

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

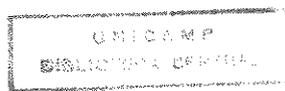
ESTUDO DE PROPRIEDADES DE POLÍMEROS
ATRAVÉS DE SONDAS FOTOCROMÁTICAS

Tese de Doutorado

MARCELO GANZAROLLI DE OLIVEIRA

Orientadora: Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars†

CAMPINAS
1992



Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Marcelo Ganzarolli de Oliveira e aprovada pela comissão julgadora.

22 de dezembro de 1992



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

Aos meus pais
Bimbo e Nadir

e à memória de meu avô
Adelino Ganzarolli

AGRADECIMENTOS

à Profa. Teresa Dib Zambon Atvars pela orientação apoio e amizade a todos os colegas do grupo e do IQ, em especial aos Profs. Edvaldo, Bertran, Pessine e Pedro Vazquez, e à Deborah, Claudia, Leda, Ana Marta, Márcio, Watson e Euler.

às funcionárias do IQ, Cláudia, Cássia, Helena e Ercília pelo apoio sempre atencioso e eficiente.

ao Prof. Pedro Luiz Onófrio Volpe pelas sugestões, discussões e uso do laboratório.

à Profa. . Ines Valéria P. Yoshida pelo método de silanização de placas de vidro

à Profa. Inés Joeques pelo constante estímulo e entusiasmo.

ao CNPq, FAPESP, FINEP E PADCT pelos auxílios concedidos

e à Jacinta pela ajuda carinhosa e inestimável.

ÍNDICE

	pag.
RESUMO	i
ABSTRACT	ii
I. INTRODUÇÃO	1
1. Fotocromismo	2
2. Fotoquímica do azobenzeno	5
2.1. Isomerização cis-trans	9
2.2. Efeito do substituinte no anel aromático	11
3. Fotocromismo do ditizonato de mercúrio II	12
4. Dependência dos mecanismos de relaxação com a temperatura em polímeros amorfos	15
4.1. Princípio da superposição tempo - temperatura	15
4.2. Relação entre a equação WLF e a teoria do volume livre	19
5. Objetivos	27
II. PARTE EXPERIMENTAL	28
1. Materiais	28
2. Equipamentos	29
3. Métodos	31
3.1. Preparação de soluções	31
3.2. Preparação de filmes poliméricos	31
3.3. Acompanhamento das cinéticas de isomerização	35
3.4. Tratamento térmico dos filmes	44
III. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
1. Efeito do solvente sobre o espectro eletrônico de absorção do DAB	45

2. Efeito do solvente sobre o fotocromismo do DAB	50
2.1 . Mecanismo de isomerização térmica do DAB em solução.....	59
3. Efeito da matriz polimérica sobre o espectro eletrônico do DAB	62
4. Efeito da matriz polimérica sobre o fotocromismo do DAB	64
5. Sondagem fotocromática do envelhecimento físico de matrizes de PS e PMMA	68
6. Sondagem fotocromática da dinâmica conformacional do PVAc.....	78
6.1. Determinação da T _g por DSC	78
6.2. Efeito da temperatura	81
6.3. Aplicação da equação WLF aos dados cinéticos do DAB em função da temperatura.....	93
6.4. Dependência da energia de ativação com a tempe- ratura	101
7. Sondagem fotocromática do efeito do plastificante na matriz de PVAc	104
7.1. Análise por DSC dos filmes plastificados	106
7.2. Efeito do plastificante sobre a isomerização tér- mica do DAB	110
8. Conclusões	114
 IV. REFERÊNCIAS	 116

RESUMO

TÍTULO: ESTUDO DE PROPRIEDADES DE POLÍMEROS ATRAVÉS DE SONDAS FOTOCROMÁTICAS

AUTOR: MARCELO GANZAROLLI DE OLIVEIRA

ORIENTADORA: PROFa. Dra. TERESA DIB ZAMBON ATVARIS

Este trabalho contém resultados experimentais originais sobre o uso dos compostos p-dimetilaminoazobenzeno (DAB) e ditizonato de mercúrio (II) ($\text{Hg}(\text{HDz})_2$) como sondas fotocromáticas no estudo da estrutura e da dinâmica conformacional de polímeros amorfos sólidos.

Os estudos de sondagem fotocromática foram realizados através do acompanhamento espectroscópico das cinéticas de fotoisomerização e isomerização térmica do DAB e do $\text{Hg}(\text{HDz})_2$.

Enquanto que em solventes e em polímeros elastômeros as reações fotocromáticas obedecem a cinéticas de primeira ordem monoexponenciais, nos polímeros vítreos as cinéticas são multi-exponenciais, refletindo a existência nestas matrizes de uma distribuição de volumes livres.

A isomerização térmica do DAB foi estudada também em solução. Verificou-se que a velocidade de isomerização térmica deste composto aumenta com o aumento da polaridade dos solventes e das matrizes poliméricas, indicando uma estabilização do estado excitado do isômero trans por interações dipolares e por pontes de hidrogênio com as moléculas das matrizes e dos solventes.

Foi demonstrado que o DAB e o $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ são sensíveis a variações na distribuição de volumes livres resultantes do envelhecimento físico de matrizes vítreas de PS e PMMA, e podem ser utilizadas no acompanhamento destes processos. Os dados cinéticos de fotoisomerização destas sondas indicam que a história térmica dos polímeros está associada a variações predominantes dos volumes livres maiores.

A correlação entre as velocidades de isomerização térmica do DAB e a temperatura em matrizes de PVAc mostra que o comportamento fotocromático desta sonda é controlado pela dinâmica conformacional da matriz acima da T_g e pode ser usado para detectar os movimentos moleculares associados com a transição vítrea deste polímero. Foi demonstrado que neste caso a dependência da constante de velocidade de isomerização térmica com a temperatura, acima da T_g , se ajusta à equação WLF, provando a adequação da teoria de volumes livres para descrever o processo de sondagem fotocromática.

Demonstrou-se também que o uso do DAB como sonda fotocromática permite avaliar a ação do plastificante na matriz de PVAc. Os dados obtidos na sondagem de matrizes de PVAc plastificadas podem ser relacionados com a variação da T_g da matriz em função da concentração de plastificante obtida por DSC.

ABSTRACT

TITLE: PHOTOCROMIC PROBE STUDIES OF POLYMER PROPERTIES

AUTHOR: MARCELO GANZAROLLI DE OLIVEIRA

ADVISER: TERESA DIB ZAMBON ATVARIS

INSTITUTO DE QUÍMICA, UNICAMP, C.P.6184, CEP 13081, CAMPINAS, SP
BRAZIL

This work presents experimental results about the use of two compounds: p-dimethylaminoazobenzene (DAB) and mercury (II) dithizonate ($\text{Hg}(\text{HDz})_2$) as photochromic probes for studying the structure and the conformational dynamics of solid amorphous polymers.

Photochromic probe measurements were performed by following the kinetics of the photo and thermal isomerization reactions of DAB and $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ using a spectroscopic technique.

While in dilute solutions and in polymer matrices above T_g the photochromic reactions follow a simple first order kinetics, in vitreous matrices at least two exponentials terms were required to analyze the reaction kinetics. These results were explained by considering that below T_g the photochromic reactions depend on the polymer free volume distribution.

The DAB relaxation rate increases sharply for polar and hydrogen bonding solvents and matrices. This behavior can be related to a stabilization of the DAB trans isomer by either dipolar or hydrogen bonding interactions between the azo group and the surrounding host molecules.

It was shown that DAB and $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ are sensitive to changes in the free volume distribution of PS and PMMA arising from the physical aging of these matrices. Photoisomerization probe studies show that the quenching and annealing of these vitreous matrices are related mainly with variations in the less restrictive free volumes.

The kinetics of the DAB thermal reactions were investigated in PVAc matrices with temperature ranging from below to above the T_g of the polymer. At temperatures exceeding T_g , the experimental data show a WLF-type temperature dependence. The fit of the thermal rate constants to the WLF equation proves the adequacy of the free-volume theory for describing the photochromic sampling process and shows that the intramolecular conformational change of the probe is controlled by the segmental motions of the polymer matrix involved in the glass-transition phenomenon.

It was also shown that the use of DAB as a photochromic probe allows the evaluation of plasticizer effects in the PVAc matrix. Results obtained in the photochromic probe studies of plasticized PVAc matrices can be correlated with the decreasing of T_g (measured by DSC) as a function of the plasticizer concentration.

I. INTRODUÇÃO

Reações fotoquímicas que ocorrem em moléculas dissolvidas em solventes de baixo peso molecular podem também ser induzidas a ocorrer em solventes macromoleculares. Em uma matriz macromolecular porém existem restrições que não estão presentes na escala das moléculas pequenas: por exemplo, o volume livre* disponível à molécula dissolvida, em geral controla o curso dos processos fotoquímicos e fotofísicos. Da mesma forma, tem se observado que a estrutura não homogênea de polímeros amorfos sólidos pode influenciar tanto a cinética como o mecanismo de uma grande variedade de reações fotoquímicas que ocorrem em compostos de baixo peso molecular dispersos homogeneamente na matriz. (Allen e Schnabel, 1984; Winnik, 1985; Kleintjens e Lemstra, 1986). Nestes casos as reações em geral se mostram sensíveis a várias características da matriz como os graus de ramificação ou reticulação, a taticidade, a dilatação volumétrica, a mobilidade molecular, o tamanho e a flexibilidade das cadeias, a presença de plastificantes e a história térmica do polímero. Esta sensibilidade permite que muitas moléculas cromóforas que sofrem reações fotoquímicas possam ser utilizadas como sondas no estudo da estrutura, morfologia e dinâmica conformacional de polímeros com base no comportamento espectral dos cromóforos.

Apesar do comportamento dinâmico de polímeros em solução já ter sido estudado de forma extensa através de várias técnicas espectroscópicas capazes de sondar os movimentos a nível molecular, a dinâmica molecular de polímeros sólidos não está ainda completamente compreendida. Questões como por exemplo a da relação entre a natureza dos movimentos de segmentos de cadeia e o fenômeno da transição vítrea observado em medidas mecânicas

(*) veja definição adiante.

macroscópicas, possuem uma grande importância científica e industrial (Robertson, 1979; Bokobza, 1990).

Várias técnicas espectroscópicas recentes tem utilizado corantes fluorescentes e fotocromáticos como sondas moleculares para estudar a mobilidade molecular e a microestrutura ou a distribuição de volumes livres de macromoléculas no estado sólido. Uma das técnicas mais extensamente utilizadas é o monitoramento da fluorescência de espécies moleculares cuja emissão é sensível aos movimentos da molécula como rotação ou mudança de conformação. Se o volume livre é suficientemente grande para que o cromóforo disperso na matriz polimérica possa rodar, suas características de emissão serão bem diferentes das de um cromóforo cuja mobilidade esteja completamente restrita. As propriedades de emissão sensíveis ao movimento molecular de um corante em um polímero são a fluorescência de excímeros (Bokobza, 1990), a fluorescência de rotores moleculares e o decaimento de polarização de fluorescência (Itagaki et al., 1990). As outras técnicas fotofísicas sensíveis à distribuição de volumes livres e à mobilidade de matrizes poliméricas bastante utilizadas são a sondagem fotocromática (objeto deste trabalho) e a espectroscopia holográfica induzida por lasers (Zhang et al., 1986).

1. FOTOCROMISMO

O fotocromismo é definido como a transformação reversível de uma espécie química entre dois estados que possuem diferentes espectros de absorção, sendo que esta transformação é induzida em pelo menos uma das direções por radiação eletromagnética (UV, visível ou IV). Em geral a reação inversa ocorre termicamente, embora possa também ser induzida fotoquimicamente. A maioria dos sistemas fotocromáticos está baseado em reações unimoleculares. O fenômeno de fotocromismo está esquematizado genericamente na

Fig. 1.

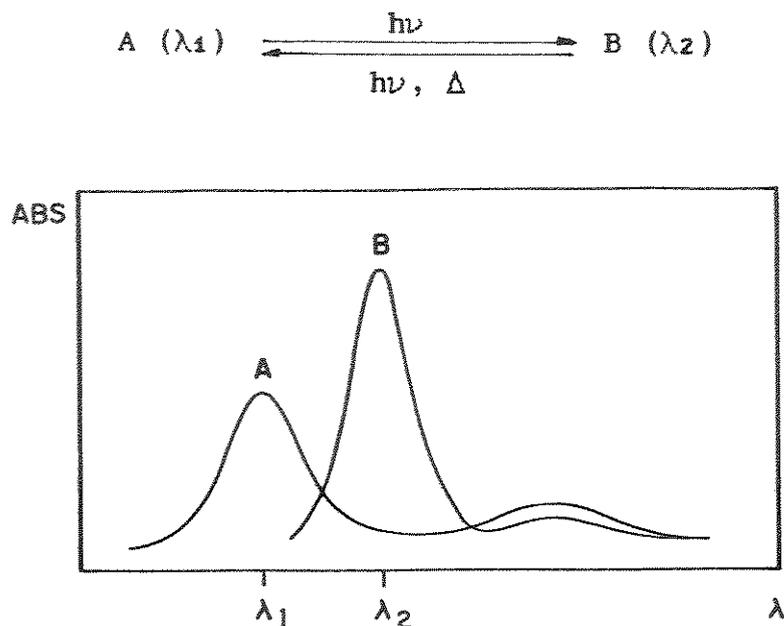


Figura 1. Representação de uma alteração espectral típica associada a uma reação fotocromática.

O fotocromismo tem sido alvo de um interesse de pesquisa muito grande como atestam as várias revisões que tem sido feitas sobre o assunto (Brown, 1971; Takemoto, 1987; Kumar e Neckers, 1989; Irie, 1990; Dürr e Laurent, 1990). O interesse relacionado com as reações de corantes fotocromáticos em matrizes poliméricas tem sido focalizado em duas áreas principais. Por um lado um grande esforço tem sido feito para se compreender os efeitos do volume livre do polímero e de sua distribuição sobre as reações fotocromáticas. Por outro lado o grande potencial de aplicações dos materiais fotocromáticos tem despertado um interesse crescente nesta área.

As aplicações de materiais fotocromáticos são variadas e numerosas em diferentes áreas da ciência e da engenharia. Além da síntese e do estudo fundamental sobre o comportamento dos corantes

fotocromáticos, muitos trabalhos desenvolvidos em indústrias e universidades tem resultado em patentes para as suas aplicações (de Oliveira e Atvars, 1991-B, Dürr e Laurent, 1990). Apenas relacionado com os espiropiranos, mais de 20 composições de materiais fotosensíveis são patenteadas anualmente (Guglielmetti, 1990). Algumas das aplicações mais importantes de sistemas fotocromáticos são: dispositivos de memória óptica reversível (Liu et al., 1990; Ashwell, 1990; Dagani, 1990) materiais fotográficos (Kimura et al., 1989), actinômetros, processadores ópticos de sinais (Horn et al., 1992), indicadores de temperatura, e materiais para holografia (Durr e Laurent, 1990). Além destas aplicações, moléculas fotocromáticas ligadas quimicamente as cadeias de um polímero são capazes de induzir mudanças de conformação nas cadeias poliméricas. Estas mudanças de conformação por sua vez podem produzir mudanças nas propriedades físicas e químicas dos polímeros originando uma nova classe de materiais: os materiais fotocromáticos. Algumas das propriedades físicas e químicas que podem ser controladas reversivelmente através da irradiação dos materiais fotocromáticos incluem: viscosidade (Matejka e Dusek, 1981), permeabilidade (Ishihara et al., 1984), condutividade, pH, solubilidade, molhabilidade, e propriedades mecânicas. (Takemoto et al., 1987; Kumar e Neckers, 1989; Irie, 1990, Hauenstein e Rethwisch, 1990).

Vários compostos fotocromáticos tem sido utilizados como sondas no estudo de propriedades físicas de polímeros entre eles espiropiranos (Kryszewski et al., 1980; Pfeifer, et al., 1992), derivados do azobenzeno (Sung et al., 1981, 1984; Victor e Torkelson, 1987-A, 1987-B; Yu et al., 1988-A, 1988-B; Kumar e Neckers, 1988; Gusev et al., 1990; Seves et al., 1991; Royal et al., 1992), e do estilbeno (Ciardelli et al., 1984), "Aberchrome" (Partenopoulos e Rentzepts, 1990; Rappon et al., 1990), e outros (Shinkai et al., 1983; Durr e Laurent, 1990). De uma forma geral

as reações fotocromáticas destes compostos envolvem grandes mudanças na geometria das moléculas e assim requerem mudanças concomitantes da vizinhança imediata da matriz associadas com a geração de volumes livres.

As sondagens fotocromáticas em matrizes poliméricas foram iniciadas por Morawetz em 1972 (Labana, 1976) que verificou que a reação térmica de azobenzenos fixados como grupos laterais da cadeia polimérica apresentava a mesma velocidade em matrizes elastoméricas e em solução. Além disso, as reações nestes meios seguem uma cinética de primeira ordem. Em matrizes vítreas porém, as reações se desviam da cinética de primeira ordem. Este efeito da matriz tem sido atribuído à existência de uma distribuição de microambientes de diferentes volumes livres na matriz vítrea originando um espectro de constantes de velocidade (Sung, et al., 1983; Yu et al., 1988-A, 1988-B; Mita et al., 1989).

2. FOTOQUÍMICA DO AZOBENZENO.

Entre as muitas moléculas fotocromáticas utilizadas como sondas, o azobenzeno e seus derivados apresentam um interesse especial pelo fato destes compostos possuírem apenas duas conformações no estado fundamental (trans e cis), enquanto outras sondas fotocromáticas (como os derivados do espiropirano) possuem vários conformêmeros trans iso-energéticos (Uznanski et al., 1991).

O azobenzeno é uma molécula fotocromática bastante conhecida, caracterizada pela transformação reversível da forma trans, mais estável, para a forma cis, sob irradiação com luz UV ou visível, sendo que a forma cis pode retornar térmica ou fotoquimicamente para a forma trans (Fig.2). O azobenzeno é um representante típico do poder rotorresistente da ligação N=N (Kumar e Neckers, 1989). As propriedades de absorção de luz do azobenzeno cis e trans foram estudadas por métodos de orbitais moleculares em vários graus de

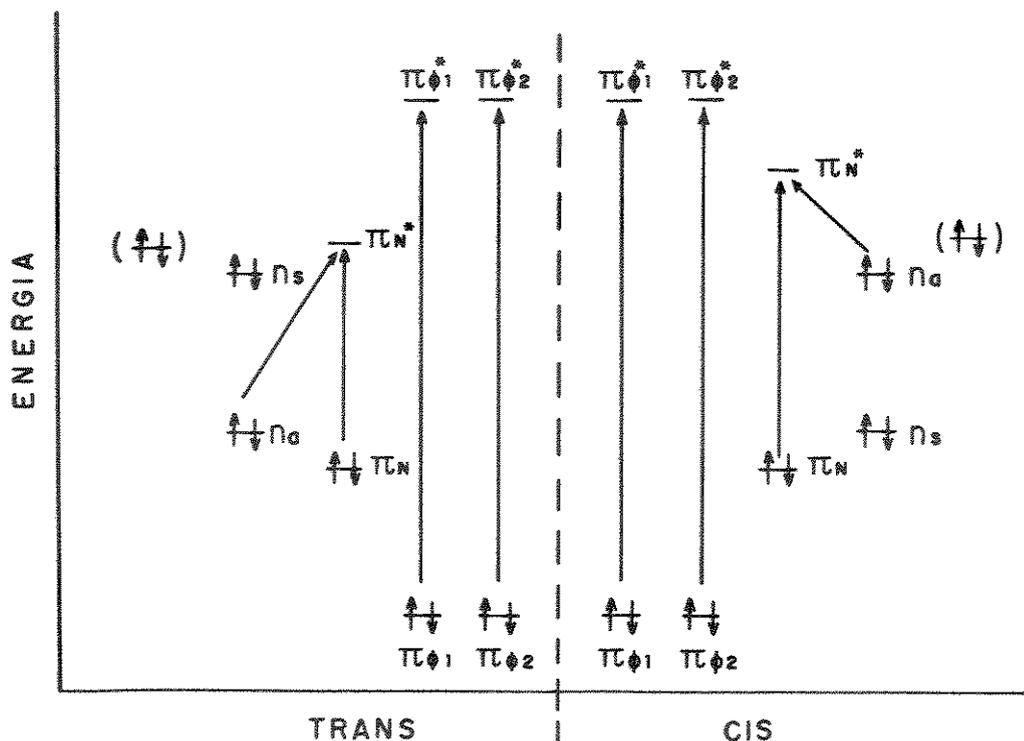


Figura 3. Diagrama de níveis de energia singlete para o azobenzeno cis e trans. As setas verticais indicam as transições permitidas. Para detalhes veja o texto. (Griffiths, 1972).

dois orbitais de diferentes energias; um simétrico (n_s) e um anti-simétrico (n_a) com relação ao centro de inversão da molécula trans. No estado fundamental cada um destes dois orbitais está preenchido por dois elétrons.

A Fig. 4A mostra o espectro de absorção do azobenzeno cis e trans na região de 200 a 550 nm, correspondente às transições eletrônicas representadas na Fig. 3. A transição eletrônica de mais baixa energia ocorre na região visível a ~ 440 nm ($\epsilon \sim 500$) na forma trans e a ~ 430 nm ($\epsilon \sim 1500$) na forma cis e corresponde a estados singlete de ~ 66 kcal/mol de energia. Estas transições são atribuídas ao processo $n - \pi_N^*$. As bandas a 430 - 440 nm se deslocam para λ_s menores com o aumento da polaridade do solvente e em solventes próticos, o que confirma a sua atribuição a transições $n - \pi_N^*$, uma vez que as interações dipolares e a formação

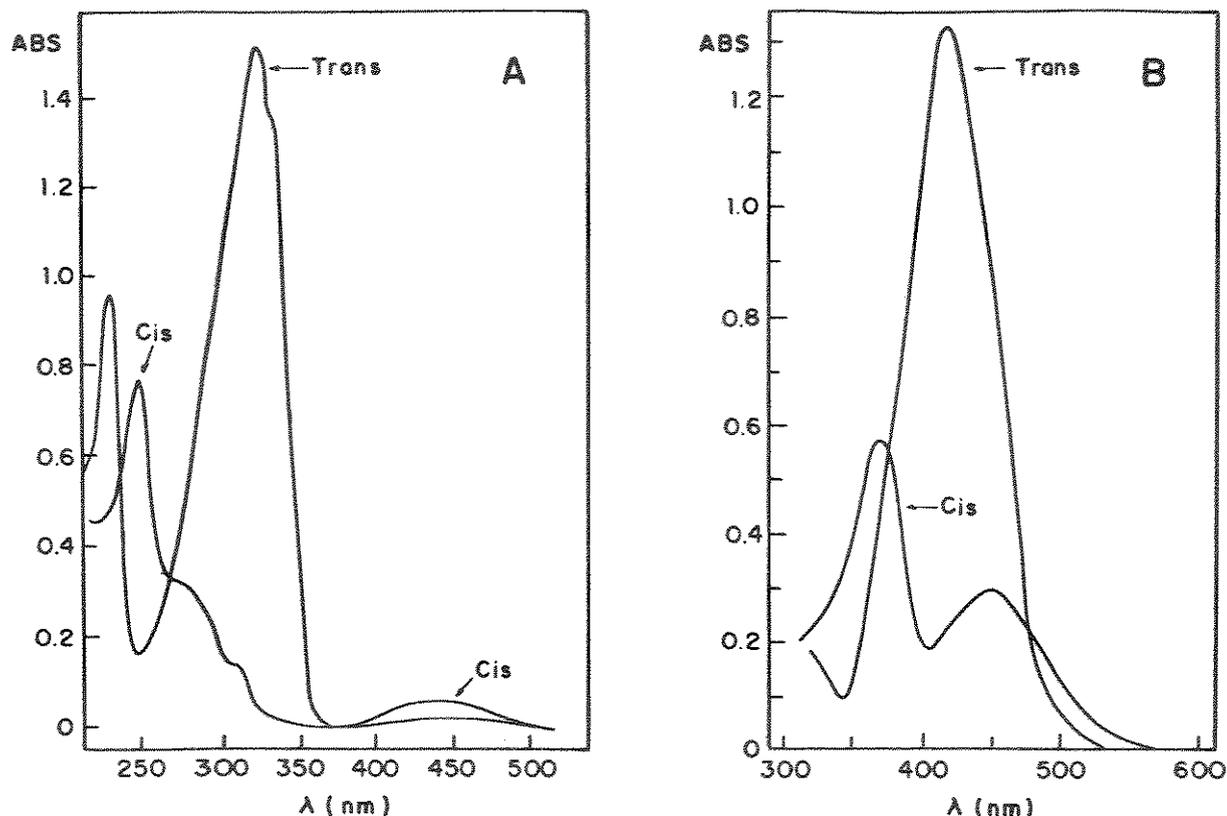


Figura 4. Espectros de absorção do azobenzeno em CH_2Cl_2 (A) e do dimetilaminoazobenzeno (DAB) em tolueno (B), mostrando as alterações espectrais resultantes das isomerizações cis-trans. (Malkin e Fhischer, 1962).

de pontes de hidrogênio com os elétrons livres dos orbitais n abaixa a energia do estado fundamental destes orbitais, exigindo uma energia adicional para vencer a energia destas interações.

A segunda transição ocorre na região UV do espectro a ~ 280 nm ($\epsilon \sim 5100$) para a conformação cis e a ~ 314 nm ($\epsilon \sim 17000$) para a conformação trans (~ 102 e 92 Kcal/mol respectivamente). Estas transições são permitidas e são atribuídas ao processo $\pi - \pi_N^*$. Estas bandas se deslocam para λ_s maiores com o aumento da polaridade do solvente e são particularmente sensíveis à presença de substituintes nos anéis benzênicos. A grande diferença na intensidade destas bandas entre os dois isômeros se deve à conformação não planar do isômero cis (Suzuki, 1967).

A transição de mais alta energia se deve ao processo $\pi_\phi - \pi_\phi^*$ e

devido à forte associação dos orbitais π nos anéis benzênicos, pode-se considerar que esta transição está localizada nos anéis. Esta transição ocorre na região de 230 - 240 nm para ambos os isômeros e está associada a uma energia de 129 Kcal/mol (Griffiths, 1972).

A absorção intensa devido à transição $\pi_N - \pi_N^*$ do isômero trans decresce durante a fotoisomerização, enquanto que a banda de absorção do isômero cis, devida à transição $n - \pi_N^*$ aumenta. Tanto a fotoisomerização como a isomerização térmica em solução obedecem a cinéticas de primeira ordem. O rendimento quântico de fotoisomerização do azobenzeno é em geral alto sendo que não existem reações competitivas. A isomerização do azobenzeno representa um processo fotoquímico modelo onde um isômero é favorecido fotoquimicamente e o outro isômero é favorecido termicamente. A conversão de um isômero no outro é virtualmente quantitativa. Não existem evidências de emissão dos estados excitados do azobenzeno tanto na forma cis como na forma trans, assim o processo fotoquímico é totalmente eficiente, pelo menos até a extensão que pode ser observada experimentalmente (Kumar e Neckers, 1989).

2.1. Isomerização cis-trans

O mecanismo da isomerização cis - trans do azobenzeno e de seus derivados é objeto de uma grande controvérsia na literatura. Foi sugerido que o azobenzeno isomeriza termicamente por rotação em torno da ligação N = N (Wildes et al., 1971; Nerbonne et al., 1978) porém, como a ligação N = N deve possuir uma barreira de rotação mais elevada do que a da ligação C = C, esta explicação é pouca satisfatória. Outros autores tem sugerido que a contribuição de estruturas dipolares pode baixar a barreira de energia para a rotação, porém o fato da isomerização de vários azobenzenos não

sofrer efeito do substituinte ou do solvente tem sido citada como uma evidência contra o mecanismo rotacional (Talaty e Fargo, 1967). O mecanismo alternativo é o da inversão de um ou de ambos os átomos de nitrogênio através de um estado de transição linear (de hibridização sp) no qual a ligação dupla é retida. Uma evidência em favor deste mecanismo é o fato de a introdução de grupos substituintes nos anéis aromáticos (que deveriam dificultar a rotação) não afetar o comportamento cinético em relação aos azobenzenos não substituídos (Bortolus, e Monti, 1979). As duas propostas possíveis para o mecanismo de isomerização estão representadas na Fig. 5.

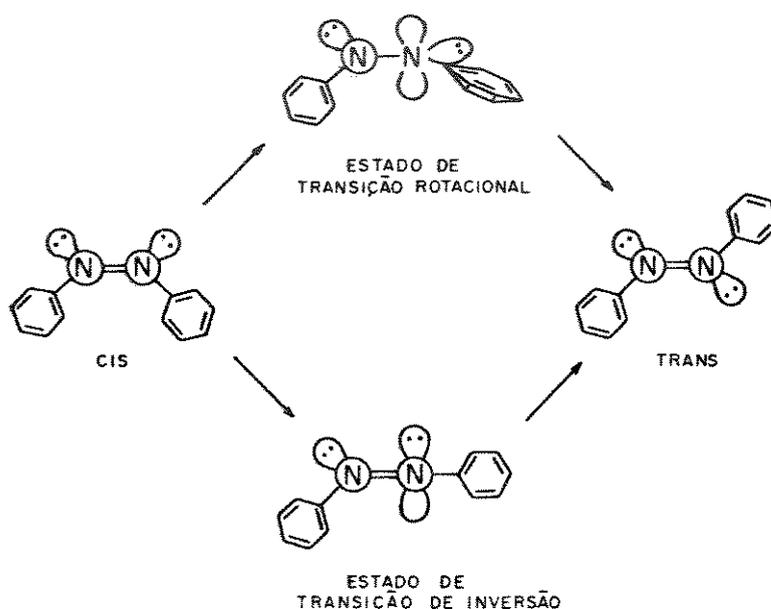


Figura 5. Mecanismos de rotação e inversão para o azobenzeno. (Haberfield et al., 1975).

Num trabalho teórico baseado em cálculos *ab initio* com otimização da geometria molecular, Hoffman et al., (1987) forneceram as bases conformacionais gerais para a isomerização cis - trans térmica de derivados de azobenzeno. Apesar dos resultados deste trabalho indicarem o mecanismo de inversão como o mais favorável para a isomerização do azobenzeno, alguns

resultados sobre a isomerização de azobenzenos p,p' dissustituídos com substituintes que doam e recebem eletrons devem ainda ser melhor considerados, uma vez que nestes casos um aumento da conjugação do sistema pode diminuir o caráter da dupla ligação N = N favorecendo um mecanismo de rotação. Desta forma mecanismos de rotação e mecanismos intermediários não podem ser totalmente excluídos.

2.2. Efeito do substituinte no anél aromático

As alterações espectrais provocadas pela introdução de substituintes nos anéis aromáticos do azobenzeno podem ser atribuídas a efeitos indutivos e mesoméricos. O sistema conjugado do azobenzeno pode envolver as formas de ressonância representadas na Fig. 6. Destas, a forma 1 é logicamente a mais estável por não envolver separação de cargas. A substituição de um grupo doador e/ou aceptor de eletrons em determinadas posições nos anéis

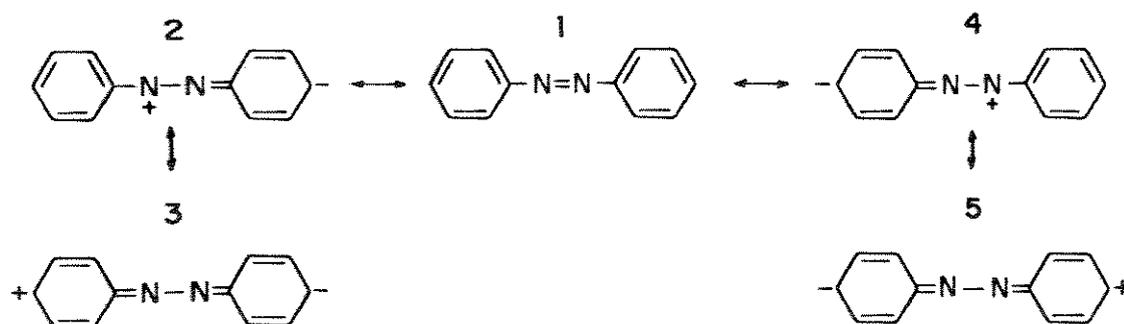


Figura 6. Formas de ressonância do azobenzeno.

benzênicos decresce a energia das formas de ressonância através do aumento da estabilidade destas formas, uma vez que os grupos substituintes podem reter a carga elétrica mais facilmente do que o átomo de carbono. O resultado é que com tais substituições a

variação de energia envolvida na transição eletrônica do estado fundamental para o estado excitado é reduzida e as bandas correspondentes são deslocadas para regiões de λ maior. Se o grupo substituinte for um grupo doador de elétrons com um par de elétrons livres (Ex.: $-\text{OH}$ $-\text{NH}_2$ ou $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$), o diagrama de orbitais da Fig. 3 deve ser modificado pela inclusão de um orbital π adicional contendo dois elétrons como está indicado nesta figura pelos orbitais entre parênteses. Estes substituintes, ou grupos auxicrômicos, reduzem a energia da transição $\pi_{\text{N}} - \pi_{\text{N}}^*$ por aumentarem o caráter de transferência de carga dessa transição (Rau, 1990).

Nos p-aminoazobenzenos, em especial no p-dimetilaminoazobenzeno (DAB) que foi o derivado do azobenzeno utilizado neste trabalho, a presença do substituinte provoca um deslocamento acentuado da principal banda de absorção ($\pi_{\text{N}} - \pi_{\text{N}}^*$) para o vermelho, situando-a na região visível do espectro (~ 410 nm) (Fig. 4.B).

3. FOTOCROMISMO DO DITIZONATO DE MERCÚRIO II

Irving et al. (1949) e Webb et al. (1950) verificaram independentemente que o complexo de mercúrio II da ditizona era fotocromático. A ditizona (1, 5-difeniltiocarbazona) (H_2Dz) é um reagente bastante utilizado na análise de traços de metais. O comportamento fotocromático dos ditizonatos começou a ser estudado em maior detalhe por Meriweter et al. (1965-A) que verificaram que soluções de ditizonato de mercúrio ($\text{Hg}(\text{HDz})_2$) em tolueno e clorofórmio mudam de cor sob irradiação no visível e retornam termicamente à cor original no escuro. Além disso, estes pesquisadores concluíram que o fotocromismo era um comportamento geral dos ditizonatos de metais pesados.

Estudos cinéticos e por espectroscopia no IV posteriores

(Meriweter, 1965-B) mostraram que o fotocromismo destes complexos envolve um processo de transferência de hidrogênio acompanhado de uma isomerização geométrica do ligante. O mecanismo proposto considera que a reação fotoestimulada ocorre através da transferência do átomo de hidrogênio de N_4 para N_2 e da isomerização cis-trans em torno das ligações $C = N$. Isso produz um cromóforo drasticamente alterado contendo um grupo tiocarbonil (Fig. 7). As reações fotoquímicas e térmicas em solução obedecem a cinéticas de primeira ordem. A forma inicial, amarelo-alaranjada, possui uma absorção intensa em torno de 500 nm e sob irradiação origina um produto azul que possui uma absorção também intensa em torno de 600 nm (Fig. 7). A existência de um ponto isosbético nítido em 540 nm é uma evidência da existência de apenas dois isômeros neste sistema.

O fotocromismo dos ditizonatos é provavelmente uma propriedade inerente do ligante uma vez que ele ocorre na presença de vários metais. O átomo metálico central determina a estabilidade fotoquímica, a velocidade da reação térmica e em alguns casos as cores dos complexos. É importante observar que as alterações estruturais associadas ao fotocromismo do $Hg(HDz)_2$ ocorrem em cada um dos dois ligantes do complexo de forma independente. Estas alterações evidentemente requerem um volume livre superior ao requerido para a isomerização do DAB. Assim, espera-se que a utilização do $Hg(HDz)_2$ como sonda molecular fotocromática resulte na amostragem de volumes livres maiores do que os amostrados pelo DAB.

