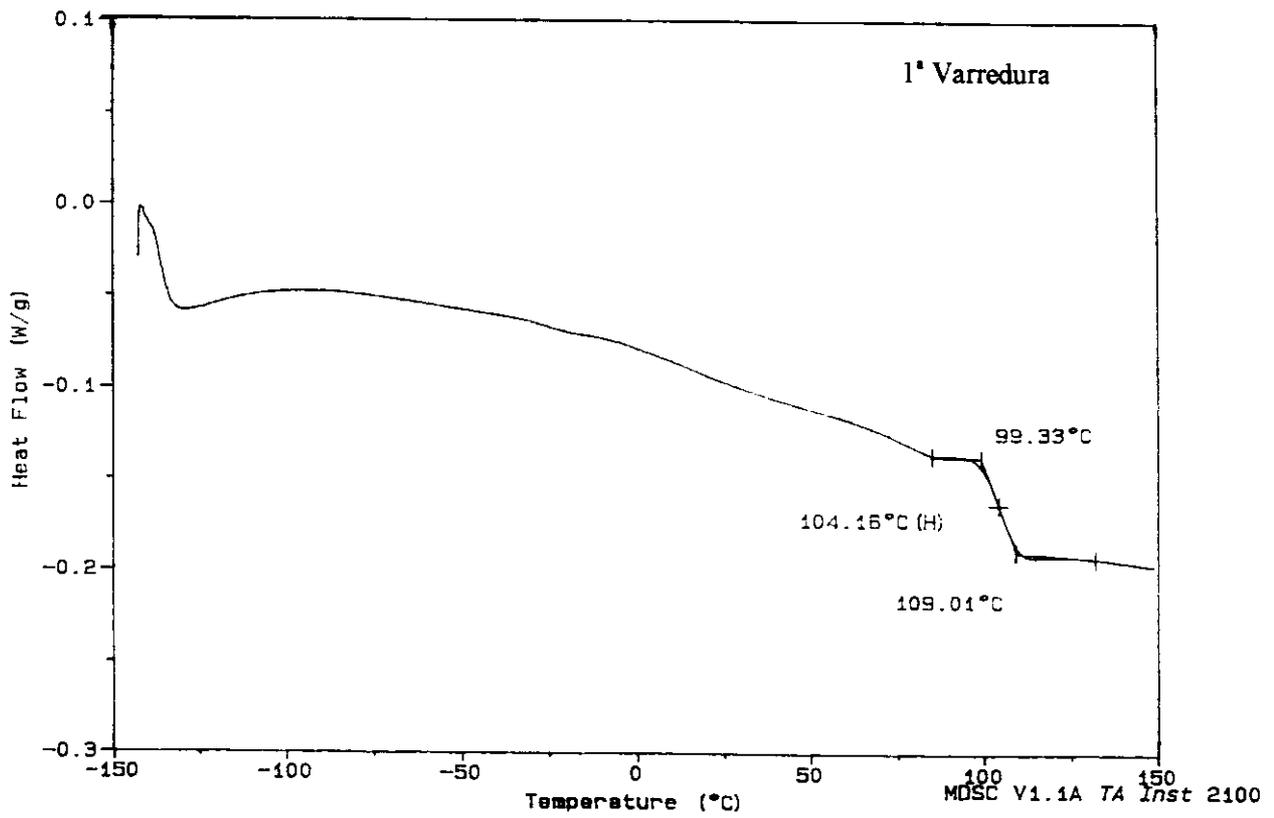


## Termogramas dos filmes poliméricos

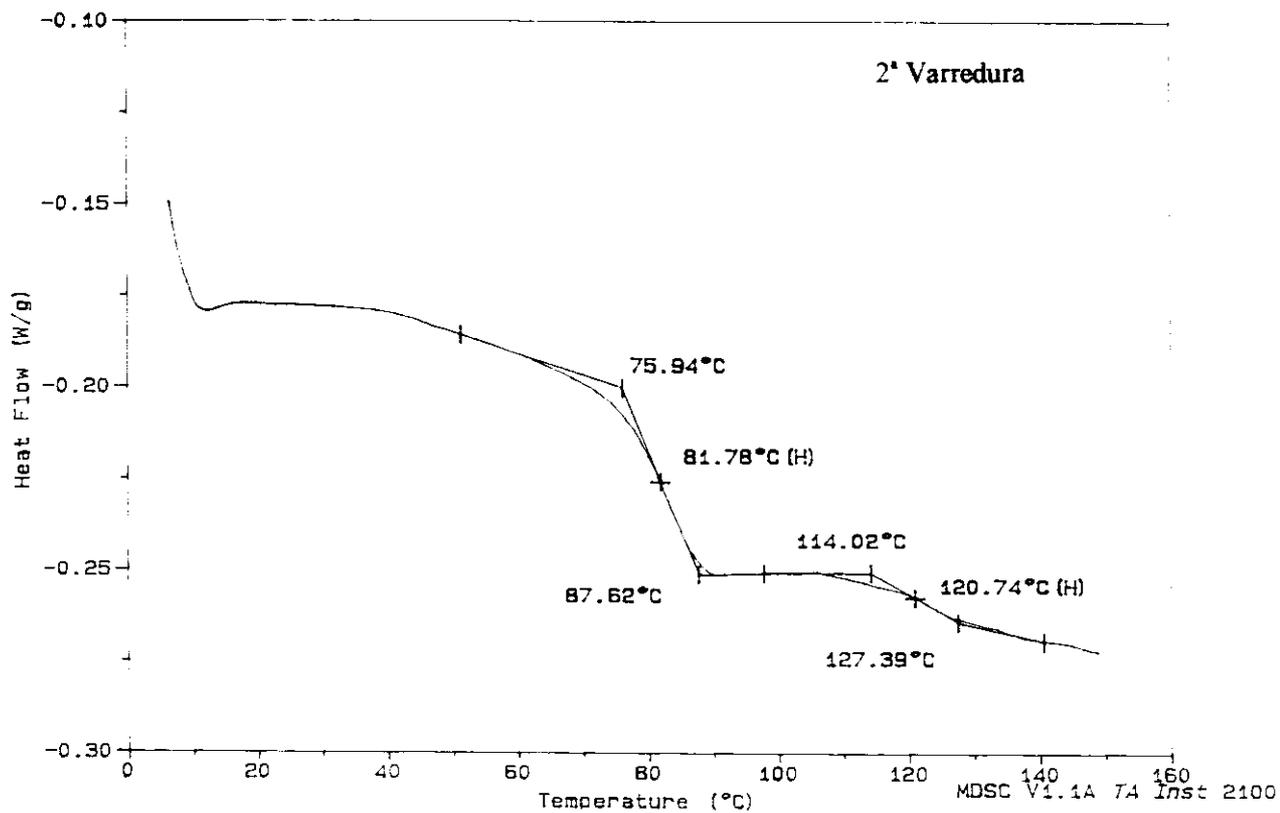
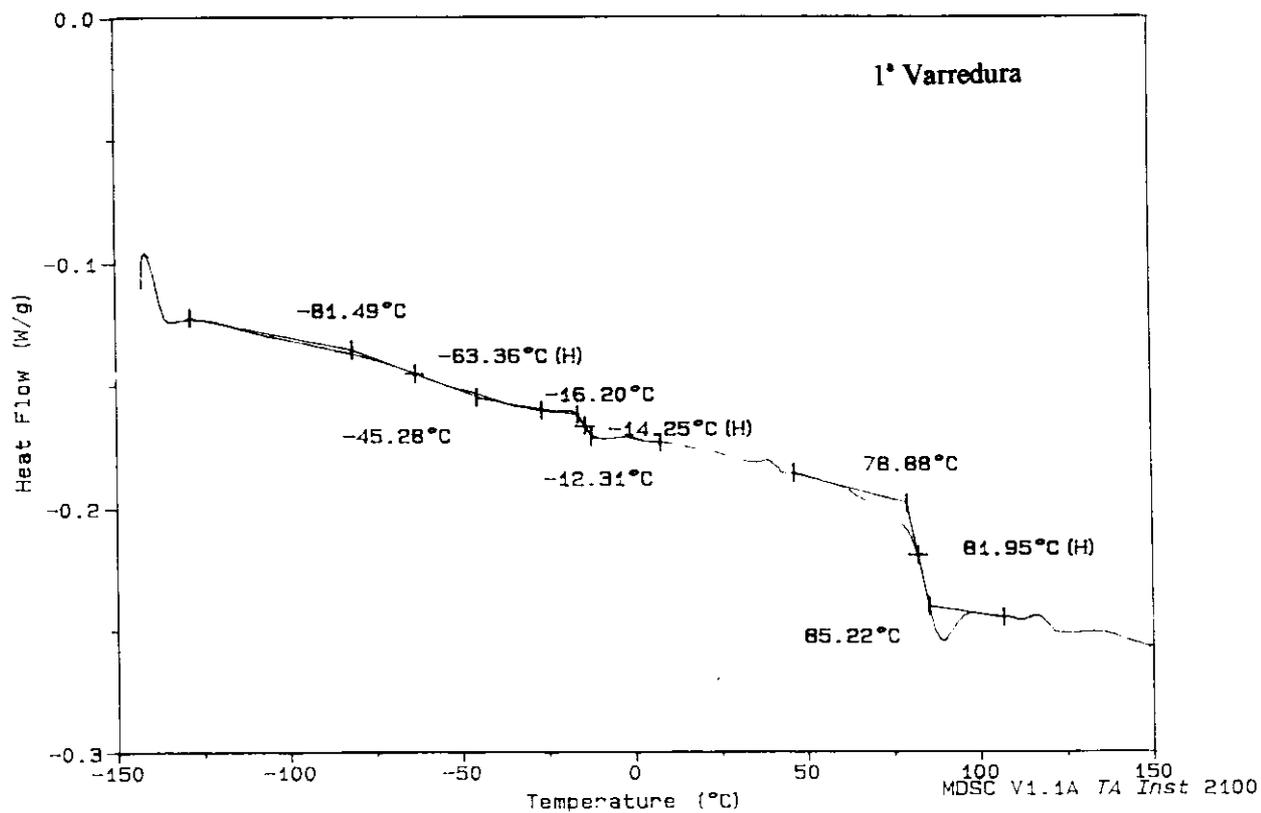
## B1 - PS



