

ESTUDO DE RELAXAÇÕES EM POLÍMEROS USANDO SONDAS LUMINESCENTES

Edvaldo Sabadini e Teresa D.Z. Atvars

*Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas
13081 Campinas, S.P., Brasil*

Recebido em 10/05/89

ABSTRACT

Relaxations in polymers using the electronic emission properties of molecular probes (anthracene and benzophenone) dispersed in the bulk matrices have been investigated. Relaxations that involve motions of short polymeric chains can be studied through phosphorescence of benzophenone, but no information was get using the anthracene's fluorescence. It was observed: (i) rotation of phenyl groups of polystyrene (PS) (γ -relaxation, from -110 to 100°C); (ii) reorientation of methyl groups of polypropylene (PP) from -130 to -110°C ; (iii) main chain motions of polyethylene (LDPE) (γ -relaxation) from -150 to -130°C and (iv) motions of methylenic segments of polyglycol ethylenic (PEG-600) (γ -relaxation) from -130 to -120°C . The mechanisms related to the relaxations of polymers and the dependence of phosphorescence of benzophenone are discussed.

1. INTRODUÇÃO

O estudo das relaxações em polímeros se constitui numa etapa importante para a determinação de suas propriedades e consequentemente de sua aplicabilidade. Esses estudos se iniciaram apenas após 1920¹. Durante o processo de relaxação do polímero ocorrem diversos tipos de alterações que podem ser estudadas por várias técnicas, destacando-se entre elas a ressonância magnética nuclear², relaxação dielétrica³, relaxação mecânica⁴, técnicas de luminescência⁵, etc. Cada relaxação é atribuída a um tipo de movimento da cadeia polimérica e são designadas por letras gregas (α , β , γ , δ , ϵ , ...) em ordem decrescente de temperatura. Um tipo de relaxação particularmente importante é a transição vítrea, já que essa provoca alterações bastante significativas em diversas propriedades do polímero, incluindo-se entre elas as propriedades mecânicas⁶.

A técnica de luminescência vem sendo, desde a década de 70, largamente utilizada para determinação de temperaturas de relaxação de polímeros, quer através de métodos estáticos, quer através de métodos dinâmicos. Isto se deve ao fato de que o microambiente da molécula luminescente se altera durante o processo de relaxação induzindo alterações nos processos de desativação não-radiativa. Para exemplificar essa alteração pode-se citar o estudo do decaimento não-radiativo da benzofenona em polímeros acrílicos e metacrílicos^{7,8}. Foi relatado que o decaimento da fosforescência da benzofenona é exponencial para $T \leq T_\beta$ (tempo de vida de $4,6$ ms à -153°C) e $T \geq T_g$ (transição vítrea) (tempo de vida de $1,4$ μs à 160°C) e não exponencial para temperaturas na faixa entre $T_\beta \leq T \leq T_g$. Reportou-se ainda que à 20°C ($T_\beta < T < T_g$) a intensidade de fosfo-

rescência decai exponencialmente na faixa temporal de $t > 3$ ms (tempo de vida de $1,7$ ms) e não exponencialmente em $t < 3$ ms. Estes resultados levaram às seguintes conclusões: 1— para $T < T_\beta$ o decaimento do estado eletrônico triplete da benzofenona se dá por desativação espontânea, isto é, através da emissão de fosforescência e dos processos internos não-radiativos; para $T > T_\beta$ os processos de desativação são mais complexos e intermoleculares, com uma diminuição significativa na eficiência do processo de desativação radiativa e um aumento na eficiência dos processos internos de desativação não-radiativa; 2— para $T > T_g$ os processos de supressão de energia triplete da benzofenona nos polímeros são muito eficientes, envolvendo processos bimoleculares ou unimoleculares provocados pelas rotações da molécula, de modo análogo aos processos observados em líquidos, sistemas miscelares⁹ ou em complexos de inclusão¹⁰ e podendo, ou não, envolver processos eficientes de abstração de hidrogênio. Particularmente nos casos do PMMA e PS o processo de abstração de hidrogênio, para temperaturas menores ou iguais à ambiente, não são considerados importantes devido a: 1— o PMMA não possui ligações C-H no átomo de carbono terciário; 2— o processo de abstração de hidrogênio no PS é lento comparado com o processo de supressão de energia triplete.

Considerando-se portanto que ao sofrer o processo de relaxação o polímero provoca alterações nos mecanismos de desativação do estado eletrônico excitado da molécula luminescente, o que resulta numa alteração da intensidade total de emissão, o método de luminescência em condições estacionárias pode ser utilizado na determinação das temperaturas de relaxação.