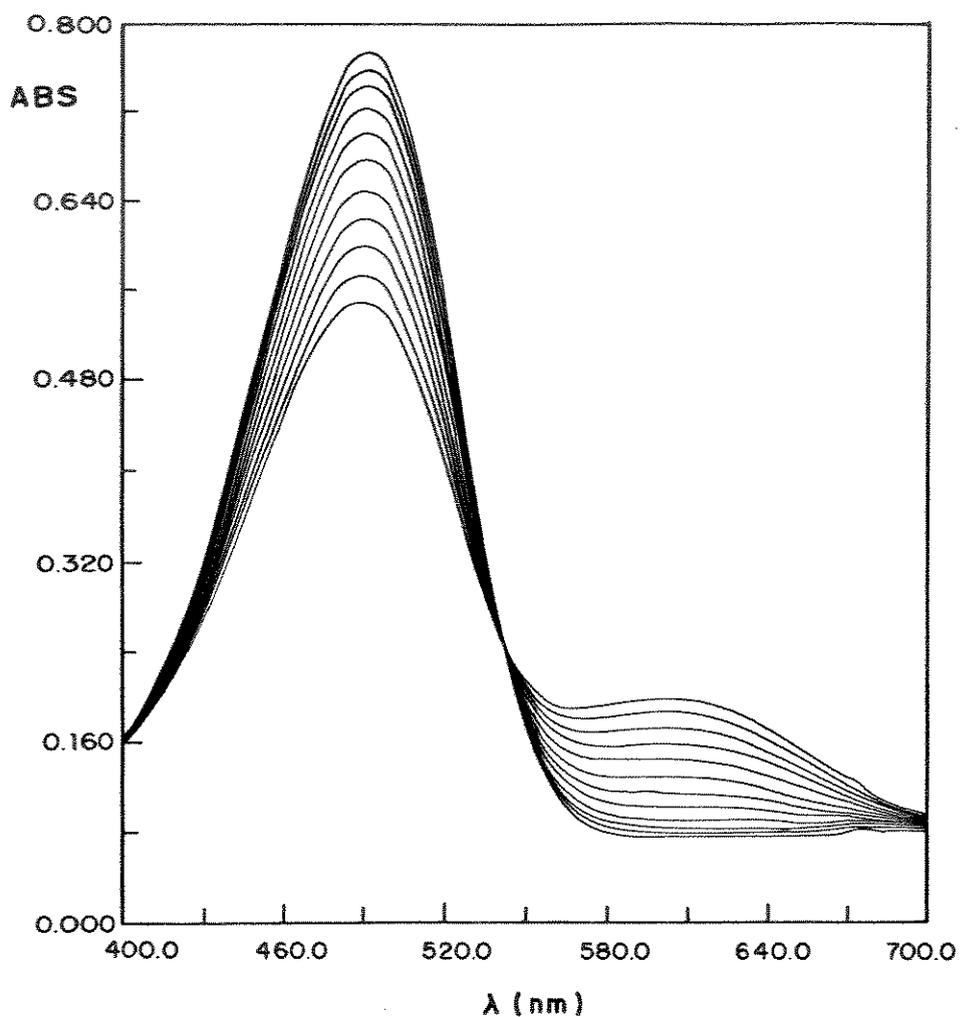
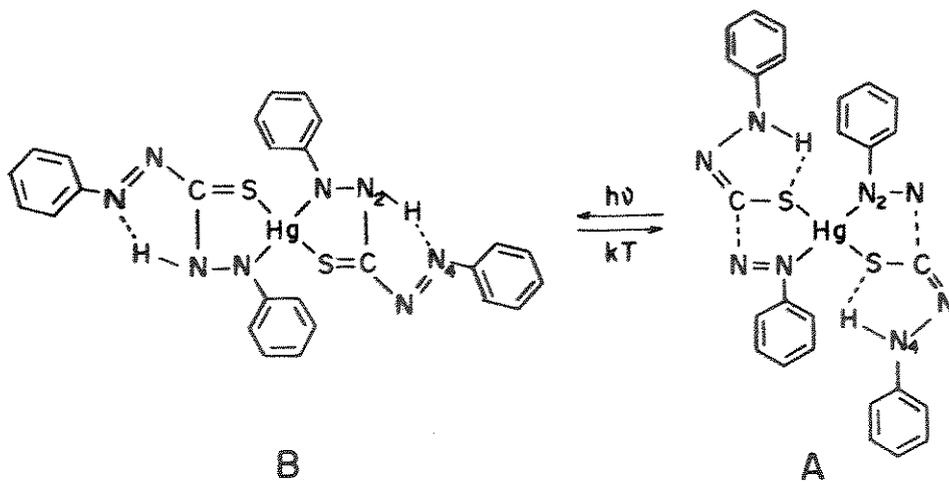


Figura 7. Mudanças de geometria e alterações espectroscópicas relacionadas com a reação fotocromática do $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ em tolueno. (A) antes e (B) após a irradiação com luz visível.

4. DEPENDÊNCIA DOS MECANISMOS DE RELAXAÇÃO COM A TEMPERATURA EM POLÍMEROS AMORFOS.

4.1. PRINCÍPIO DA SUPERPOSIÇÃO TEMPO-TEMPERATURA

Para se obter informações sobre as propriedades viscoelásticas de sistemas poliméricos é necessário realizar medidas em uma faixa ampla da escala de tempo abrangendo várias ordens de magnitude. Nas medidas de relaxação de tensão os intervalos de tempo em geral variam de 10 a 10^6 s (cerca de 10 dias) e mesmo assim não cobrem a faixa completa das propriedades de relaxação. Por essa razão tornou-se muito importante encontrar um método de extrapolação que permitisse passar de um tempo de relaxação para outro.

Williams (1955) verificou que as curvas a diferentes temperaturas que descrevem qualquer processo de relaxação mecânica ou elétrica de um polímero na região viscoelástica linear podem ser superpostas através do seu deslocamento ao longo do eixo logarítmico do tempo. Isso significa que o efeito da temperatura sobre as propriedades de relaxação é equivalente à multiplicação (ou divisão) da escala de tempo por um coeficiente específico para cada temperatura. Esta lei de equivalência se tornou conhecida como o *princípio de equivalência tempo - temperatura*. A escolha de uma temperatura de referência conveniente, em relação à qual a superposição das curvas em outras temperaturas possa ser feita, se baseia no fato de que com o aumento da temperatura, os tempos de relaxação mecânica ou elétrica diminuem.

Num trabalho subsequente, Williams, Landel e Ferry (1955) mostraram que a dependência com a temperatura de qualquer propriedade mecânica ou elétrica de um polímero amorfo acima de sua temperatura de transição vítrea pode ser descrita por uma função empírica simples a_T que representa a razão entre os tempos

de relaxação na temperatura T e numa temperatura T_0 e que é conhecida como fator de deslocamento:

$$a_T = \frac{t_T}{t_{T_0}} \quad (1)$$

O valor de a_T reflete essencialmente a dependência com a temperatura do coeficiente de fricção dos segmentos de cadeia, que por sua vez determinam a velocidade dos rearranjos conformacionais das cadeias (Williams et al., 1955).

Um aspecto importante no método de Williams é a escolha da temperatura de referência T_0 . Se uma mesma temperatura de referência é escolhida para todos os polímeros (ex. 298 K) verifica-se que todas as curvas se interceptam em $T = T_0$ mas possuem diferentes inclinações. Porém se uma temperatura T_0 específica é escolhida de forma adequada para cada sistema e a_T é expressa em função de $T - T_0$, obtém-se uma função única capaz de descrever o comportamento de uma grande variedade de polímeros.

Através de um método de ajuste gráfico, Williams, Landel e Ferry encontraram as temperaturas T_0 para vários sistemas poliméricos e verificaram que esta temperatura se situa a $50 \pm 5^\circ$ acima da T_g dos polímeros. Este fato indica que a T_g pode ser tomada como a temperatura de referência, significando que para um mesmo valor de temperatura acima da T_g todos os polímeros se encontram em estados correspondentes em relação às relaxações mecânicas ou elétricas.

A única limitação no uso da T_g como temperatura de referência está associada com a incerteza em sua determinação experimental, uma vez que a T_g é bastante influenciada por quantidades residuais de solvente, pela história térmica do polímero e pela escala de tempo usada na sua determinação (Ferry, 1980). Com as escolhas apropriadas de T_0 , pode-se obter uma curva padrão de $\log a_T$ versus $(T - T_0)$ para vários sistemas poliméricos,

bem como para muitos outros líquidos que formam vidros (Williams et al., 1955). Esta curva é descrita pela equação empírica

$$\log a_T = \frac{C_1^o (T - T_0)}{C_2^o + T - T_0} \quad (2)$$

onde C_1^o e C_2^o são constantes empíricas que dependem da natureza química do polímero. Tomando-se a T_g como temperatura de referência a eq. 2 se torna

$$\log a_T = \frac{C_1^g (T - T_g)}{C_2^g + T - T_g} \quad (3)$$

A equação 3 é denominada equação de Williams - Landel - Ferry ou equação WLF. A eq.WLF pode ser rearranjada e escrita na forma

$$\frac{(T - T_g)}{\log a_T} = - \frac{1}{C_1^g} (T - T_g) - \frac{C_2^g}{C_1^g} \quad (4)$$

que demonstra que as constantes C_1^g e C_2^g podem ser calculadas a partir da inclinação (s) e do intercepto (i) da reta obtida num gráfico de $(T - T_g)/\log a_T$ versus $(T - T_g)$

$$C_1^g = - \frac{1}{s} \quad (5)$$

$$C_2^g = \frac{i}{s} \quad (6)$$

A forma da equação 3 é independente da escolha da temperatura de referência. A determinação das constantes C_1^g e

C_2^g tomando-se T_g como a temperatura de referência pode ser repetida tomando-se qualquer outra temperatura T_0 como referência. Neste caso os valores de C_1^o e C_2^o podem ser transformados nos valores referentes a T_g através das seguintes relações:

$$C_1^o \cdot C_2^o = C_1^g \cdot C_2^g \quad (7)$$

$$C_2^o = C_2^g + T_0 - T_g \quad (8)$$

Um procedimento alternativo para o cálculo de C_1 e C_2 se baseia na definição da temperatura T_∞ a partir da eq. 8

$$T_0 - C_2^o = T_g - C_2^g = T_\infty \quad (9)$$

onde T_∞ é uma temperatura fixa, na qual independente da escolha de T_0 , $\log a_T$ se torna infinito de acordo com a equação 2 ou 3. T_∞ é denominada *temperatura de Vogel*, devido à sua similaridade com uma temperatura característica utilizada em uma equação empírica proposta independentemente por Vogel, Fulcher e Tamman [Ferry, 1980] para descrever a dependência da viscosidade com a temperatura

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_\infty} \quad (10)$$

A temperatura de Vogel representa um ponto de viscosidade infinita e portanto de tempo de relaxação infinito. De acordo com a *teoria do volume livre*, que será comentada em seguida, T_∞ pode ser considerada como a temperatura na qual o volume livre do sistema é zero. Substituindo-se a eq.9 na eq.3:

$$\log \frac{t_T}{t_{Tg}} = \log a_T = - \frac{C_1^g (T - T_g)}{(T - T_\infty)} \quad (11)$$

O gráfico de $\log a_T$ versus $(T - T_g)/(T - T_\infty)$ é linear passando pela origem se T_∞ for escolhido corretamente. As tentativas de linearização dos pontos com diferentes valores de T_∞ podem ser feitas partindo-se da regra de Thumb, segundo a qual T_∞ é usualmente cerca de 50 ° abaixo da T_g [Ferry, 1967]. O valor de C_1^g pode ser obtido a partir da inclinação da reta no gráfico de Vogel e o valor de C_2^g pode ser obtido da eq.9.

4.2. RELAÇÃO ENTRE A EQUAÇÃO WLF E A TEORIA DO VOLUME LIVRE

Para compreender porque a temperatura de referência na equação WLF pode ser tomada como a T_g é necessário se fazer inicialmente algumas considerações sobre a natureza da transição vítrea em polímeros amorfos.

4.2.1 - A transição vítrea e o volume livre

A transição vítrea de um polímero pode ser definida como uma região estreita na escala de temperatura onde o coeficiente de expansão térmica α sofre uma descontinuidade (V versus T contínuo e dV/dT versus T descontínuo) e abaixo do qual os rearranjos conformacionais das cadeias poliméricas são extremamente lentos. A diferença entre um polímero vítreo e um elastômero não está relacionada com as suas fases, mas sim com a mobilidade de suas cadeias macromoleculares e estruturas supermoleculares e portanto com os tempos de relaxação que são muito altos para os polímeros

no estado vítreo. Este fenômeno não é característico apenas dos polímeros amorfos mas de qualquer líquido que possa ser congelado a uma temperatura suficientemente baixa sem cristalizar. O mecanismo da transição vítrea pode ser analisado com base em um conceito bastante útil e importante: o do *volume livre*.

As propriedades de polímeros assim como as de substâncias de baixo peso molecular são determinadas, não apenas pela natureza dos átomos que compõe a molécula e pela sua disposição no espaço, mas também pelas distâncias intermoleculares. A existência destas distâncias é responsável pelo fato de certos espaços ou volumes da substância permanecerem vazios, isto é, não serem preenchidos pela sua massa. Esta parte do volume é conhecida como *volume livre* de uma substância em contraste com o *volume ocupado* ou volume das moléculas propriamente ditas.

Apesar de o volume livre ser definido de forma diferente por autores diferentes, podemos considerar para o propósito deste tratamento que o volume livre por grama V_f é igual à diferença entre o volume total de um corpo a uma dada temperatura V e o volume ocupado pelo corpo nesta mesma temperatura v_0

$$V_f = V - v_0 \quad (11)$$

sendo que v_0 inclui não apenas o volume das moléculas representado pelo seu raio de van der Waals, mas também o volume associado com os movimentos vibracionais da mesma.

O coeficiente de expansão térmica de líquidos α (poliméricos ou não) pode ser atribuído à criação de volumes livres adicionais com o aumento da temperatura, enquanto o coeficiente de expansão térmica de sólidos cristalinos e vidros α_g , que é muito menor em magnitude (Fig. 8), pode ser atribuído à anarmonicidade na dependência da energia potencial com as distâncias intermoleculares ou interatômicas (Kittel, 1956).

O volume ocupado também aumenta com a temperatura porém a sua magnitude e o seu coeficiente de expansão térmica α_0 (Fig. 8) são resultados de suposições e podem ser estimados apenas indiretamente. Na Fig. 8 os volumes específicos estão normalizados pelo volume na temperatura de transição vítrea v_{Tg} . Com base nestas grandezas pode-se definir a *fração de volume livre* f como um número adimensional

$$f = \frac{V_f}{V} = \frac{V_f}{(V_0 + V_f)} \quad (13)$$

Numa temperatura suficientemente alta, onde os movimentos térmicos das moléculas de um líquido polimérico ou de um sólido elastômero são rápidos, um abaixamento da temperatura é acompanhado por um colapso do volume livre, conforme os rearranjos moleculares ocorrem ao longo do tempo. Esta situação corresponde ao segmento da curva acima de T_g na fig. 8 designado por α_l .

Com o abaixamento da temperatura os rearranjos moleculares vão se tornando mais lentos e se não ocorrer a cristalização do material, atinge-se uma temperatura a partir da qual o colapso dos volumes livres praticamente deixa de existir na escala de tempo experimental. A partir desta temperatura a única contração residual que continua a ocorrer é uma contração característica de um sólido vítreo, que corresponde na Fig. 8 ao segmento α_g abaixo de T_g .

Como uma consequência das considerações acima, o valor de T_g deve depender da escala de tempo das medidas volumétricas. De fato, vários trabalhos tem demonstrado que quanto menor a velocidade de resfriamento, menor é o valor de T_g obtido (Ferry, 1980). Em princípio pode-se considerar um valor de $T_{g(\infty)}$ obtido em um experimento de duração infinita (Fig. 8).

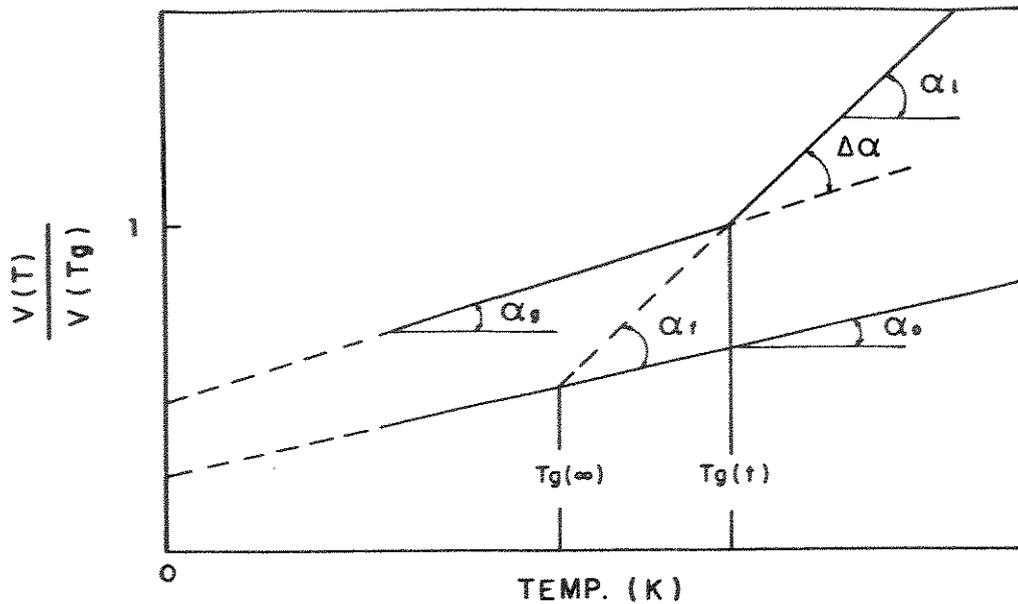


Fig.8 Variação esquemática do volume específico total (v), volume ocupado (v_o) e do volume livre (v_f) (em relação ao volume específico a T_g) com a temperatura para um líquido supercongelado (Ferry, 1967).

A transição vítrea pode ser relacionada com o volume livre característico do polímero, isto é, com a existência de um estado isovolumétrico para os polímeros na T_g . Para a maior parte dos sistemas poliméricos a fração de volume livre na T_g

$$f_g = \frac{v_f^g}{v^g} = 0.025 \pm 0.003 \quad (\text{Tager 1978})$$

A fração de volume livre f_g pode ser calculada para qualquer temperatura acima da T_g através da equação

$$f_T = f_g + \alpha_l (T - T_g) \quad (14)$$

onde α_l é o coeficiente de expansão térmica do polímero acima da

T_g , que possui um valor próximo ao α de líquidos de baixo peso molecular.

4.2.2 Relação entre a mobilidade molecular e o volume livre

De acordo com as considerações acima, a transição vítrea pode ser atribuída à redução da mobilidade molecular com o abaixamento da temperatura, o que leva a uma diminuição na velocidade de colapso do volume livre. Para completar o tratamento que será aplicado aos dados deste trabalho, é necessário introduzir neste ponto o conceito de que a mobilidade molecular em qualquer temperatura depende fundamentalmente do volume livre remanescente. Este princípio já foi aplicado anteriormente a medidas de viscosidade de líquidos simples por Batchinsk (1913) e Doolittle (1951), através de uma equação empírica que representa com grande exatidão as viscosidades de líquidos comuns de baixo peso molecular

$$\ln n = \ln A + B \frac{(V - V_f)}{V_f} \quad (15)$$

onde A e B são constantes empíricas.

O significado físico da equação 15 pode ser compreendido a partir da teoria de Cohen e Turnbull (1959,1961) na qual o processo de auto-difusão de moléculas esféricas é analisado considerando-se que o movimento de uma molécula só pode ocorrer quando existe um espaço disponível que excede um certo volume livre crítico V_m , para o qual a molécula pode se mover. Para expressar a eq. 15 em termos do fator de deslocamento a_T , podemos reescrevê-la na forma

$$\ln n(T) = (\ln A - B) + B \frac{V}{V_f} = (\ln A - B) + \frac{B}{f_T} \quad (16)$$

onde $f_T = V_f/V$ é a fração de volume livre à temperatura T (eq. 13).

Na temperatura de transição vítrea a eq. 16 se torna

$$\ln n(T_g) = (\ln A - B) + \frac{B}{f_g}$$

e

$$\ln \frac{n_T}{n_{T_g}} = \frac{\ln t(T)}{\ln t(T_g)} = B \left(\frac{1}{f_T} - \frac{1}{f_{T_g}} \right) \quad (17)$$

ou

$$\log a_T = \frac{B}{2,303} \left(\frac{1}{f_T} - \frac{1}{f_{T_g}} \right) \quad (18)$$

Em analogia à eq. 14 pode-se assumir que f_T aumenta linearmente com a temperatura de acordo com a relação

$$f_T = f_g + \alpha_f (T - T_g) \quad (19)$$

onde α_f é o coeficiente de expansão térmica do volume livre. A combinação das eq. 18 e 19 leva a

$$\log a_T = \frac{-\frac{B}{2,303 f_g} (T - T_g)}{\frac{f_g}{\alpha_f} + T - T_g} \quad (20)$$

que é equivalente em forma à equação WLF (eq. 3).

A comparação das eq. 3 e 20 permite definir que:

$$C_1^g = \frac{B}{2,303 f_g} \quad (21)$$

$$C_2^g = \frac{f_g}{\alpha f} \quad (22)$$

$$f_g = \frac{B}{2,303 C_1} \quad (23)$$

$$\alpha f = \frac{B}{2,303 C_1 C_2} \quad (24)$$

As equações acima estão expressas em relação a T_g , porém se aplicam a qualquer outra temperatura de referência arbitrária T_0 . Para se obter os valores de f_g e αf a partir das eqs. 23 e 24 são necessárias algumas considerações adicionais. Uma possibilidade é assumir que $\alpha f = \Delta\alpha$ isto é, que a expansão térmica do polímero vítreo é igual à expansão térmica do volume ocupado na Fig. 8. Desta forma, o valor de $\Delta\alpha$ determinado experimentalmente pode ser substituído na eq. 24, para a obtenção do valor numérico da constante B.

Outra possibilidade é assumir que $\alpha_0 = 0$ e que portanto $\alpha f = \alpha l$ na Fig. 8 e obter B da mesma maneira. Cálculos deste tipo realizados por Berry e Fox (1967) para diferentes polímeros resultaram em valores de B da ordem de $0,9 \pm 0,3$ pelo primeiro método e $1,6 \pm 0,6$ pelo segundo. Entretanto Fillers e Tschoegl (1977) encontraram valores de B da ordem de 0,2 a 0,6 para vários polímeros, através de uma combinação de medidas de dependência das propriedades dos polímeros com a pressão e a temperatura.

Embora por questão de simplicidade o valor de B seja usualmente aproximado para 1, é importante considerar que o valor de B pode variar bastante em função da natureza química do polímero e da faixa de temperatura na qual as medidas são

realizadas.

Como foi dito anteriormente, para a grande maioria dos sistemas poliméricos $f_g = 0.025 \pm 0,003$. A idéia de que o volume livre na T_g deve ser uma constante foi introduzida pela primeira vez por Fox e Flory (1950). É importante ressaltar que α_f e f_g são sensíveis ao ajuste gráfico dos dados de a_T e que em função disso pode-se esperar algum grau de incerteza na determinação de seus valores numéricos.

Na primeira aplicação da equação WLF (Williams et al., 1955) os valores médios de C_1 e C_2 foram obtidos através do ajuste dos dados de um grande número de polímeros. Estes valores foram estimados em $C_1 = 17,44$ e $C_2 = 51,6$. Em trabalhos posteriores, se tornou evidente que as variações existentes entre os vários tipos de polímeros são muito grandes para permitir o uso de C_1 e C_2 como constantes universais, exceto como último recurso na ausência de dados mais específicos. Numa aproximação melhor os valores de $C_1 = 8,86$ e $C_2 = 101,6$ foram usados (Williams et al., 1955) em conjunto com temperaturas de referência T_0 tomadas como parâmetro de ajuste (em geral 50° acima de T_g). Embora este procedimento seja bastante utilizado, um procedimento melhor consiste em determinar sempre que possível os valores de C_1 e C_2 para cada polímero. Numa compilação de parâmetros para 42 polímeros feita por Ferry (1980) os valores de C_1 variam de 1,9 a 16,7 e os de C_2 de 23 a 200,4.

5. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram:

- Verificar a viabilidade do uso de dois compostos fotocromáticos ((DAB e $\text{Hg}(\text{HDz})_2$) como sondas no estudo de propriedades físicas de polímeros.

- Analisar a influência das matrizes poliméricas sobre o fotocromismo destes compostos de acordo com as teorias associadas com a dinâmica conformacional de macromoléculas e com a distribuição de volumes livres em matrizes vítreas

- Estudar o comportamento fotocromático do DAB em solução e em matrizes poliméricas caracterizando a natureza das interações corante-solvente e corante-polímero e a influência destas interações no fotocromismo deste composto.

II. PARTE EXPERIMENTAL

1 MATERIAIS UTILIZADOS

O 4-dimetilaminoazobenzeno (DAB) da marca Paragon Testing Laboratories foi purificado por recristalização em água a partir da solução em etanol. O DAB foi caracterizado através de seus espectros no UV - Visível (190 a 600 nm) obtido em vários solventes (veja o ítem III) e no IV (4000 a 400 cm^{-1}) obtido em nujol.

O ditizonato de mercúrio (II) ($\text{Hg}(\text{HDz})_2$) foi sintetizado a partir da reação da ditizona (difeniltiocarbazona) (Aldrich Chem. Co.) com o acetato de mercúrio (II) de acordo com o procedimento descrito por Petersen e Harris (1985) e purificado por recristalização em etanol a partir da solução em clorofórmio. O $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ foi caracterizado através de seus espectros no UV-Visível (200 a 700 nm) em solução de xileno e no IV (4000 a 400 cm^{-1}) em nujol. Após sintetizado e seco, o $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ foi armazenado no escuro.

Os polímeros utilizados neste trabalho foram os seguintes:

- Poliestireno atático (PS) EDN 89, cedido pela Poliestireno do sul Ltda..
- Poli(acetato de vinila) (PVAc) e Poli(alcool vinílico) (PVA), 100 % hidrolizado, marca Aldrich Chem. Co..
- Poli(metilmetacrilato) (PMMA), da marca Polysciences, Inc..

Todos os polímeros utilizados são isentos de qualquer tipo de aditivo e não foram submetidos a tratamentos prévios antes de sua utilização na preparação de filmes. Os pesos moleculares dos polímeros utilizados neste trabalho foram fornecidos pelos fabricantes e estão reunidos na Tab. 1 juntamente com as T_g s determinadas por DSC.

Tabela 1. Estrutura, peso molecular médio e Tg dos polímeros

polímero	estrutura	Peso Molecular ⁽¹⁾	Tg (K) ⁽²⁾
PS	$\left(- \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} - \right)_n$	230.000	382
PMMA	$\left(- \text{CH}_2 - \underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \right)_n$	75.000	373
PVAc	$\left(- \text{CH}_2 - \underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}} - \right)_n$	124.000 237.000	304
PVA	$\left(- \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \right)_n$	115.000	383

(1) Média ponderada em massa fornecida pelo fabricante.

(2) Determinada por DSC.

O plastificante utilizado foi o dimetilftalato (DMF) marca Aldrich Chem. Co.. Todos os solventes utilizados são de grau de pureza PA (com exceção do nujol que foi comprado como produto farmacêutico) e não sofreram tratamentos prévios.

2. EQUIPAMENTOS

Os espectros no UV-Visível foram obtidos com um espectrofotômetro Intralab DMS 100.

Os espectros no IV para caracterização dos corantes foram obtidos num espectrofotômetro Perkin-Elmer mod. 1430.

Os espectros de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio foram obtidos em um espectrofluorímetro montado com um monocromador Jarrell-Ash 82092, um eletrômetro Keithley Instruments, mod. 610 C e um registrador potenciométrico Hewlett Packard 7100 BM.

Os registros de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA) foram obtidos em um calorímetro da marca DuPont, modelo V2.2A 9900.

Os acessórios utilizados para o acompanhamento espectroscópico das cinéticas de isomerização foram:

- Um cabo de fibra óptica de vidro de 3mm de diâmetro e 90 cm de comprimento, da marca Oriel.
- Um obturador eletromecânico com diafragma da marca Ealing Beck.
- Uma cela de solução de 7 cm de caminho óptico com janelas de quartzo, da marca Oriel.
- Uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão HPL-N de 80 W com reator de 220 V e 0,8 A, da marca Philips, estabilizada por um estabilizador de tensão de 800 VA com filtro de linha Metron ECE 0,8 e refrigerada por um ventilador de 12 W da marca Ventisilva.
- Um conjunto de suporte de cubetas termostatizado pertencente ao espectrofotômetro Beckman DMR 21.
- Um banho termostático da marca Ética mod. 521-3 equipado com bomba de circulação e com exatidão de $\pm 1^{\circ}\text{C}$.
- Um termômetro digital termopar da marca ECB mod. MDT 2000 com sensor de cobre-constantan e sensibilidade de $\pm 1^{\circ}\text{C}$.
- Um cronômetro manual Citizen

3. MÉTODOS

3.1. Preparação das soluções.

As soluções contendo concentrações de $2,0 \cdot 10^{-5}$ M de DAB em vários solventes foram preparadas a partir da diluição de soluções estoque de $2,0 \cdot 10^{-4}$ M do corante em cada solvente. As soluções $2,0 \cdot 10^{-5}$ M foram utilizadas nas medidas cinéticas.

Apesar da solubilidade extremamente baixa do DAB em água foi possível obter o espectro deste corante em água pura utilizando-se uma solução muito diluída preparada através da dissolução do corante em água a ~ 70 °C, embora a concentração final desta solução seja desconhecida.

As soluções de $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ são instáveis e foram utilizadas sempre imediatamente após a sua preparação.

3.2. Preparação dos filmes poliméricos contendo os corantes.

Os corantes fotocromáticos DAB e $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ foram dispersos em filmes poliméricos de PS, PMMA, PVAc e PVA em concentrações de $8,44 \cdot 10^{-7}$ moles por grama de polímero. Esta concentração corresponde a porcentagens em massa de corante de 0,06 % para o $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ e 0,019 % para o DAB. A dispersão molecular dos corantes nestas concentrações foi confirmada por comparação entre os espectros no UV-Visível dos corantes nos filmes e em soluções diluídas.

A dispersão dos corantes nos polímeros foi obtida através da dissolução dos corantes e dos polímeros em um solvente comum, seguida da evaporação do solvente. Estas dissoluções e evaporações foram efetuadas em placas de Petri de vidro de 5 cm de diâmetro. Em todos os casos os polímeros (em "pelets" ou em pó) foram dissolvidos previamente no solvente e em seguida a solução do

corante foi adicionada à solução do polímero. A solução final foi homogeneizada com um estilete de aço inox (para reduzir ao mínimo a remoção de material da placa neste processo) e o solvente foi evaporado lentamente à temperatura ambiente.

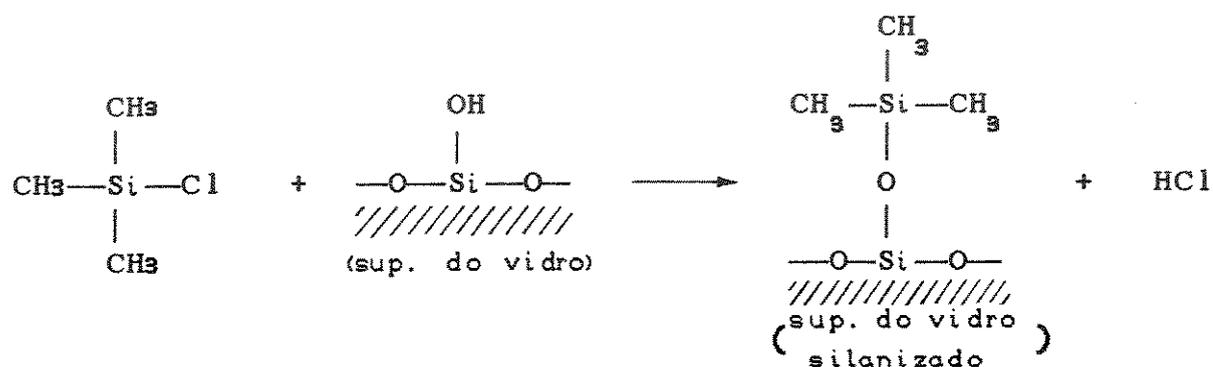
O solvente utilizado na preparação dos filmes de PS, PMMA e PVAc foi o diclorometano, no qual tanto o DAB como o $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ são bastante solúveis. Os filmes contendo 0,019 % de DAB foram preparados através da dissolução prévia de 0,63 g de polímero em 10 ml do solvente seguida da adição de 2,0 ml de solução $2,66 \cdot 10^{-4}$ M de DAB. Os filmes contendo 0,06 % de $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ foram preparados através da dissolução prévia de 0,5 g dos polímeros em 10 ml de solvente seguida da adição de 3,0 ml de solução $1,41 \cdot 10^{-4}$ M de $\text{Hg}(\text{HDz})_2$. O diclorometano foi removido inicialmente por secagem nas placas à temperatura ambiente por 30 horas e em seguida por secagem na estufa a 70 ± 5 °C por 24 horas, após a remoção dos filmes das placas.

Por ser um solvente muito volátil o diclorometano apresenta as vantagens de permitir uma preparação rápida dos filmes dos polímeros acima e também de ser facilmente removido dos filmes durante a secagem. Esta característica porém exige um cuidado especial para a obtenção de filmes transparentes. Se a evaporação do solvente for realizada com a placa aberta, serão geradas figuras de convecção na superfície da solução resultando em um filme opaco. Verificou-se que este efeito pode ser evitado se a evaporação inicial, à temperatura ambiente, for efetuada com a placa fechada com sua tampa.

Por ser um polímero praticamente apolar o PS não adere na superfície de vidro da placa de Petri e a remoção do filme seco da placa é muito fácil. Por outro lado o PMMA, e em especial o PVAc, são polímeros que possuem grupamentos polares e aderem fortemente na superfície de vidro das placas, dificultando muito (ou mesmo impedindo) a remoção dos filmes após a secagem. Este problema foi

solucionado através de um tratamento prévio de silanização das placas de vidro nas quais estes filmes foram preparados.

Para o tratamento de silanização, as placas foram inicialmente lavadas com solução sulfonítrica e em seguida com água e etanol. Após a secagem das placas, foram adicionados a cada uma delas 5 ml de trimetilclorossilano (Fluka Chemika). As placas foram então tampadas e mantidas à temperatura ambiente no interior de uma capela até a evaporação completa do reagente. As placas foram então lavadas várias vezes com diclorometano e em seguida com água e etanol e secas na estufa a 100 °C. A reação que ocorre entre a superfície do vidro e o trimetilclorossilano pode ser representada como



Esta reação resulta no recobrimento da superfície do vidro por grupamentos trimetilsilano conferindo a esta superfície um caráter apolar que evita a aderência dos filmes de PMMA e PVAc, permitindo uma fácil remoção dos mesmos.

Apenas o DAB foi disperso em filmes de PVA, para o estudo do efeito desta matriz sobre o espectro e o fotocromismo deste corante. O solvente utilizado na dissolução do PVA foi uma mistura de água e etanol 1:1. Esta dissolução foi efetuada sob refluxo a ~70 °C. Após a dissolução prévia de 0,32 g de PVA e o resfriamento à temperatura ambiente foi adicionado à solução do polímero 1,0 ml de solução de DAB $2,66 \cdot 10^{-4}$ M em etanol. A solução final foi homogeneizada e o solvente foi removido inicialmente por secagem à temperatura ambiente com a placa aberta durante quatro

dias e em seguida por secagem na estufa a 60 °C por 48 horas e a 80 °C por 12 horas. Apesar de também aderirem ao vidro, os filmes de PVA puderam ser removidos de placas não silanizadas.

A remoção completa dos solventes nas condições de secagem descritas acima foi confirmada através da análise termogravimétrica dos filmes secos realizada no calorímetro DuPont V2 2a 9900 a velocidades de aquecimento de 10 °C/min.

Observou-se que em geral próximo às bordas das placas de Petri usadas na preparação dos filmes, havia uma maior concentração do corante em relação à região central, provocada pela desigualdade na tensão superficial da solução durante a evaporação do solvente. Por esta razão e pelo fato de as bordas apresentarem sempre uma espessura maior e não uniforme, apenas a região central dos filmes, que apresentava uniformidade, foi usada nos experimentos espectroscópicos e calorimétricos. A espessura dos filmes na região central foi de ~ 300 µm.

Após a remoção das placas, os filmes poliméricos foram cortados em tiras de 4,5 X 1,2 cm e guardados em envelopes de papel alumínio que foram acondicionados no interior de recipientes para filmes fotográficos para proteção contra a luz. Como os filmes de PVAc podem aderir no papel alumínio estes foram colocados entre duas lâminas de Teflon de 1 mm de espessura antes de serem colocados nos envelopes.

Para a introdução de concentrações do plastificante dimetilftalato variando de 2 a 10 % nos filmes de PVAc-A, foram preparadas soluções de DMP em diclorometano em concentrações de $1,19 \cdot 10^{-2}$ e $1,19 \cdot 10^{-3}$ g/ml. Os filmes foram preparados de acordo com a metodologia descrita acima sendo que na etapa de dissolução prévia do polímero foram adicionadas combinações de volumes das duas soluções de plastificante para a obtenção das porcentagens em massa desejadas.