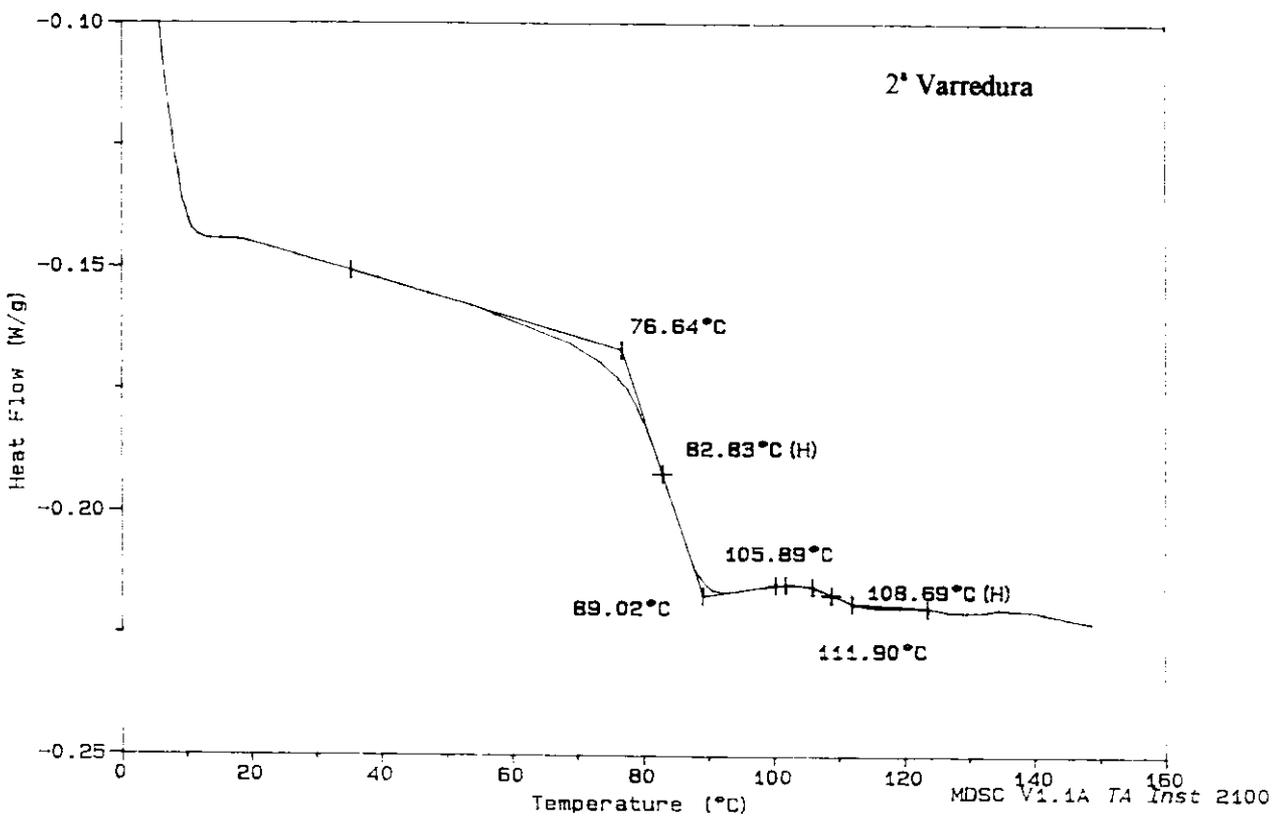
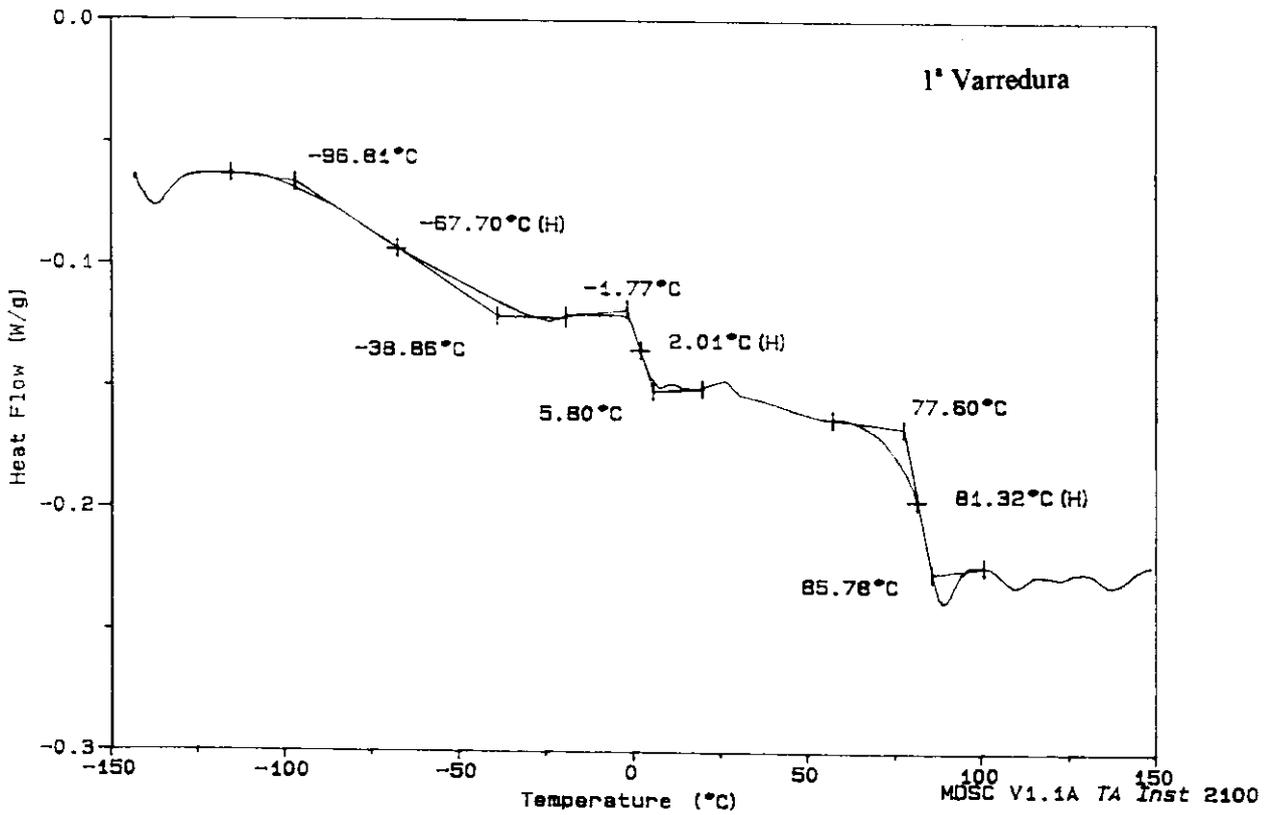
## B2 - PS/DAB