Neste trabalho apresentam-se resultados obtidos para as relaxações a temperaturas abaixo das T_g para alguns polímeros orgânicos, utilizando-se o método de luminescência em condições estacionárias. As sondas luminescentes (benzofenona e antraceno) se encontram dispersas nos polímeros (polietileno de baixa densidade, poliestireno, poli (acetato de vinila), polipropileno e poli (glicol etilênico)). Além das faixas de temperaturas em que ocorrem as relaxações, discutem-se os mecanismos mais prováveis através dos quais se dão os processos de supressão de luminescência e os critérios para a seleção das sondas luminescentes apropriadas.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materiais usados:

Poliestireno (Dow-Química) foi purificado por precipitação em metano (não-solvente) a partir de uma solução em

diclorometano. Polietileno de baixa densidade (Poliolefinas) e polipropileno (Polipropileno) foram purificados em um extrator de Soxhlet usando n-hexano e acetona como solventes; o poli (glicol etilênico) -600 (Riedel-Haen) foi purificado por extração com n-hexano; e o poli (acetato de vinila) (Rhodia) foi purificado por precipitação em n-hexano a partir de uma solução em acetona⁵. A benzofenona (Carlo-Erba) foi purificada em uma coluna cromatográfica de sílica-alumina usando diclorometano como eluente. O antraceno (Carlo-Erba) foi purificado por recristalização a frio a partir de uma solução em diclorometano.

Na preparação das amostras a benzofenona, ou o antraceno, foram dissolvidos nos polímeros em quantidades em torno de 0,05% em massa. Nos casos das amostras de poliestireno e poli (acetato de vinila), polímero e sonda foram dissolvidos em diclorometano em quantidades apropriadas, para resultar na proporção acima; nos casos do polietileno e polipropileno, as amostras foram preparadas por fusão da mistura sólida em vácuo; no caso do poli (glicol etilênico)

600, um líquido a temperatura ambiente, as sondas foram dissolvidas diretamente no polímero. As amostras foram colocadas em tubos de quartzo, submetidas a vácuo por 10 horas e aquecimento brando (~ 60°C) para reduzir a quantidade de oxigênio dissolvido e eliminar resíduos de solvente. Após esse processo os tubos foram selados.

2.2. Instrumentação e técnica

Os espectros de luminescência em condições estacionárias a cada temperatura foram obtidos usando o arranjo experimental mostrado na figura 1. A variação da temperatura no interior do frasco de Dewar se dá por evaporação do nitrogênio líquido e foi medida através de um termômetro digital conectado a um termopar de cobre-constantan.

Os espectros de emissão a cada temperatura foram integrados, permitindo a construção dos gráficos de intensidade integrada de emissão em função da temperatura.