3.3. Acompanhamento das cinéticas de isomerização.

3.3.1. Descrição do equipamento.

O acompanhamento espectroscópico das cinéticas de fotoisomerização e de isomerização térmica dos corantes fotocromáticos foi realizado utilizando-se o espectrofotômetro Intralab DMS 100 especialmente adaptado para esta finalidade (Fig. 9). Para o controle da temperatura foram confeccionados dois suportes de alumínio que permitiram a adaptação neste espectrofotômetro do porta amostras termostatizado do espectrofotômetro Beckman DMR 21. A temperatura foi medida através de um termômetro digital cujo sensor de temperatura foi introduzido em um orifício no bloco do porta-amostras (Figs.10 A e 10 B).

Para a irradiação das amostras e indução dos processos de fotoisomerização, foi utilizada como fonte de excitação uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 80 W comercial, utilizada em iluminação pública (Fig. 11). Para aumentar a intensidade de emissão desta lâmpada e permitir o seu uso como fonte de radiação UV-Visível, foi retirado o envoltório externo de vidro da lâmpada, que possui um filtro de radiação UV. O bulbo interno de quartzo da lâmpada foi conectado a um soquete e introduzido em um "condulete". ("Condulete" é o nome comercial de caixas metálicas utilizadas para embutir interruptores de luz em paredes de alvenaria; podem ser encontradas em lojas de material elétrico e oferecem um ótimo "housing" para lâmpadas de UV.

A face frontal do "housing" da lâmpada foi fechada com um flange de alumínio no qual foi rosqueada uma cela de solução de 7 cm de caminho óptico e janelas de quartzo (Oriel), preenchida com água destilada. A finalidade desta cela foi a absorção da radiação IV da lâmpada acima de 1000 nm para evitar o aquecimento

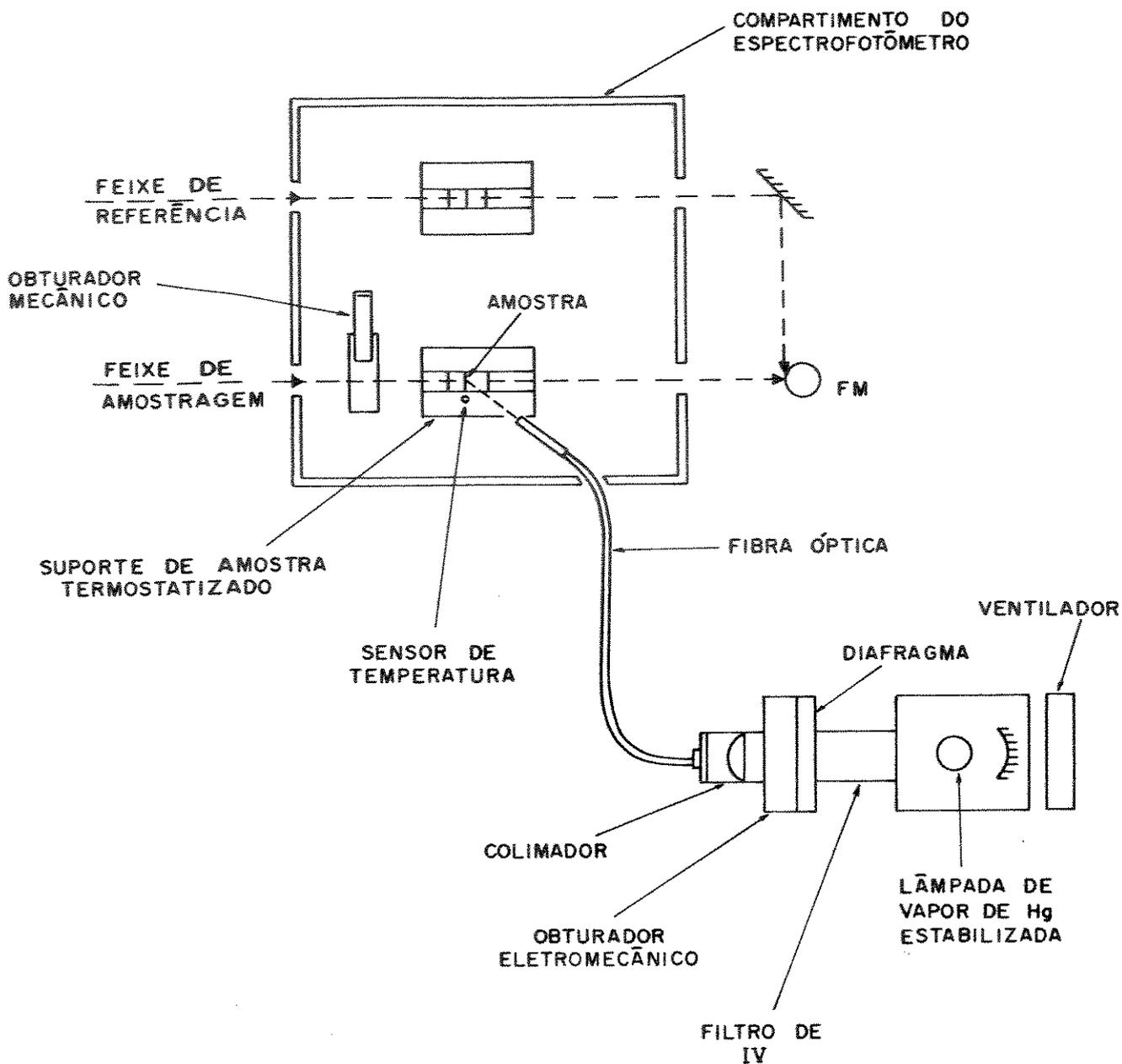


Figura 9. Esquema da montagem utilizada para o acompanhamento das cinéticas de fotoisomerização e de isomerização térmica dos corantes fotocromáticos em soluções e em filmes poliméricos.

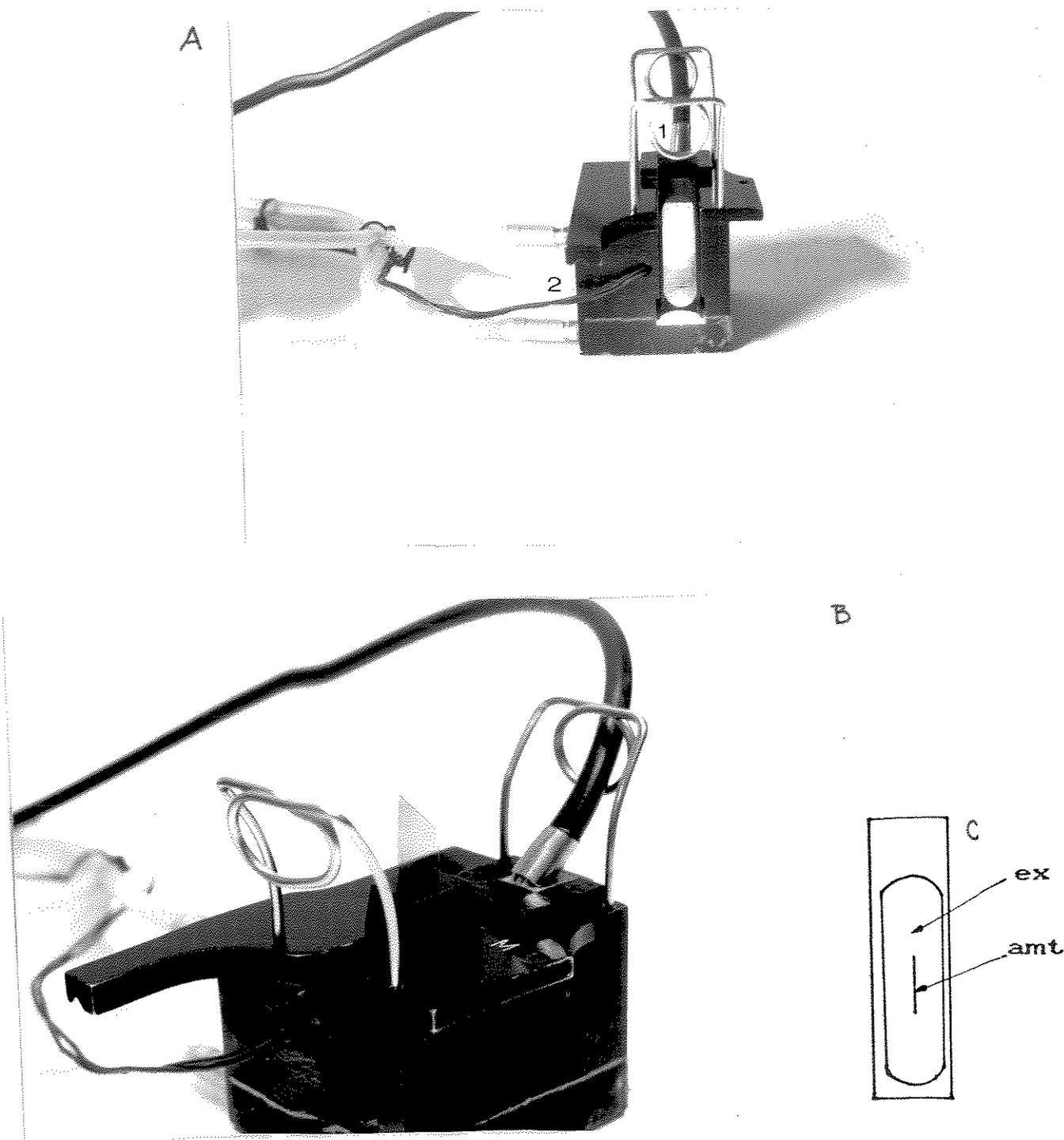


Figura 10. (A) Porta amostras termostatizado para a fixação de cubetas e filmes poliméricos no espectrofotômetro UV-Visível mostrando a entrada da fibra óptica com a fonte acesa (1) e o sensor de temperatura (2). (B). Detalhe do porta-amostras indicando a fixação do filme polimérico entre dois blocos metálicos. (C) Representação em escala 1:1 das áreas do feixe de excitação (ex) e do feixe de amostragem (amt) sobre o filme polimérico.

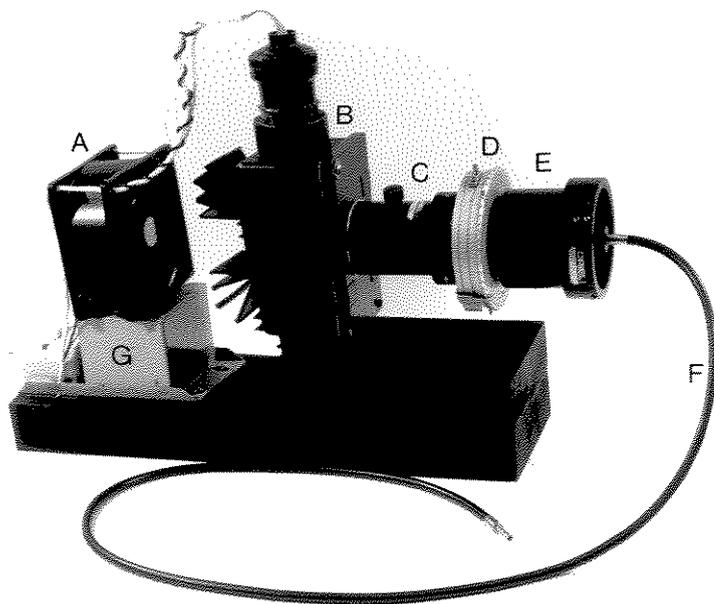


Figura 11. Conjunto utilizado como fonte de excitação para indução dos processos de fotoisomerização. (A) ventilador (B) "housing" contendo a lâmpada de vapor de Hg com aletas de refrigeração; (C) cela com água; (D) obturador eletromecânico; (E) colimador de luz; (F) fibra óptica; (G) transformador de tensão da lâmpada.

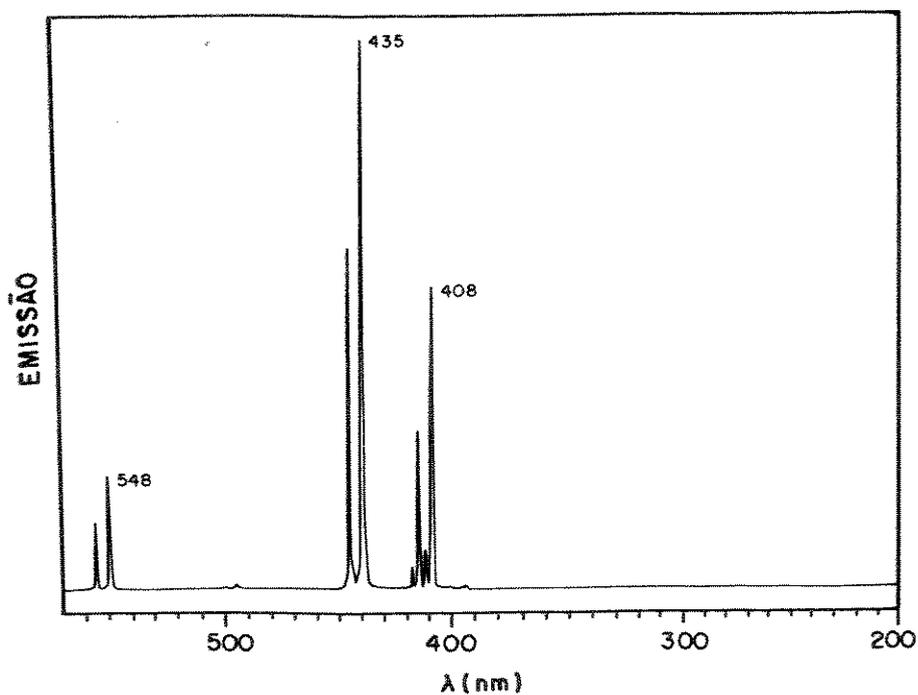


Figura 12. Espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio após a passagem da luz pela fibra óptica de vidro.

das amostras durante as irradiações para a fotoisomerização. Na outra extremidade da cela de solução foi rosqueado um obturador eletromecânico com diafragma (Ealing) que foi operado através de um comando remoto manual. Na outra extremidade deste obturador foi conectada uma Lente plano-convexa de quartzo com flange de saída para fibra óptica (Oriel), para colimar a luz da lâmpada na entrada de uma fibra óptica, que foi, por sua vez, utilizada para conduzir a luz de excitação da lâmpada até as amostras.

Para evitar um excesso de aquecimento do sistema, que poderia danificar o circuito do obturador eletromecânico, foram colados dissipadores de calor aletados nas faces externas do "housing" da lâmpada. Além disso, o "housing" foi mantido refrigerado por um ventilador posicionado em sua face posterior (Fig. 11). Como a intensidade de emissão da lâmpada varia com a temperatura, a temperatura da sala de instrumentos foi mantida aproximadamente constante e no mesmo valor (21 ± 2 °C) em todos os experimentos de fotoisomerização, através do controle do sistema de condicionamento de ar da sala.

A lâmpada de vapor de Hg foi alimentada por uma fonte de tensão estabilizada por um estabilizador Metron ECE 0,8. O espectro de emissão da lâmpada após a passagem pela fibra óptica de vidro foi obtido no espectrofluorímetro descrito no item 2 e está apresentado na Fig. 12. Observa-se nesta figura que as linhas de emissão abaixo de 400 nm são completamente absorvidas após a passagem da luz pela fibra, eliminando-se desta forma as possibilidades de fotodegradação dos corantes ou dos polímeros, induzida por radiação UV nos experimentos de fotoisomerização.

A saída da fibra óptica foi conduzida até o interior do compartimento de amostragem do espectrofotômetro e fixada no suporte de amostras através de uma peça de alumínio, de forma a incidir o feixe de luz de excitação sobre as amostras num ângulo de 45° em relação ao plano perpendicular da amostra (Fig. 10 B).

A mesma montagem foi utilizada para irradiar as soluções e os filmes poliméricos. As soluções foram colocadas em cubetas de quartzo de 1,0 mm de caminho óptico para assegurar que todo o volume da solução fosse irradiado com a mesma intensidade de luz. As cubetas foram posicionadas diretamente no porta-amostra a uma distância de 2,0 cm da extremidade da fibra. Os filmes poliméricos foram fixados no porta amostra prensados entre dois blocos de sustentação de alumínio com janelas ópticas de 3,5 X 1,0 cm. Estes blocos foram encaixados na canaleta do porta amostra (Fig.10 B) e além de sustentarem os filmes numa posição fixa permitiram o estabelecimento de um contato térmico eficiente entre os filmes e o porta amostra termostatizado. Os filmes poliméricos analisados várias vezes foram colocados sempre na mesma posição entre os blocos sustentação. Todos os espectros em filmes poliméricos foram obtidos contra o ar no feixe de referência.

Na irradiação das soluções toda a área da face óptica da cubeta foi iluminada pelo feixe divergente de radiação proveniente da fibra. Desta forma após o atingimento do estado fotoestacionário pode-se considerar que todo o volume das soluções foi irradiado igualmente, eliminando-se assim a possibilidade de difusão do corante de áreas não irradiadas para áreas irradiadas durante a isomerização térmica. De forma semelhante, nos filmes poliméricos a área de irradiação é muito superior à área de amostragem do feixe de leitura do espectrofotômetro (Fig. 10 C). Desta forma pode-se considerar que na escala de tempo dos experimentos cinéticos não ocorre difusão de moléculas de corante de áreas não irradiadas para a área de amostragem do feixe de leitura.

Para evitar ocorrência de fotoisomerização induzida pelo feixe de amostragem do instrumento durante os períodos de termostatização das amostras e durante o acompanhamento das isomerizações térmicas, foi adaptado um obturador manual no feixe

de amostragem (Fig. 9). No acompanhamento das isomerizações térmicas este obturador só foi aberto durante os períodos de registro dos espectros ($\cong 8$ s). Nestas condições e devido à sua baixa intensidade, foi possível constatar que o feixe de amostragem não afeta os acompanhamentos cinéticos.

3.2.2. Procedimento para registro dos espectros em função do tempo.

Antes de iniciar as cinéticas de isomerização, as amostras (soluções e filmes) foram mantidas no escuro por pelo menos 15 horas para assegurar o atingimento de um estado de equilíbrio na interconversão entre os isômeros cis e trans.

Para a introdução das amostras no instrumento a iluminação da sala foi desligada. Antes de iniciar os experimentos as amostras foram deixadas uma hora no interior do instrumento para a termostatização.

A faixa de registro do espectro foi selecionada para focalizar as principais bandas de absorção dos corantes, que foram monitoradas durante as cinéticas. Estas faixas foram de 40 nm para o DAB e de 50 nm para o $\text{Hg}(\text{HDz})_2$. A velocidade de registro dos espectros foi de 400 nm/min. Nesta velocidade os tempos de registro dos espectros variam de 6 a 8 s. A Fig. 13 mostra as variações espectrais registradas no acompanhamento das cinéticas de isomerização térmica do DAB e do $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ em filmes poliméricos.

O espectrofotômetro registra também os valores de absorção nos pontos máximos das bandas monitoradas. Estes valores foram os utilizados nos cálculos das constantes de velocidade de isomerização.

Para registrar as alterações espectrais resultantes das fotoisomerizações, o obturador do feixe de amostragem foi mantido aberto. O obturador do feixe de excitação é então aberto e ao mesmo tempo o cronômetro é acionado. Após o período de irradiação desejado, o obturador é fechado e ao mesmo tempo inicia-se o registro do espectro, zerando-se o cronômetro. Após os 6 a 7 s, necessários para registrar o espectro, o obturador do feixe de excitação é novamente aberto para mais um período de irradiação seguido do registro do espectro. Assim se procede sucessivamente, aumentando-se gradualmente os períodos de irradiação.

Após o último período de irradiação inicia-se o processo de acompanhamento da isomerização térmica. Neste processo a fonte de excitação é desligada e o obturador do feixe de amostragem é fechado. Este obturador só é então aberto para o registro dos espectros após intervalos de tempo crescentes e pré-determinados.

Devido à rápida isomerização térmica dos corantes em solução, não foi possível acompanhar as cinéticas de fotoisomerização nestes casos, pois a reação térmica que ocorre durante os períodos de registro dos espectros é significativa, impossibilitando o cálculo das constantes de velocidade. Assim, todas as soluções foram irradiadas até o atingimento do estado fotoestacionário após o qual apenas as isomerizações térmicas foram acompanhadas.

Por outro lado as velocidades de isomerização térmica nas matrizes sólidas são muito menores. Desta forma o erro no cálculo das constantes de velocidade de fotoisomerização nestas matrizes pode ser considerado insignificante para as escalas de tempo dos experimentos, permitindo o acompanhamento tanto da fotoisomerização como da isomerização térmica.

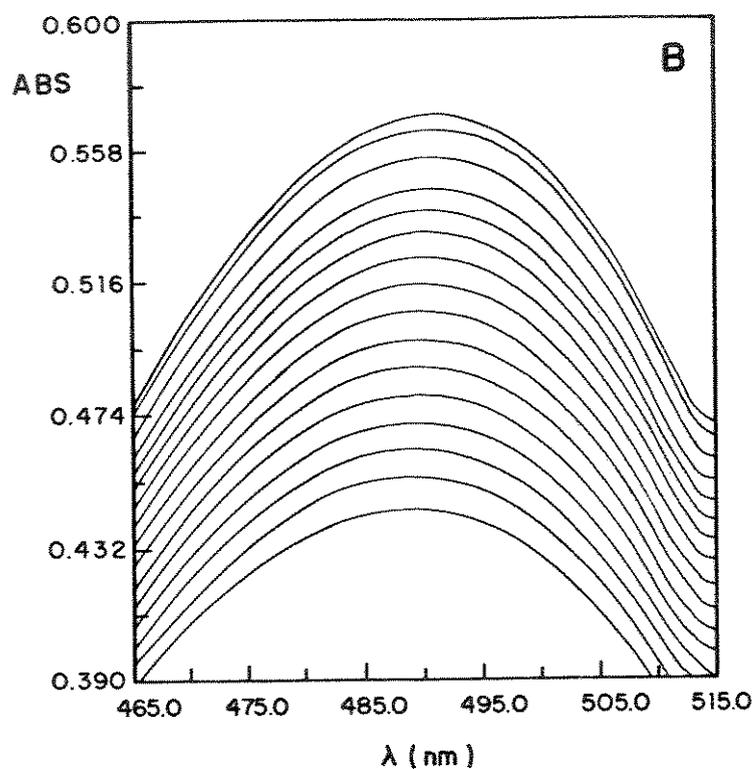
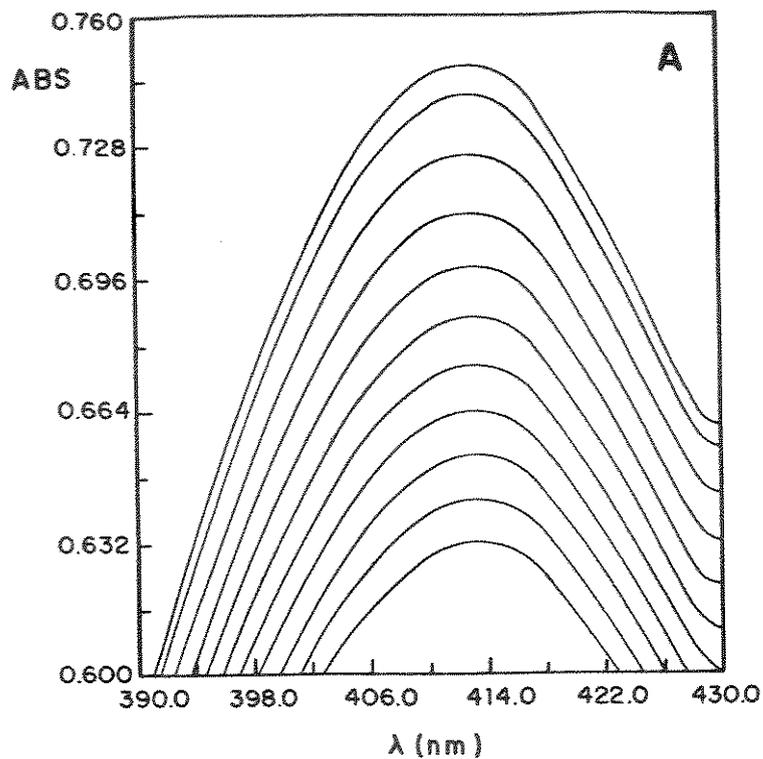


Figura 13. Alterações espectrais resultantes da isomerização térmica do DAB (A) e do $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ (B) dispersos em filmes de PS. Velocidade de corrida do espectro = 400 nm/min; constante de tempo = 0,3 s; fenda = 1,0 nm. Temperatura = 27 °C.

3.4. Tratamento térmico dos filmes.

Os filmes de PS e PMMA foram submetidos a tratamentos térmicos de "quenching" (têmpera) e "annealing" (recozimento). Para o tratamento de "quenching" os filmes foram colocados entre duas lâminas de vidro embrulhadas em papel alumínio para proteção contra a luz e mergulhadas em um banho de areia aquecido sobre uma chapa elétrica. Neste banho foi localizada uma altura para o posicionamento da amostra na qual a temperatura não ultrapassasse 120 °C. Sobre a amostra foi colocado um termômetro de mercúrio em contato direto com o envelope de papel alumínio.

Nas condições experimentais utilizadas a velocidade de aquecimento da amostra após a sua introdução no banho foi de ~ 12 °C/min. Após atingir 120 °C as amostras foram mantidas nesta temperatura por 15 min e em seguida foram mergulhadas em nitrogênio líquido.

Para o tratamento de "annealing" as amostras, acondicionadas também entre lâminas de vidro, foram colocadas em um dessecador com atmosfera de nitrogênio a pressão reduzida (130 m Torr) que foi deixado na estufa a 80 a 85 °C por um período de 122 horas.

Após os tratamentos de "quenching" e "annealing", os espectros no UV-Visível dos filmes contendo DAB e Hg(HDz)₂ se mostraram inalterados, indicando a ausência de reações de decomposição térmica dos corantes ou dos polímeros resultantes do aquecimento nas condições descritas acima.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. EFEITO DO SOLVENTE SOBRE O ESPECTRO ELETRÔNICO DE ABSORÇÃO DO DAB

Para compreender melhor as interações entre a molécula do DAB e as matrizes poliméricas o espectro eletrônico de absorção do DAB foi obtido inicialmente em vários solventes e analisado de acordo com as teorias clássicas sobre o efeito do solvente (Bayliss e McRae, 1954; Jaffé e Orchin, 1965; Lees e Burawoy, 1963). A Fig. 14 mostra o espectro de absorção do DAB em cinco solventes. Estes solventes foram escolhidos como representantes de um conjunto de catorze solventes utilizados neste trabalho e apresentados na Tab.2. Os espectros da Fig.14 são qualitativamente similares aos espectros dos isômeros trans de outros derivados do azobenzeno. A principal banda de absorção corresponde à transição $\pi - \pi^*$ da ligação N = N e ocorre na faixa de 385 a 440 nm. A banda em ~ 272 nm corresponde à transição $\pi - \pi^*$ dos anéis fenila e a transição $n - \pi^*$ ocorre próxima a 450 nm e se encontra fortemente sobreposta pela transição $\pi - \pi^*$ do grupo N = N.

Os espectros da Fig. 14 diferem apenas em relação à posição e intensidade da principal banda de absorção. Esta diferença envolve principalmente um deslocamento da banda $\pi - \pi^*$ (N=N) para comprimentos de onda maiores com o aumento da polaridade do solvente. Pode-se verificar na Fig. 14 e na Tab. 2 que nos solventes não hidroxilados a banda $\pi - \pi^*$ (N=N) se situa na faixa de 385 a 410 nm, enquanto que nos solventes hidroxilados esta banda sofre uma redução de intensidade e se desloca consideravelmente para o vermelho. Observa-se também que nos solventes hidroxilados a banda $\pi - \pi^*$ (N=N) passa a apresentar um segundo componente de menor energia que aparece como um ombro nos espectros em metanol, etanol, e água/etanol e como uma banda

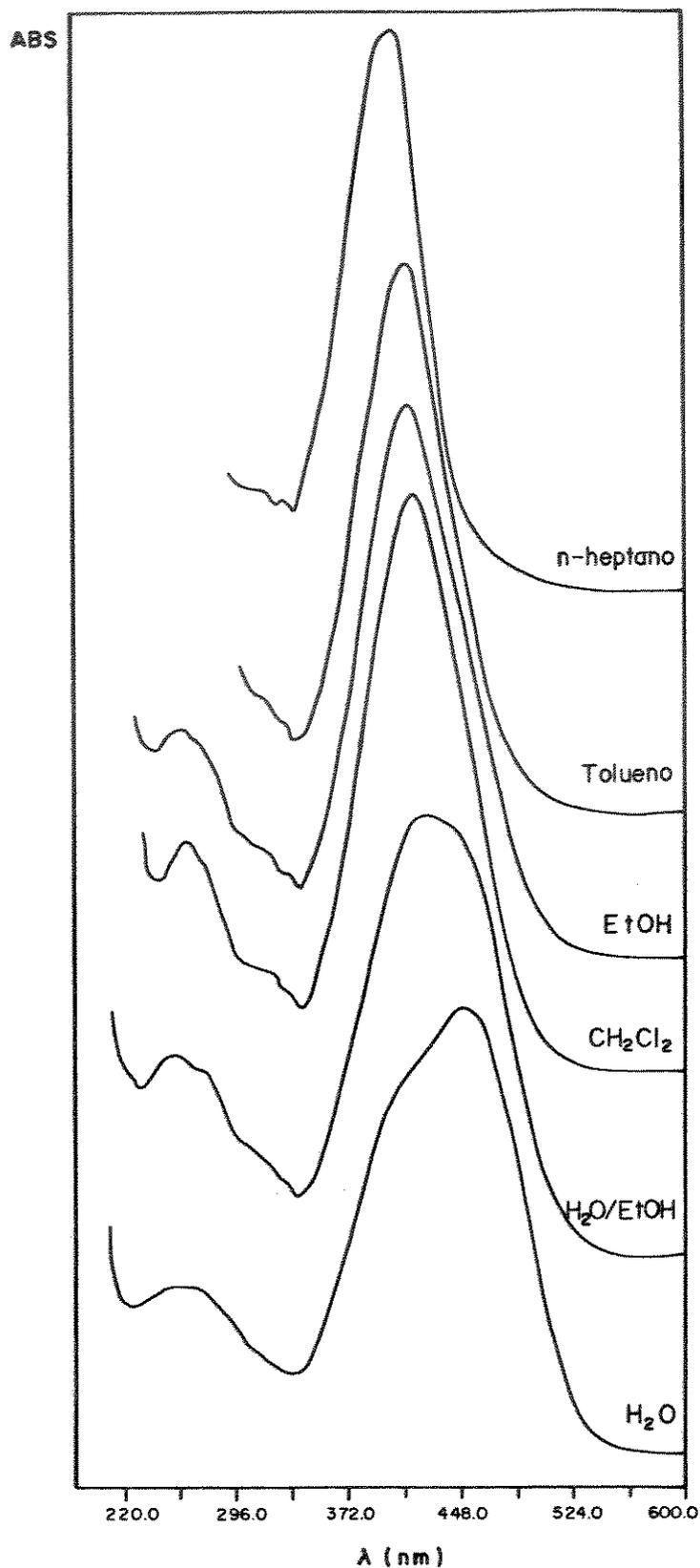


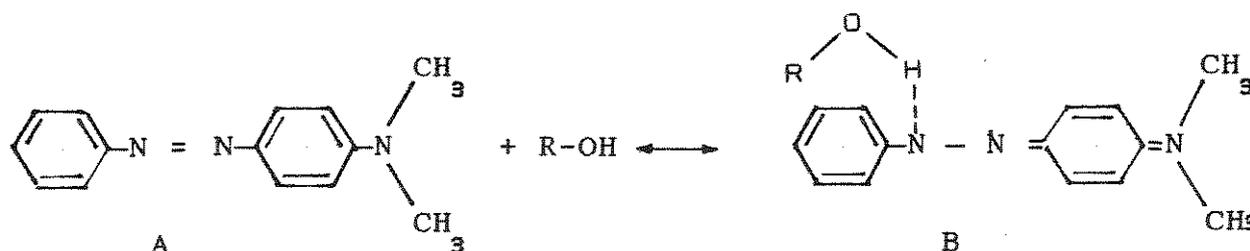
Figura 14. Espectros eletrônicos de absorção do DAB em solventes. Concentração das soluções = $2,0 \cdot 10^{-5}$ M. Concentração da solução em água < $2,0 \cdot 10^{-5}$ M. Temperatura = 30 °C.

dominante no espectro em água pura. Este efeito indica o aparecimento de uma nova espécie nestas soluções e já foi relatado por Brode et. al. (1952, 1955) como uma ação do solvente no sítio mais reativo da molécula do DAB; o grupo N = N. Esta ação é considerada como o resultado da formação de uma ponte de hidrogênio entre o nitrogênio β do grupo azo e os solventes hidroxilados (Sawicki, 1957; Reeves et. al., 1973; de Oliveira e Atvars, 1990-A; Scaiano et. al., 1991).

Apesar dos nitrogênios do grupo azo serem fracamente básicos o nitrogênio β do DAB possui uma basicidade moderada devido à distribuição da carga positiva entre as duas formas de ressonância abaixo



A presença no DAB de um substituinte na posição *para*, possuindo um par de eletrons livres ($-N(CH_3)_2$) e portanto capaz de estabelecer uma estrutura de ressonância com o grupo N = N, é essencial para a formação de uma espécie associada por ponte de hidrogênio nos solventes hidroxilados. A consequência da presença deste substituinte é o aumento da basicidade do átomo de nitrogênio que está mais distante do anel benzênico substituído através da contribuição do sistema zwitteriônico de ressonância B. Esta consideração permite sugerir que a espécie associada por ponte de hidrogênio nos solventes hidroxilados se forma de acordo com a equação:



Desta forma a banda que aparece como um ombro na região de menor energia nos espectros do DAB em metanol, etanol e água/etanol pode ser atribuída à presença da espécie solvatada de acordo com o equilíbrio acima. A definição deste ombro como uma banda dominante no espectro do DAB em água pura indica que neste caso o equilíbrio acima se encontra deslocado na direção da espécie hidratada. A formação de hidratos em derivados do azobenzeno que possuem substituintes doadores de elétrons na posição para é um fenômeno geral já observado anteriormente na presença de alcoois. Evidências indiretas em favor desta hipótese são disponíveis em várias referências (Brode et. al., 1955 Elenius, 1962). A possibilidade de isomerização como a causa do aparecimento da banda de menor energia pode ser descartada por comparação dos espectros de absorção da Fig. 14 com os espectros obtidos por fotoisomerização (veja item seguinte).

Os espectros do DAB em n-alcanos (n-pentano, n-hexano, n-heptano, e nujol) são mais semelhantes aos espectros obtidos em fase gasosa (Elenius, 1962), indicando uma interação muito fraca das moléculas do solvente com o grupo $N=N$ nestes casos. A comparação destes espectros com os obtidos em outros solventes não hidroxilados (dioxano, tolueno, diclorometano e acetato de etila) mostra um deslocamento da banda $\pi - \pi^* (N=N)$ para o vermelho com o aumento da polaridade do solvente (Tab. 2). Nestes solventes as alterações espectrais se devem às interações dipolares entre as moléculas do DAB e do solvente sendo que quanto maior a intensidade dessas interações maior é o deslocamento espectral observado.

O deslocamento da banda $\pi - \pi^* (N=N)$ para o vermelho pode ser explicado com base na teoria eletrostática (Jaffé e Orchin, 1965). Sabe-se que o estado π^* recebe contribuições predominantes de estruturas de ressonância polares e é conseqüentemente mais polar do que o estado fundamental. Estas estruturas polares são

Tabela 2. Relação entre as constantes de velocidade de isomerização térmica e o deslocamento espectral do DAB em solução com constantes físicas dos solventes.