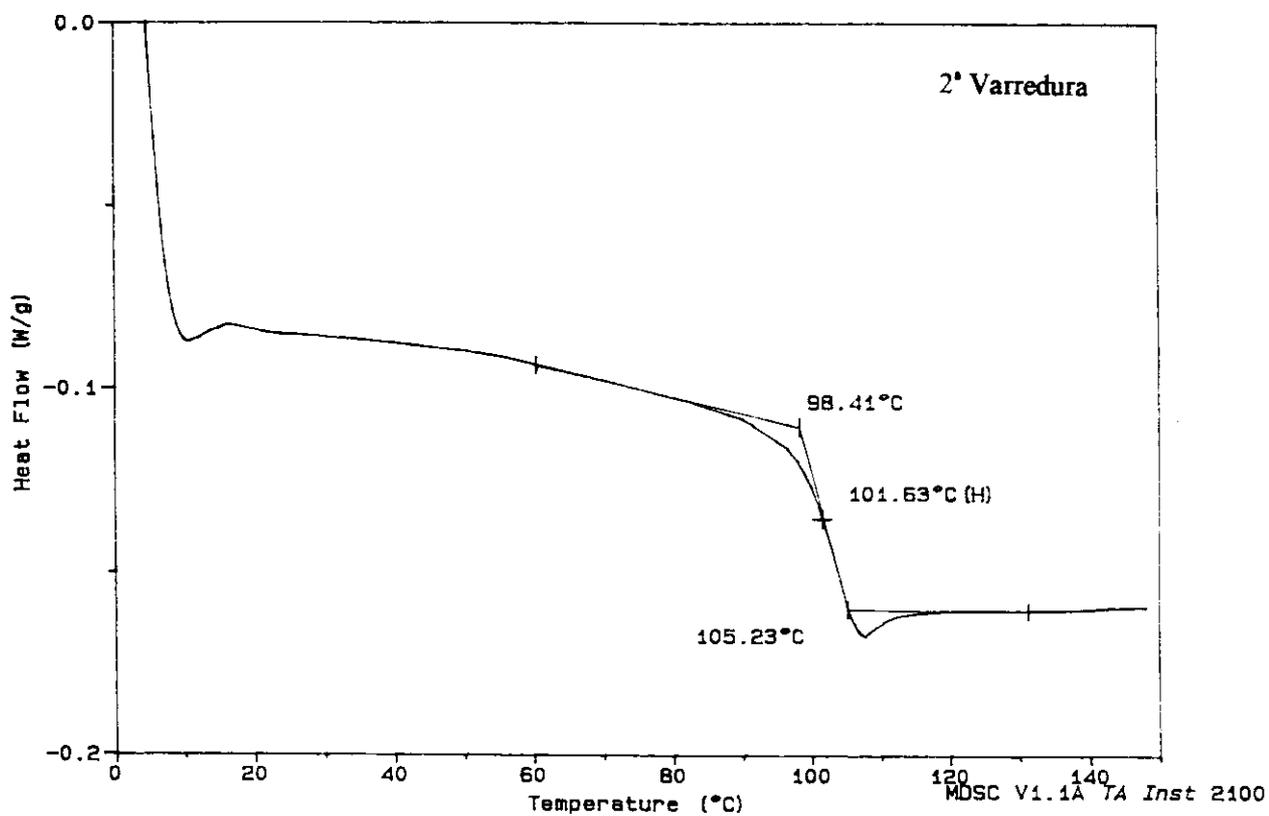
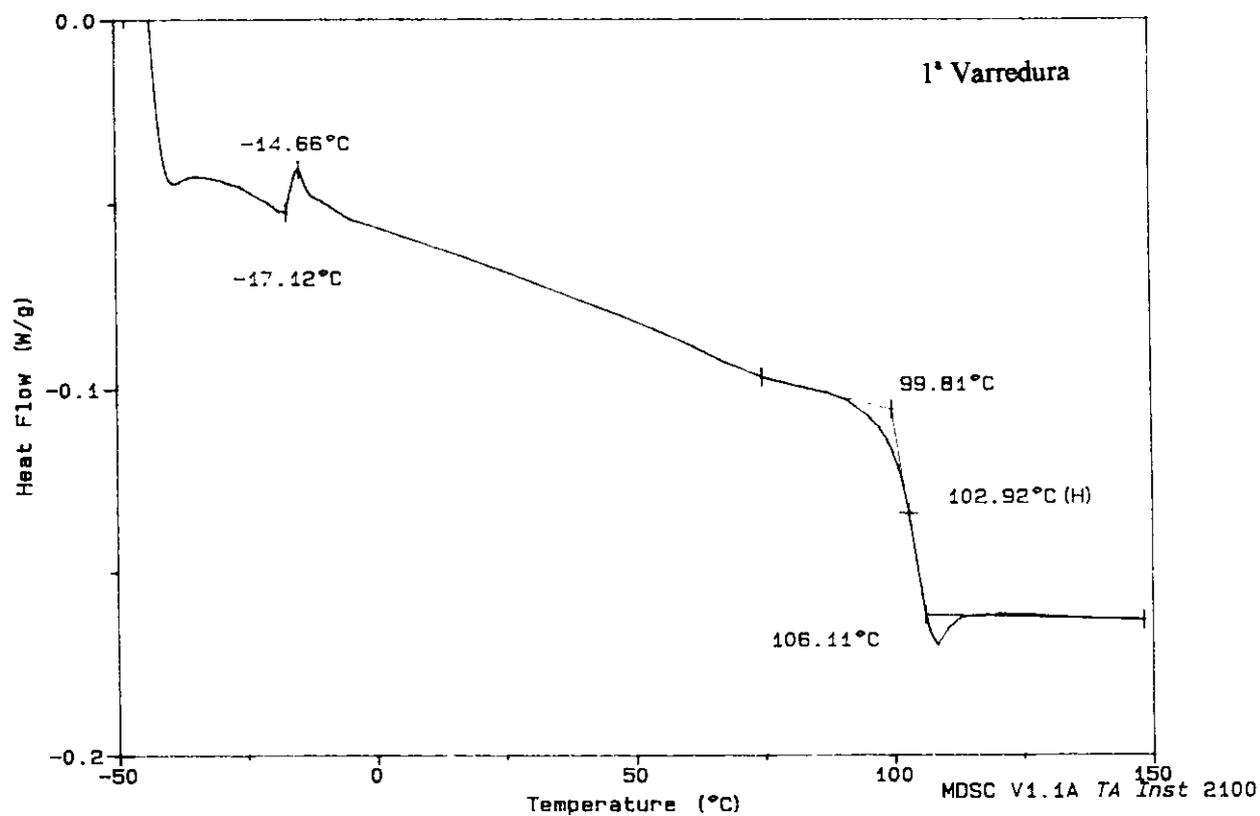