ESQUEMA DO EQUIPAMENTO PARA AS MEDIDAS DE LUMINESCÊNCIA

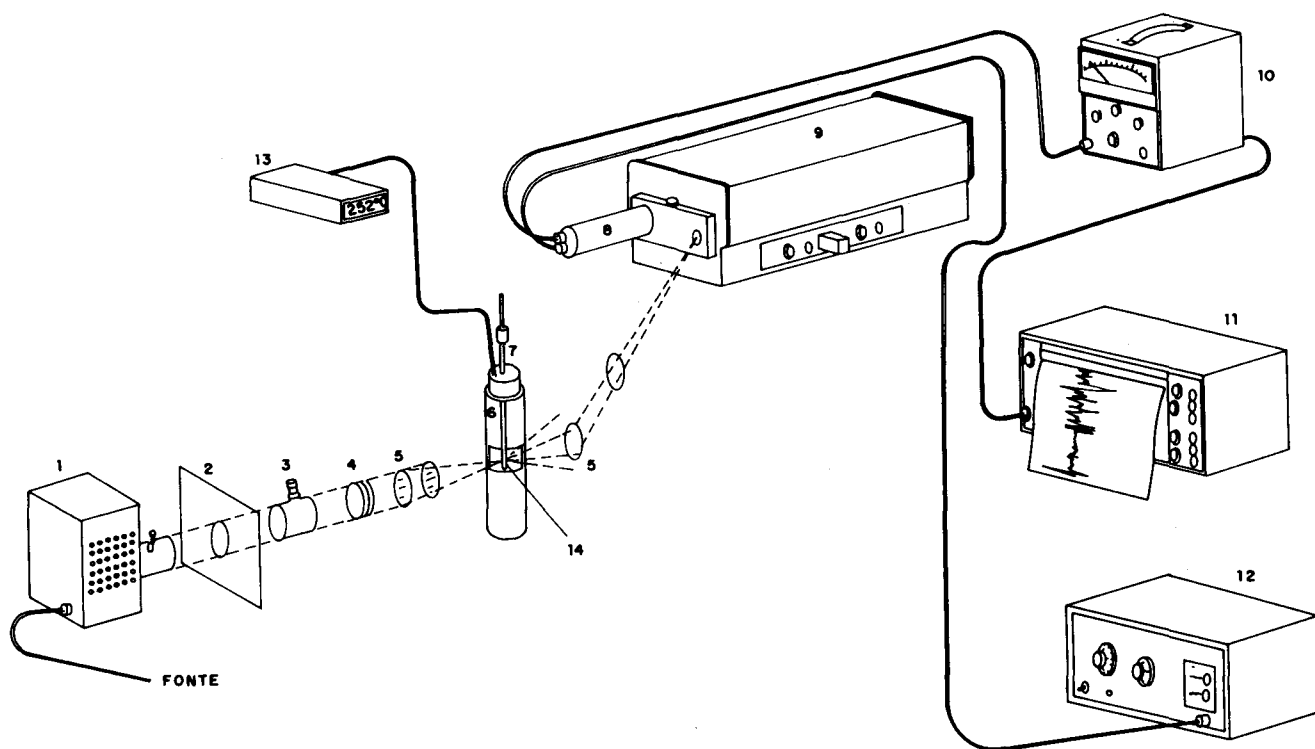


Figura 1. Arranjo experimental usado nas medidas de luminescência: (1) lâmpada de mercúrio de arco curto e pressão alta de 200 W, (2) anteparo, (3) filtro de solução aquosa de NiSO_4 (200 g/l), (4) filtro de vidro, (5) lentes de quartzo, (6) frasco de Dewar com janela de quartzo, (7) tubo de amostra, (8) fotomultiplicadora, (9) monocromador de 0,5m Jarrel-Ash com fenda variável, (10) nanoampérmetro Keitley, (11) registrador X/t, (12) fonte de tensão da fotomultiplicadora, (13) termômetro digital ECB, (14) termopar de cobre-constantan.

3. RESULTADOS

3.1. Fluorescência do antraceno

O espectro de fluorescência a 77 K do antraceno (transição $\pi^* \rightarrow \pi$) dissolvido em poliestireno está mostrado na figura 2.a. O espectro praticamente não é alterado quando o antraceno é dissolvido nas outras matrizes poliméricas, o que indica que as interações antraceno-polímero são muito fracas⁵. A figura 2.b mostra as curvas da dependência, com a temperatura, da intensidade integrada de fluorescência do antraceno dissolvido nos diversos polímeros estudados.

Pode-se observar que as curvas para o PEBD, PS e PVAc não apresentam descontinuidades na faixa de temperaturas estudadas, o que sugere que este tipo de emissão não é afetado pelas relaxações locais das cadeias dos polímeros. Por outro lado, para o PEG-600 se observa uma descontinuidade

de pronunciada a temperaturas acima de -90°C e que corresponde à temperatura na qual se inicia o processo complexo de transição vítrea desse polímero, representado por um conjunto de relaxações envolvendo segmentos longos da cadeia^{5,11}. O movimento de segmentos longos da cadeia provoca uma migração das moléculas de antraceno que podem, a partir de uma distância mínima e de uma orientação apropriada, estimular o processo de auto-absorção que leva a uma redução significativa da intensidade de emissão⁵.

Estes resultados são compatíveis com o fato de que as relaxações das cadeias dos polímeros (que ocorrem na faixa temporal de milisegundos)¹² são processos muito mais lentos do que o tempo de vida do estado eletrônico excitado singlete do antraceno (da ordem de poucos nano-segundos)¹³. Consequentemente, a menos que os processos de relaxação induzam alterações nos mecanismos de desativação da sonda fluorescente, as curvas para a variação da intensidade de emissão em função da temperatura não apresentarão descontinuidades.