Solvente	k (a 30°C) (min ⁻¹)	$\pi - \pi^*$ (N=N) (nm)	η (cP)	μ (D)
Água	*	417/450	0,798	1,7
Água/etanol	*	417/450	2,81	-
TEG	*	417	37,8	-
CH ₂ Cl ₂	*	410	0,865	1,46
Metanol	*	406/440	0,544	1,70
Etanol	*	406/440	1,003	1,69
Ac. Etila	1,96	405	0,455	1,78
n-pentano	1,74	385/395	0,240	0
n-hexano	1,35	385/396	0,33	0
n-heptano	9,72 . 10 ⁻¹	387/398	0,41	0
Tolueno	8,12 . 10 ⁻¹	408	0,59	0,45
n-butanol	2,73 . 10 ⁻¹	405	2,94	1,85
Dioxano	1,04 . 10 ⁻¹	407	1,26	0
Nujol	4,7 . 10 ⁻²	390/402	-	-

(*) processos rápidos

K = constante de velocidade de primeira ordem

η = viscosidade (West, 1978)

μ = momento de dipolo (West, 1978)

TEG = Trietilenoglicol

estabilizadas pela polaridade do solvente. Assim, os solventes polares facilitam a excitação, abaixando a energia do estado eletrônico excitado mais polar e em consequência provocam um deslocamento da transição $\pi - \pi^*$ para o vermelho em comparação com os solventes não polares. No caso dos solventes hidroxilados pode-se considerar que a ligação de hidrogênio persiste tanto no estado fundamental como no estado excitado e esta interação, que é mais intensa que as interações dipolares, leva a um deslocamento mais pronunciado para o vermelho.

Apesar do efeito do solvente sobre a banda correspondente à transição $n - \pi^*$ não poder ser observado devido a essa banda se encontrar fortemente sobreposta à banda $\pi - \pi^*$ (N=N) sabe-se que a formação de uma ponte de hidrogênio entre o par de elétrons livres do nitrogênio β do grupo azo e a hidroxila do solvente abaixa a energia do orbital n de uma quantidade aproximadamente igual à energia da ligação de hidrogênio, levando assim a um deslocamento da banda correspondente a essa transição para o azul (Brealey e Kasha, 1955).

3. EFEITO DO SOLVENTE SOBRE O FOTOCROMISMO DO DAB.

Em vista do efeito marcante do solvente sobre o espectro do DAB, foram realizados estudos do fotocromismo do DAB em soluções diluídas com o objetivo de reunir dados fundamentais para a interpretação do fotocromismo deste composto em matrizes poliméricas.

A Fig.15 mostra as alterações espectrais resultantes da isomerização térmica do DAB em solução de nujol após a irradiação da solução. A curva superior corresponde ao espectro antes da irradiação e representa 100% do isômero trans. Conforme a solução é irradiada a intensidade da banda de absorção em ~ 402 nm

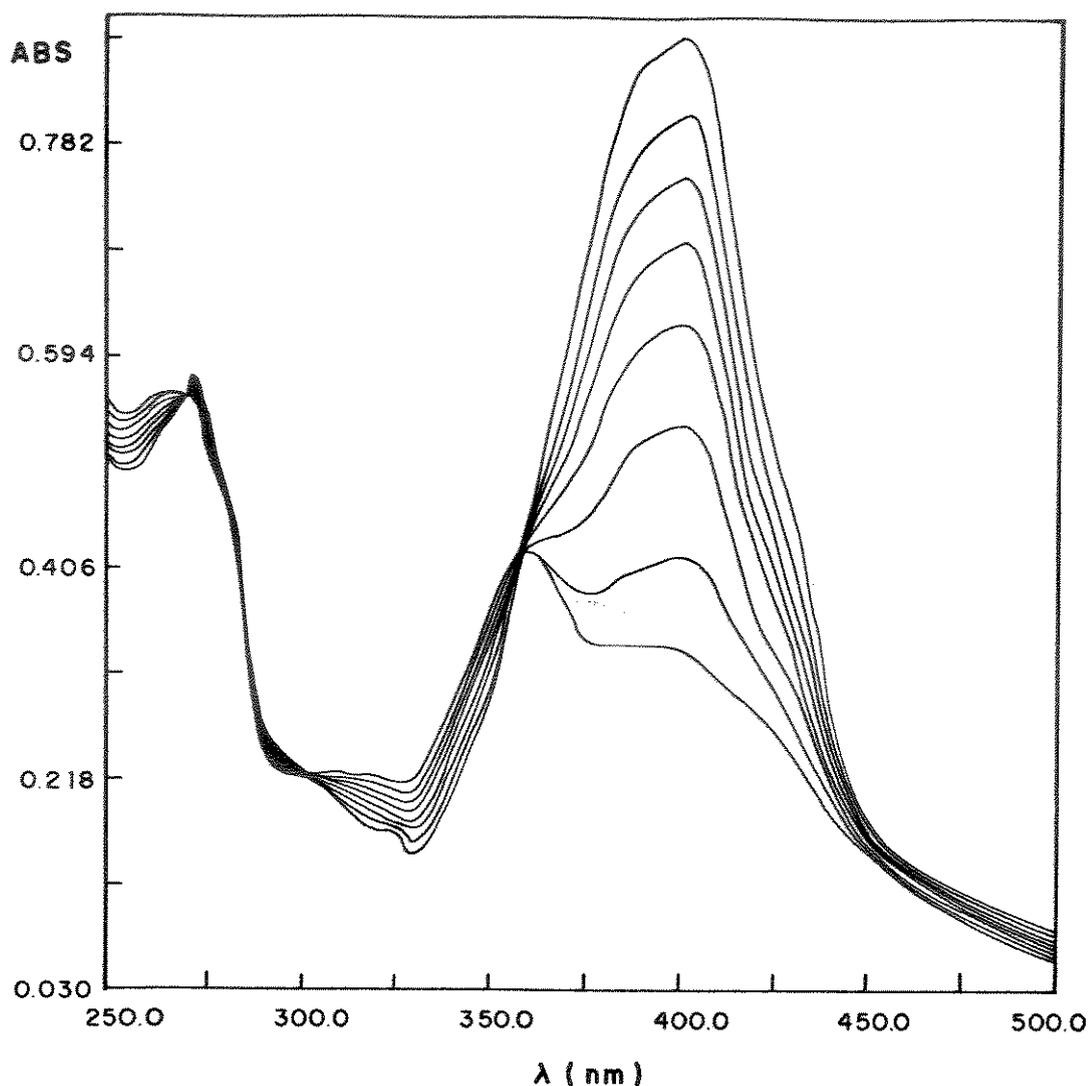


Figura 15. Alterações espectrais do DAB em nujol (0,02 % em massa) resultantes da isomerização térmica após a irradiação com luz visível. Temp. = 30 °C.

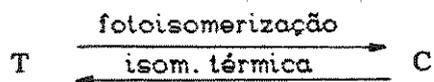
decrece enquanto que a absorção em ~ 360 nm devido à transição $\pi - \pi^*$ (N=N) do isômero cis aumenta. Por estar sobreposta pela banda larga da transição $\pi - \pi^*$ (N=N), a banda da transição $n - \pi^*$ (N=N) só se sobressai após um período extenso de irradiação, uma vez que essa banda é mais intensa no isômero cis. O ponto isosbético esperado para uma isomerização simples ocorre nesse caso em 358 nm.

As catorze soluções de DAB foram irradiadas nas mesmas condições experimentais utilizando-se a montagem da Fig. 9. Verificou-se que o comportamento fotocromático do DAB depende fortemente do solvente utilizado: soluções em solventes polares e formadores de pontes de hidrogênio não apresentam alterações detectáveis no espectro após a irradiação, enquanto soluções em solventes apolares e em solventes polares de mais alta viscosidade são fortemente fotocromáticas.

Apesar do isômero cis do DAB não ter sido detectado nos solventes polares e hidroxilados sabe-se que outros azocorantes apresentam fotocromismo em soluções de etanol (Bortolus e Monti, 1979). Desta forma é provável que nos solventes polares e hidroxilados as barreiras para a isomerização térmica cis-trans sejam muito baixas e as velocidades de isomerização térmica muito altas para serem detectadas pela técnica empregada neste trabalho. Esses casos são citados na Tab. 2 como "processos rápidos". Esta hipótese poderia ser confirmada através da técnica de espectroscopia resolvida no tempo empregando-se por exemplo, pulsos de laser da ordem de nanosegundos como fonte de irradiação (Sung et. al., 1984).

Mesmo no solvente onde a velocidade de isomerização térmica é mais baixa, o processo é ainda muito rápido para permitir o acompanhamento da cinética de fotoisomerização através da montagem da Fig. 9. Desta forma apenas as cinéticas de isomerização térmica das soluções fotocromáticas puderam ser acompanhadas .

Se a reação de isomerização da sonda for representada por



as variações exponenciais das concentrações dos isômeros cis e trans com o tempo ($[cis]_t$ e $[trans]_t$, respectivamente) podem ser

escritas como

$$[\text{cis}]_t = [\text{cis}]_0 e^{-kt} \quad (25)$$

$$[\text{trans}]_t = [\text{cis}]_0 - [\text{cis}]_0 e^{-kt} \quad (26)$$

onde $[\text{cis}]_0$ é a concentração inicial do isômero cis, k é a constante de velocidade das reações e t é o tempo. Pode-se demonstrar que

$$[\text{trans}]_0 \propto A_0 \quad \text{e} \quad [\text{cis}]_0 \propto (A_\infty - A_0) \quad (27)$$

$$\text{enquanto: } [\text{trans}]_t \propto A_t \quad \text{e} \quad [\text{cis}]_t \propto (A_\infty - A_t) \quad (28)$$

então para as reações de fotoisomerização de primeira ordem

$$\ln \frac{[\text{trans}]_t}{[\text{trans}]_0} = \ln \frac{A_t}{A_0} = -kt \quad (29)$$

enquanto que para as reações de isomerização térmica de primeira ordem pode-se demonstrar que

$$\ln \frac{[\text{cis}]_t}{[\text{cis}]_0} = \ln \frac{A_\infty - A_t}{A_\infty - A_0} = -kt \quad (30)$$

onde A_0 , A_t e A_∞ são as absorvâncias da banda correspondente à transição $\pi - \pi^*$ (N=N) do isômero trans (monitorada durante a cinética) nos tempos zero, t e após a conversão térmica completa, respectivamente.

As cinéticas de isomerização térmica do DAB foram acompanhadas em todas as soluções fotocromáticas determinando-se as constantes de velocidade deste processo. Nas soluções diluídas dos solventes não hidroxilados os gráficos de $\ln (A_\infty - A_t / A_\infty - A_0)$

versus tempo fornecem linhas retas (Fig. 16), mostrando que as reações obedecem a cinéticas de primeira ordem de forma análoga ao que se observa no caso de outros compostos fotocromáticos em solução (Yu et. al., 1988-A; 1988-B; Kryszewski, et. al., 1980).

Os valores de k para as reações de isomerização térmica foram obtidos a partir da Fig. 16 utilizando-se o método dos quadrados mínimos e estão reunidos na Tab 2. Pode-se observar que os valores de k dependem fortemente do solvente e aumentam acentuadamente nos solventes polares e hidroxilados. De acordo com o efeito do solvente discutido anteriormente, pode-se considerar que a passagem de um solvente apolar para um solvente polar resulta em uma estabilização preferencial do estado excitado do isômero trans e portanto em um aumento da barreira de potencial para a conversão trans \rightarrow cis no estado excitado, reduzindo drasticamente a taxa de conversão ou mesmo impedindo a fotoisomerização nos solventes formadores de pontes de hidrogênio (A estabilização preferencial do isômero trans por interação com o meio é auxiliada pelo fato da solvatação do isômero planar trans ser mais efetiva do que a do isômero distorcido cis (Gegiou et. al., 1968)).

Além do efeito de estabilização, as interações dos solventes polares e próticos com o nitrogênio β do grupo azo favorece a estrutura de ressonância B (descrita no ítem anterior) na qual ocorre uma migração da ligação dupla do grupo $N = N$ para a ligação entre o nitrogênio α e o anel benzênico. Nesta estrutura pode-se esperar uma redução da barreira de energia para a rotação em torno da ligação $N = N$ com uma conseqüente aceleração do processo de isomerização térmica cis-trans. Este efeito pode ser considerado como o responsável pelos processos rápidos observados em água e álcoois da Tab. 2. Um efeito similar a este foi verificado recentemente por Scaiano et. al. (1991) nos processos fotocromáticos do 1,3-difeniltriazeno e foi atribuído por estes

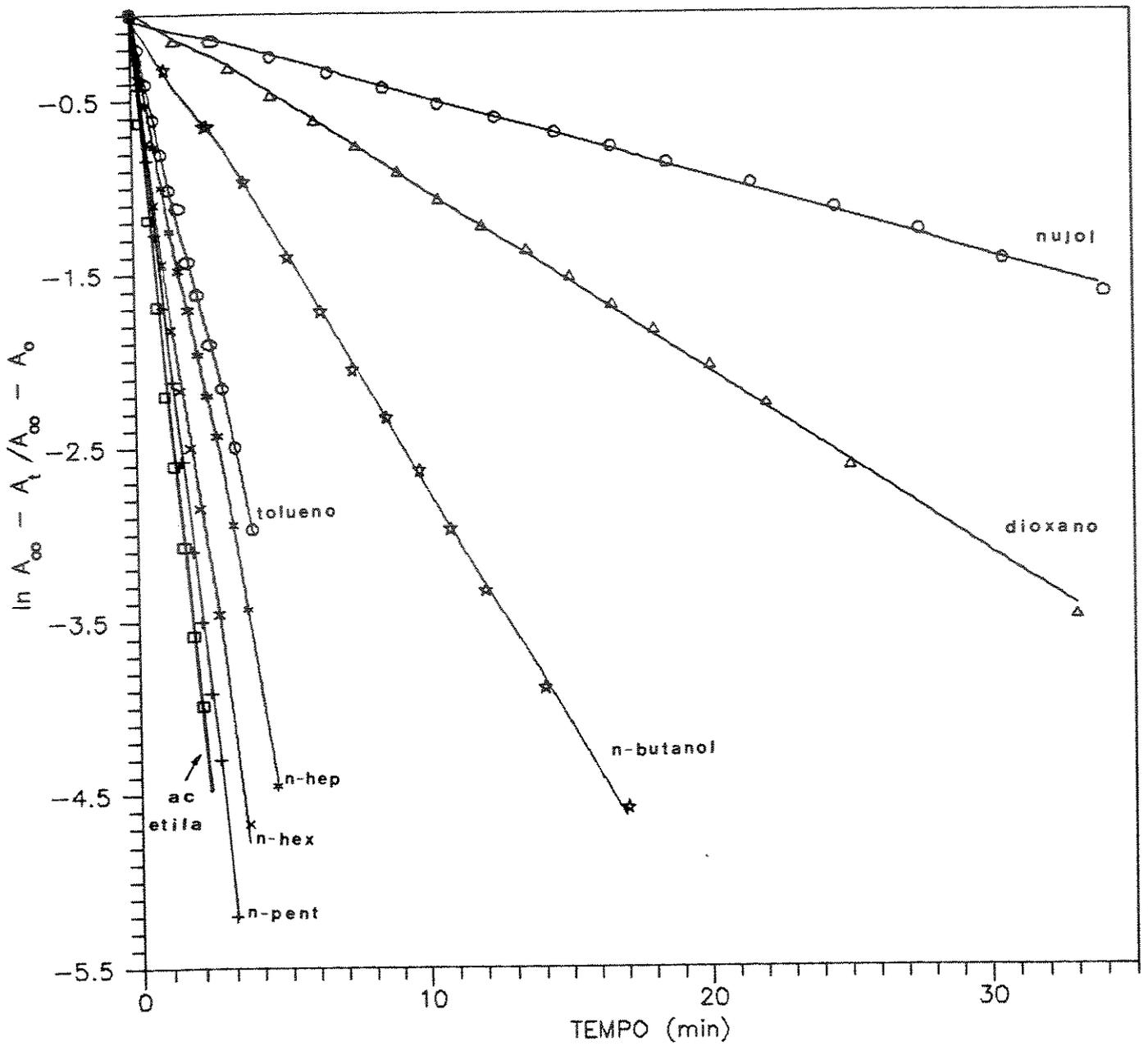


Figura 16. Curvas cinéticas de primeira ordem para a isomerização térmica do DAB em vários solventes a 30 °C. Concentração das soluções = $2,0 \cdot 10^{-5}$ M.

autores à redução da barreira de rotação interna desta molécula resultante da interação por pontes de hidrogênio entre os nitrogênios do grupo triazeno e as hidroxilas dos solventes, num processo classificado como "isomerização térmica auxiliada pelo solvente".

Além do efeito das interações dipolares e por pontes de hidrogênio com o solvente pode-se observar na Tab.2 que as constantes de velocidade aumentam com a diminuição da viscosidade do solvente conforme se vai de heptano para pentano e de dioxano a nujol. Este efeito está representado na Fig. 17 para uma série de cinco solventes. Todos estes solventes são apolares ou possuem momentos de dipolo próximos de zero e conseqüentemente a estabilização por interações dipolares é mínima nesses casos como pode-se constatar pela posição das bandas de absorção da transição $\pi - \pi^*$ (N=N). Nesses casos a influência do solvente sobre o valor de k pode ser relacionada à viscosidade do solvente, como já se observou anteriormente com outros corantes fotocromáticos (Matejka e Dusek, 1981).

Um efeito de orientação pode ser considerado na comparação das cinéticas de isomerização térmica em trietilenoglicol (TEG) com as cinéticas em butanol. Estes dois solventes são hidroxilados, porém, enquanto no TEG o efeito de estabilização é bastante pronunciado (máximo de absorção em 417 nm), o n-butanol se comporta essencialmente como um n-alcano apolar (máximo de absorção em 405 nm). Além disso, as soluções em n-butanol são fotocromáticas, enquanto na solução de TEG a fotoisomerização não pode ser detectada. Estes resultados sugerem um efeito de orientação da cavidade destes solventes sobre a molécula de DAB que favorece uma interação mais intensa entre as moléculas de DAB e TEG (provavelmente com a formação de pontes de hidrogênio), enquanto que no n-butanol o deslocamento espectral indica a ausência de interações por pontes de hidrogênio entre o DAB e o

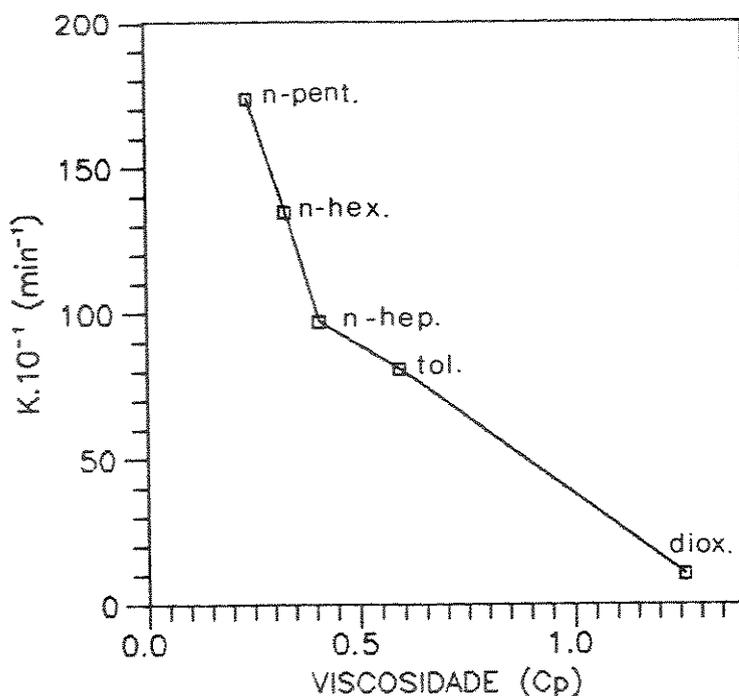


Figura 17. Variação da constante de velocidade de isomerização térmica do DAB com a viscosidade de soluções de solventes não hidroxilados apolares e de baixa polaridade. (Temp. = 30° C).

solvente, sugerindo que as hidroxilas do n-butanol se encontram comprometidas preferencialmente por interações intermoleculares entre as próprias moléculas do solvente.

A energia de ativação obtida para a reação de isomerização térmica do DAB em tolueno é igual a 23,3 kcal/mol. Este valor foi calculado através da análise da dependência da constante de velocidade da reação térmica com a temperatura na faixa de 24 a 37 °C. A Fig. 18 mostra as curvas cinéticas obtidas em função da temperatura, a partir das quais foram calculadas as constantes de velocidade da Tab. 3. A Fig 19 mostra o gráfico de Arrhenius obtido a partir dos dados da Tab. 3. O valor da energia de ativação obtida para o DAB em tolueno é aproximadamente o mesmo encontrado em vários outros trabalhos para o azobenzeno e outros azocorantes (Fischer e frei, 1957; Wildes et. al., 1971; Gavrielah e Fischer, 1962; Dürr e Laurent, 1990).

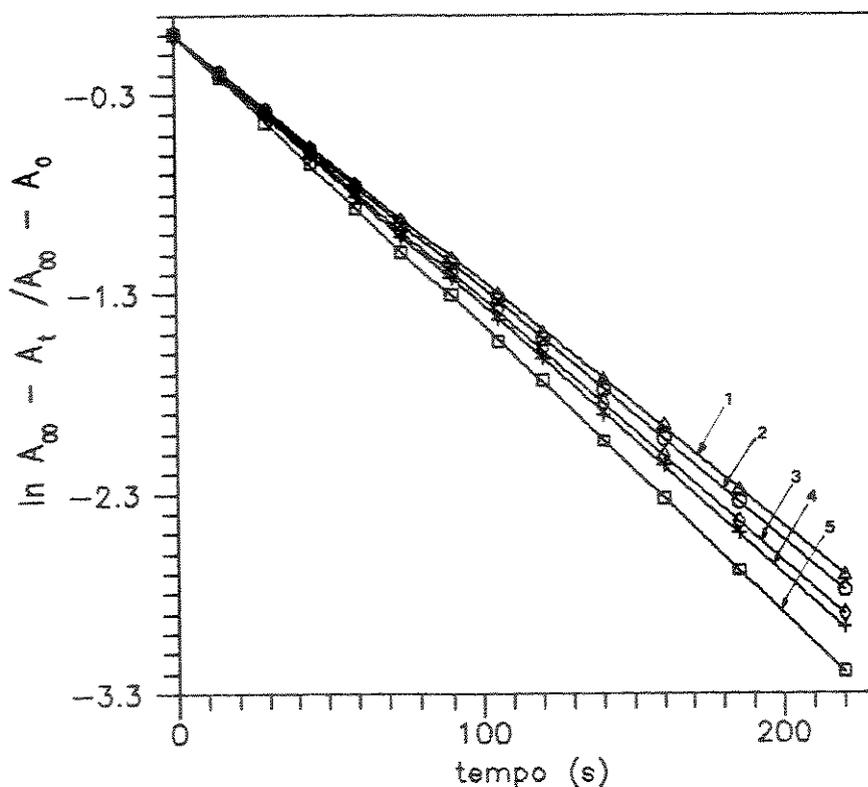


Figura 18. Curvas cinéticas de isomerização térmica do DAB em solução de tolueno $3,6 \cdot 10^{-4}$ M em diferentes temperaturas T ($^{\circ}\text{C}$); 1-24, 2-26, 3-28, 4-33, 5-37.

Tabela 3. Variação da cte. de velocidade de isomerização térmica do DAB em solução de tolueno com a temperatura.

Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	k (10^{-2} min^{-1})
24	49,7
26	59,5
28	81,1
30	110,5
37	195,0

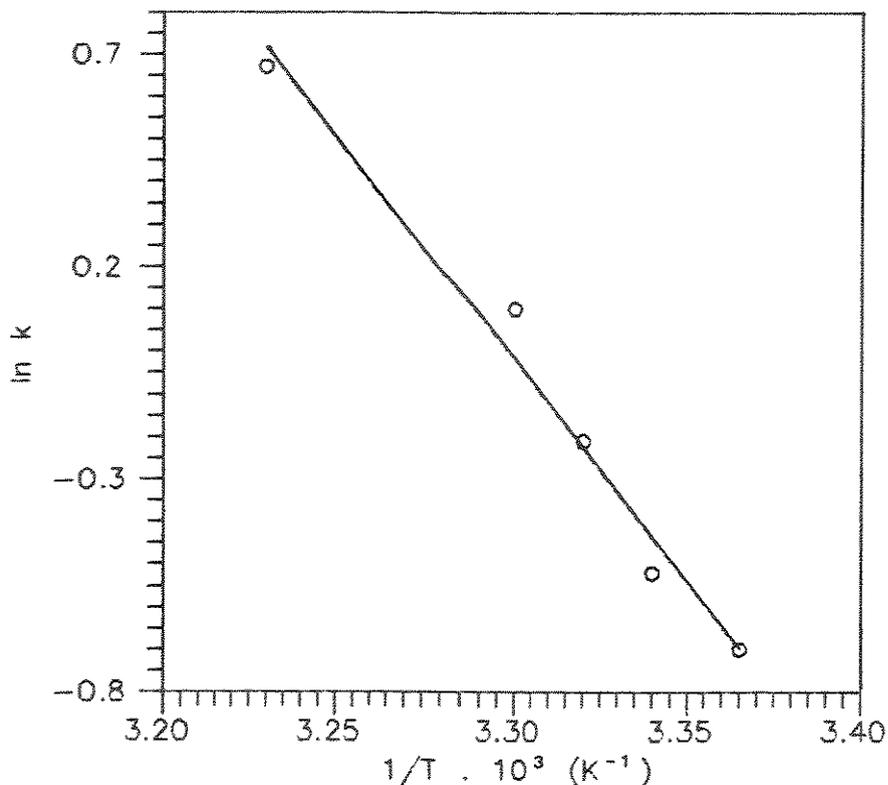


Figura 19. Gráfico de Arrhenius para a isomerização térmica do DAB em solução de tolueno $3,4 \cdot 10^{-4}$ M.

2.1 MECANISMO DA ISOMERIZAÇÃO TÉRMICA DO DAB EM SOLUÇÃO

Como foi comentado na introdução, o mecanismo de isomerização do azobenzeno e de seus derivados não está completamente esclarecido. Os dois mecanismos considerados para a isomerização térmica são o de rotação e o de inversão, sendo que o de rotação em torno da ligação $N = N$ envolve a ruptura da ligação π e o de inversão deixa a ligação π intacta. Tem se considerado que a base para se distinguir entre estes dois processos é a natureza dos estados de transição; o estado de transição para a rotação é fortemente dipolar e o de inversão não (Yu et. al., 1988).

A interação específica de interesse na solvatação dos isômeros cis e trans do DAB é naturalmente a existente entre os dipolos resultantes dos dois pares de elétrons livres da ligação

N = N e as moléculas de solvente. Quando se considera o estado de transição do mecanismo de rotação (Fig. 5) pode-se verificar que estes dois dipolos são mantidos durante todo o curso da rotação. A magnitude da interação entre estes dois dipolos (em especial a do dipolo do nitrogênio β do grupo azo) e as moléculas do solvente no estado de transição, deve portanto ser intermediária entre a existente no reagente e no produto. Por outro lado no mecanismo de inversão um dos pares de elétrons livres dos átomos de nitrogênio desaparece completamente no estado de transição (ele é convertido em um orbital p no átomo de nitrogênio hibridizado em sp). Este fato deve causar uma diminuição substancial da energia de interação soluto-solvente no estado de transição (Haberfield et. al., 1975).

Como a estabilização do estado de transição leva a uma diminuição da barreira de energia para a isomerização, o forte efeito dos solventes polares e formadores de pontes de hidrogênio na aceleração da velocidade de isomerização térmica observado neste trabalho, pode ser considerado como uma evidência em favor do mecanismo rotacional, uma vez que o estado de transição deste mecanismo é o mais estabilizado por interação com o solvente.

Pode-se considerar ainda que as interações mais fortes com os solventes devem estabilizar as estruturas de ressonância do DAB com separação de carga e desta forma contribuem para o aumento da força de ligação entre os nitrogênios do grupo azo e os carbonos dos anéis, dificultando a hibridização sp e as transformações que ocorrem nesta ligação durante a inversão, o que aponta também para uma maior probabilidade de que o mecanismo envolvido na isomerização térmica do DAB seja o de rotação, onde de forma contrária, as contribuições das estruturas de ressonância dipolares levam a uma redução da força de ligação entre os nitrogênios do grupo azo reduzindo a barreira torcional para a rotação.

Estudos utilizando cristais líquidos colestéricos como

solvente, revelaram que o ordenamento do solvente exerce uma influência substancial no mecanismo da reação de isomerização de azocorantes, o que reforça a hipótese de um mecanismo de rotação fora do plano para a isomerização destes compostos (Weiss et. al., 1978). No mecanismo de rotação fora do plano a exigência de um volume livre mínimo na vizinhança imediata da molécula do corante é maior do que no mecanismo de inversão planar. Além disso, quanto menor a viscosidade do solvente maior é a mobilidade de suas moléculas e maior é a frequência de geração de volumes livres que permitem a isomerização. Portanto a sensibilidade da velocidade de isomerização do DAB à viscosidade do solvente observada no presente trabalho, pode também ser considerada como uma evidência em favor do mecanismo rotacional de forma semelhante à sensibilidade observada por Weiss em relação ao ordenamento de cristais líquidos.

3. EFEITO DA MATRIZ POLIMÉRICA SOBRE O ESPECTRO ELETRÔNICO DO DAB

A Fig. 20 mostra os espectros no UV-Visível do DAB em várias matrizes poliméricas. As posições dos máximos da principal banda de absorção do DAB ($\pi - \pi^*$ (N=N)) em cada uma das matrizes estão apresentadas na Tab. 4. Pode-se observar nesta tabela que o máximo da banda $\pi - \pi^*$ (N=N) ocorre em 409 nm na matriz de PS e se desloca para o vermelho (412 a 419 nm) com o aumento da polaridade da matriz, conforme se passa de PMMA para PVAc, e PVA. Este efeito é semelhante ao obtido em soluções quando se passa de solventes apolares para solventes polares e hidroxilados. O espectro obtido em PS é muito semelhante ao espectro obtido em tolueno, enquanto que o espectro obtido em PVA se assemelha aos espectros obtidos nos álcoois e em água. De forma análoga ao que foi discutido anteriormente, estes efeitos indicam uma ação das matrizes poliméricas sobre o nitrogênio β do grupo N = N do DAB levando a um deslocamento da banda da transição $\pi - \pi^*$ (N=N) para o vermelho nas matrizes polares e na matriz hidroxilada (Ciardelli et. al., 1984).

Pode-se observar também na Fig. 20 que o deslocamento mais pronunciado para o vermelho ocorre na matriz de PVA (máximo em 419 nm). Além disso, observa-se que a principal banda de absorção nesta matriz possui um ombro na região de menor energia (~ 450 nm) indicando, como no caso dos solventes hidroxilados, a existência de uma fração de moléculas do DAB ligadas às moléculas do polímero por pontes de hidrogênio, o que pode ser esperado em função da alta concentração de hidroxilas neste polímero. Este efeito é acompanhado na matriz de PVA por uma redução drástica da intensidade da banda de absorção do grupo azo em relação à intensidade da banda de absorção dos grupos fenila (que ocorre em 217 nm) indicando uma interação mais específica do DAB com esta matriz (van Gurp et al., 1988).

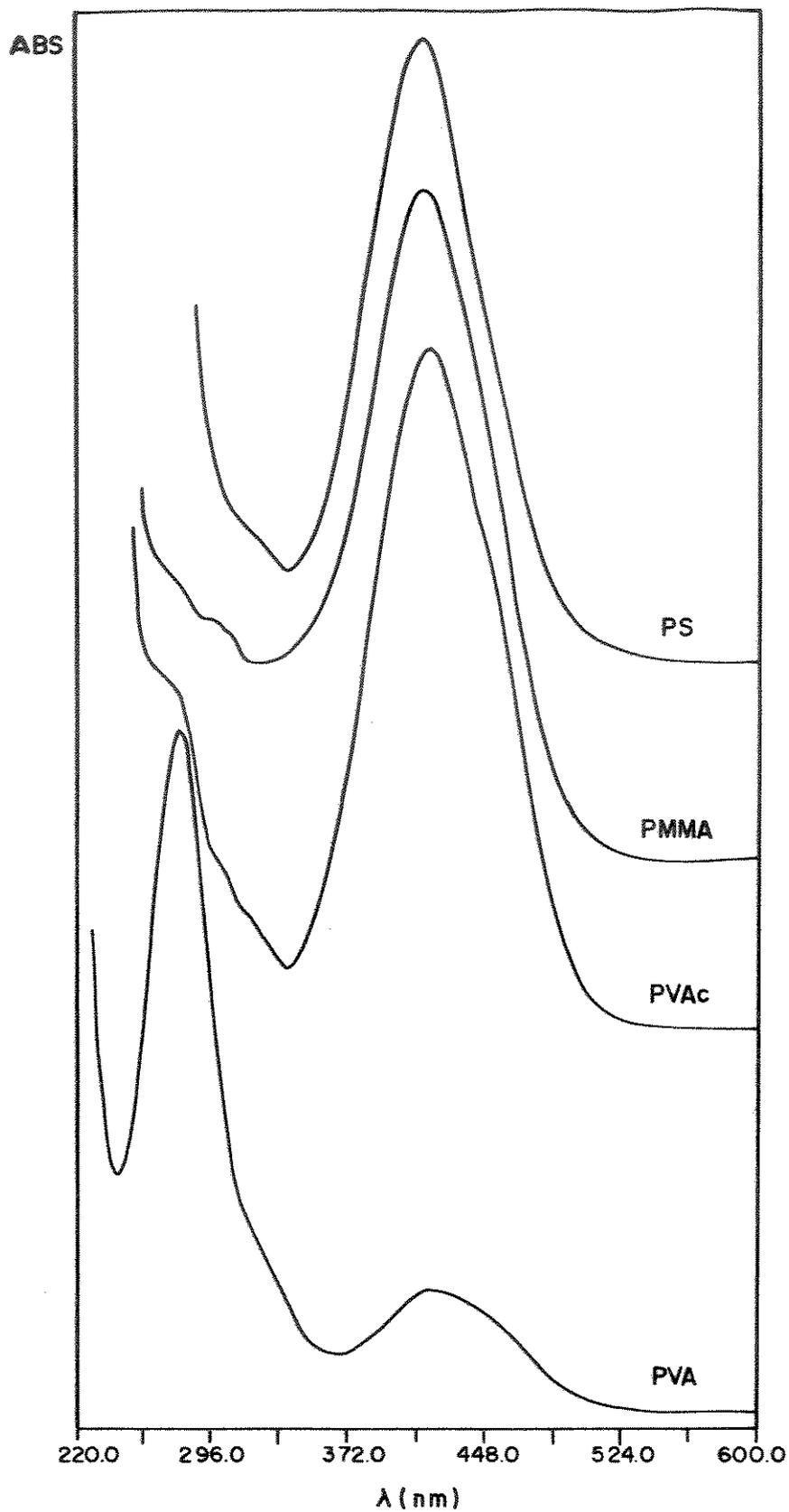


Figura 20. Espectros eletrônicos de absorção do DAB em diferentes matrizes poliméricas. Concentração do corante nas matrizes: 0,02 % em massa. $T = 30^{\circ}\text{C}$.