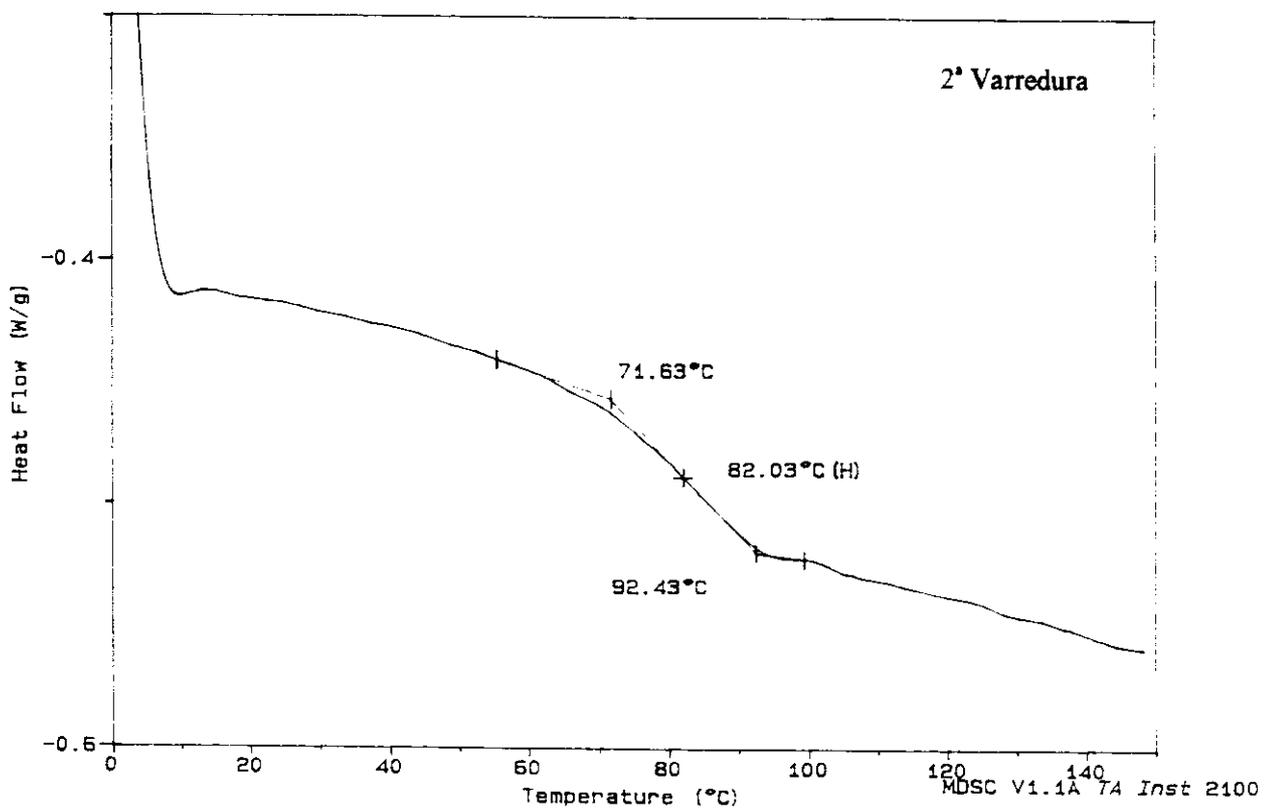
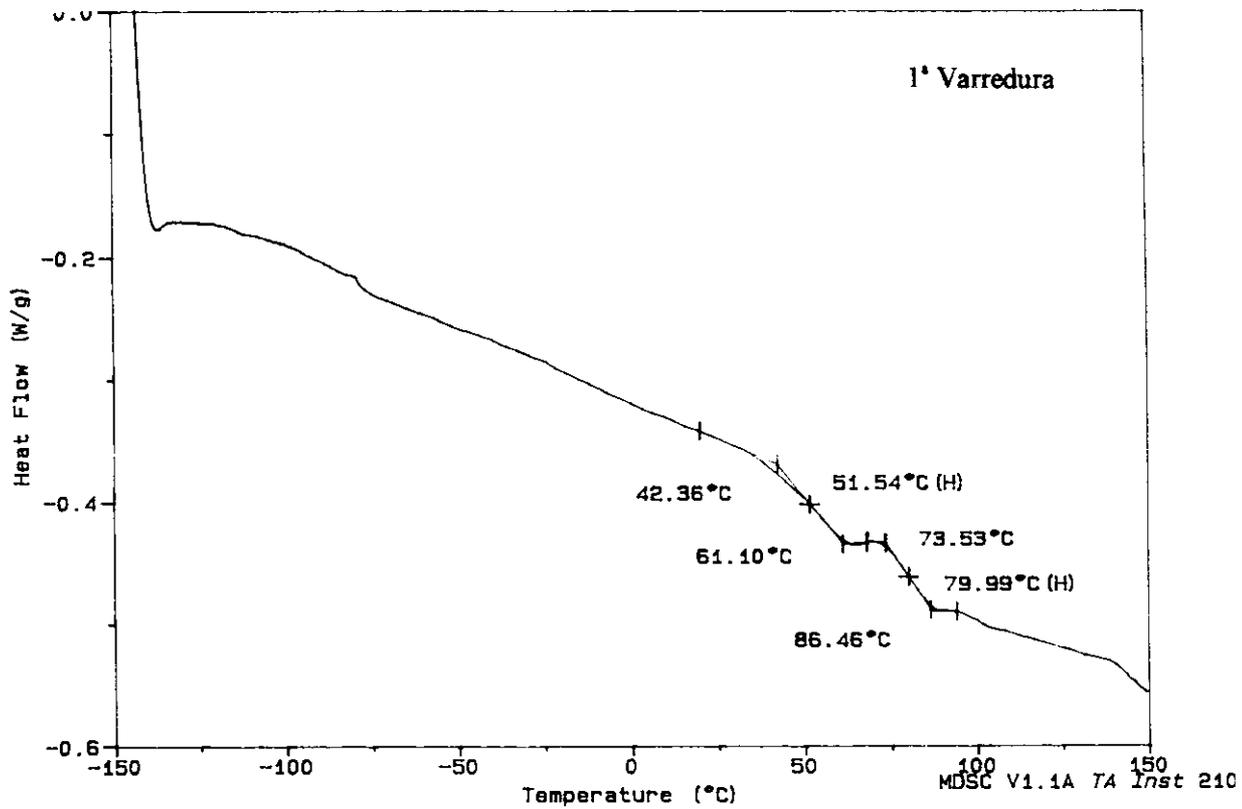
## B3 - PS/DOP

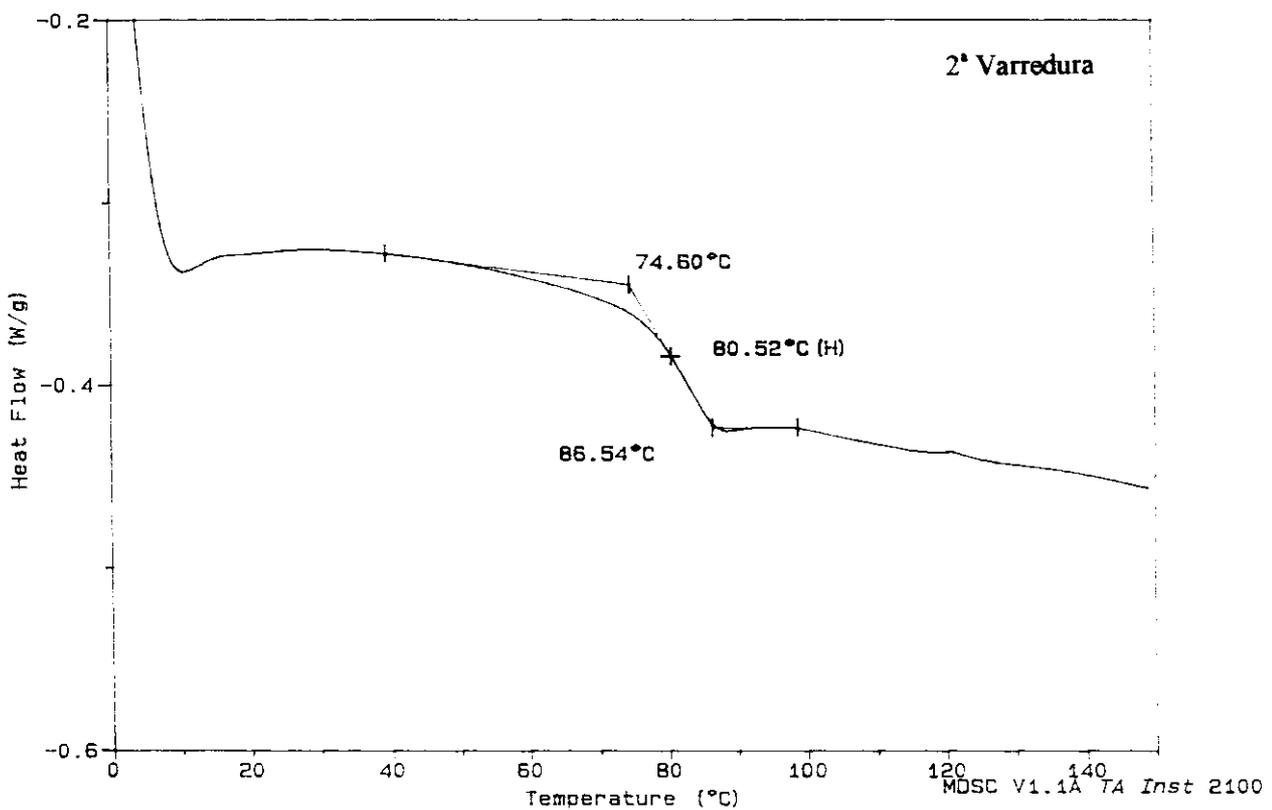
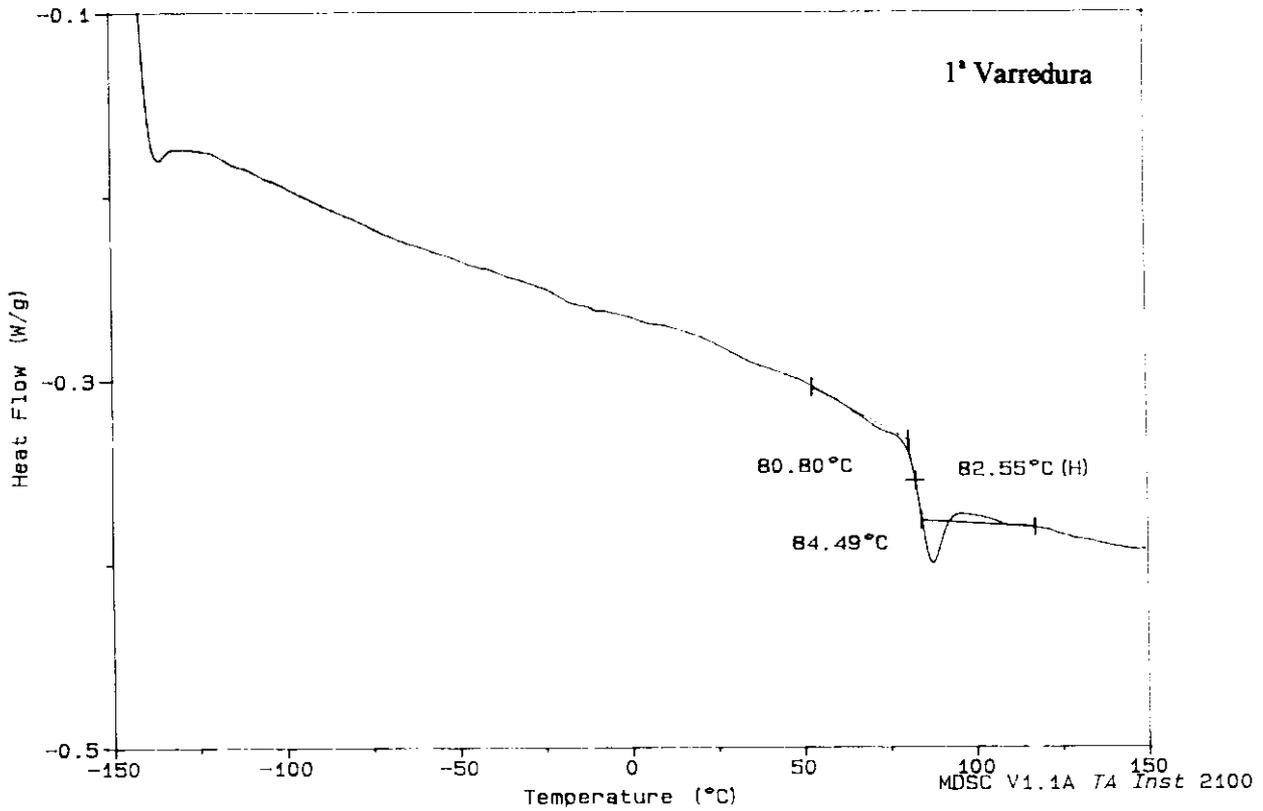