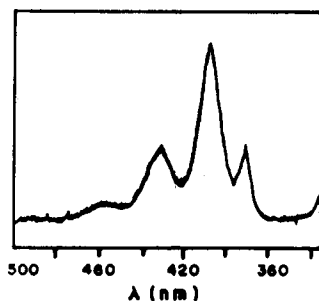


FIG. 2a

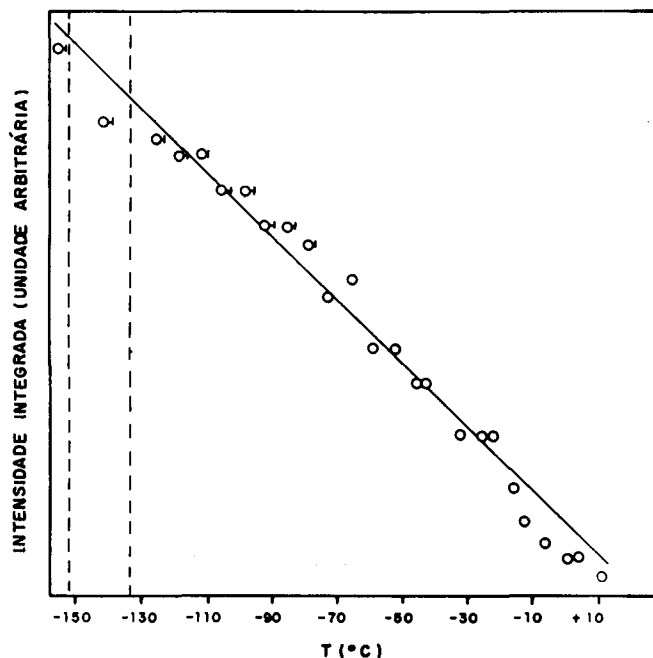


FIG. - 2b (1)

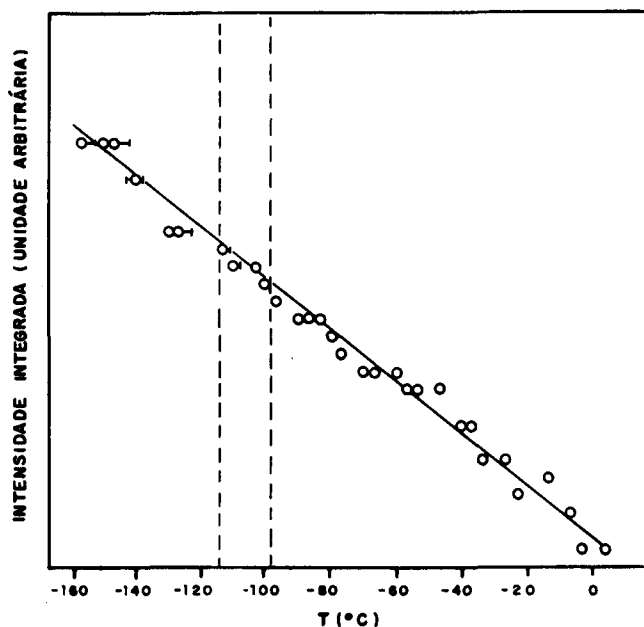


FIG. - 2b (2)

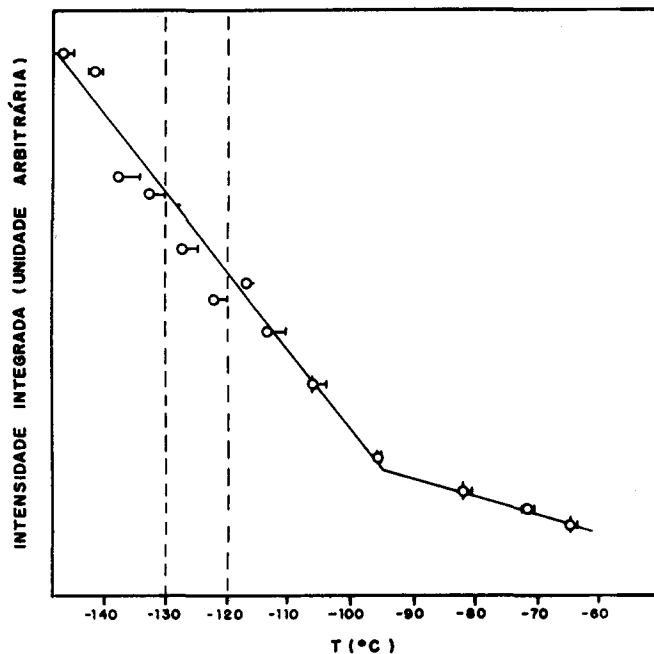


FIG. - 2b (3)