Tabela 4. Efeito da matriz polimérica sobre o espectro eletrônico de absorção do DAB

Matriz polimérica	Posição da banda $\pi - \pi^*$ (N=N) (nm)
PS	409
PMMA	412
PVAc	414
PVA	419/450

4. EFEITO DA MATRIZ POLIMÉRICA SOBRE O FOTOCROMISMO DO DAB

A Fig. 21 mostra as curvas cinéticas de primeira ordem obtidas para a isomerização térmica do DAB em filmes de PS, PMMA, PVAc e PVA. Estas cinéticas foram realizadas imediatamente após a preparação e secagem dos filmes. Dois aspectos importantes se ressaltam na observação desta figura. Em primeiro lugar verifica-se que todas as curvas se desviam do comportamento linear previsto para uma cinética de primeira ordem monoexponencial. Este resultado está em contraste com a curvas lineares obtidas para a isomerização térmica do DAB em solventes, mas é similar aos resultados obtidos em vários outros trabalhos que mostram que em geral os efeitos de matrizes sólidas levam a desvios das reações em relação às cinéticas de primeira ordem monoexponenciais e a uma diminuição das velocidades de isomerização em relação às velocidades observadas em solventes líquidos (Kryszesky, et. al., 1980; Sung et. al., 1983; Kumar e Neckers, 1989;)

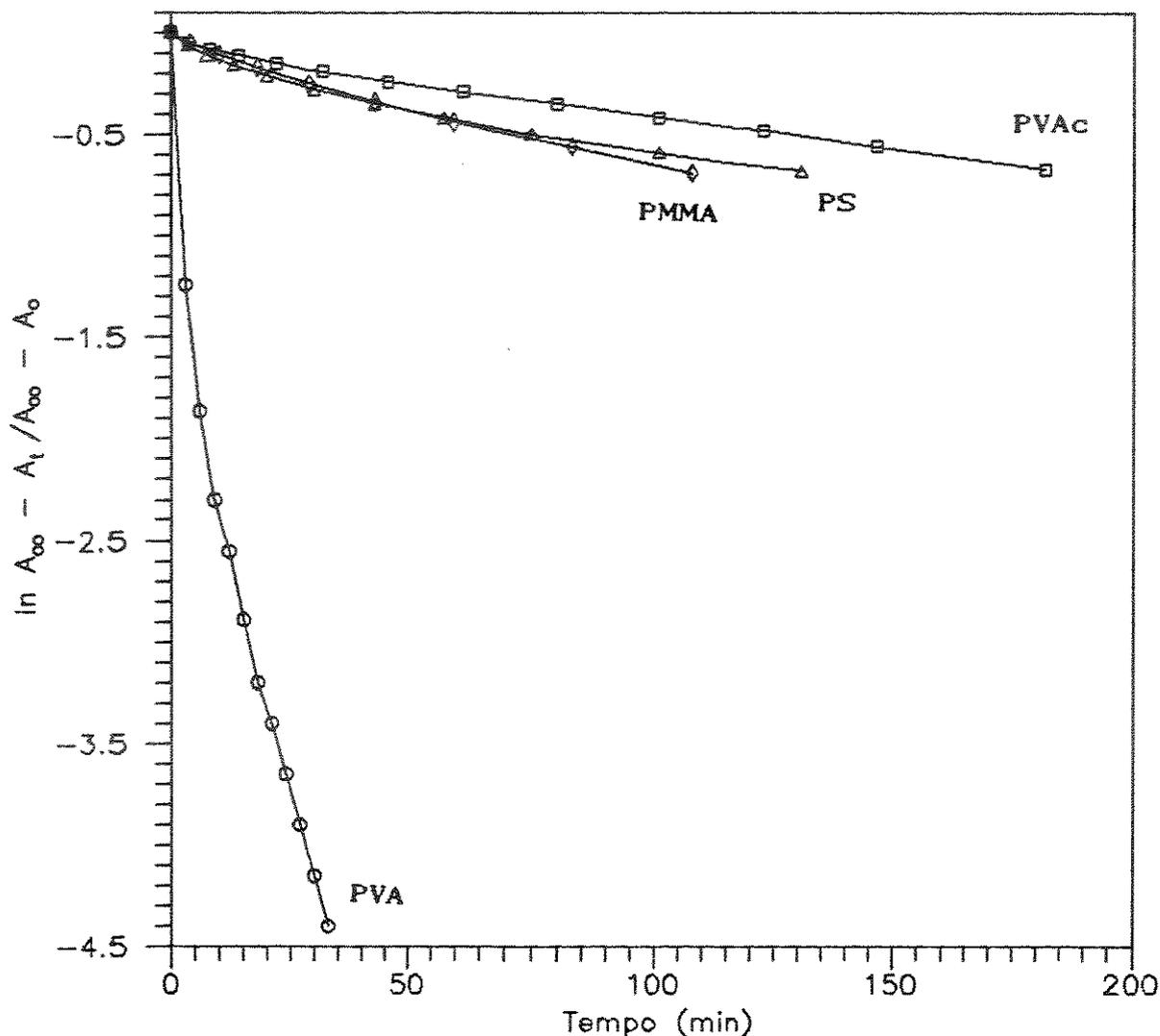


Figura 21. Curvas cinéticas de primeira ordem para reação de isomerização térmica do DAB em diferentes matrizes poliméricas a 30 °C.

Vários autores tem verificado que as cinéticas de isomerização de moléculas fotocromáticas ligadas quimicamente ou dispersas em matrizes polimérica sólida são caracterizadas por pelo menos duas constantes de velocidade: uma constante associada a um processo rápido que é semelhante aos processos observados em solução e uma constante associada a um processo lento (kryszeski, et. al., 1980; Sung et.al., 1981, 1983; Victor e Torkelson, 1987; Yu et. al., 1988, Uznanski, et. al., 1990 de Oliveira e Atvars, 1990-C). Considerando-se que os processos de isomerização

requerem um volume livre crítico na vizinhança imediata da sonda, pode-se sugerir que a fração α do processo rápido na curva cinética é proporcional ao número de regiões onde os volumes livres localizados são maiores do que o tamanho crítico necessário para a isomerização das sondas moleculares, enquanto que a fração lenta $(1-\alpha)$ é proporcional ao número de regiões onde os volumes livres são insuficientes para permitir que a isomerização ocorra na mesma escala de tempo dos processos rápidos. Esta hipótese é reforçada pela observação de cinéticas de primeira ordem simples acima de T_g , onde os volumes livres necessários para permitir a isomerização da sonda são gerados de forma homogênea em todo o volume da matriz devido aos movimentos de segmentos de cadeia associados com a T_g . Nas matrizes vítreas por outro lado, pode-se considerar que os processos de isomerização ocorrem em uma distribuição fixa de volumes livres na escala de tempo do experimento, originando os desvios observados.

Logicamente a combinação de um processo rápido com um processo lento é uma aproximação para a situação real de uma distribuição de volumes livres na matriz, que a rigor deve originar uma distribuição de constantes de velocidade. Porém com o objetivo de simplificar a análise destes resultados, as cinéticas de primeira ordem das reações de isomerização térmica que se desviam da linearidade podem ser analisadas como um processo bifásico de acordo com a equação

$$\frac{A_{\infty} - A_t}{A_{\infty} - A_0} = \alpha e^{-k_1 t} + (1-\alpha)e^{-k_2 t} \quad (31)$$

onde k_1 e k_2 são as constantes de velocidade dos processos rápido e lento respectivamente, sendo que α , k_1 e k_2 podem ser estimados graficamente (Yu et al., 1988).

A Tab. 5 reúne os valores de k_1 e k_2 calculados para cada uma das curvas da Fig. 21. Como os valores de α dependem da extensão da fotoisomerização e os períodos de irradiação das amostras da Fig. 21 não são os mesmos, os valores de α não foram calculados nestes casos. Pode-se observar nesta tabela que mesmo a constante de velocidade mais elevada obtida nas matrizes poliméricas sólidas é cerca de cem vezes menor que a menor

Tabela 5. Constantes de velocidade de isomerização térmica do DAB em matrizes poliméricas a 30 °C

Matriz polimérica	k_1 (min^{-1})	k_2 (min^{-1})
PS	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$
PMMA	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$
PVAc	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$
PVA	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$

constante de velocidade que pode ser determinada em solventes polares ($1,96 \text{ min}^{-1}$).

O segundo aspecto que se destaca na Fig. 21 é o grande aumento na velocidade de isomerização térmica induzido pela matriz de PVA em relação às velocidades observadas nas matrizes de PVAc, PS e PMMA. Este efeito é similar ao aumento de velocidade produzido pelos solventes hidroxilados, discutido no ítem anterior e pode ser atribuído principalmente à estabilização do estado excitado do isômero trans do DAB por formação de pontes de hidrogênio e por interações dipolares com as hidroxilas do PVA,

como evidenciam os deslocamentos espectrais do DAB observados nesta matriz. As pequenas diferenças observadas entre as matrizes de PVAc, PS e PMMA, indicam que os efeitos de estabilização obtidos nestas matrizes não são muito diferentes, o que pode ser constatado pelos deslocamentos espectrais observados nestes casos.

5. SONDAGEM FOTOCROMÁTICA DO ENVELHECIMENTO FÍSICO DE MATRIZES DE PS E PMMA.

O resfriamento de um polímero amorfo partindo-se de sua temperatura de fusão, produz um aumento acentuado de sua viscosidade e de seu módulo de elasticidade conforme a temperatura se aproxima da T_g . Próximo da T_g , as moléculas do polímero necessitam de tempos relativamente curtos para atingir a sua conformação e grau de empacotamento de equilíbrio. Conforme a temperatura é reduzida abaixo da T_g , as moléculas são "congeladas" em um estado fora do equilíbrio caracterizado termodinamicamente por uma energia e um volume maiores do que os do estado de equilíbrio à mesma temperatura. Este excesso de volume é atribuído à diferença entre o volume livre no estado vítreo e o volume livre no estado de equilíbrio (Royal et. al., 1992).

Apesar dos movimentos moleculares de rotação e translação no estado vítreo serem muito menores em relação à região viscoelástica logo acima de T_g , as macromoléculas do polímero vítreo continuam sofrendo rearranjos conformacionais e um aumento do grau de empacotamento (densificação). Este fenômeno é usualmente estudado em função do tempo de "annealing" à temperatura constante (abaixo de T_g) e é chamado de envelhecimento físico. Além da densificação, as propriedades mecânicas do polímero também mudam com o envelhecimento físico: o material se torna mais rígido e quebradiço; diminuem a resistência ao impacto,

a energia de fratura, a elasticidade e a ductibilidade.

A pesquisa nesta área está dirigida tanto aos aspectos experimentais (Sung et. al., 1981; Royal et. al., 1992) como aos aspectos teóricos (Struik, 1978). Entre os estudos experimentais são realizadas medidas volumétricas, entalpimétricas, mecânicas e dielétricas. Porém as informações obtidas por estas técnicas são de natureza macroscópica. Como o envelhecimento físico está relacionado com o desaparecimento e a redução de volumes livres, é de grande interesse a obtenção de informações a nível microscópico que possam ser relacionadas à distribuição de volumes livres dos polímeros. Com este objetivo, o DAB e o $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ foram utilizados como sondas fotocromáticas neste trabalho para estudar o envelhecimento físico em matrizes vítreas de PS e PMMA. Para isso foram analisadas as cinéticas de fotoisomerização destas sondas dispersas nas matrizes poliméricas.

As cinéticas de fotoisomerização do DAB e do $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ em matrizes vítreas podem ser realizadas em escalas de tempo de 2 a 30 vezes menores que a das cinéticas de isomerização térmica destas sondas (de Oliveira e Atvars, 1987, 1990 B), e assim são mais convenientes para o estudo do envelhecimento físico, uma vez que a ocorrência deste fenômeno durante a realização das medidas pode acarretar erros significativos dependendo da matriz estudada e da temperatura (Sung et. al., 1983). Com relação a esta técnica, Sung et al. (1981) e Royal et al. (1992), mostraram que conforme o envelhecimento físico de polímeros vítreos ocorre, a fotoisomerização de sondas moleculares é progressivamente impedida, refletindo o desaparecimento ou a diminuição do tamanho de volumes livres acima de um certo tamanho crítico, necessário para permitir a mudança de conformação interna das sondas.

Os filmes de PS e PMMA foram submetidos a um processo de "quenching" de 120°C ($\cong T_g + 10^\circ\text{C}$ para o PS e $\cong T_g + 20^\circ\text{C}$ para o PMMA) até a temperatura do N_2 líquido, onde foram mantidos até a

realização das medidas espectroscópicas. Os dois polímeros foram em seguida submetidos a um processo de "annealing" a $70 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\cong T_g - 40 \text{ }^\circ\text{C}$ para o PS e $\cong T_g - 30$ para o PMMA) por 122 horas. Através deste procedimento, os dois polímeros foram submetidos a exatamente a mesma história térmica e as diferenças de temperatura em relação à T_g durante o "annealing" são praticamente as mesmas. Nestas condições, as diferenças observadas por sondagem fotocromática entre o envelhecimento dos dois polímeros podem ser atribuídas principalmente às propriedades inerentes aos polímeros (mobilidade e redistribuição de volumes livres) do que às diferenças nos tratamentos experimentais.

As Figs. 22 e 23 mostram os efeitos do "annealing" e do "quenching" das matrizes de PS e PMMA sobre as curvas cinéticas de primeira ordem das reações de fotoisomerização em relação às curvas obtidas logo após a preparação e secagem dos filmes. O primeiro aspecto que se ressalta nestas figuras é o de que todas as curvas se desviam do comportamento linear de primeira ordem, apresentando um trecho associado a uma reação relativamente rápida seguida de um trecho associado a uma reação lenta. Como no caso das isomerizações térmicas em polímeros vítreos, este comportamento tem sido modelado de forma simplificada como a soma de duas exponenciais. A equação correspondente a este modelo é

$$\frac{A_t}{A_o} = \alpha e^{-k_1 t} + (1-\alpha)e^{-k_2 t} \quad (32)$$

que é análoga à eq. 31. Nesta equação k_1 é a constante de velocidade associada com o trecho rápido da curva e é interpretada como sendo equivalente à constante de velocidade simples encontrada em soluções diluídas, enquanto que k_2 é a constante

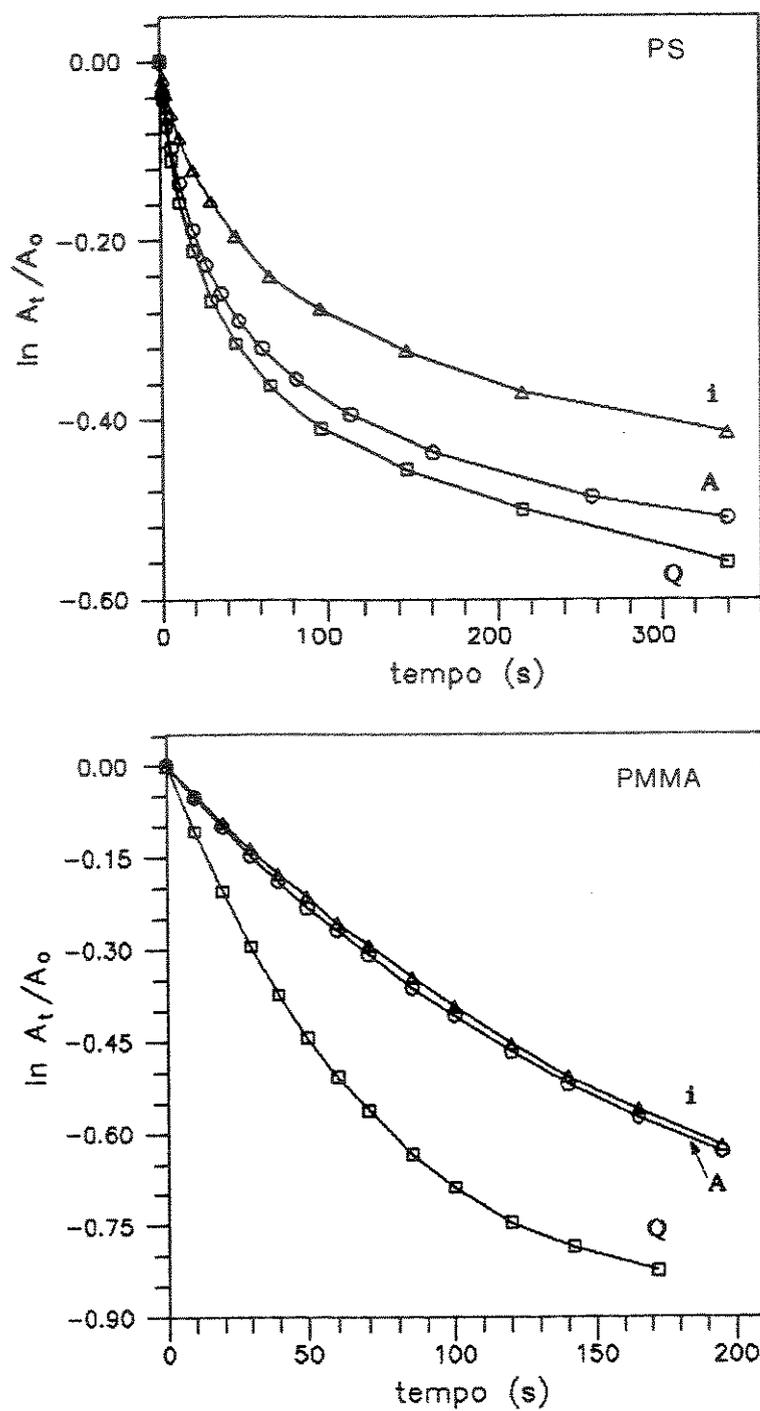


Figura 22. Curvas cinéticas de primeira ordem para a reação de fotoisomerização do DAB em matrizes de PS e PMMA. (i): após a preparação e secagem dos filmes, (A): após o "annealing" dos filmes, (Q): após o "quenching" dos filmes. $T = 30^{\circ}\text{C}$. Para detalhes veja o texto.

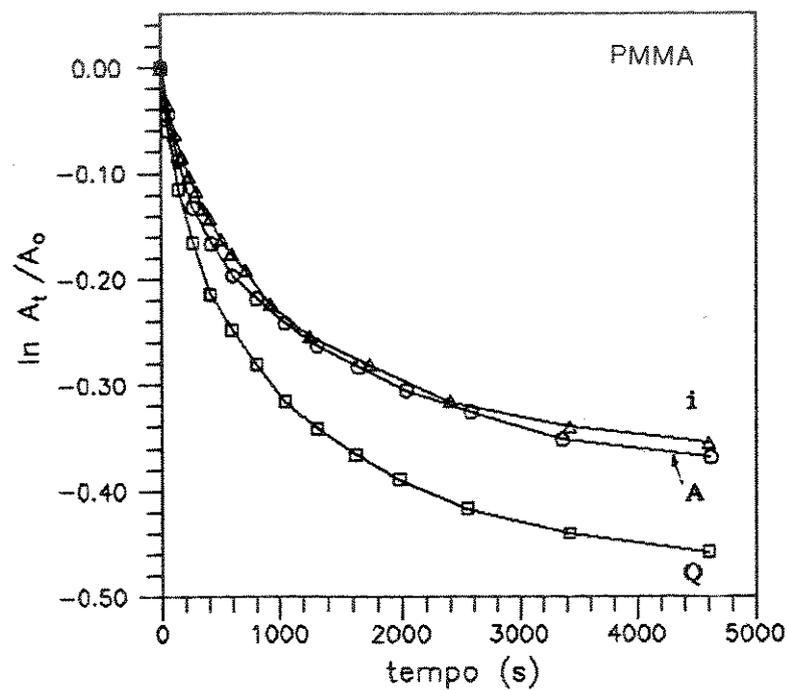
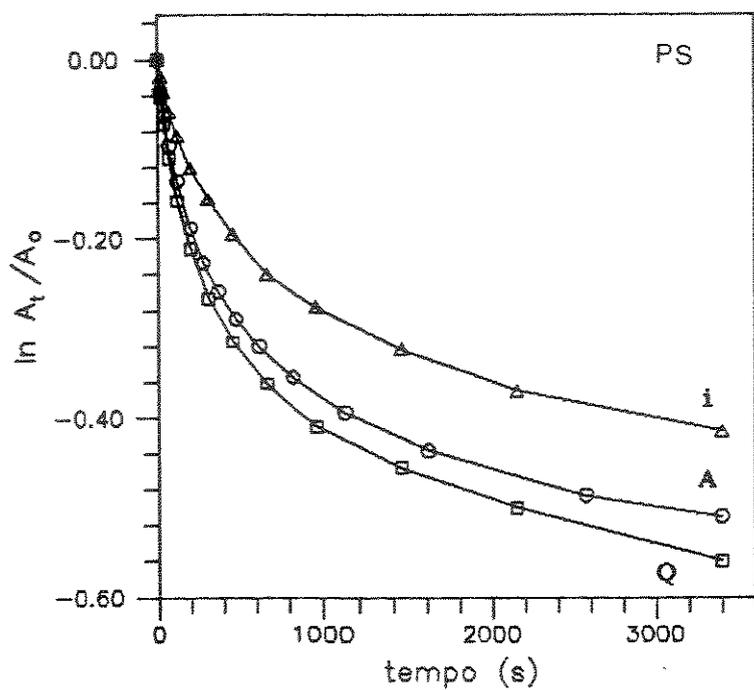


Figura 23. Curvas cinéticas de primeira ordem para a reação de fotoisomerização do $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ em matrizes de PS e PMMA. (i): após a preparação e secagem dos filmes, (A): após o "annealing" dos filmes, (Q): após o "quenching" dos filmes. $T = 30^\circ\text{C}$. Para detalhes veja o texto.

associada ao trecho lento da curva e é atribuída a mobilidades ou volumes livres menores na matriz vítrea.

A Tab. 6 reúne os valores de k_1 e k_2 correspondentes a cada uma das curvas das Figs. 22 e 23 (os valores de α não foram calculados nestes casos pela mesma razão apresentada no item 3). Nestes resultados pode-se observar várias características importantes. Em primeiro lugar, verifica-se que em todos os casos o "quenching" dos polímeros leva a um aumento acentuado das velocidades de isomerização associadas com as frações de moléculas que isomerizam mais rapidamente (valores de k_1), enquanto que as frações de moléculas que isomerizam mais lentamente (valores de k_2), são menos afetadas em relação às velocidades iniciais de isomerização. Este resultado indica que o quenching leva a um aumento predominante dos volumes livres de maior dimensão, afetando em menor extensão os volumes livres menores, nos quais as velocidades de isomerização das sondas são também menores.

Em segundo lugar, verifica-se que o "annealing", após o "quenching" das amostras, leva a uma diminuição das velocidades de isomerização associadas com as frações de moléculas que isomerizam mais rápido (k_1), enquanto que as frações de moléculas associadas com k_2 apresentam uma alteração pequena de velocidade em relação às velocidades observadas após o "quenching". Este resultado indica que o "annealing" das amostras por 122 horas provoca uma redução predominante dos volumes livres de maior dimensão nos quais as sondas isomerizam mais rapidamente.

Estes resultados estão em concordância com os resultados obtidos por Victor e Torkelson (1986), que mostraram com o uso de sondas fotocromáticas, que o "annealing" de amostras de PS a 60 °C resulta em um decréscimo mais acentuado dos volumes livres maiores. Verifica-se também nas Figs. 22 e 23 que o "annealing"

Tabela 6. Constantes de velocidade correspondentes aos trechos rápido (k_1) e lento (k_2) das curvas cinéticas de primeira ordem das Figs. 22 e 23

k_1 (10^{-3}) (min^{-1})	PS		PMMA	
	DAB	Hg(HDz) ₂	DAB	Hg(HDz) ₂
inicial	3,8	0,53	4,0	0,37
"annealing"	9,3	0,86	4,2	0,43
"quenching"	13,3	0,95	9,4	0,58
k_2 (10^{-3}) (min^{-1})	PS		PMMA	
	DAB	Hg(HDz) ₂	DAB	Hg(HDz) ₂
inicial	3,1	0,038	2,0	0,019
"annealing"	3,4	0,039	2,0	0,024
"quenching"	4,7	0,046	1,5	0,020

amostrado tanto pelo DAB como pelo Hg(HDz)₂, reduz drasticamente as velocidades associadas a k_1 no PMMA fazendo com que as curvas após o annealing praticamente se sobreponham às curvas iniciais. Este resultado indica que após este tratamento térmico o PMMA se encontra mais próximo de seu estado de equilíbrio termodinâmico em relação à conformação e à distribuição das cadeias no sólido.

Por outro lado na matriz de PS o "annealing" nas mesmas condições provoca uma redução significativamente menor nas velocidades associadas a k_1 e a curva cinética obtida se encontra ainda bastante afastada da curva inicial. Este resultado indica

que a velocidade de envelhecimento do PS amostrada por estas duas sondas é menor que a velocidade de envelhecimento do PMMA submetido à mesma história térmica e está em concordância com os resultados obtidos por Royal et al. (1992), que verificaram com o uso de várias sondas fotocromática, que a velocidade de envelhecimento do PS a 50 °C é apenas ligeiramente superior velocidade de envelhecimento a 25 °C, enquanto que o aumento na temperatura de envelhecimento de 25 para 60 °C em PMMA produz um aumento acentuado da velocidade de envelhecimento deste polímero.

Verifica-se ainda nas Figs. 22 e 23 que as curvas de fotoisomerização do $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ nos dois polímeros desviam-se mais da linearidade do que as curvas de fotoisomerização do DAB nas mesmas condições. Este resultado evidencia que o $\text{Hg}(\text{HDz})_2$, por apresentar um volume molecular de van der Waals maior que o do DAB, é influenciado em maior extensão pela distribuição de volumes livres da matriz. Além disso, as velocidades de fotoisomerização do $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ nas duas matrizes poliméricas é muito menor do que a velocidade de fotoisomerização do DAB nas mesmas condições de tratamento térmico (de 10 a 14 vezes maior no PS e de 10 a 16 vezes maior no PMMA em relação aos valores de k_1 ; de 81 a 102 vezes maior no PS e de 75 a 95 vezes maior no PMMA em relação aos valores de k_2). Este resultado reflete as diferentes influências das matrizes nas reações de fotoisomerização em função dos diferentes volumes livres exigidos pelas sondas para que as mudanças de geometria possam ocorrer. (de Oliveira e Atvars, 1991-A).

Foram obtidos termogramas por DSC das amostras de PS e PMMA após o "quenching" e após o "annealing" nas mesmas condições descritas acima. Estes termogramas estão apresentados na Fig. 24 para os filmes contendo DAB. (Os termogramas dos filmes contendo $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ são qualitativamente idênticos).

Os termogramas após o "quenching" mostram uma mudança de

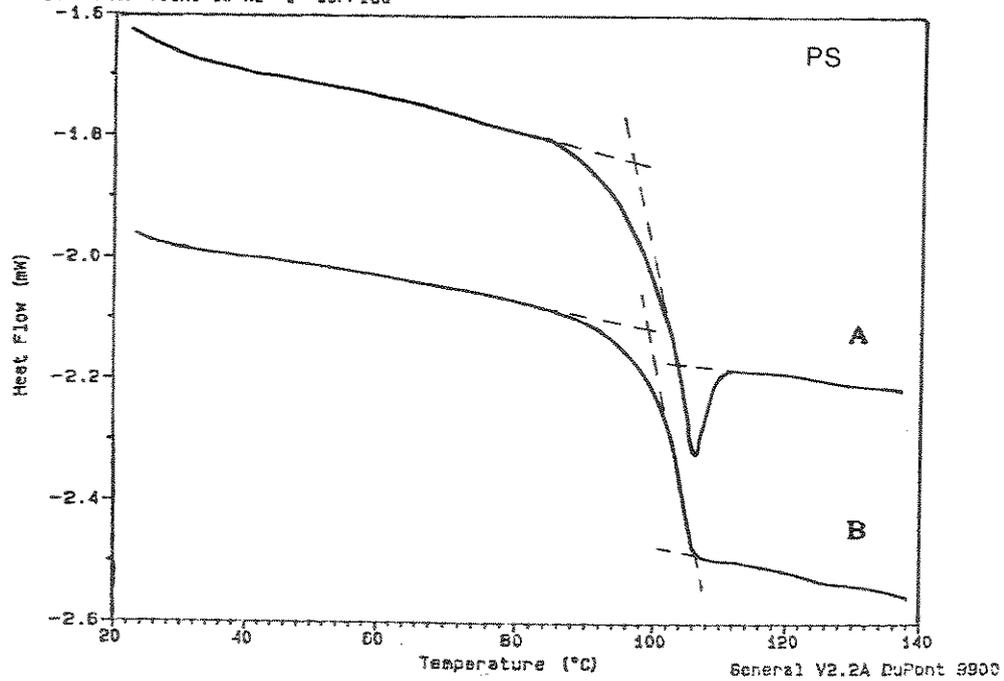
linha base típica de transições vítreo-elastômero. Os valores de T_g calculados pelo método de intersecção de tangentes, como está indicado na Fig. 24, são iguais a 109°C para o PS e a 92°C para o PMMA. Verifica-se que após o "annealing" os termogramas passam a apresentar um pico endotérmico próximo ao fim da transição vítrea e que este pico está ausente nos termogramas após o "quenching". Este pico, que muitas vezes leva a uma atribuição incorreta da T_g como sendo a fusão do polímero, pode ser atribuído à relaxação de segmentos de cadeia cujo movimento estava impedido pela tensão conformacional da matriz no estado vítreo (Panke e Wunderlich, 1974; Glans e Turner, 1981; Aras e Richardson, 1989).

A eliminação do pico endotérmico após o "quenching" reflete o aparecimento de sítios de volume livre suficientemente grandes para permitir que os movimentos moleculares dos segmentos de cadeia do polímero ocorram de forma contínua durante o aquecimento da amostra (Rappon et al., 1991). Este resultado está de acordo com os resultados obtidos por sondagem fotocromática mostrados nas Figs. 22 e 23 que também mostram o surgimento de volumes livres maiores após o "quenching" dos polímeros, confirmando assim a sensibilidade destas sondas fotocromáticas as variações na distribuição de volumes livres resultantes do envelhecimento físico de polímeros vítreos.

Sample: PS+AM
Size: 5.6500 mg
Method: DSC-10C/min
Comment: fluxo de N2 1° corrida

DSC

File: A: PSAM.01
Operator: Cassia
Run Date: 17-Apr-91 15:29



Sample: PMMA+AM
Size: 4.0400 mg
Method: DSC-10C/min
Comment: fluxo de N2

DSC

File: A: PMMAAM.01
Operator: Cassia
Run Date: 18-Apr-91 15:54

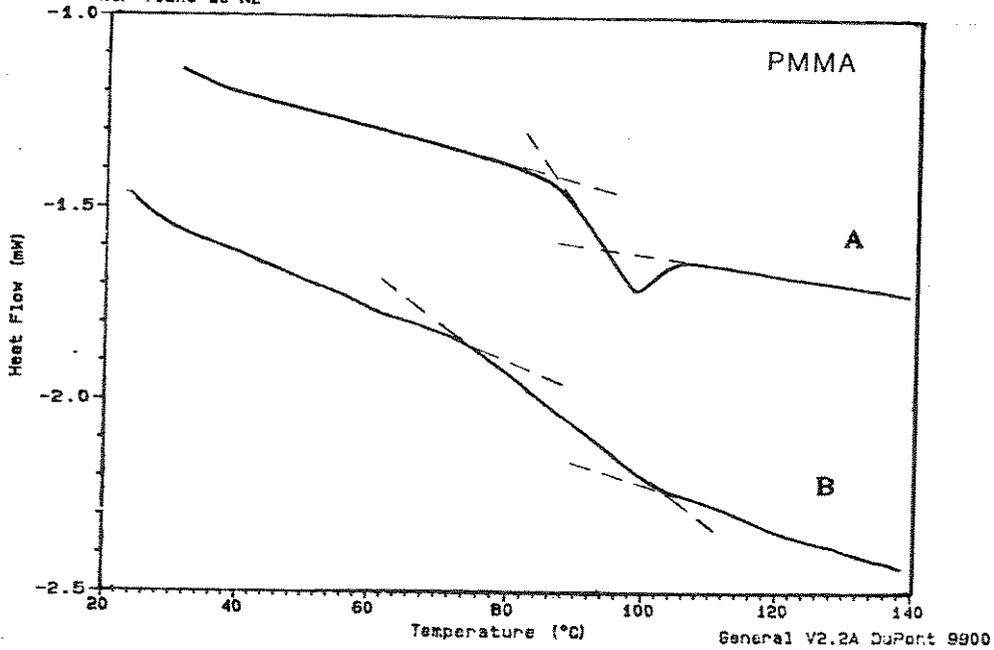


Figura 24. Termogramas do PS e do PMMA contendo 0,02% de DAB
(A): após o "annealing", (B): após o "quenching".

6. SONDAGEM FOTOCROMÁTICA DA DINÂMICA CONFORMACIONAL DO PVAc

Com o objetivo de verificar se a dinâmica conformacional de matrizes poliméricas pode ser estudada através da sua influência sobre os processos fotocromáticos do DAB, foram acompanhadas as cinéticas de isomerização térmica desta sonda dispersa em matrizes de PVAc de alto e baixo pesos moleculares (PVAc-A e PVAc-B) em função da temperatura.

As reações fotocromáticas foram analisadas numa faixa de temperatura de 18 a 39 °C, que envolve experimentos com os polímeros nos estados vítreo e elastomérico.

6.1 DETERMINAÇÃO DA T_g POR DSC

As T_gs do PVAc-A e do PVAc-B foram determinadas por DSC. Os termogramas de cada um dos polímeros foram obtidos em duas sequências de aquecimento (figs. 25 e 26). As curvas A foram obtidas a 10 °C/min após o "annealing" das amostras à temperatura ambiente por 7 dias. Para a obtenção das curvas B as mesmas amostras foram resfriadas de 90 a - 30 °C a 30 °C/min ("quenching") e reaquecidas à mesma velocidade inicial.

De forma semelhante ao que se observa nos DSCs do PS e do PMMA, comentados anteriormente (fig.24), a primeira corrida após o "annealing" apresenta um pico endotérmico que tem sua intensidade bastante reduzida após o "quenching", na segunda corrida. Da mesma forma estes picos podem ser atribuídos à relaxação de segmentos de cadeia que se encontram sob tensão no estado vítreo. Esta tensão é bastante reduzida ou praticamente eliminada após o "quenching" do polímero como consequência do surgimento de volumes livres que permitem a movimentação destes segmentos que antes se encontravam restritos.

Sample: PVAC (A)
Size: 8.7500 mg
Method: dsc-10°C/min
Comment: Fluxo de N2

DSC

File: A: PVAC-A-20.02
Operator: Cassia
Run Date: 9-Mar-92 15:10

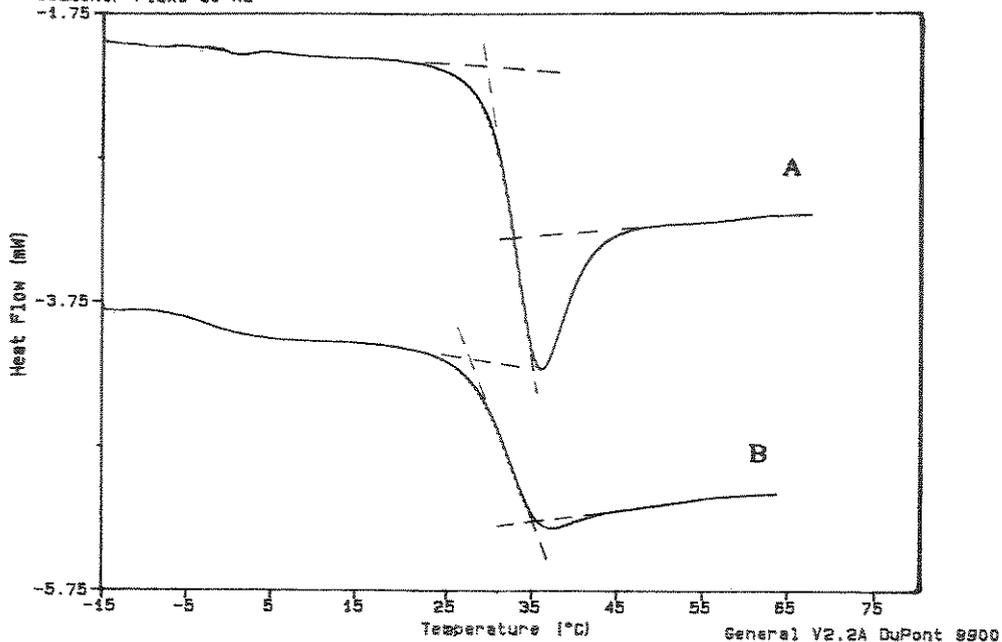


Figura 25. Termograma do PVAC-A contendo 0,02% de DAB obtido por DSC. Curva A: após "annealing" Curva B: Após "quenching". Velocidade de corrida = 10 °C/min. Para detalhes veja o texto.

Sample: PVAC (B)
Size: 11.5200 mg
Method: dsc-10°C/min
Comment: Fluxo de N2

DSC

File: A: PVAC-B-10.02
Operator: Cassia
Run Date: 9-Mar-92 15:33

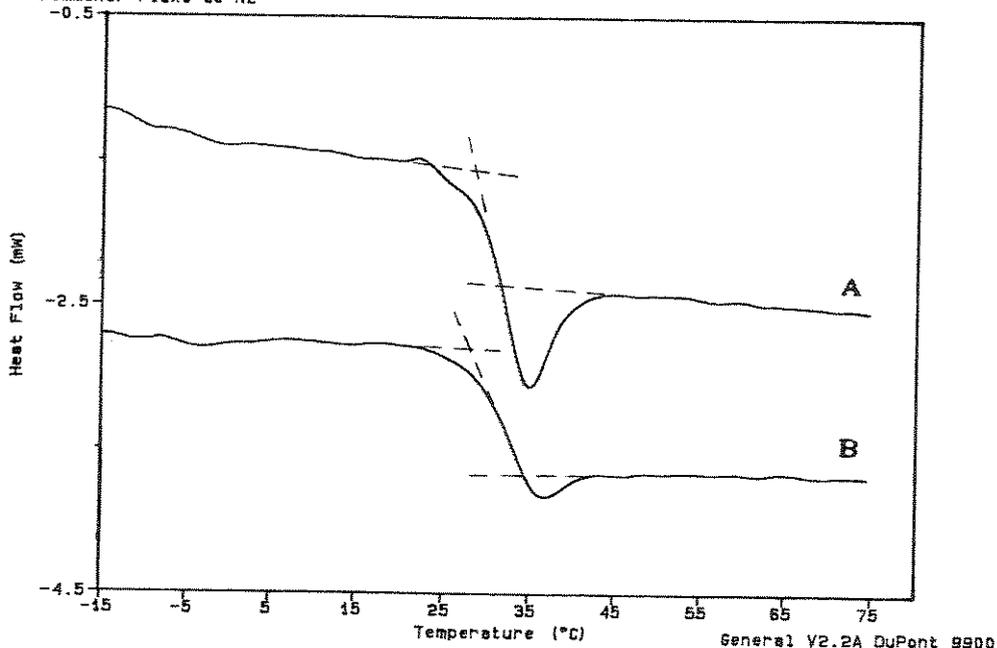


Figura 26. Termogramas do PVAC-B contendo 0,02% de DAB Obtido por DSC. Curva A: após "annealing". Curva B: após "quenching". Velocidade de corrida = 10 °C/min. Para detalhes veja o texto.