**B4 - PS/DMP**

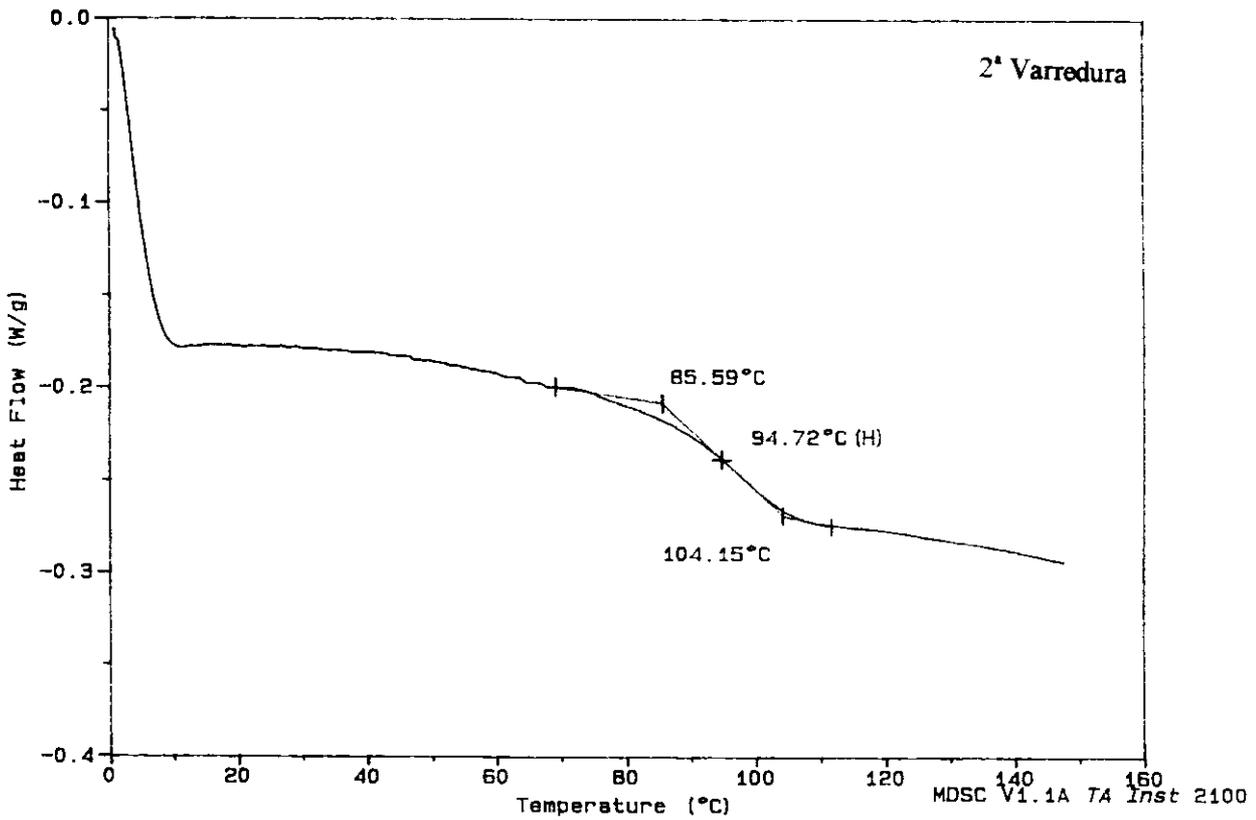
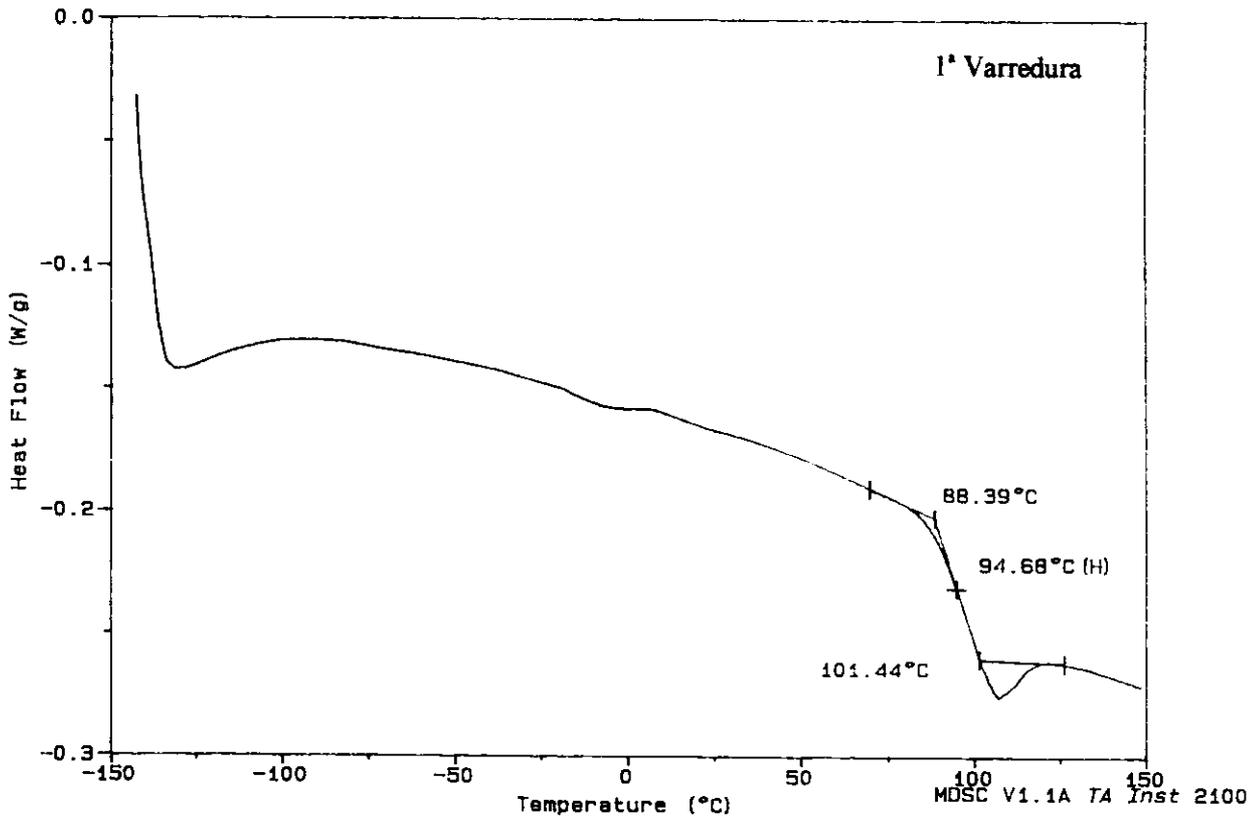