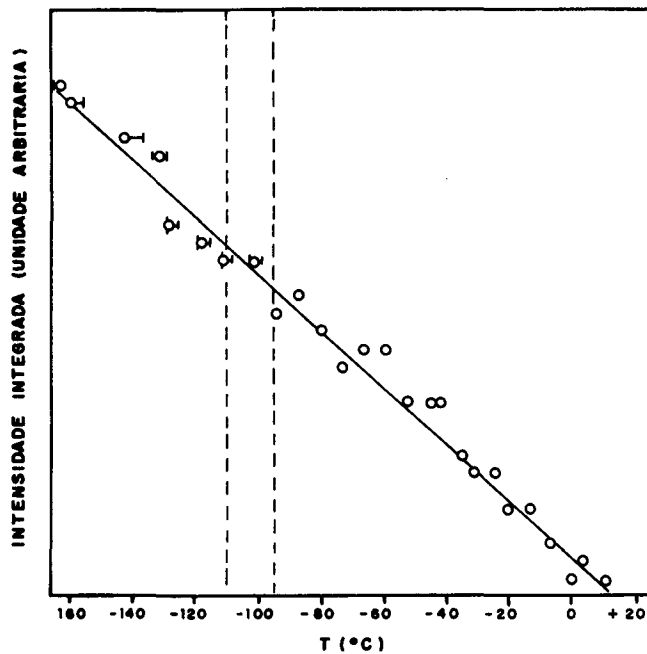


FIG. - 2b (4)

Figura 2. a. Espectro de fluorescência do antraceno em poliestireno à 77 K;
 b. Intensidade integrada da banda de fluorescência do antraceno, em função da temperatura, em: (1) PEBD, (2) PS, (3) PEG 600 e (4) PVAc. As linhas verticais pontilhadas indicam as faixas de temperatura para as quais se deveria esperar as relaxações das cadeias poliméricas.

3.2. Fosforescência da benzofenona

O espectro de fosforescência da benzofenona se deve a uma transição do tipo n, π^* e tem um tempo de vida na faixa de mili-segundos para soluções vítreas e poliméricas a temperaturas abaixo das temperaturas de relaxações¹⁴. Esse estado triplete é menos perturbado por efeito do solvente do que o estado eletrônico excitado singlete¹⁵, de modo que a título de ilustração se apresenta o espectro de fosforescência da benzofenona em poliestireno (figura 3.a).

As curvas para a desativação do estado eletrônico excitado triplete da benzofenona dissolvida nos diversos polímeros em função da temperatura estão mostrados na figura 3.b.

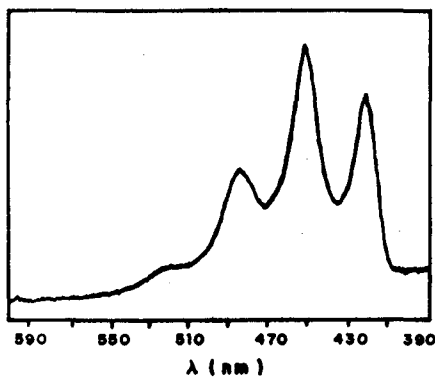


FIG. 3-a

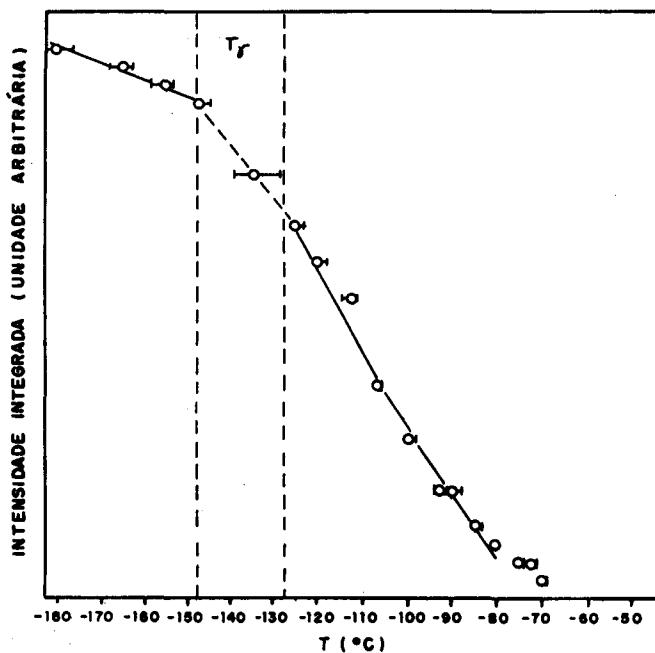


FIG - 3b(1)