Os valores de T_g calculados a partir das duas curvas das Figs. 25 e 26 estão reunidos na Tabela 5. Os limites superiores e inferiores de T_g foram determinados através do método de intersecção de tangentes, como está representado nas Figs. 25 e 26. Os valores da tabela 5 são as médias aritméticas destes limites. Estes valores concordam satisfatoriamente com os valores de T_g citados na literatura para o PVAc: 28 a 33°C (Brandrup e Immergut, 1975; Tager, 1978; Ferry, 1980; Mathod, 1984) e pelo fabricante: 30 °C (Aldrich Chem. CO.).

Tabela 51. Valores de T_g para o PVAc-A e PVAc-B determinados por DSC a partir das curvas das Figs. 25 e 26

	T_g (°C) Curva A	T_g (°C) Curva B
PVAc-A	31	32
PVAc-B	29	31

Embora a T_g de polímeros aumente com o aumento do peso molecular em consequência da diminuição da fração de volumes livres associados a pontas de cadeia, a T_g em um polímero com cadeias de baixa flexibilidade cinética passa a apresentar um valor constante a partir de massas moleculares de 1.200 a 40.000 (Tager, 1978). Assim as diferenças de 1 a 2 graus entre os valores de T_g do PVAc-A e do PVAc-B não podem a princípio ser atribuídas à diferença de pesos moleculares dos polímeros mas sim à incerteza das determinações experimentais que pode ser estimada em ± 2 °C. Aparentemente a presença de 0,02% em massa de DAB nas matrizes de PVAc não leva a uma redução da T_g dos polímeros por efeito plastificante detectável por DSC.

6.2 EFEITO DA TEMPERATURA

A dependência das reações de isomerização térmica do DAB com a temperatura nas matrizes de PVAc-A e PVAc-B está apresentada nas Figs. 27.A e 27.B para temperaturas variando de 3 em 3 graus de 18 a 39°C. Observa-se que o aumento das velocidades de reação com a temperatura é bastante semelhante nas duas matrizes de PVAc. Um exame mais detalhado das curvas cinéticas das Figs. 27.A e 27.B pode ser feito nas Figs. 28 e 29 onde as curvas para o PVAc-A e PVAc-B foram plotadas separadamente para cada temperatura de reação. Observa-se nestas figuras que nas temperaturas de 18 a 27 °C há um claro desvio das reações em relação à cinética de primeira ordem monoexponencial semelhante aos desvios observados anteriormente nas matrizes vítreas de PS, PMMA e PVA. Verifica-se em segundo lugar que estes desvios diminuem com o aumento da temperatura sendo que a representação monoexponencial é atingida a partir da curva a 30 °C no PVAc-B e a partir de 33 °C no PVAc-A.

As transições entre as cinéticas de primeira ordem monoexponenciais e multiexponenciais ocorrem em faixas de temperatura de 27 a 30 °C no PVAc-B e 30 a 33 °C no PVAc-A. As constantes de velocidade de primeira ordem correspondentes aos trechos lineares das Figs. 28 e 29 estão apresentadas na Tab. 6. A Fig. 30 mostra a variação das constantes de velocidade da Tab. 6 com a temperatura.

Um outro aspecto da mudança de comportamento da sonda fotocromática acima e abaixo da T_g das matrizes de PVAc pode ser observada nos gráficos logarítmicos da constante de velocidade de isomerização térmica em função do inverso da temperatura na Fig. 31. Observa-se nesta figura um desvio em relação ao comportamento linear previsto pela equação de Arrhenius. Verifica-se que

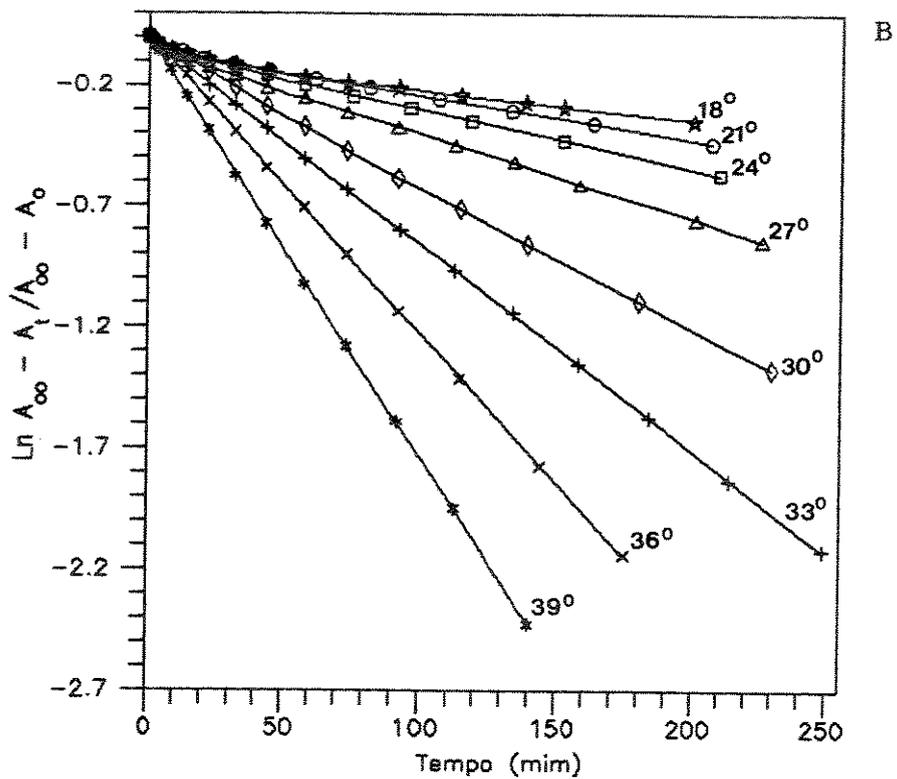
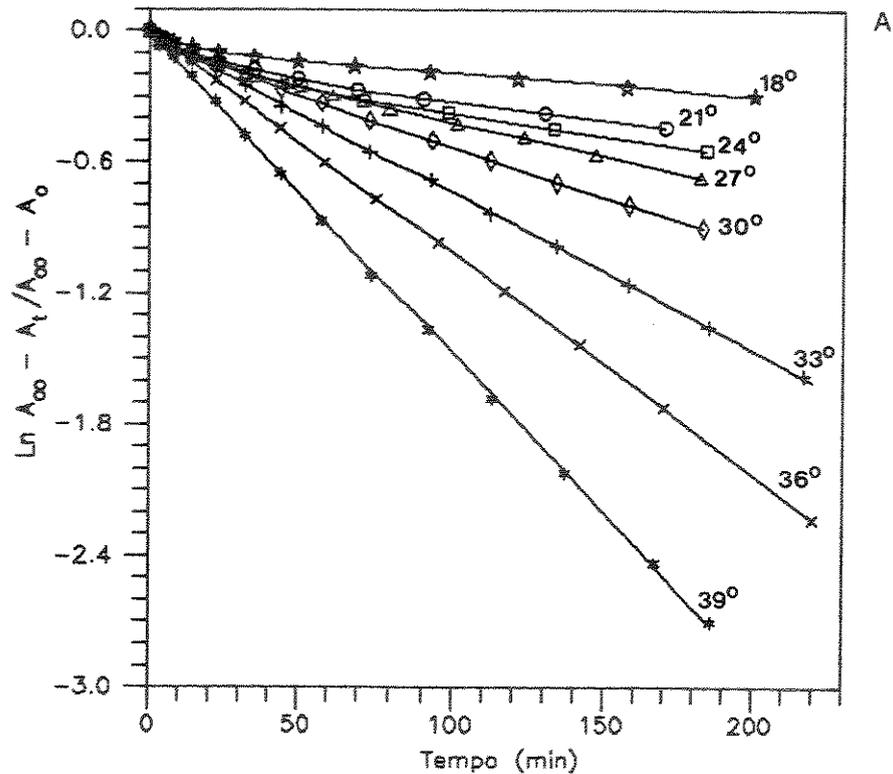


Figura 27. Curvas cinéticas de primeira ordem das reações de isomerização térmica do DAB disperso em matrizes de PVAc-A (A) e de PVAc-B (B) em função da temperatura.

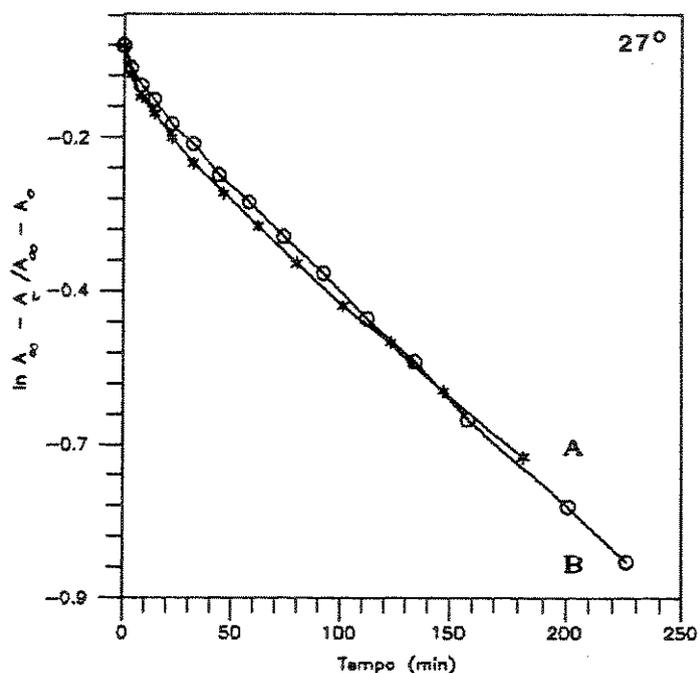
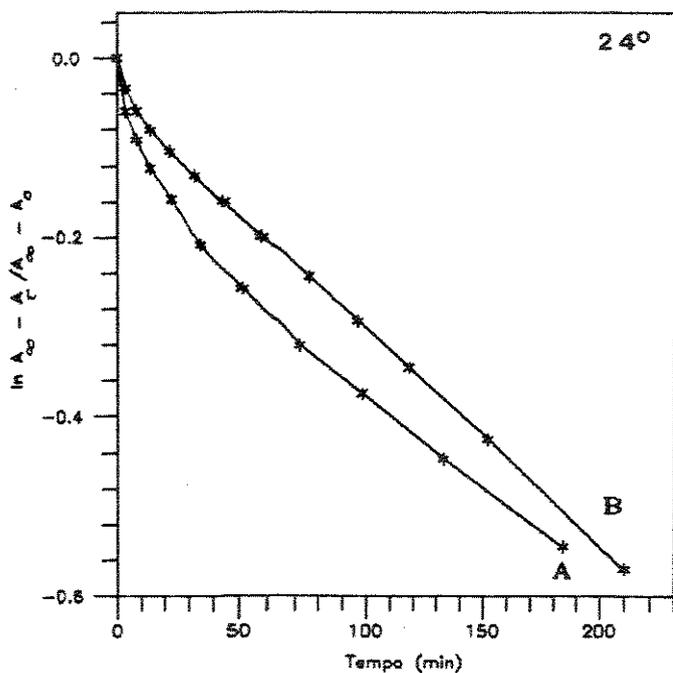
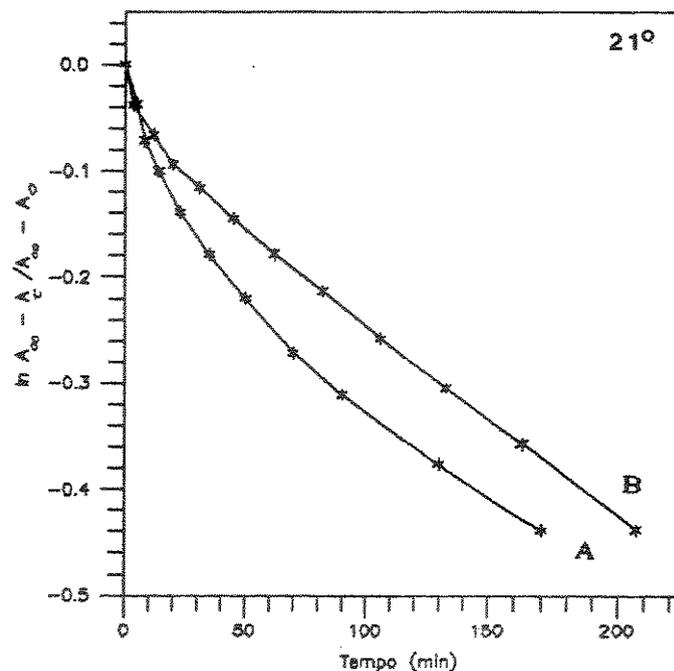
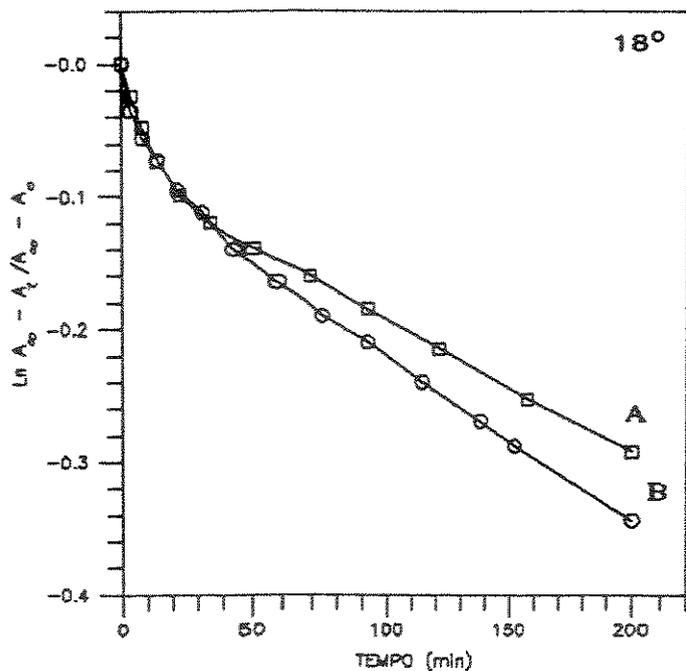


Figura 28. Curvas cinéticas de primeira ordem das reações de isomerização térmica do DAB disperso em matrizes de PVAc em função da temperatura. Comparação entre as curvas obtidas a uma mesma temperatura nas matrizes de peso molecular alto (A) e baixo (B).

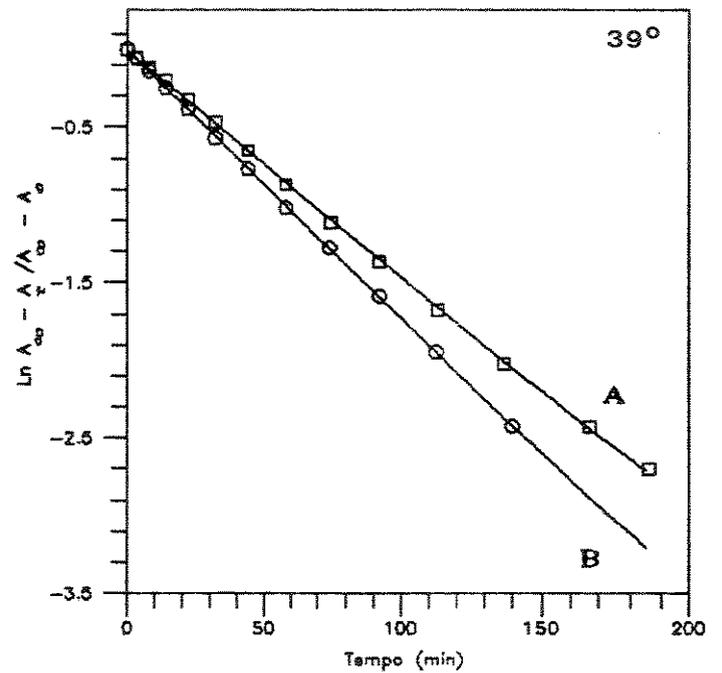
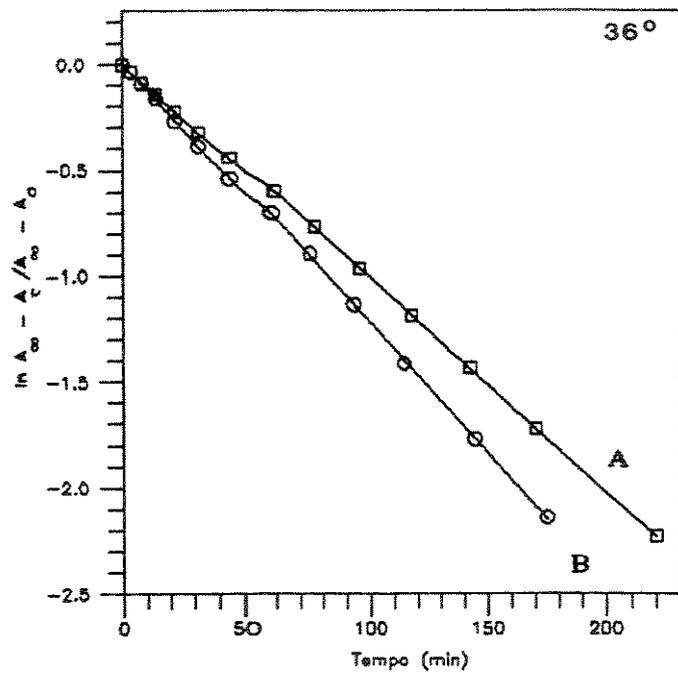
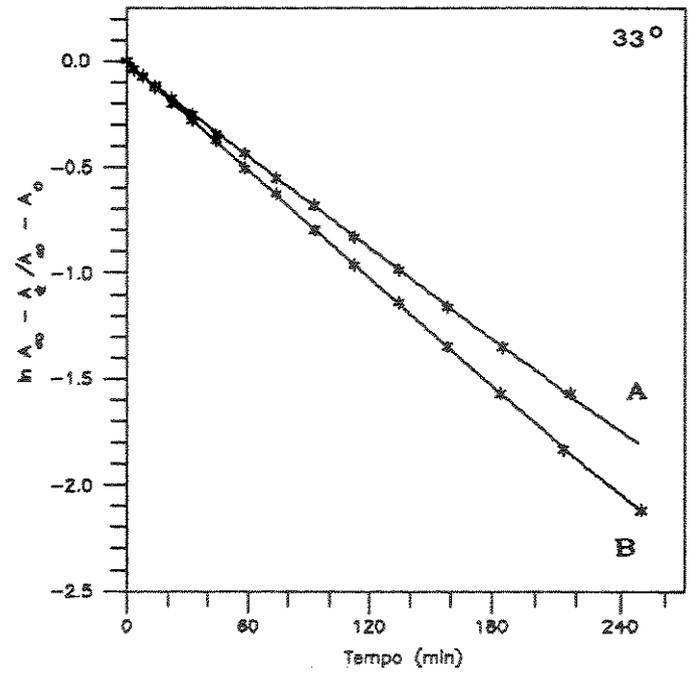
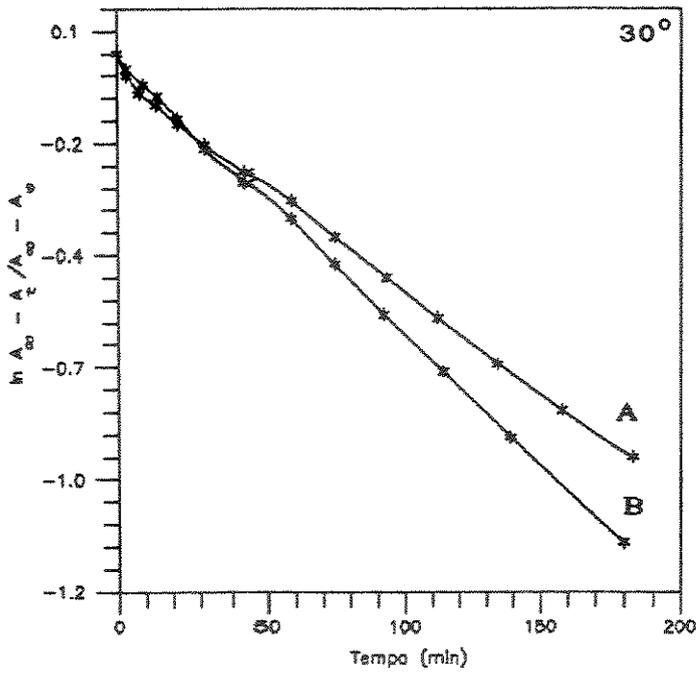


Figura 29. Curvas cinéticas de primeira ordem da isomerização térmica do DAB disperso em matrizes de PVAc em função da temperatura. Comparação entre as curvas obtidas nas matrizes de peso molecular alto (A) e baixo (B).

TABELA 6 . Constantes de velocidade de isomerização térmica do DAB em matrizes de PVAc em função da temperatura

Temperatura °C	PVAc-A k (min ⁻¹)	PVAc-B k (min ⁻¹)
18	1,08 . 10 ⁻³	1,47 . 10 ⁻³
21	1,43 . 10 ⁻³	1,81 . 10 ⁻³
24	2,01 . 10 ⁻³	2,55 . 10 ⁻³
27	2,98 . 10 ⁻³	3,85 . 10 ⁻³
30	4,67 . 10 ⁻³	5,98 . 10 ⁻³
33	7,03 . 10 ⁻³	8,83 . 10 ⁻³
36	10,3 . 10 ⁻³	12,5 . 10 ⁻³
39	14,3 . 10 ⁻³	17,2 . 10 ⁻³

acima da T_g dos polímeros as curvas tendem a um comportamento linear, enquanto que abaixo da T_g as curvas se desviam da linearidade, refletindo uma diminuição gradual das E_{at} amostradas pela sonda. A variação dos valores de E_{at} pode ser analisada nos dados da Tab. 7 que relaciona as E_{at} calculadas para intervalos de temperatura de 3 °C ao longo da faixa de temperatura estudada.

A ocorrência de cinéticas de primeira ordem monoexponenciais apenas acima da T_g, associadas com reações fotocromáticas em matrizes poliméricas, já foi observada anteriormente em outros trabalhos (Gardlund, 1968; kryszewski, 1980; Sandreczki e Brown, 1988; Rappon, 1991)

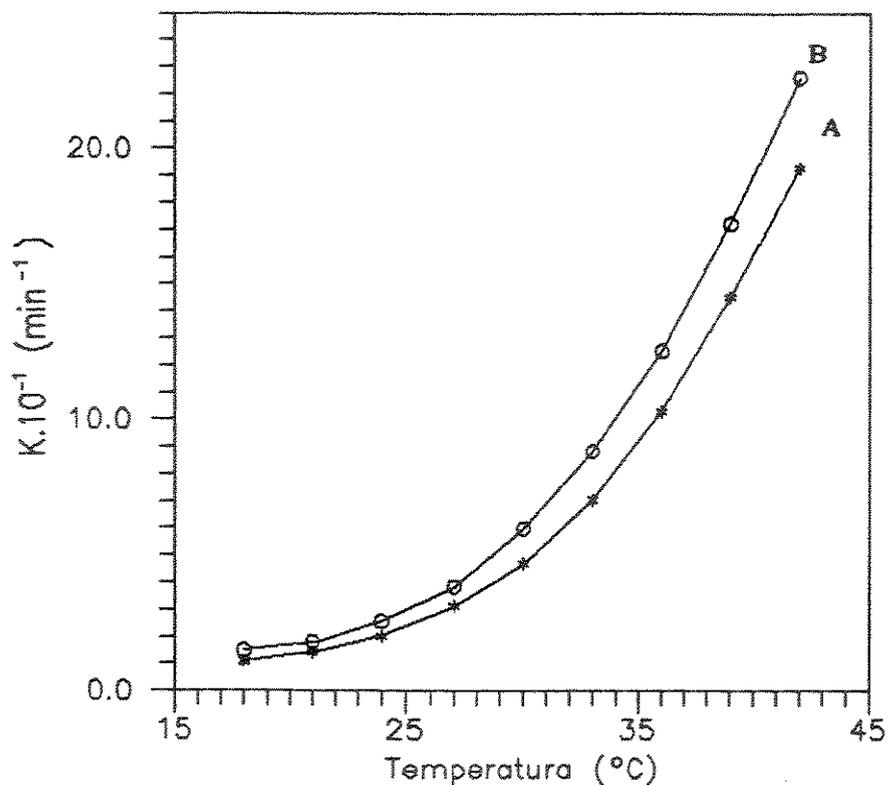


Figura 30. Variação da constante de velocidade de primeira ordem da reação de isomerização térmica do DAB em matrizes de PVAc-A (A) e PVAc-B (B).

Para se interpretar os desvios observados nas matrizes de PVAc, pode-se considerar que de uma forma geral a reorientação interna de sondas fotocromáticas é contraposta pela barreira de energia intramolecular para a mudança de conformação e pela resistência intermolecular de origem viscosa imposta pela matriz (Bahar et al., 1990). De fato com base em dados experimentais (Vandendriessche et al., 1985) verifica-se que em uma matriz de moléculas pequenas ou oligoméricas a E_{at} é igual à soma da (i) E_{at} para as transições rotacionais intramoleculares da sonda e (ii) E_{at} associada com a viscosidade do meio. Porém para sondas dispersas em polímeros sólidos, a dependência da mobilidade da sonda com a temperatura é uma característica apenas da matriz onde a sonda se encontra, isto é, a mobilidade da matriz polimérica é o fator que controla quase que totalmente os movimentos da sonda.

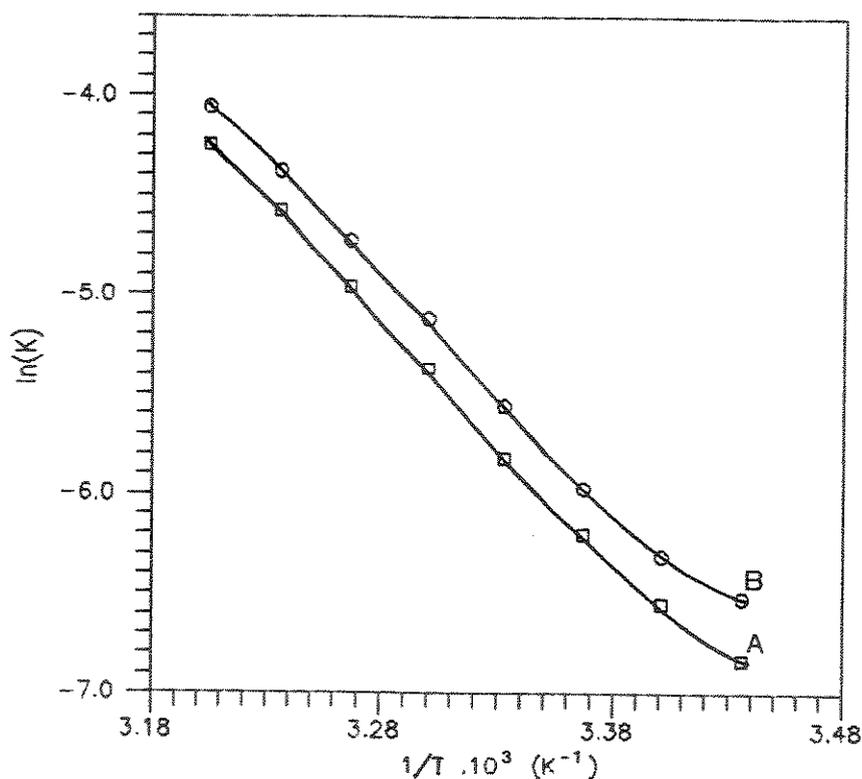


Figura 31. Gráficos de Arrhenius para as isomerizações térmicas do DAB em matrizes de PVAc-A (A) e de PVAc-B (B).

A primeira descrição do acoplamento da mobilidade de sondas com a mobilidade da matriz é dada pelo modelo de difusão de defeitos de Glarum (1960). Este modelo foi melhor explorado num trabalho posterior de Anderson e Ulman (1967) que considera que o ambiente em torno de cada molécula sonda flutua com o tempo, sendo que estas flutuações afetam de maneira crítica as probabilidades de orientação das moléculas sonda. As flutuações do ambiente no modelo de Anderson e Ulman estão associadas com as flutuações de volume livre.

TABELA 7. Variação da energia de ativação do DAB em matrizes de PVAc em função de intervalos de temperatura de 3 graus

Intervalos de temperatura ($^{\circ}$ C)	Eat. (kcal/mol) PVAc-A	Eat. (kcal/mol) PVAc-B
18 - 21	15,9	11,8
21 - 24	19,7	19,8
24 - 27	23,2	24,3
27 - 30	24,1	26,5
30 - 33	25,1	23,9
33 - 36	23,9	21,8
36 - 39	21,8	20,4

Mais recentemente Bahar et al. (1990) propuseram um novo modelo para a investigação das transições conformacionais internas acopladas às flutuações de volume livre da matriz baseado no modelo de Anderson. Este modelo considera a existência de dois estados associados com o ambiente (ou matriz): um estado lento e um estado rápido. Estes estados são uma primeira aproximação da situação mais realista de uma distribuição de volumes livres. Esta aproximação entretanto se mostra conveniente para a análise do comportamento de sondas cuja reação fotocromática não ocorre a menos que o ambiente forneça um volume livre suficientemente grande para que os rearranjos geométricos da sonda possam ocorrer. Esta pode ser considerada a situação associada com a isomerização cis-trans do DAB como foi comentado anteriormente. Uma suposição fundamental nesta teoria é a de que as transições conformacionais

das moléculas sonda podem assumir diferentes velocidades dependendo da natureza rápida ou lenta da vizinhança imediata da matriz, enquanto que as reorientações ou flutuações de volume livre da matriz não são afetadas pelo estado isomérico da sonda.

O modelo de Bahar considera que a vizinhança imediata das moléculas sonda flutua ao longo do tempo originando um aumento ou decréscimo temporal do volume livre. Esta flutuação de volume livre por sua vez modula as velocidades de rearranjo intramolecular da sonda. Assim ao invés de um modo de relaxação simples que represente a isomerização cis-trans, a relaxação da sonda passa a depender da soma de dois efeitos distintos: um associado com a energia intramolecular e outro associado com as flutuações de volume livre.

Em uma matriz rápida, como por exemplo um solvente líquido, a dependência da velocidade de isomerização passa a exibir a contribuição aditiva do coeficiente de fricção médio da matriz e da barreira de potencial intramolecular. Em uma matriz lenta porém, a restrição viscosa da matriz à mobilidade da sonda é muito elevada e este fator passa a governar a velocidade de isomerização da sonda, que será menor ou igual à velocidade de flutuação de volumes livres da matriz. Este modelo explica a dependência com a temperatura do tipo WLF observada nas reações de sondas moleculares dispersas em várias matrizes poliméricas (Bokobza, et al. 1984, 1990; Bokobza e Monnerie, 1985; Zhang et al., 1986; Monnerie et al., 1987; Itagaki, 1990; de Oliveira e Atvars, 1992).

Os desvios abaixo de T_g em relação às cinéticas de primeira ordem monoexponenciais e nos gráficos de Arrhenius, observados nas reações de isomerização térmica do DAB nas matrizes de PVAc, podem ser interpretados de acordo com o modelo de Bahar considerando-se inicialmente que, em toda a faixa de temperatura em que as cinéticas foram acompanhadas, a velocidade de isomerização térmica do DAB é governada pela mobilidade das matrizes de PVAc que tem as

características de uma matriz lenta, de forma similar a outras matrizes poliméricas.

As mudanças de comportamento em função da temperatura nas Figs. 28, 29 e 31 ocorrem ao longo da região de transição vítrea dos polímeros e podem ser associadas às diferenças na mobilidade das cadeias poliméricas e conseqüentemente na frequência de geração de volumes livres nos estados vítreo e elastomérico. A dinâmica de movimentação das cadeias por sua vez pode ser explicada com base na teoria do volume livre descrita anteriormente.

Abaixo da T_g os movimentos de segmentos de cadeia estão mais restritos, são mais localizados e menos cooperativos. O polímero apresenta propriedades de um sólido vítreo rígido. Nesta situação, a mobilidade das cadeias é baixa e as flutuações de volume livre envolvendo segmentos grandes de cadeia ocorrem apenas em períodos de tempo extremamente longos e portanto muito maiores do que os tempos de relaxação associados com a isomerização térmica da sonda. Assim, como se considerou anteriormente, a relaxação térmica do DAB nas matrizes vítreas ocorre em uma distribuição fixa de volumes livres onde a mobilidade da matriz está associada principalmente a movimentos rotacionais de grupos laterais das cadeias principais e possivelmente a movimentos em pequena escala de segmentos de cadeia. Com relação a estes movimentos, o espectro acústico do PVAc exhibe quatro relaxações: -120 , -78 , 15 e 30 °C que podem ser consideradas na análise da mobilidade deste polímero no estado vítreo (Pethrick, 1983). A temperatura mais baixa pode ser atribuída à rotação dos grupos metila. A transição a -78 °C é atribuída à isomerização rotacional de grupos laterais e a temperatura de 30 °C corresponde à T_g . (Não foi encontrada atribuição para a transição a 15 °C).

Desta forma, abaixo de T_g a velocidade de isomerização da sonda passa a depender da distribuição de volumes livres da matriz

o que explica os desvios em relação às cinéticas de primeira ordem monoexponenciais, de forma análoga ao que se observou anteriormente nas matrizes vítreas de PS, PMMA e PVA. Nesta situação a E_{at} amostrada pela sonda deve refletir as energias associadas com os movimentos em pequena escala da matriz mencionados acima. Estes movimentos evidentemente envolvem energias menores do que as energias associadas com os movimentos em grande escala que caracterizam a transição vítrea (Sandreczki e Brown, 1988).

Conforme a temperatura do experimento vai sendo aumentada deve aumentar a extensão dos segmentos de cadeia do polímero que passam a se movimentar e com isso a E_{at} associada a estes movimentos também aumenta progressivamente, até que os movimentos de grandes segmentos de cadeia característicos da transição vítrea do polímero passem a ocorrer. Esta análise explica o aumento gradual das E_{at} amostradas pelo DAB, acima da T_g do PVAc, apresentadas na Tab. 7 e na Fig. 31.

É importante considerar que as E_{at} abaixo da T_g foram calculadas a partir dos trechos lineares das curvas cinéticas. Estes trechos estão associados com as frações de volumes livres mais restritivas das matrizes e não refletem a distribuição de volumes livres que na realidade existe abaixo da T_g . Portanto a interpretação dos valores de E_{at} abaixo da T_g é limitada.

Acima da T_g os movimentos de segmentos mais amplos das cadeias do polímero são mais rápidos e correlacionados com os movimentos de segmentos vizinhos. Nesta situação a frequência de geração de volumes livres que permitem a isomerização da sonda é alta, embora a matriz continue tendo as características de uma matriz lenta. Assim, de acordo com o modelo de Bahar, acima da T_g os tempos de reorientação interna da sonda passam a ser governados pelos tempos de vida dos volumes livres da matriz de forma homogênea em todo o volume da amostra, o que resulta em um

comportamento monoexponencial para a cinética de primeira ordem. A E_{at} amostrada pela sonda nesta situação passa então a corresponder à energia associada com a movimentação dos segmentos de cadeia envolvidos na transição vítrea.

As E_{at} amostradas pelo DAB acima da T_g das matrizes de PVAc tendem a um valor em torno de 20 kcal/mol que parece ser um valor razoável para a E_{at} associada com a transição vítrea de polímeros amorfos (Perepechko, 1977; Tager, 1978).

Existe uma quantidade substancial de trabalhos na literatura indicando que o comportamento fluorescente e fosforescente de muitos corantes é sensível aos vários processos de relaxação das matrizes poliméricas nas quais eles estão dissolvidos (Winnik, 1985; Itagaki et al., 1990; Bokobza, 1984; 1990; Hoyle e Torkelson, 1987). Os movimentos em larga escala de uma sonda podem se acoplar aos movimentos responsáveis pela transição vítrea e fornecer uma medida da T_g . Movimentos rotacionais de menor escala podem ser sensíveis aos movimentos de cadeia responsáveis por processos de relaxação mais localizados (β ou γ) (Sabadini e Atvars, 1989; Atvars et al. 1991; Franchetti, 1992).