**B 5 - PS/Hg(HDz)<sub>2</sub>**

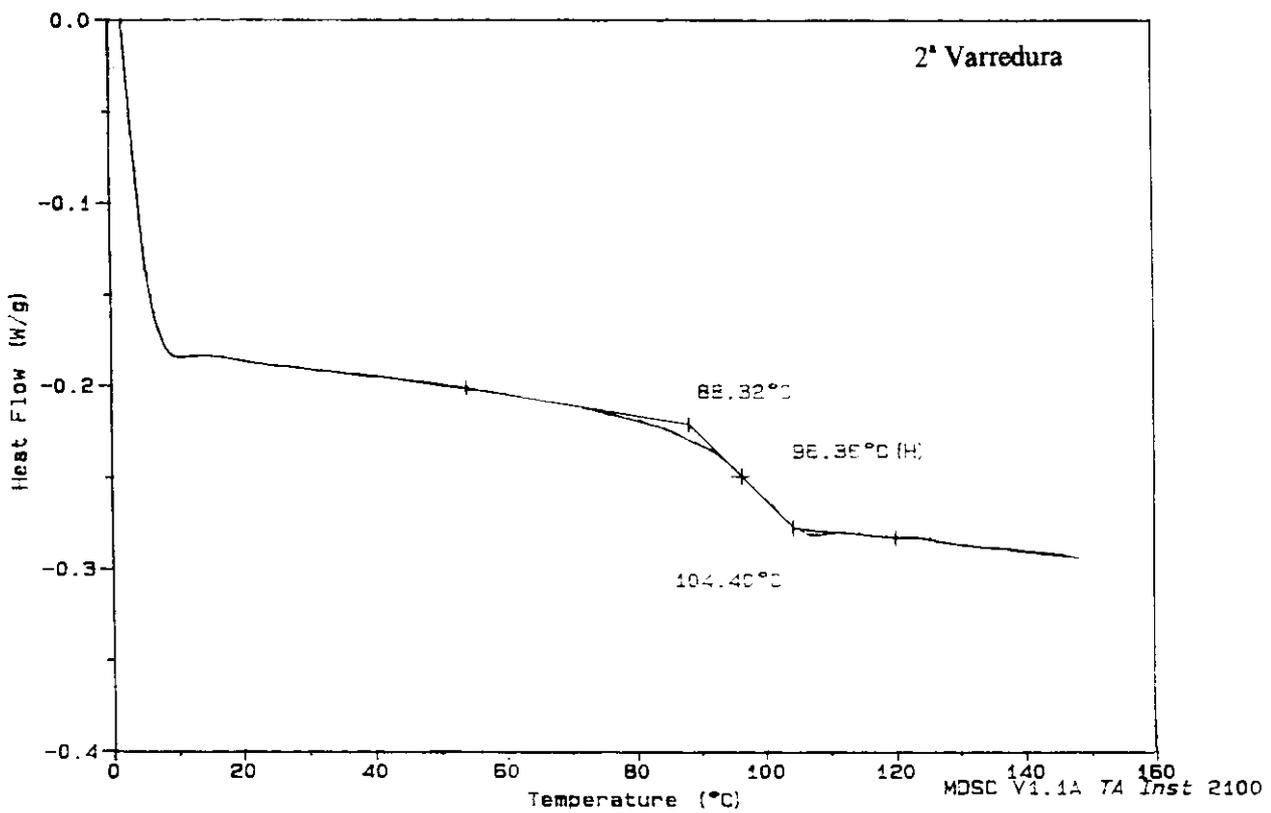
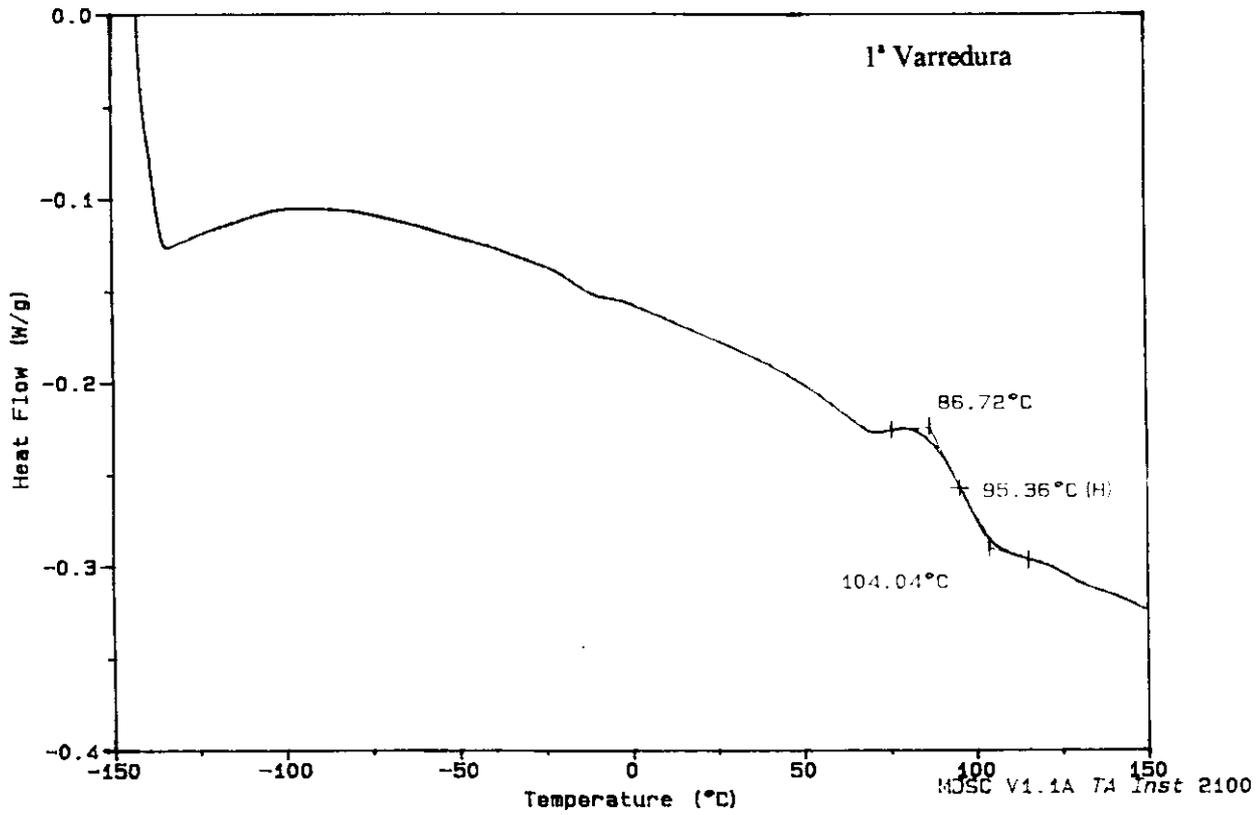
**B6 - PS/Hg(HDz)<sub>2</sub>/DOP**