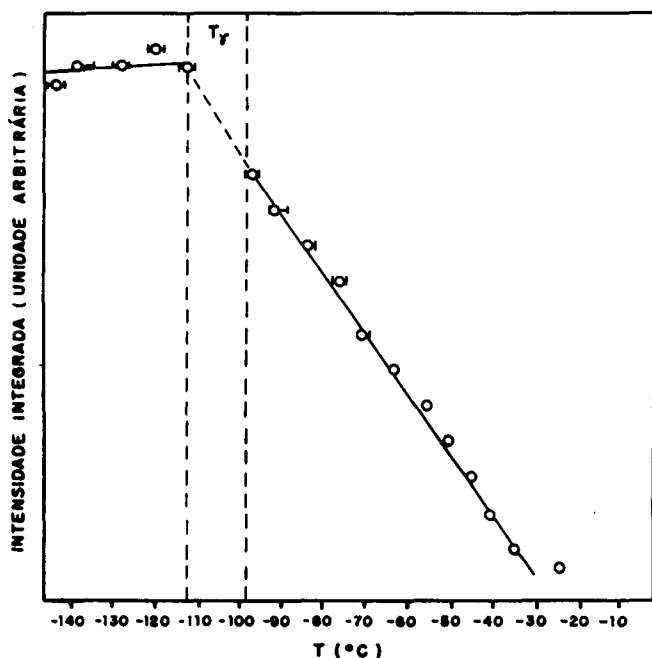


FIG - 3b (2)

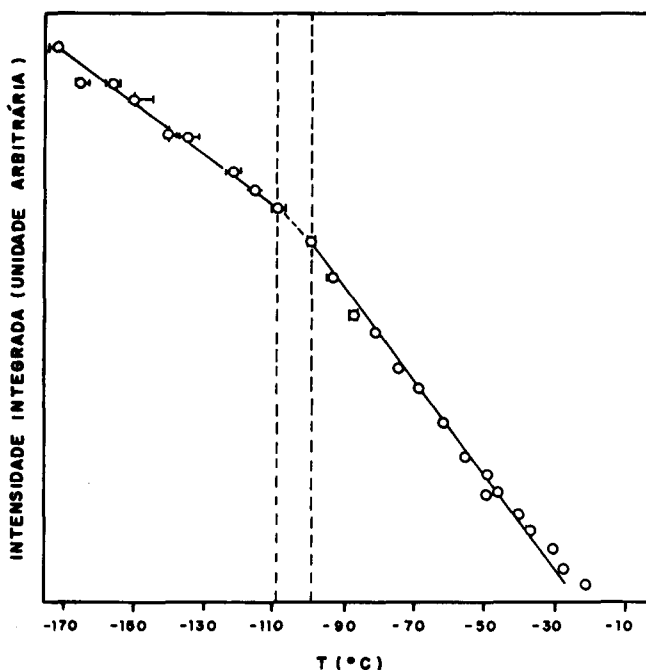


FIG - 3b (4)

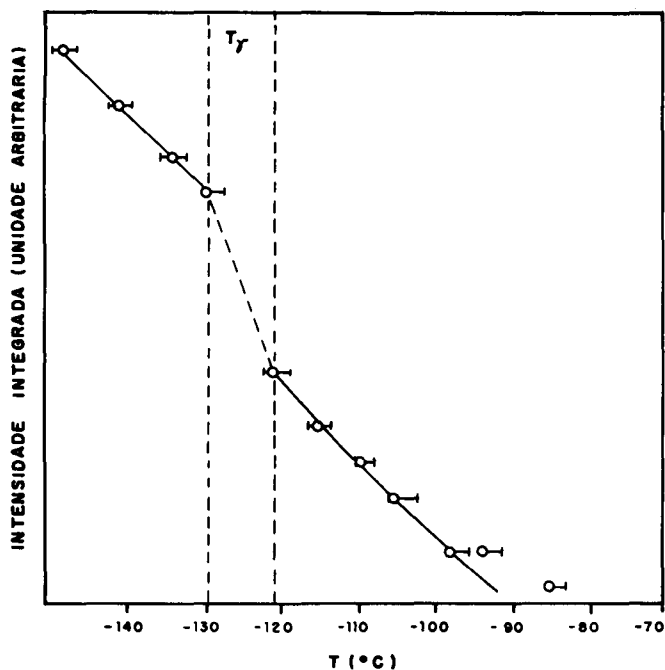


FIG - 3b (3)