A correlação entre as velocidades de isomerização térmica do DAB e a temperatura em matrizes de PVAc, sugere que o comportamento fotocromático desta sonda pode ser usado para detectar os movimentos moleculares associados com a transição vítrea deste polímero. No presente caso a T_g das matrizes de PVAc pode ser estimada pela transição entre as cinéticas de monoexponenciais e multiexponenciais nas Figs. 28 e 29. A Tab. 8 mostra que os valores de T_g estimados pela técnica fotocromática são comparáveis aos valores de T_g determinados calorimetricamente por DSC.

Um outro resultado importante pode ser observado nas figs. 28 e 29: as curvas cinéticas mostram que acima da T_g as

TABELA 8 . COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE T_g DETERMINADOS POR DSC E ESTIMADOS PELA TÉCNICA FOTOCROMÁTICA

	T _g por DSC 10 °C/min	T _g pelas Fgs. 28 e 29 (°C)
PVAc-A	31 a 32	30 a 33
PVAc-B	29 a 31	27 a 30

velocidades de isomerização correspondentes aos trechos lineares são sempre maiores na matriz de PVAc-B do que na matriz de PVAc-A. De acordo com o modelo de Bahar, este resultado indica que acima da T_g a mobilidade da matriz de PVAc-B é maior que a da matriz de PVAc-A para uma mesma temperatura e demonstra que a sensibilidade do DAB como sonda molecular permite detectar variações de mobilidade resultantes da diferença de peso molecular que não podem ser detectadas neste polímero pela técnica de DSC.

6.3. APLICAÇÃO DA EQUAÇÃO WLF AOS DADOS CINÉTICOS DO DAB EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.

A observação de cinéticas de primeira ordem monoexponenciais acima da T_g do PVAc (Fig. 28 e 29) e dos desvios nos gráficos de Arrhenius (Fig. 31), sugere a aplicação da equação WLF (eq. 3) aos dados cinéticos em função da temperatura, como um teste para se verificar se acima da T_g a reação de isomerização térmica do DAB é controlada apenas pelos movimentos de segmentos de cadeia envolvidos no fenômeno da transição vítrea do PVAc, de acordo com o modelo de Bahar. Neste caso as constantes de velocidade de isomerização térmica do DAB são definidas como o recíproco dos

tempos de relaxação envolvidos na mudança de conformação da sonda, e a Eq. WLF pode ser escrita como

$$\log a_t = \log \frac{kT_g}{kT} = \frac{C_1^g (T - T_g)}{C_2^g + T - T_g} \quad (33)$$

Os valores de $\log a_t = \log kT_g/kT$ foram plotados em função de $(T - T_g)$ para o PVAc-A e PVAc-B na Fig. 32, tomando-se como T_g os valores médios de 31°C e 30°C respectivamente, determinados por DSC. As curvas traçadas na fig. 32 representam as curvas padrão para os conjuntos de pontos obtidos em cada uma das matrizes de diferentes pesos moleculares.

Para verificar se os dados da Fig. 32 podem ser descritos pela Eq. WLF em sua forma linear (Eq. 4), foram plotados na Fig. 33 os dados de $T - T_g/\log a_t$ versus $(T - T_g)$. A linearidade dos pontos obtida nesta figura indica que a relaxação térmica do DAB é controlada pela mobilidade das matrizes de PVAc acima da T_g , reforçando a conclusão sobre a aplicabilidade do modelo de Bahar discutido anteriormente.

Uma vez que a mobilidade da sonda acima da T_g passa a ser controlada pela mobilidade da matriz, uma escolha mais apropriada dos valores de T_g neste caso, pode ser feita com base na observação do início das cinéticas monoexponenciais nas Figs. 28 e 29. Pode-se considerar que as faixas de temperatura a partir das quais as cinéticas de isomerização térmica passam a ser monoexponenciais, indica com mais exatidão os pontos a partir dos quais a relaxação da sonda passa a ser governada apenas pela mobilidade dos segmentos de cadeia envolvidos na transição vítrea.

Se os valores de T_g forem tomados a partir dos intervalos de temperatura definidos pelas figuras 28 e 29 (Tab. 8) como $T_g = 31^\circ\text{C}$ para o PVAc-A e $T_g = 28^\circ\text{C}$ para o PVAc-B, obtem-se as curvas

representadas nas Figs. 34 e 35, que mostram um ajuste melhor dos dados experimentais à Eq. WLF, que pode ser constatado tanto pela maior superposição entre as curvas da Fig. 34 como pela maior proximidade entre as curvas lineares da Fig. 35. Este ajuste demonstra que a T_g amostrada pelo DAB com base nas Figs. 28 e 29 permite uma melhor análise da mobilidade dos polímeros de acordo com a Eq. WLF do que a T_g determinada por DSC.

A estimativa da transição vítrea do PVAc através das Figs. 28 e 29 indica que a T_g do PVAc-A é ligeiramente superior à T_g do PVAc-B. Esta diferença em função do peso molecular pode ser atribuída a uma maior mobilidade da matriz de PVAc-B a partir de sua T_g devido à maior fração de volumes livres associados com pontas de cadeia existentes nesta matriz em relação à matriz de PVAc-A. Este resultado indica uma grande sensibilidade do DAB a pequenas variações de peso molecular que não podem ser detectadas pela técnica de DSC.

Diferenças na relaxação da matriz em função do peso molecular também foram detectadas com o uso de sondas fluorescentes em matrizes de PS (Loutfy, 1985). Neste caso, a influência do peso molecular da matriz sobre o rendimento quântico de fluorescência da sonda pode ser detectada até um limite de peso molecular de $2,2 \cdot 10^5$ g/mol.

Os parâmetros da Eq. WLF para as matrizes de PVAc obtidos a partir da Fig. 35 estão reunidos na Tab. 9 juntamente com parâmetros da literatura para comparação. O valor das constantes C_1^g e C_2^g da Eq. 33 foram obtidos a partir da inclinação e do intercepto (Eq. 5 e 6) das retas traçadas na Fig. 35 utilizando-se o método dos quadrados mínimos. A temperatura de Vogel (T_∞) foi calculada a partir do valor da constante C_2^g de acordo com a Eq. 9. Para o cálculo dos valores de B e f_g pelas Eqs. 23 e 24, foi considerada a aproximação de que $\alpha_j = \Delta\alpha$, sendo

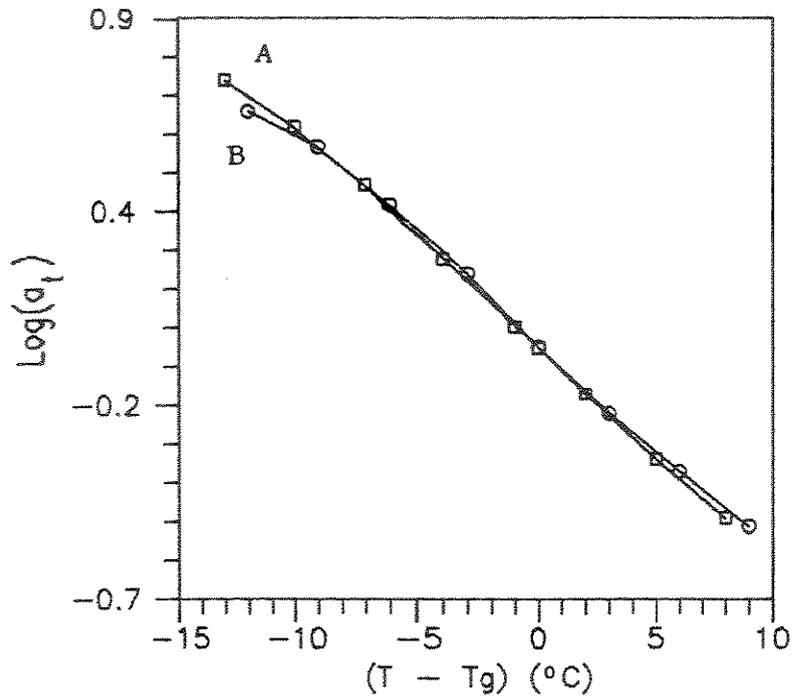


Figura 32. Curvas padrão do fator de deslocamento (a_T) versus $(T - T_g)$ para o DAB disperso em matrizes de PVAc-A (A) e PVAc-B (B) considerando-se $T_g(\text{PVAc-A}) = 31^\circ\text{C}$ e $T_g(\text{PVAc-B}) = 30^\circ\text{C}$.

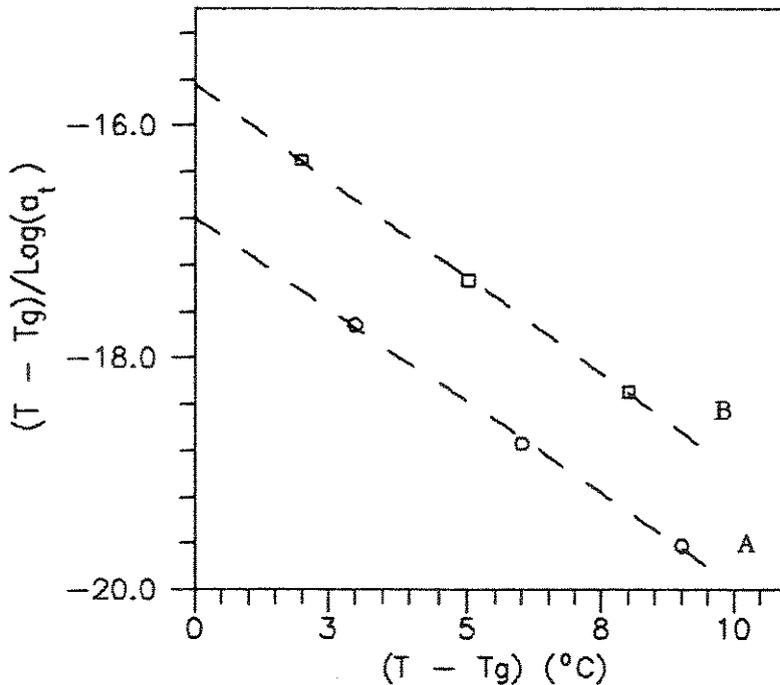


Figura 33. Gráficos da forma linear da Eq. WLF para o DAB disperso em matrizes de PVAc-A e PVAc-B.

$$(A): \log a_T (\text{PVAc-A}) = -3,16(T - T_g) / [53,1 + (T - T_g)]$$

$$(B): \log a_T (\text{PVAc-B}) = -3,0 (T - T_g) / [46,9 + (T - T_g)]$$

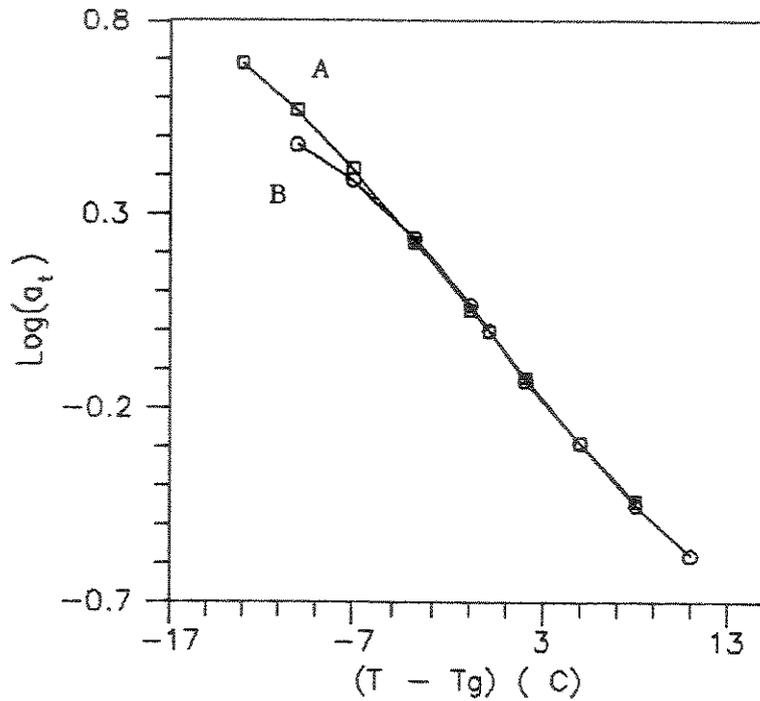


Figura 34. Curvas padrão do fator de deslocamento (a_T) versus $(T - T_g)$ para o DAB em matrizes de PVAc-A (A) e PVAc-B (B) considerando-se $T_g(\text{PVAc-A}) = 31^\circ\text{C}$ e $T_g(\text{PVAc-B}) = 28^\circ\text{C}$.

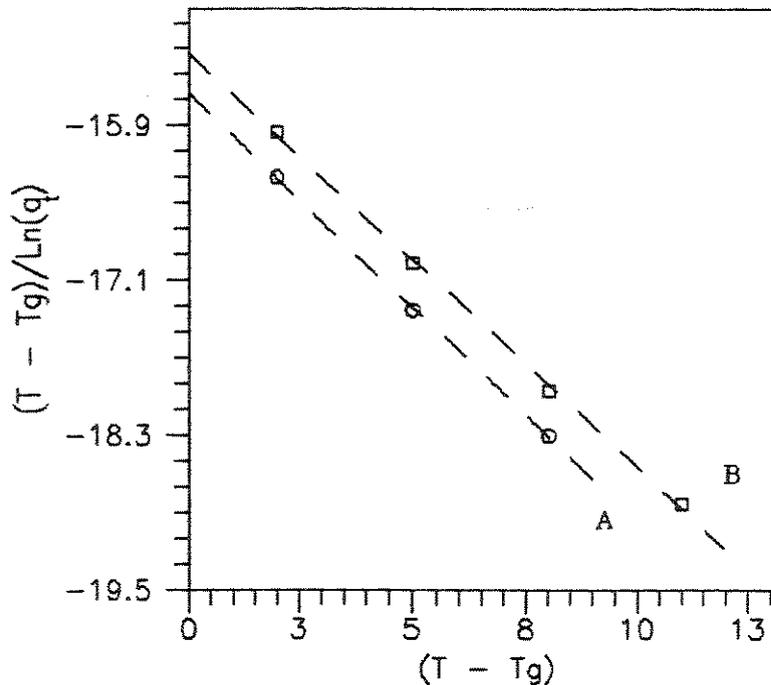


Figura 35. Gráficos da forma linear de equação WLF para o DAB disperso em matrizes de PVAc-A e PVAc-B.

$$(A): \log a_T(\text{PVAc-A}) = -3,12 (T - T_g) / [47,8 + (T - T_g)]$$

$$(B): \log a_T(\text{PVAc-B}) = -3,0 (T - T_g) / [46,7 + (T - T_g)]$$

que o valor de $\Delta\alpha = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ graus}^{-1}$ foi obtido da literatura para o PVAc (Ferry, 1980; Heinrich e Stoll, 1988).

O ajuste dos dados cinéticos do DAB nas matrizes de PVAc à Eq. WLF pode ser verificado também utilizando-se a representação de Vogel da Eq. WLF (Eq. 11). A Fig. 36 mostra o gráfico otimizado pelo método dos quadrados mínimos para o ajuste à Eq. 11 considerando-se os valores de T_g estimados a partir das Figs. 28 e 29. O valor de T_∞ calculado por tentativa e erro até a obtenção de um comportamento linear dos pontos passando pela origem, e os valores de C_1^g e C_2^g obtidos a partir da inclinação da reta e da Eq. 9 são idênticos aos obtidos através da Fig. 35 e portanto não estão apresentados na Tab. 9.

A análise dos dados da Tab. 9 mostra que os valores de C_2^g e T_∞ obtidos experimentalmente são bastante próximos aos valores citados na literatura, enquanto que os valores de C_1^g e B são bastante inferiores aos da literatura para o PVAc. Por outro lado os valores de f_g calculados a partir dos valores de C_1^g e B a partir da Eq. 23 são bastante semelhantes aos da literatura e ao valor universal de $f_g = 0,025 \pm 0,03$ considerado para a situação isovolumétrica de polímeros na T_g . Esta semelhança mostra que o cálculo da constante B , utilizando-se o valor de $\Delta\alpha$ da literatura é um procedimento válido neste caso.

Deve-se lembrar que os valores universais de C_1^g e C_2^g obtidos em medidas de relaxação macroscópicas representam valores médios da distribuição de volumes livres dos polímeros, enquanto que os valores de C_1^g e C_2^g obtidos por sondagem fotocromática estão associados aos volumes livres localizados na vizinhança imediata da sonda e que controlam o seu comportamento fotocromático. Assim, diferenças nos valores de C_1^g e C_2^g são esperadas em função do tipo de técnica utilizada nestas determinações (kumar e Nekers, 1989).

De acordo com Ferry (1980) a variação do valor numérico de B pode ser associada a variações no tamanho mínimo do volume livre

necessário para a movimentação localizada de segmentos de cadeia.

Os parâmetros da Eq. WLF obtidos neste trabalho para o PVAc, evidenciam que as constantes C_1^g , C_2^g e B não podem ser tomadas como constantes universais, uma vez que seu valor numérico varia não apenas em função da natureza química do polímero estudado mas também em função do método utilizado para o estudo da mobilidade em função da temperatura. É preciso se considerar que os movimentos de segmentos de cadeia amostrados pela sonda dependem fundamentalmente das dimensões moleculares da sonda e do volume livre necessário para a sua mudança de conformação interna. Assim, técnicas de relaxação termodinâmica ou dielétrica podem apresentar sensibilidades bastante diferentes em relação às técnicas que utilizam sondas moleculares e em função disso os parâmetros da Eq. WLF podem variar dependendo da técnica utilizada.

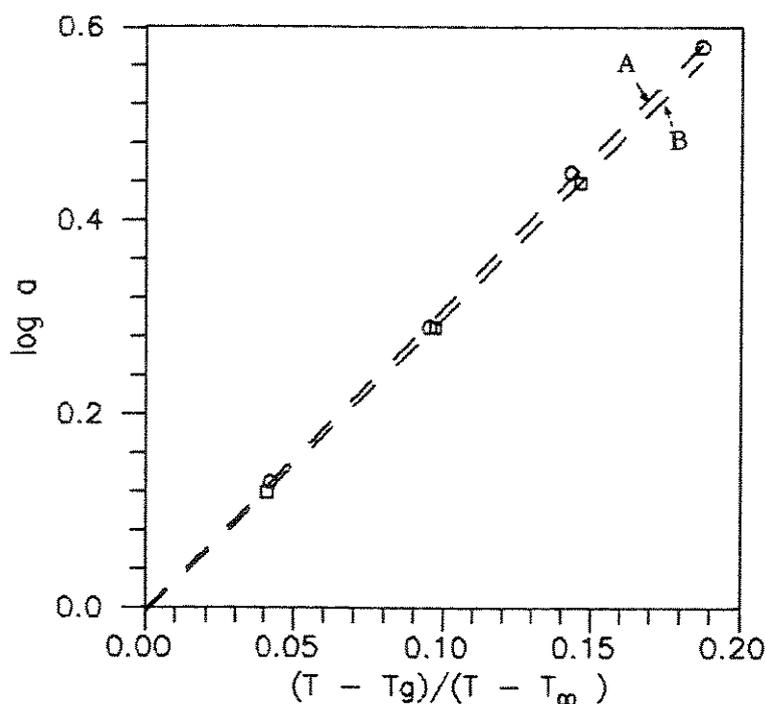


Figura .36 Gráfico da representação de Vogel da Eq. WLF para o DAB disperso em matrizes de PVAc-A (A) e PVAc-B (B).

Tabela 9. Parâmetros da Eq. WLF para matrizes de PVAc obtidos através da isomerização térmica da sonda DAB. Comparação com parâmetros da literatura.

	T _g (k)	C ₁ ^g	C ₂ ^g (k)	B	T _∞ (k)	f _g
PVAc-A/DAB Experiment.	(a) 304	3,0	46,9	0,14	257,3	(d) 0,021
PVAc-B/DAB Experiment.	(a) 301	3,1	47,8	0,15	253,2	(d) 0,021
PVAc Ferry, 1980	(b) 305	(c) 15,9	(c) 51,6	1,0	253,4	(e) 0,028
PVAc Heinrich, 1988	(b) 310	14,7	48,0	0,68	262	(e) 0,020

(a) estimada a partir das Figs. 28 e 29

(b) dados obtidos por medidas de relaxação dielétrica

(c) valores calculados para T₀ = 305 K através das Eq. 7 e 8

(d) considerando-se $\alpha = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$

(e) considerando-se $\alpha = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$

6.4. DEPENDÊNCIA DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO COM A TEMPERATURA

As energias de ativação observadas nas reações de isomerização térmica do DAB em PVAc podem ser definidas como:

$$E_{at} = 2,303 \cdot RT^2 \cdot \frac{d \log k}{dT} \quad (34)$$

onde k é a constante de velocidade da reação de isomerização térmica do DAB. A partir da Eq. WLF, pode-se calcular uma energia de ativação aparente, considerando-se que $a_T = \log k_T/k$ e portanto

$$\log k_T \equiv - \log a_T$$

Assim a Eq.34 pode ser escrita em função do fator de deslocamento a_T como:

$$E_{at} = - 2,303 \cdot RT^2 \cdot \frac{d \log a_T}{dT} \quad (35)$$

onde $d \log a_T / dT$ representa a dependência do volume livre com a temperatura e é dado por

$$\frac{d \log a_T}{dT} = - \frac{C_1^g \cdot C_2^g}{(C_2^g + T - T_g)^2} \quad (36)$$

para meios onde é válida a dependência linear de v_f com T .

A Eq. 36 pode ser escrita para os dois casos limites de matrizes rápidas e lentas: em matrizes rápidas a energia de

ativação aparente pode ser escrita como

$$E_{at} = E_{tc} + 2,303 \cdot RT^2 \frac{C_1^g \cdot C_2^g}{(C_2^g + T - T_g)^2} \quad (37)$$

onde E_{tc} representa a E_{at} associada ao rearranjo intramolecular da sonda (isomerização cis-trans). Em casos onde o volume livre ou a mobilidade das cadeias da matriz é muito grande, o segundo termo da Eq. 37 pode ser desprezado e a $E_{at} = E_{tc}$. Na maioria dos casos porém observa-se experimentalmente uma contribuição dos dois termos da Eq. 37 para a energia aparente de ativação (Vandendriessche et. al. , 1985).

No outro caso extremo de matrizes muito lentas a velocidade de mudança de conformação da sonda é governada apenas pela matriz e a Eq. 37 se reduz a

$$E_{at} = 2,303 \cdot RT^2 \frac{C_1^g \cdot C_2^g}{(C_2^g + T - T_g)^2} \quad (38)$$

O comportamento de sondas dispersas em matrizes poliméricas que obedecem a Eq. WLF é um exemplo comum desta situação (Bahar et al., 1990).

A E_{at} expressa pela Eq. 38 pode ser considerada uma E_{at} aparente para a relaxação viscoelástica do polímero, isto é, a E_{at} que deve ser vencida para que seja gerado um volume livre mínimo que permita o movimento das cadeias poliméricas (Ferry, 1980). Esta grandeza ao invés de ser independente da temperatura, como prevê a teoria cinética clássica, aumenta rapidamente com a

diminuição da temperatura e na T_g possui o valor dado por;

$$E_{at} = 2,303 R C_1^g \frac{T_g^2}{C_2^g} = R T_g^2 \frac{\alpha f}{f_g^2} \quad (39)$$

As Eq. 38 e 39 mostram que a E_{at} aparente para a relaxação viscoelástica do polímero depende de sua estrutura química, o que se reflete nos valores de T_g e das constantes C_1^g e C_2^g ou B , αf e f_g .

A diminuição da E_{at} aparente com o aumento da temperatura pode ser interpretada com base na expansão térmica do polímero com o conseqüente aumento de f_g e diminuição da barreira de potencial necessária para a movimentação dos segmentos de cadeia, que por sua vez depende dos volumes livres disponíveis.

A variação da E_{at} com a temperatura de acordo com a Eq. 38 para as matrizes de PVAc está representada na Fig. 37 na faixa de 292,5 a 322,5 K ignorando-se a T_g dos polímeros. Observa-se nesta figura que os dados experimentais se ajustam à curva prevista pela Eq. 38 até o limite das T_g s, a partir das quais as curvas experimentais passam a divergir da curva calculada pela Eq. 38. Esta divergência indica o início do comportamento vítreo do polímero e pode também ser utilizada como uma estimativa da T_g do polímero. No caso das matrizes de PVAc da Fig. 37 as divergências ocorrem em temperaturas de aproximadamente 302 K no PVAc-B e 304 K no PVAc-A que correspondem às T_g s estimadas a partir das figuras 28 e 29 (301 e 304 K respectivamente).

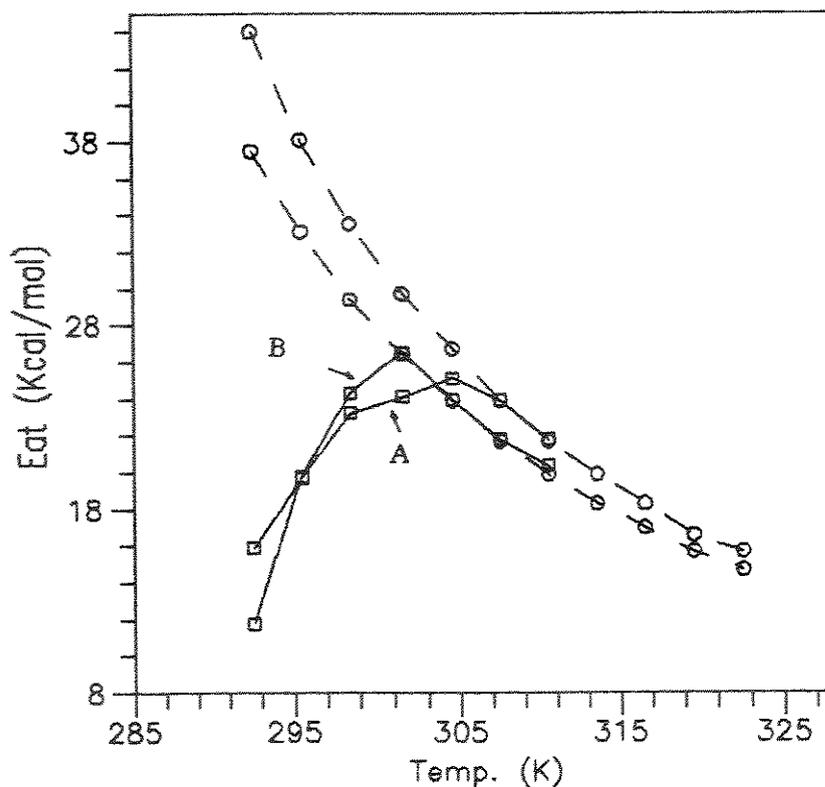


Figura 37. Energia de ativação aparente para o PVAc-A (A) e PVAc-B (B), em função da temperatura: as curvas tracejadas foram calculadas a partir da Eq. 38 ; as curvas contínuas correspondem aos dados da TAb.7.

7. SONDAGEM FOTOCROMÁTICA DO EFEITO DO PLASTIFICANTE NA MATRIZ DE PVAc

Para complementar a investigação da sensibilidade do DAB à dinâmica conformacional do PVAc, foram efetuados experimentos de sondagem fotocromática em matrizes deste polímero contendo diferentes concentrações de plastificante.

O uso de plastificantes em polímeros representa um recurso tecnológico de importância fundamental no controle das propriedades mecânicas e térmicas destes materiais. A ação dos plastificantes externos, que interagem com o polímero através de seu poder solvente, se deve à interposição das moléculas do

plastificante entre as macromoléculas do polímero, reduzindo as forças de interação entre as macromacromoléculas e levando, conseqüentemente, ao aumento da mobilidade das cadeias. Esta ação é caracterizada por uma queda contínua da T_g conforme se aumenta a concentração do plastificante (Tager, 1978).

Embora existam métodos para se avaliar o poder de solvente e a compatibilidade de plastificantes, a avaliação quantitativa da eficiência de um plastificante é muito mais difícil (Immergut e Mark, 1965). Como a função do plastificante é reduzir as forças de interação entre as moléculas aumentando assim a mobilidade das cadeias, qualquer método experimental que permita uma medida da mobilidade das cadeias pode medir também a eficiência de um plastificante. Desta forma o uso de sondas fotocromáticas sensíveis à mobilidade das cadeias da matriz pode representar um método de avaliação da eficiência de plastificantes.

O plastificante utilizado nesta análise foi o dimetil-ftalato (DMF) que é um dos representantes de uma classe muito importante de plastificantes usados largamente na indústria de polímeros (Fusco, 1965). O DMP, cuja estrutura está representada na Fig.38 é um ester do ácido ftálico e é classificado como um plastificante externo bastante miscível com a matriz de PVAc. Esta miscibilidade pode ser esperada uma vez que a polaridade da molécula do plastificante é muito semelhante à polaridade das moléculas do PVAc.

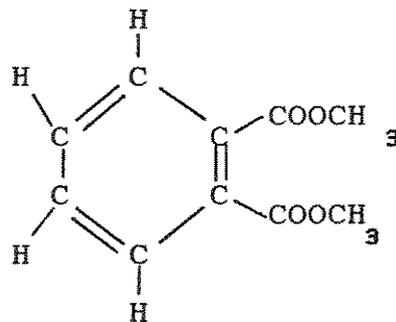


Figura 38. Estrutura do dimetilftalato (DMF).

Como o PVAc é um polímero amorfo, o DMF pode também ser classificado como um plastificante solvente deste polímero uma vez que o PVAc pode ser dissolvido no DMF. Esta miscibilidade permite considerar que em concentrações pequenas o DMF se encontra disperso na matriz na forma molecular e em concentrações mais elevadas, o plastificante passa a dissolver o polímero formando uma solução verdadeira sem que haja separação de fases (Immergut e Mark, 1965).

7.1. ANÁLISE POR DSC DOS FILMES PLASTIFICADOS

O efeito da adição de 2 a 10 % em massa de DMP na matriz de PVAc-A pode ser analisado inicialmente através dos termogramas obtidos por DSC de cada uma das amostras, com diferentes concentrações de plastificante (Fig. 39.A e 39.B). Os termogramas foram obtidos em duas sequências de aquecimento. As curvas da Fig. 39.A foram obtidas a 10 °C/min após o "annealing" das amostras à temperatura ambiente por 2 dias. Para a obtenção das curvas da Fig. 39.B as mesmas amostras foram resfriadas a -30 °C/min ("quenching") e reaquecidas à mesma velocidade inicial.

A comparação das curvas das Fig. 39 permite constatar um resultado análogo ao das Figs. 25 e 26 em relação à redução de intensidade do pico endotérmico em consequência do "quenching" das amostras. De forma idêntica ao que se discutiu anteriormente este resultado pode ser atribuído à relaxação de segmentos de cadeia que passam a se movimentar livremente nos volumes livres gerados após o "quenching". Este resultado pode ser observado claramente nas concentrações de plastificante de 0 a 6 %. Um segundo aspecto que pode ser analisado na Fig. 39, e que ocorre de forma mais pronunciada na Fig. 39.A, é a diminuição da intensidade do pico endotérmico com o aumento da concentração do plastificante. Este resultado pode ser interpretado também com base no aumento da

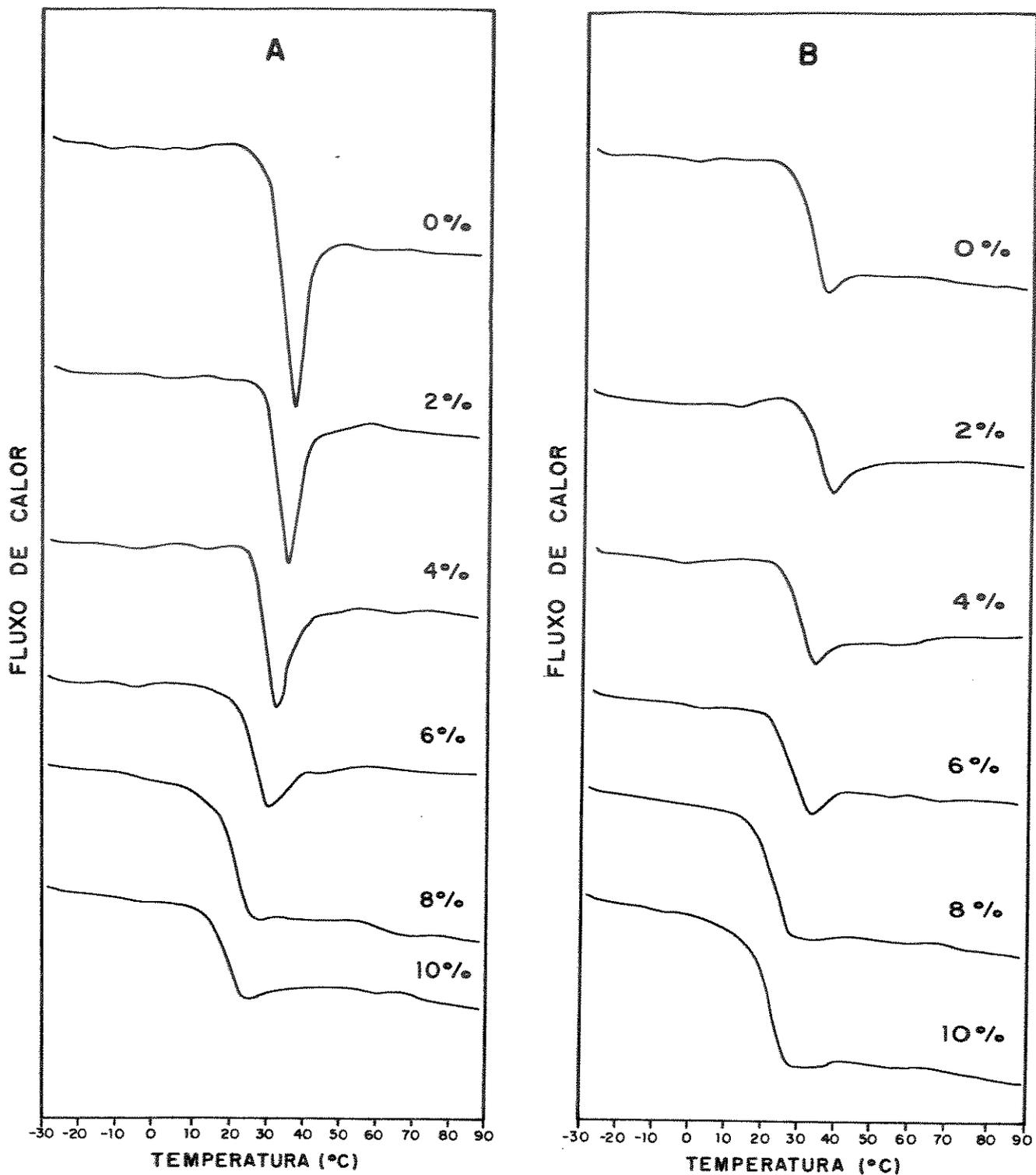


Figura 39. Termogramas do PVAc-A contendo 0,02% de DAB e concentrações de plastificante (DMP) variando de 0 a 10 % em massa. (A) após "annealing". (B) após "quenching". Velocidade de corrida = 10 °C/ min. Para detalhes veja o texto.

Tabela .10 Valores da T_g do PVAc-A contendo diferentes concentrações de plastificante (DMP) obtidos por DSC.

% em massa de DMP	T_g ($^{\circ}\text{C}$) após "annealing"	T_g ($^{\circ}\text{C}$) após "quenching"
0	31,5	31,5
2	30,5	31,0
4	27,5	28,0
6	24,5	26,0
8	20,5	22,5
10	17,0	20,5

mobilidade das cadeias produzido pela introdução do plastificante. Pode-se considerar nesse caso que quanto maior a mobilidade das cadeias, menor é a tensão conformacional que restringe a movimentação dos segmentos de cadeia responsáveis pelo pico endotérmico e portanto menor é a intensidade deste sinal.

O terceiro aspecto importante na Fig. 39 (e que é o mais representativo da ação dos plastificantes) é a diminuição contínua da T_g com o aumento da concentração do plastificante. Os valores de T_g determinados pelo método de intersecção de tangentes estão reunidos na tabela 10.

Como a T_g reflete a mobilidade ou a flexibilidade das cadeias poliméricas, o abaixamento da T_g pode ser considerado como uma medida da eficiência da ação do plastificante. O mesmo efeito que leva à diminuição da T_g é também responsável pela diminuição da intensidade do pico endotérmico com o aumento da concentração

do plastificante e assim estes dois resultados podem ser comparados na análise do efeito do plastificante.