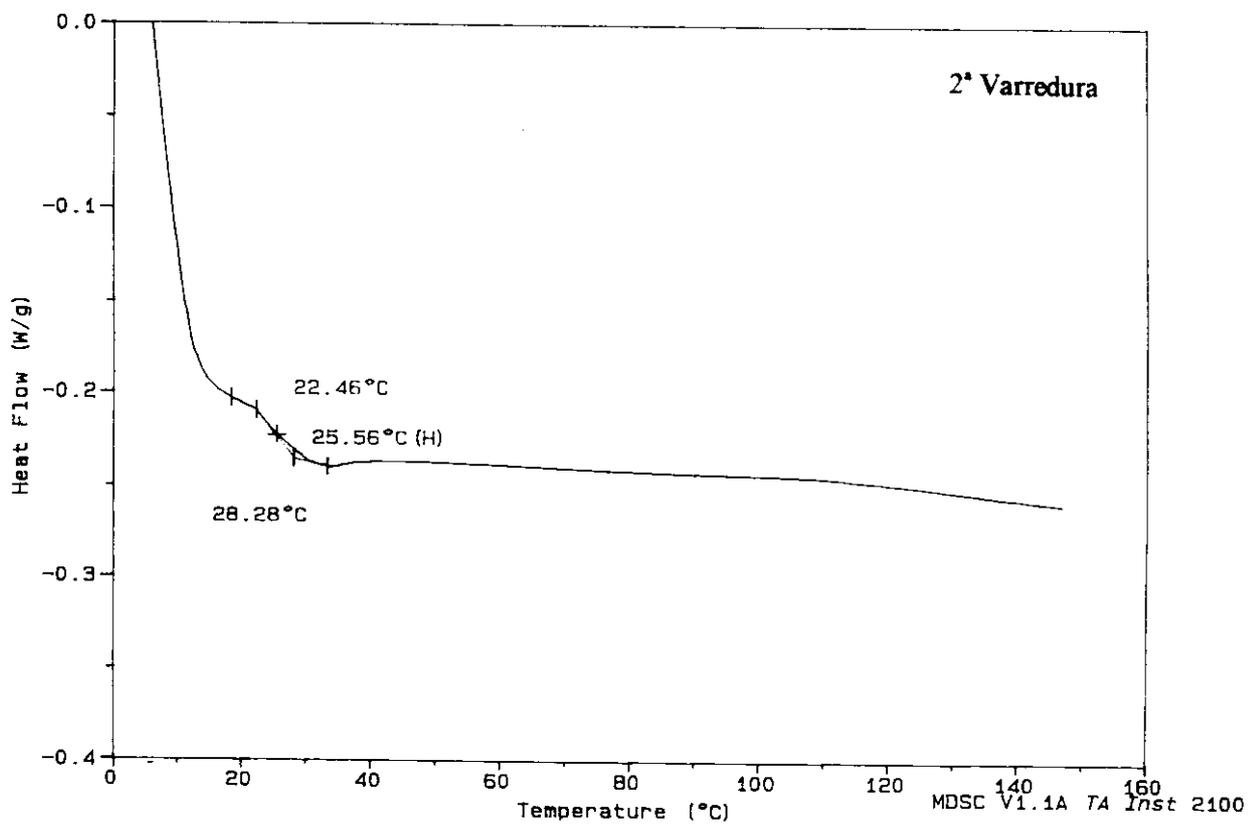
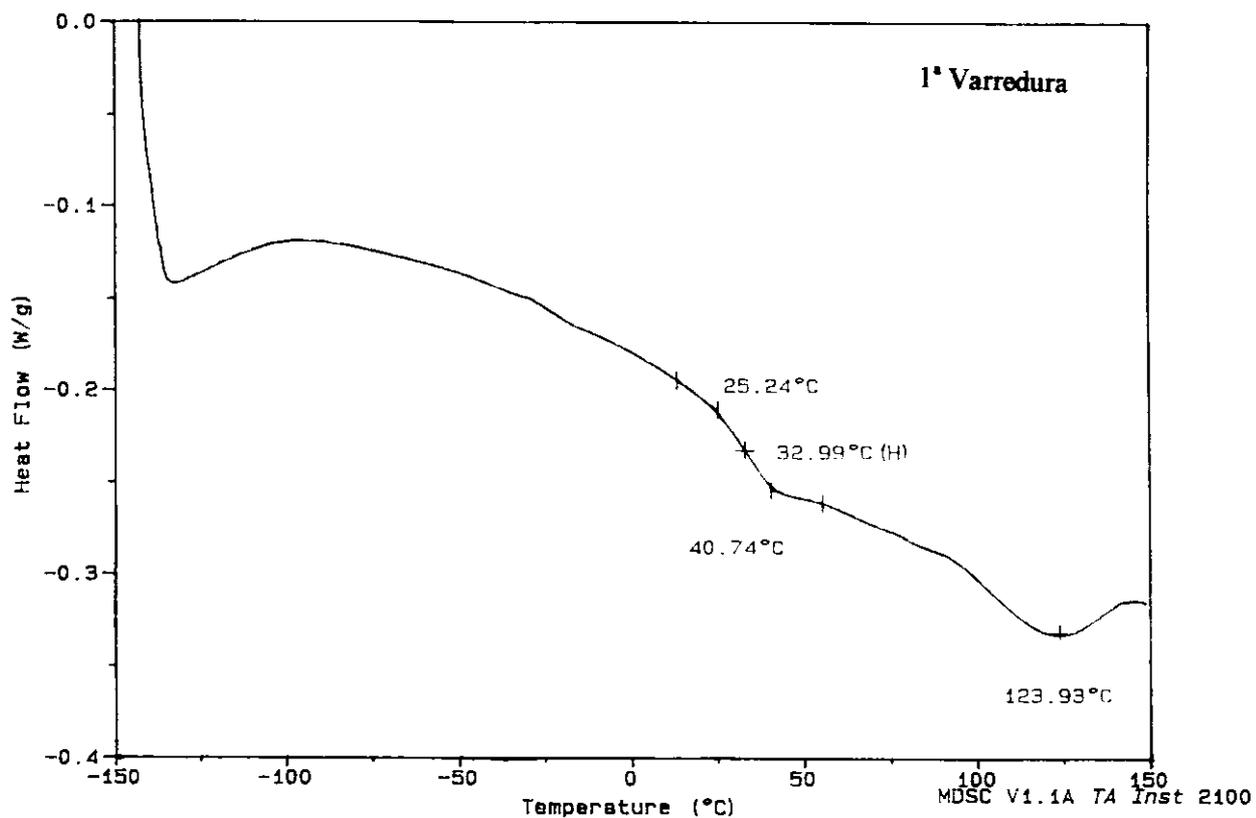
**B7 - PS/Hg(HDz)<sub>2</sub>/DMP**

## B8 - PMMA

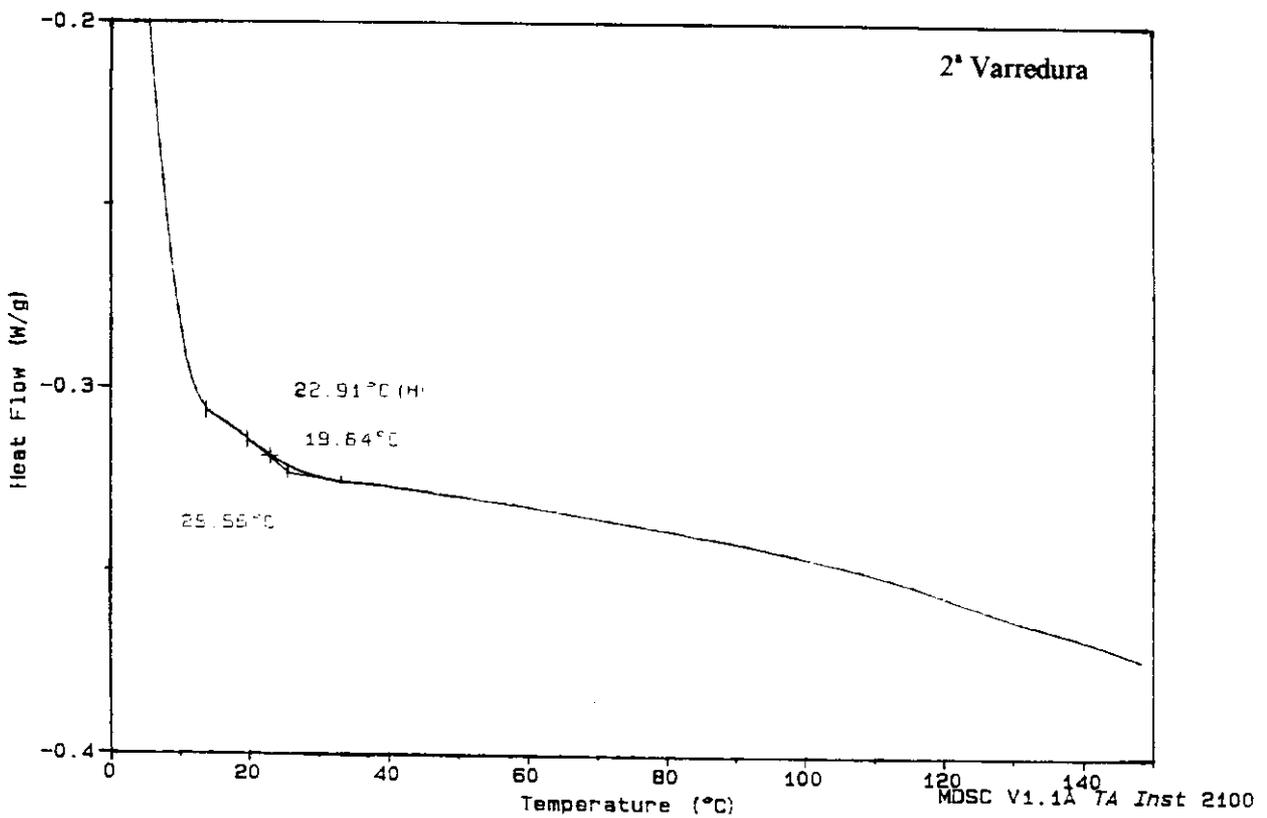
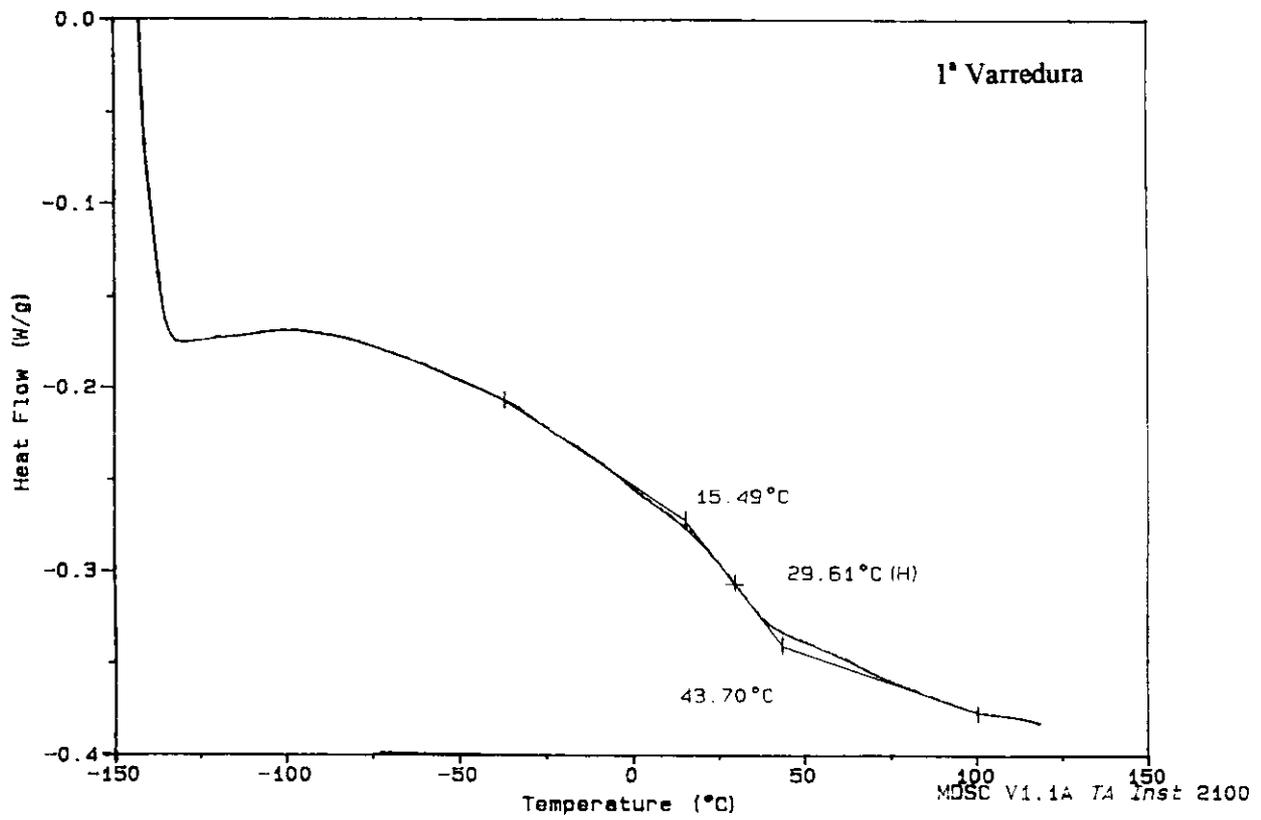