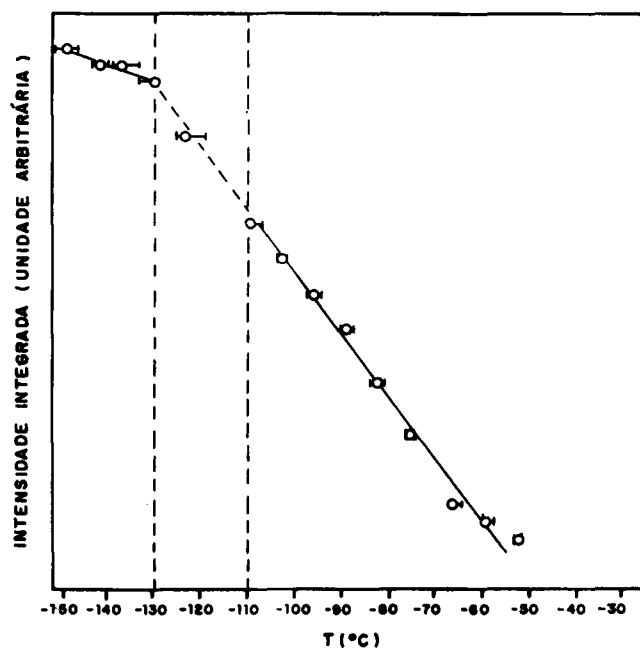


FIG - 3b (5)

Figura 3. a. Espectro de fluorescência da benzofenona em poliestireno à 77 K;

b. Intensidade integrada da banda de fosforescência da benzofenona, em função da temperatura, em: (1) PEBD, (2) PS, (3) PEG-600, (4) PVAc e (5) PP. As linhas verticais pontilhadas indicam as faixas de temperatura em que aparecem as relaxações locais das cadeias poliméricas.

Pode-se observar descontinuidades em todas as curvas apresentadas, descontinuidades estas aparecendo em diferentes temperaturas para os diferentes polímeros.

Observa-se no caso do polietileno de baixa densidade uma descontinuidade na faixa de temperatura entre -130 e -120°C , que pode ser atribuída à relaxação- γ do polímero, que se deve a movimentos de segmentos curtos das cadeias poliméricas localizadas nas regiões amorfa e interlamelar

do polímero semicristalino^{16,17}. Os movimentos dos segmentos curtos da cadeia metilênica permitem que as moléculas de benzofenona possam sofrer rotações que alteram a velocidade dos processos internos de desativação não-radiativos e também provocam o aparecimento de processos de desativação bimoleculares^{7-10,18-20}. Dada a natureza apolar do PEBD, os processos bimoleculares mais prováveis são aqueles que envolvem a supressão da energia triplete pe-

lo oxigênio molecular, presente no polímero em quantidade residual e a auto-supressão, já que a relaxação da cadeia permite uma variação brusca na taxa de difusão de moléculas dispersas no polímero.

A benzofenona dissolvida em polipropileno revela uma relaxação do polímero na faixa de temperatura entre -110°C e -120°C , que pode ser atribuída a reorientação de grupos de metila do polímero²¹⁻²³. Dada a fraca interação polímero-benzofenona, os mecanismos mais prováveis para a desativação da benzofenona são os mesmos que para o polietileno de baixa densidade.

No caso do poliestireno se observa uma descontinuidade na faixa de temperatura entre -100°C e -110°C , que pode ser atribuída a relaxação do polímero associada com a rotação dos grupos fenila, e que é designada como relaxação- γ para esse polímero⁴. Duas propostas de mecanismo têm sido feitas para explicar essa desativação: a primeira delas é que a supressão se deve ao oxigênio molecular, como proposto anteriormente; a outra proposta de mecanismo envolve a formação de um excíplexo entre a benzofenona no estado eletrônico excitado triplete e o grupo fenila do polímero^{24,25}. Apesar desses mecanismos não serem excludentes a segunda proposta é reforçada por outras evidências, entre elas a que mostra que solventes aromáticos desativam a benzofenona eletronicamente excitada²⁴.

A benzofenona dissolvida em poli (acetato de vinila) também é sensível à relaxação do polímero, como evidenciado pela descontinuidade observada a temperatura ao redor de -100°C . Apesar de não existir uma concordância sobre a que movimento da macromolécula corresponde essa relaxação pode-se pensar que essa se deva a mecanismos de formação de excíplexos, semelhantes aos observados para polímeros acrílicos, como o caso do polimetilmetacrilato (PMMA)^{7,8}.

No caso do poli (glicol etilénico) -600, a descontinuidade observada entre -120°C e -130°C pode ser atribuída a relaxações da cadeia envolvendo segmentos curtos da cadeia formados por 3 a 5 grupos metilénicos, localizados nas regiões amorfa e interlamelares do polímero (relaxação- γ)^{26,27}. Os mecanismos de desativação podem envolver a tanto supressão da energia triplete por oxigênio molecular, como a formação de excíplexos, já que se conhece que esse polímero interage com compostos aromáticos⁵.