Embora várias equações empíricas tenham sido propostas para relacionar o abaixamento da T_g com a concentração do plastificante (Shen e Tobolsk, 1965), nenhuma delas pode ser usada de forma genérica uma vez que a ação do plastificante sobre a T_g depende de vários fatores como: os incrementos de volume livre, a blindagem de grupamentos polares e a configuração e conformação das moléculas do plastificante (Tager, 1978). A Fig. 40 mostra a variação da T_g do PVAc-A em função da concentração de DMF indicando que existe uma queda monotônica da T_g com o aumento da concentração do plastificante.

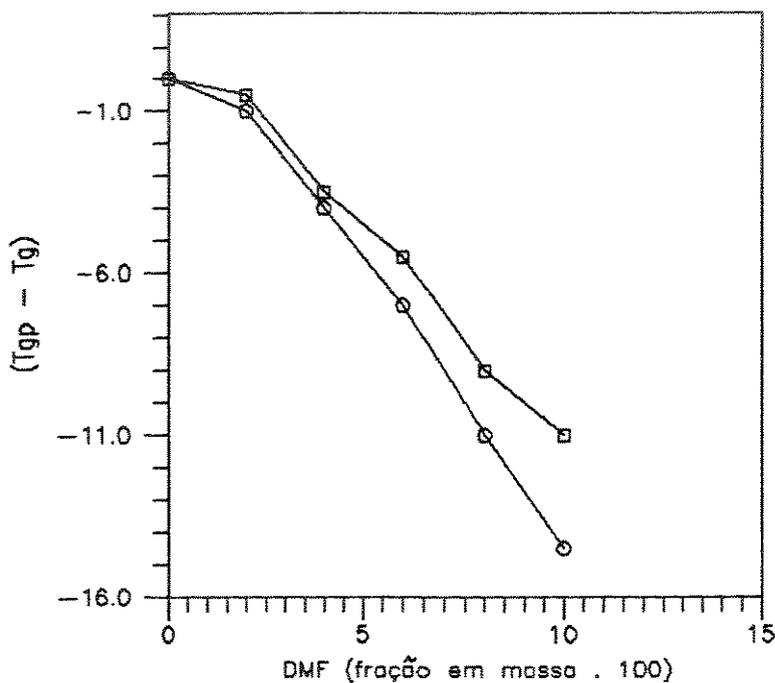


Figura 40. Variação da T_g do PVAc-A em função da fração em massa do plastificante (DMF): (□) T_g determinada após o "annealing". (○) T_g determinada após o "quenching". T_{gP} = T_g do filme plastificado.

7.2. EFEITO DO PLASTIFICANTE SOBRE A ISOMERIZAÇÃO TÉRMICA DO DAB

A Fig. 41 mostra as cinéticas de isomerização térmica de primeira ordem do DAB na matriz de PVAc-A plastificada, obtidas a 21 °C. Observa-se em primeiro lugar nesta figura, um aumento das velocidades de isomerização em função da concentração do plastificante. Com base nas considerações feitas anteriormente, este resultado reflete um aumento da mobilidade da matriz com o aumento da concentração do plastificante, de forma análoga ao que demonstram os resultados obtidos por DSC.

Uma análise mais detalhada da Fig. 41 mostra que nas curvas correspondentes a 0, 2 e 4 % de DMF há um desvio da linearidade semelhante aos observados anteriormente nas matrizes abaixo de T_g . Os valores de T_g das amostras com 0, 2 e 4% de DMF (Tab.10) mostram que a 21 °C estas amostras se encontram abaixo de T_g e portanto os desvios observados podem ser atribuídos mais uma vez à distribuição de velocidades de isomerização resultante da distribuição de volumes livres nas matrizes vítreas. Por outro lado as curvas correspondentes a 8 e 10% de DMF na Fig. 41 são lineares em toda a sua extensão, de forma análoga às curvas obtidas acima de T_g nas Figs. 28 e 29. Os valores médios de T_g determinados por DSC para estas duas amostras (Tab. 10) indicam que a 21 °C as amostras estão acima da T_g ou dentro da faixa de transição vítrea. Nesta situação, como nos casos anteriores, a velocidade de isomerização deixa de refletir as inomogeneidades da matriz resultantes da distribuição de volumes livres e passa a depender da mobilidade dos segmentos de cadeia associada com a transição vítrea que ocorre homogeneamente em todo o volume da amostra.

Em conjunto com as análises por DSC que caracterizam o aumento da mobilidade da matriz de PVAc com o aumento da

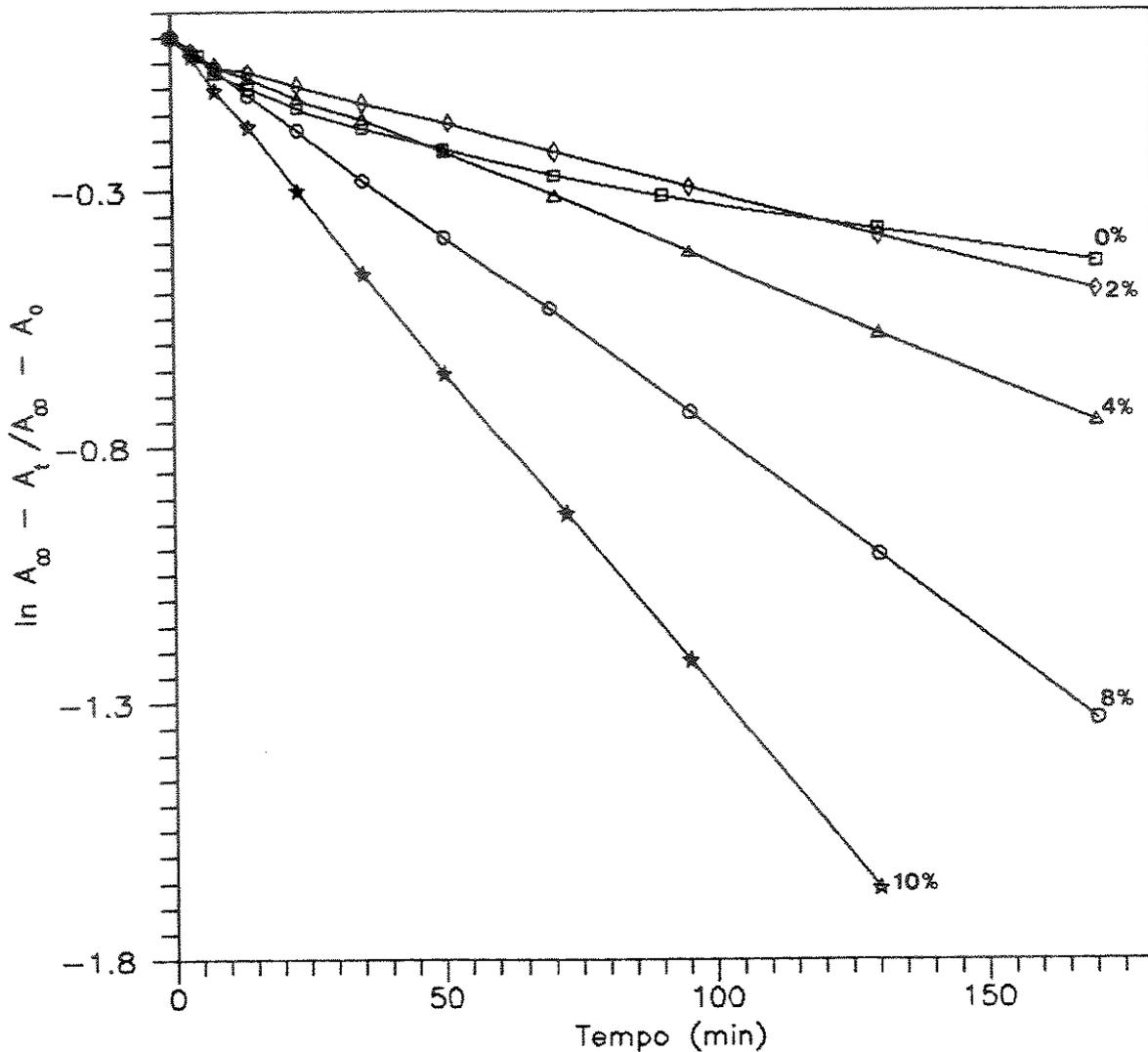


Figura 41. Curvas cinéticas de isomerização térmica do DAB a 21 °C em matrizes de PVAc-A com diferentes concentrações de plastificante (Dimetilftalato - DMF).

não apenas reforçam as conclusões sobre a sensibilidade do DAB à dinâmica conformacional da matriz de PVAc, como indicam que a sondagem fotocromática pode representar um método bastante interessante para a avaliação quantitativa da eficiência de plastificantes.

O aumento da velocidade de isomerização térmica do DAB com aumento da concentração de pastificante pode ser observado na Fig. 42-A. A comparação desta figura com a Fig. 40 mostra a

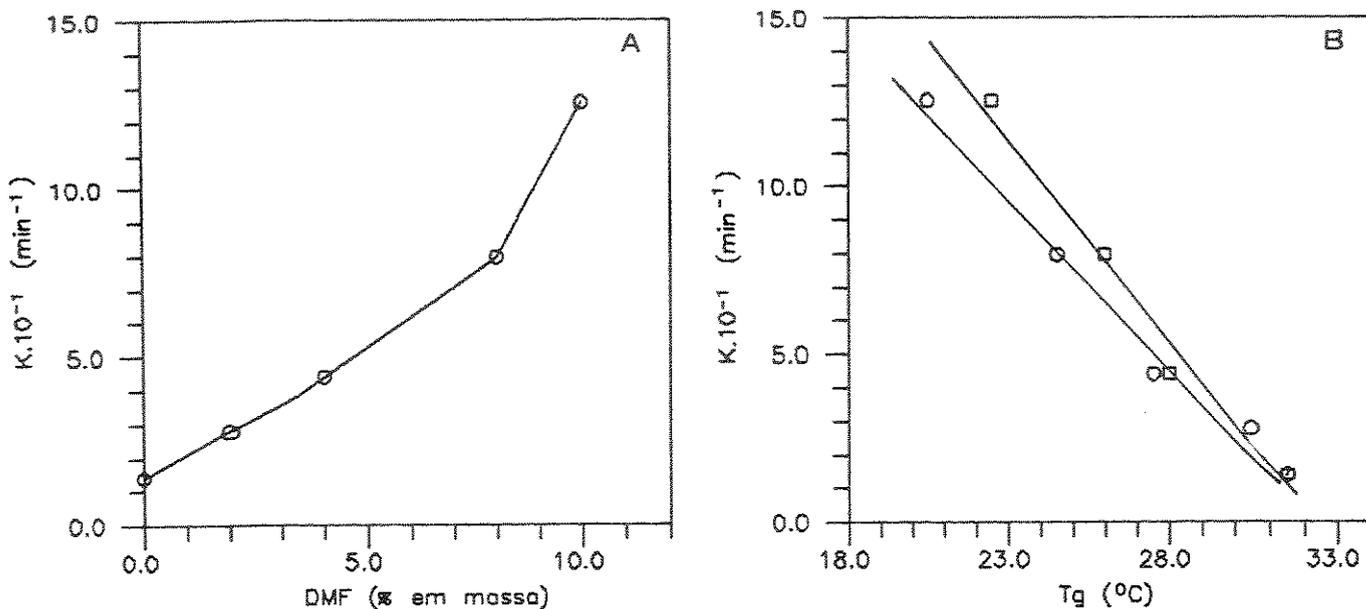


Figura 42. Variação da constante de velocidade de isomerização térmica do DAB a 21°C em matrizes de PVAc-A. (A) em função da concentração de plastificante e (B) em função da T_g da matriz (o) determinada após o "quenching". (□) determinada após o "annealing".

influência da concentração de plastificante sobre dois parâmetros indicadores da mobilidade molecular do polímero: T_g e k_{tc} . A relação entre estes dois parâmetros pode por fim ser observada na Fig. 42-B.

A comparação entre os valores de k_{tc} obtidas para o PVAc-A em função da temperatura (Tab. 10) e em função da concentração do plastificante, permitem ainda propor uma relação de equivalência entre a concentração de plastificante a 21°C e a temperatura necessária para se obter uma mesma situação de mobilidade molecular na matriz sem plastificante. Esta equivalência está apresentada na Tab. 11 onde os valores de temperatura foram obtidos por interpolação dos valores da Tab. 6.

Tabela 11. Equivalência entre a concentração de plastificante (DMF) a 21 °C e a temperatura, para a obtenção de uma mesma mobilidade molecular amostrada pela reação de isomerização do DAB em matrizes de PVAc-A.

ktc a 21 °C em ⁽¹⁾ PVAc-A/DMF (min) ⁻¹	% em massa de DMF	Temp. de equivalência pela Tab. 6 (°C)
1,4 . 10 ⁻³	0	21
2,78 . 10 ⁻³	2,0	26
4,40 . 10 ⁻³	4,0	29
7,96 . 10 ⁻³	8,0	34
12,6 . 10 ⁻³	10,0	38

(1) correspondentes aos trechos lineares das curvas cinéticas

8. CONCLUSÕES

Os deslocamentos espectrais do DAB em solução e em matrizes poliméricas podem ser atribuídos à estabilização do estado excitado do isômero trans por interações dipolares e por pontes de hidrogênio entre as moléculas dos solventes e das matrizes com o nitrogênio β do grupo azo do corante.

As reações de isomerização térmica do DAB em solução obedecem a cinéticas de primeira ordem monoexponenciais e são sensíveis à polaridade e à viscosidade do meio .

Solventes e polímeros polares e formadores de pontes de hidrogênio produzem um aumento da velocidade de isomerização térmica do DAB. Este efeito pode ser atribuído à redução da barreira de energia para a rotação em torno da ligação N=N em consequência da interação entre o grupo azo e as matrizes.

Os efeitos da polaridade e da viscosidade do solvente sobre a velocidade de isomerização térmica do DAB indicam que o mecanismo mais provável para esta reação em solução é o mecanismo rotacional.

As reações fotocromáticas do DAB obedecem a cinéticas de primeira ordem monoexponenciais em polímeros elastômeros e multiexponenciais em polímeros vítreos, refletindo a existência de uma distribuição de volumes livres nas matrizes vítreas.

O DAB e o $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ são sensíveis a variações na distribuição de volumes livres resultantes do envelhecimento físico de matrizes vítreas de PS e PMMA, e podem ser utilizadas no acompanhamento deste processo. A análise das cinéticas de fotoisomerização desta

sonda indica que os tratamentos térmicos de "quenching" e "annealing" levam a variações predominantes dos volumes livres maiores destas matrizes.

A dependência das velocidades de isomerização térmica do DAB com a temperatura em matrizes de PVAc pode ser descrita pela equação WLF. Esta dependência mostra que o comportamento fotocromático desta sonda é controlado pela dinâmica conformacional da matriz acima da T_g e pode ser usado para detectar os movimentos moleculares associados com a transição vítrea deste polímero.

O uso do DAB como sonda fotocromática permite avaliar a ação do plastificante sobre a mobilidade da matriz de PVAc e pode representar um método de interesse na avaliação da eficiência de plastificantes em polímeros amorfos.

VI- REFERÊNCIAS

- ALLEN, N.S. e SCHNABEL, W. (1984) *Photochemistry and photophysics in polymers*. Elsevier.
- ANDERSON, J.E. e ULLMAN, R. (1967) Molecular relaxation in a fluctuating environment. *J. Chem. Phys.* **47**: 2178-2184.
- ARAS, L. e RICHARDSON, M.J. (1989) The glass transition behavior and thermodynamic properties of amorphous polystyrene. *Polymer* **30**: 2246-2252.
- ASHWELL, G.J. (1990) Photochromic memory devices. *Nature* **347**: 617.
- ATVARS, T.D.Z.; BORTOLATO, C.A.; BRUNELLI, D.D.; SABADINI, E. (1991) Study of relaxation process in solid polyethylene glycol 600 by photoluminescence technique. *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.* **49**: 167-177.
- BAHAR, I.; ERMAN, B. e MONNERIE, L. (1990) Effect of surrounding medium on intramolecular conformational changes in probe molecules. *Macromolecules* **23**: 3805-3811.
- BATCHINSKI, A.J. (1913). *Z. Phys. Chem.* **84**: 644 (citado em Ferry, 1980).
- BAYLISS, N.S. e MCRAE, E.G. (1954) Solvent effects in organic spectra: dipole forces and the Franck-Condon principle. *J. Phys. Chem.* **58**: 1002-1011.
- BERRY, C.G. e FOX, T.G. (1967) *Adv. Polym. Sci.* **5**: 261 (citado em Ferry, 1980).
- BEVERIDGE, D.L. e JAFFÉ, H.H. (1966) The electronic structure and spectra of cis e trans azobenzene. *J. Am. Chem. Soc.* **88**: 1948-1953.
- BOKOBZA, L. (1990) Investigation of local dynamics of polymer chains in the bulk by the excimer fluorescence technique. *Prog. Polym. Sci.* **15**: 337-360.
- BOKOBZA, L.; PAJOT-AUGY, E.; MONNERIE, L.; CASTELLAN, A. e BOUAS-LAURENT, H. (1984) Excimer fluorescence as a probe of mobility

- in bulk polymers. *Polym. Photochem.* 5: 191-207.
- BOKOBZA, L. e MONNERIE, L. (1986) Excimer fluorescence as a probe of mobility in polymer melts. Em *Photophysical and photochemical tools in polymer science*. M.A. Winnik (ed.), D. Reidel Publishing Co., pp.449-466.
- BORTOLUS, P. e MONTI, S. (1979) Cis-trans photoisomerization of azobenzene. Solvent and triplet donor effects. *J. Phys. Chem.* 83: 648-652.
- BRANDRUP, J. e IMMERGUT, E.H. (Ed.).(1985) *Polymer Handbook*. John Wiley and Sons, New York. 2^a ed.
- BREALEY, G.J. e KASHA, M. (1955) The role of hydrogen bonding in the $n \rightarrow \pi^*$ blue-shift phenomenon. *J. Am. Chem. Soc.* 77:4462-4468.
- BRODE, W.R.; GOULD, J.H. e WYMAN, G.M. (1952) 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 azodyes. *J. Am. Chem. Soc.* 75: 1856-1859.
- BRODE, W.; SELDIN, I.L.; SPOERRI, P.E. e WYMAN G.M. (1955) The relation between the absorption spectra and the chemical constitution of dyes. *J. Am. Chem. Soc.* 77: 2762-2765.
- BROWN, G.H. (Editor).(1991) *Photochromism (Techniques of Chemistry, vol. III)*. Wiley- Interscience.
- CIARDELLI, F.; CARLINI, C.; SOLARO, R.; ALTOMARE, A.; PIERONI, O.; HOUBEN, J.L. e FISSI, A. (1984) Light-induced conformational changes in chiral polymers with photochromic side chains. *Pure & Appl. Chem.* 56: 329-342.
- COHEN, M.H. e TURBULL, D. (1959) Molecular transport in liquids and gases. *J. Chem. Phys.* 31: 1164-1169.
- DAGANI, R. (1990) Azobenzene data storage method demonstrated. *Chem. & Eng.* 22: 6.
- DOOLITTLE, A.K. (1951) Studies in newtonian flow.II. The dependence of the viscosity of liquids on free-space. *J. Appl. Phys.* 22: 1471-1475.

- DÜRR, H e LAURENT, H.B. (editores). (1990) *Photochromism: molecules and systems*. Elsevier, Amsterdam.
- ELENIUS, E.P.J. (1962) The changes of absorption spectra of azo dyes in solvent mixtures. *Acta Chem. Scand.* **16**: 256-262.
- FERRY, J.D. (1980) *Viscoelastic properties of polymers*. John Wiley & Sons, 3a. ed..
- FILLERS, R.W. e TSCHOEGL, N.W. (1977). *Trans. Soc. Rheol.* **21**: 51 (citado em Ferry, 1980).
- FISCHER, E. e FREI, Y. (1957) Photoisomerization equilibria in azo dyes. *J. Chem. Phys.* **27**: 328-330.
- FOX, T.G. e FLORY, P.J. (1950). *J. Apply Phys.* **21**: 581 (citado em Ferry, 1980)
- FRANCHETTI, S.M.M., (1992) *Estudo de relaxações em polímeros através de uma sonda fluorescente*. Tese de Doutorado. UNICAMP.
- FUSCO, S.J.; MAGGART, R.C. e OVERBERGER, W.F. (1965) Linear oxo phthalate plasticizers. Em Platzner, A.J. *Plasticization and plasticizer process*. Adv. in Chem. Series. ACM. Washington. pp. 61-65.
- GABOR, G. e FISCHER, E. (1962) Tautomerism and geometrical isomerism in arilazophenols and naphthols. Part II. 2-Phenilazo-3 naphthol. The effect of internal hydrogen bonds on photoisomerization. *J. Phys. Chem.* **66**: 2478-2481.
- GABION, D.; MUSZKAT, K.A. e FISCHER, E. (1968) Temperature dependence of photoisomerization. V. The effect of substituents on the photoisomerization of stilbenes and azobenzenes. *J. Am. Chem. Soc.* **90**: 3907-3918.
- GLARUM, S.H. (1960). *J. Chem. Phys.* **33**, 639 (citado em Anderson e Ullman, 1967)
- GLANS, J.H. e TURNER, D.T. (1981) Glass transition elevation of polystyrene by crosslinks. *Polymer* **22**: 1540-1543.
- GRIFFITS, J. (1972) II. Photochemistry of azobenzene and its derivatives. *Chem. Soc. Rev.* **1**: 481- 493.

- GUILLET, J.E. (1986) Mass diffusion in solid polymers. Em Winnik, M.A. (Editor), *Photophysical and Photochemical Tools in Polymer Science*. D. Reidel Publishing Co., pp. 467-494.
- GUSEV, A.A.; KICHEVA, N.S.; OLEINIK, E.F.; CHERNYAKOVSKII, F.P. (1990) *Cis-trans* isomerization of azo compounds in polystyrene and poly(methylmethacrylate). *Russ. J. Phys. Chem.* **64**: 1074-1076.
- HABERFIELD, P.; BLOCK, P.M. e LUX, M.S. (1975) 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.
- HAUENSTEIN, D.E.; RETHWISCH, D.G. (1990) Photocontraction of polyethylene-containing photochromic dyes. *J. Materials Sci. Lett.* **9**: 500-502.
- HEINRICH, W. e STOLL, B. (1988) Description of the freezing-in process in poly(vinyl acetate) based on the meander model. *Progr. Colloid Polym. Sci.* **78**: 37-53.
- HOFFMANN, H.J.; CIMIRAGLIA, R. e TOMASI, J. (1987) A conformational basis for the description of the thermal E/Z isomerization of aromatic azo and azomethine compounds. *J. Mol. Struct.* **152**: 19-33.
- HORN, K.A.; LAU, C.L.; SCHUIND, D.B. e YARDLEY, J.T. (1992) Solid state photochemistry of nitrones: Photochemical bleaching and their application to integrated optics. *Anais do 14th IUPAC Symposium on Photochemistry*.
- HOYLE, C.E. e TORKEKELSON, J.M. (1987) *Photophysics of Polymers*. ACS Symposium Series 358.
- IMMERGUT, E.H. e MARK, H.F. (1965) Principles of plasticization. Em Platzner, N.A.J. (Editor) *Plasticization and plasticizer process*. Adv. in Chem. Series 48. ACS. Washington. pp. 1-25.
- IRIE, M. (1987) Light-induced conformational changes of polymers in solution and gel phase. Em Hoyle, C.E. e Torkelson, J.M (Editors), *Photophysics of Polymers*. ACS Symposium Series 358, pp.

107-122.

- IRIE, M. (1990) Properties and applications of photoresponsive polymers. *Pure & Appl. Chem.* **62**: 1495-1502.
- ISHIHARA, K.; HAMADA, N.; KATO, S. e SHINOHARA, I. (1984) Photoresponse of the release behavior of an organic compound by an azoaromatic polymer device. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **22**: 881-884.
- ITAGAKI, H.; HORIE, K. e MITA, I. (1990) Luminiscent probe studies of the microstructure and mobility of solid polymers. *Prog. Polym. Sci.* **15**: 361-424.
- JAFFÉ, H.H. e ORCHIN, M. (1965) *Theory and applications of ultraviolet spectroscopy*. John Wiley & Sons.
- KIMURA, K.; SUZUKI, T. e Yokoyama, M. (1989) Image storage based on the photo-induced ionic conductivity jump of polymer films containing azobenzene liquid crystal. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1570-1571.
- KITTEL, C. (1953) *Introduction to solid state physics*. Wiley, New York
- KLEINTJENS, L.A. e LEMSTRA, P.J. (1986) *Integration of fundamental polymer science and technology*. Elsevier. New York.
- KRYSZEWSKI, M.; NADOLSKI, B.; NORTH, A.M. e PETHRICK, R.A. (1980) Kinetic matrix effects (response and density distribution functions): ring closure. *J.C.S. Faraday II* **76**: 351-368.
- KUMAR, G.S. e NECKERS, D.C. (1989) Photochemistry of azobenzene containing polymers. *Chem. Rev.* **89**: 1915-1925.
- LABANA, S.S. (1976) (Editor) *Ultraviolet light induced reactions in polymers*. ACS. pp. 188-196.
- LEES, W.A. e BURAWOY, A. (1963) The effect of hydrogen bonding on the electronic spectra of organic molecules. *Tetrahedron* **19**: 419-438.
- LOUTFY, R.O. (1986) Fluorescent probes for polymer free volume. Em Winnik, M.A. *Photophysical and photochemical tools in polymer*

- science. *D. Reidel Pub. Co. Tokio.* 429-445.
- LIU, Z.F.; HASHIMOTO, K. e FUJISHIMA, A. (1990) Photoelectrochemical information storage using an azobenzene derivative. *Nature* **347**: 658.
- MATEJKA, L. e DUSEK, K. (1981) Photochromic polymers: photoinduced conformational changes and effect of polymeric matrix on the isomerization of photochromes. *Makromol. Chem.* **182**: 3223-3236.
- MALKIN, S. e FISCHER, E. (1962) Temperature dependence of photoisomerization. Part II. Quantum yields of *cis-trans* isomerization in azo-compounds. *J. Phys. Chem.* **66**: 2482-2485.
- MONNERIE, L.; VIOVY, J.L.; de la BATIE, R.D. e LAUPRÊTRE, F. (1987) Spectroscopic investigation of local dynamics in polybutadienes. Em Hoyle, C.E. e Torkelson, J.M. (Editores), *Photophysics of Polymers*. ACS Symposium Series 358, pp. 46-56.
- MERIWETHER, L.S.; BREITNER, E.C. e SLOAN C.L. (1965A) The photochromism of metal dithizonates. *J. Am. Chem. Soc.* **87**: 4441-4448.
- MERIWETHER, L.S.; BREITNER, E.C. e COLTHUP, N.B. (1965B) Kinetic and infrared study of photochromism of metal dithizonates. *J. Am. Chem. Soc.* **87**: 4448-4454.
- MITA, I.; HORIE, K. e HIRAO, K. (1989) Photochemistry in polymer solids. 9. Photoisomerization of azobenzene in a polycarbonate film. *Macromolecules* **22**: 558-563.
- NERBONNE, J.M. e WEISS, R.J. (1978) Elucidation of the thermal isomerization mechanism for azobenzene in a cholesteric liquid crystal solvent. *J. Am. Chem. Soc.* **30**: 5953-5954.
- de OLIVEIRA, M. e ATVARIS, T.D.Z. (1987) Espectroscopia de absorção de azocorantes fotoisomerizáveis incorporados em matrizes poliméricas. *Ciencia e Cultura (Supl.)* **40**: 529.
- de OLIVEIRA, M. e ATVARIS, T.D.Z. (1990-A) Estudo da isomerização térmica do amarelo de metila em solventes e em matrizes poliméricas. *Anais 13^a Reunião Anual SBQ- Caxambú.* FQ-13.
- de OLIVEIRA, M. e ATVARIS, T.D.Z. (1990-B) Photochromic probe

- studies in polystyrene and poly(vinil alcohol) matrices. *Anais XIIIth IUPAC Symp. Photochem.* p.179.
- de OLIVEIRA, M.G. e ATVARIS, T.D.Z. (1991-A) Polímeros fotocromáticos: influência da matriz sobre a isomerização *cis-trans* de sondas moleculares. *Anais I Congr. Bras. Polimeros.* p. 821.
- de OLIVEIRA, M. e ATVARIS, T.D.Z. (1991-B) Composições de tinta fotorreversível e método para sua preparação. *INPI, Pedido de Privilégio PI no. 9.105075, Proc. SEDAI no. 17952.*
- de OLIVEIRA, M.G. e ATVARIS, T.D.Z. (1992) Temperature dependence of photochemical and thermal reactions of a photochromic molecular probe dispersed in PVAc matrix. *Anais XIV IUPAC Symp. Photochem.* p.
- ONSAGER, L. (1936) Electric moments of molecules in liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 58: 1486-1493.
- PANKE, D. e WUNDERLICH, W. (1974) Relaxation phenomena in PMMA above the glass transition temperature. *Proceedings 4th ICTA Budapest.* p. 35.
- PARTHENOPOULOS, D.A. e RENTZEPIS, P.M. (1990) Transient spectroscopy of a photochromic fulgide. *J. Mol. Struct.* 224: 297-302.
- PEREPECHKO, I (1980) *Low temperature properties of polymers.* Mir Publishers, Moscow. 1^a ed.
- PETERSEN, R.L. e HARRIS, G.L. (1985) Windowsill kinetics. A spectrophotometric study of the photochromism of mercury dithizonate. *J. Chem. Educ.* 62: 802-803.
- PETHRICK, R. (1983) Ultrasonic characterization of solid polymers. Em: DAWKINS, J.V. *Developments in polymer characterization-4.* Applied Science Publissers, London. p. 189.
- PFEIFER, U.; FUKUMURA, H.; MISAWA, H.; KITAMURA, N.; MASUHARA, H. (1992) Enzyme-like activity of albumins on the thermal back reaction of a photochromic spirobenzopyran. *J. Am. Chem. Soc.* 114: 4417-4418.
- RAPPON, M.; CHUENARM, A.; DUGGAL, A.J.; GILL, H.; BHAOVIBUL, O. e

- SYVITSKI, R. (1991) Photo-induced reaction of dye in polymer media-I. Unannealed polymer matrices. *Eur. Polym. J.* 27:365-370.
- RAU, H. (1990) Azo compounds. Em Durr, H. e Laurent, H.B. *Photochromism. Molecules and systems*, Elsevier. 165-188.
- REEVES, R.L.; KAISER, R.; MAGGIO, M.; SYLVESTRE, E.A. e LAWTON, W. H. (1973) Analysis of the visual spectrum of methyl orange in solvents and in hydrophobic binding sites. *Can. J. Chem.* 51: 628-635.
- ROBERTSON, R.E. (1979) Effect of free volume fluctuations on polymer relaxation in the glassy state. II. Calculated results. *J. Polym. Sc. : Pol. Phs. Ed.* 17: 597-613.
- ROYAL, J.S; VICTOR, J.G. e TORKELSON, J.M. (1992) Photochromic and fluorescent probe studies in glassy polymer matrices. 4. Effects of physical aging on poly(methyl methacrylate) as sensed by a size distribution of photochromic probes. *Macromolecules* 25: 729-734.
- SABADINI, E. e ATVARIS, T.D.Z. (1989) Estudo de relaxações em polímeros usando sondas luminescentes. *Química nova* 12: 318-324.
- SANDRECZKI, T.C e BROWN, I.M. (1988) Motional behavior and correlation times in nitroxide spin probes in polymers above and below the glass transition. *Macromolecules* 21: 504-510.
- SAWICKI, E. (1957) Physical properties of the aminoazobenzene dyes. VII. Absorption spectra of 4-aminoazobenzene dyes in ethanol. *J. Org. Chem.* 22: 915-919.
- SHINKAI, S.; KINDA, H.; ISHIHARA, M.; MANABE, M. Photoresponsive crown ethers. 10. Metal complexation by light-switched crown ethers immobilized in polymer matrices. *J. Polym. Sc.: Polym. Chem. Ed.* 21: 3525-3539.
- SCAIANO, J.C.; CHEN, C. e MCGARRY, P.F. (1991) A flash photolysis and optoacoustic calorimetry study of the *cis-trans* isomerization of 1,3-diphenyltriazene. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 62: 75-81.

- SEVES, A.; ROMANÓ, M.; DUBINI-PAGLIA, E.; BELTRAME, P.L. e MARCANDALLI, B. (1991) Thermal *cis-trans* isomerization of azo dye chrysophenine in cellulose matrices: effect of morphology. *J. Appl. Polym. Sci.* **43**: 1821-1825.
- SHEN, M.C. e TOBOLSKY, A.V. (1965) Glass transition temperature of polymers. Effect of plasticizer chain and comonomer. Em Platzner, A.J. *Plasticization and plasticizer process*. Adv. in Chem Series 48 ACS Washington. pp. 27-34.
- STRUICK, L.C.E. (1978) *Physical aging in amorphous polymers and other materials*. Elsevier, New York.
- SUNG, C.S.P.; LAMARRE, L. e CHUNG, K.H. (1981) Use of azochromophoric labels as a molecular probe of physical aging in amorphous polymers. *Macromolecules* **14**: 1839-1841.
- SUNG, C.S.P., GOULD, I.R. e TURRO, N.J. (1984) Pulsed laser spectroscopic study of the photoisomerization of azo labels at three different locations on a polystyrene chain. *Macromolecules* **17**: 1447-1451.
- SUZUKI, H. (1967) Electronic absorption spectra and geometry of organic molecules. pp. 503- 515.
- TAGER, A. (1978) *Physical Chemistry of polymers*. Mir Publishers, Moscow. 2^a ed ..
- TAKEMOTO, K.; INAKI, Y. e OTTENBRITE, R.M. (1987) *Functional Monomers and Polymers. Procedures, Synthesis, Applications*. Marcel Dekker.
- TOYNBEE, J. e SOUTAR, I. (1987) Luminescence studies of molecular motion in poly(*n*-butyl acrylate). Em Hoyle, C. e Torkelson, J.M. *Photophysics of polymers*. ACS Symposium Series 358, pp.123-133.
- TURNBULL, D.C/ e COHEN, M.H. (1961) Free-volume model of the amorphous phase: glass transition. *J. Chem. Phys.* **34**: 120- 125.
- UZNANSKI, P.; KRYSZEWSKI, M. e THULSTRUP, E.W. (1991) Linear dichroism and *trans*→*cis* photo-isomerization studies of azobenzene molecules in oriented polyethylene matrix. *Eur.*

- Polym. J.* 27: 41-43.
- VANDERDRIESSCHE, M.J., van der AUWERAER, M. e de SCHRYVER, F.C (1985) Viscosity dependency of intramolecular excimer formation in model systems for poly(n-vinylcarbazole). *Bull. Soc. Chim. Belg.* 94: 991-1007.
- van GURP, M.; van GINKEL, G. e LEVINE, Y.K. (1988) On the distribution of dye molecules in stretched poly(vinyl alcohol). *J. Polym. Sci.: Part B: Poly Phys* 26: 1613-1625.
- VICTOR, J.G. e TORKELSON, J.M. (1987a) On measuring the distribution of local free volume in glassy polymers by photochromic and fluorescence techniques. *Macromolecules* 20: 2241-2250.
- VICTOR, J.G. e TORKELSON, J.M. (1987b) Photochromic and fluorescent probe studies in glassy polymer matrices. 2. Isomerizable planar probe molecules lacking an inversion center of symmetry. *Macromolecules* 20: 2951-2954.
- WEST, R. (Editor) (1978). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press Inc., Palm Beach Blvd.. 58^a Ed..
- WILDES, P.D.; PACIFICI, J.G.; IRICK JR., G. e WHITTEN, D.G. (1971) Solvent and substituent effects on the thermal isomerization of substituted azobenzenes. A flash spectroscopic study. *J. Am. Chem. Soc.* 93: 2004-2008.
- WILLIAMS, M. (1955) The temperature dependence of mechanical and electrical relaxations in polymers. *J. Phys. Chem.* 59: 95-96.
- WILLIAMS, M.; LANDEL, R.F. e FERRY, J.D. (1955) The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 77: 3701-3707.
- WINNIK, M.A. (1986) *Photophysical and Photochemical Tools in Polymer Science*. D. Reidel Publishing Co.
- YU, W.C.; SUNG, C.S.P. e ROBERTSON, R.E. (1988) Site-specific labeling and the distribution of free volume in glassy polystyrene. *Macromolecules* 21: 355-364.
- YU, W.C. e SUNG, C.S.P. (1988) Mobility and the distribution of

free volume in epoxy network by photochromic labeling and probe studies. *Macromolecules* 21: 365-371.

ZHANG, J.; YU, B.K. e WANG, C.H. (1986) Holographic grating relaxation studies of camphorquinone diffusion in a polystyrene host. *J. Phys. Chem.* 90: 1299-1301.