## B9 - PMMA/DAB

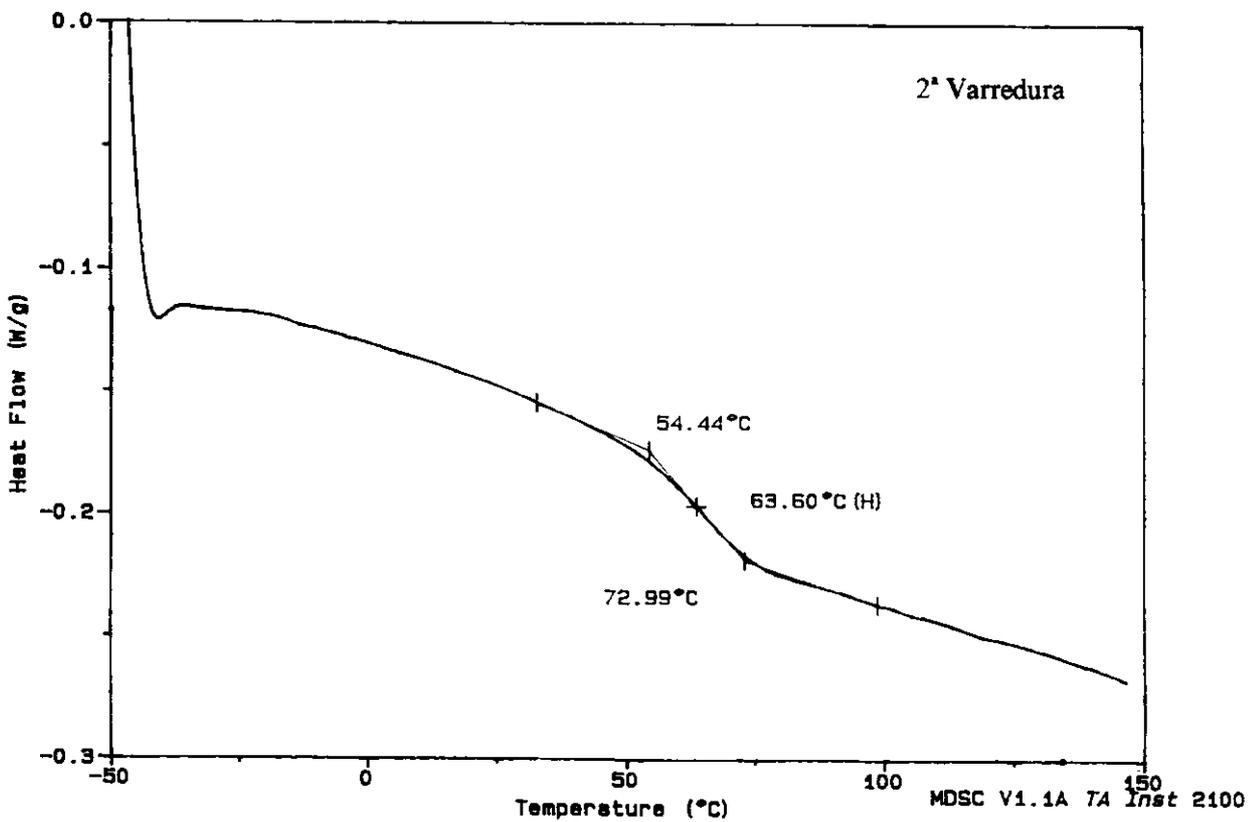
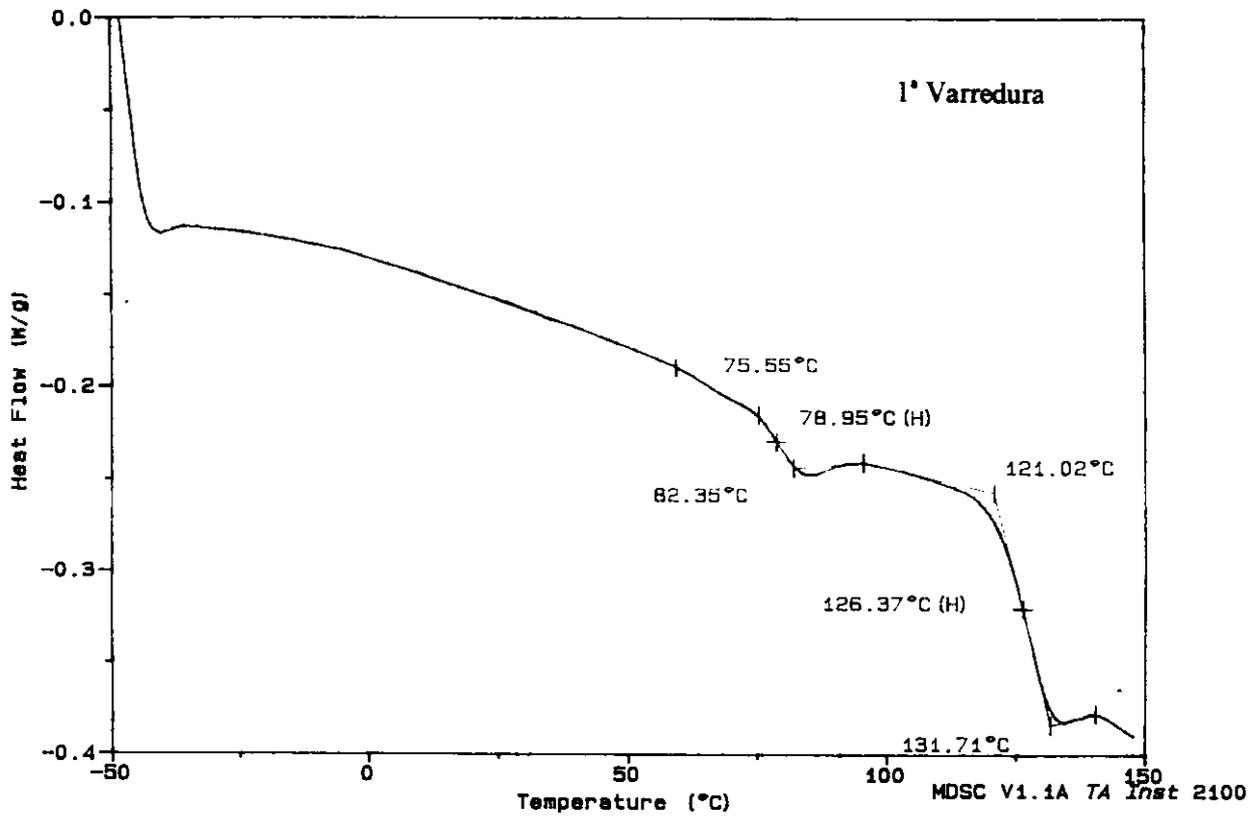


**B10 - PBMA**

## B11 - PBMA/DA



## B12 - PEMA



**B13 - PEMA/DAB**