4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que as relaxações das cadeias poliméricas são processos relativamente lentos e que há uma correlação temporal entre esses processos e os processos de decaimento radiativo das sondas luminescentes. Este é, portanto, um critério importante na seleção da sonda luminescente a ser escolhida. Assim, enquanto a benzofenona permite a determinação das temperaturas de relaxação de segmentos curtos das macromoléculas, o antraceno é pouco sensível a essas relaxa-

ções. Se a relaxação envolver segmentos longos da macromolécula, como é o caso da transição vítrea, a difusão da sonda luminescente pode levar a interações entre os cromóforos e alterar o mecanismo de desativação não-radiativa de estados eletrônicos excitados singlete. Nesse caso as sondas fluorescentes, como o antraceno, podem ser úteis na determinação da temperatura de relaxação.

Considerando-se que as sondas luminescentes se localizam preferencialmente nas regiões amorfa e interlamelar da massa polimérica, o método apresentado é sensível apenas às relaxações que ocorrem preferencialmente nestas regiões.

O mecanismo principal para explicar as descontinuidades observadas nas curvas de intensidade integrada da fosforescência com a temperatura está associado à extinção do estado eletrônico excitado triplete pelo oxigênio molecular, que se encontra dissolvido no polímero em quantidade residual. Outros mecanismos são sugeridos sempre que houver a possibilidade de formação de um excíplexo, o que exige uma distância mínima de separação e uma orientação apropriada dos cromóforos. Mecanismos de desativação fotoquímica de benzofenona nestes casos não foram considerados já que: 1- não houve variação na densidade ótica dos materiais antes e após as determinações das intensidades integradas das bandas de emissão, o que é consistente com outros resultados reportados para o PS e PMMA^{7,8}; 2- não se detectou absorção ou emissão de radicais cetila^{9,10}.

A técnica de luminescência em condições estacionárias permite a determinação das temperaturas de relaxação de polímeros de diversos tipos e as faixas de temperaturas são concordantes com as determinadas por outras técnicas.

AGRADECIMENTOS

E.S. agradece a bolsa de mestrado da FAPESP. Esse trabalho foi financiado pela FAPESP, CNPq e FINEP. Os autores agradecem a Poliolefinas, Polipropileno e Dow Química pelas amostras de polímeros.

REFERÊNCIAS

- 1 Shen, M.C.; Eisemberg, E.; "Progress in Solid State Chemistry", edited by Reiss, H., Pergamon Press. London, 3, 407 (1967)
- 2 Mc Call, D.W.; *Acc. Chem. Res.* (1971), 4, 223.
- 3 Ferry, J.D.; Strella, S.; *J. Colloid Sci.* (1958), 13, 459.
- 4 Yano, O.; Wada, Y.; *J. Polym. Sci.*, Part A-2, (1971), 9, 669.
- 5 Sabadini, E.; tese de Mestrado (Unicamp), (1988); Atvars, T.D.Z.; Sabadini, E.; Proc. 1er Simp. Latinoamericano Pol. (Venezuela) (1988), II, 1021.
- 6 Boyer, R.F.; Spencer, R.S.; *Adv. Colloid Sci.* (1926), 2, 1.
- 7 Horie, K.; Mita, I.; *Chem. Phys. Lett.* (1982), 93, 61.

- 8 Horie, K.; Mita, I.; *Eur. Polym. J.* (1984), 20, 1037.
- 9 Jacques, P.; Lougnot, D.J.; Fouassier, J.P.; Scaiano, J.C.; *Chem. Phys. Lett.* (1986), 127, 469 e referências ali contidas.
- 10 Monti, S.; Flamigni, L.; Martelli, A.; Bortolus, P.; *J. Phys. Chem.* (1988), 92, 4447.
- 11 Lang, M.C.; Noel, C.; Legrand, A.P.; *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* (1977), 15, 1319; idem (1977), 15, 1329
- 12 Beavan, S.W.; Hargreaves, J.S.; Phillips, D.; *Adv. in Photochem.* (1979), 11, 207.
- 13 Fielding, P.E.; Jarnagin, R.C.; *J. Chem. Phys.* (1967), 47, 247.
- 14 Clark, V.D.D.; Litt, A.D.; Stell, C.; *J. Am. Chem. Soc.* (1969), 91.
- 15 Rusakowics, R.; Byers, G.W.; Leermakers, P.A.; *J. Am. Soc.* (1971), 93, 3263.
- 16 Yamada, Y.; Kakizaki, M.; Hideshima, T.; *Japan. J. Appl. Phys.* (1982), 21, 352.
- 17 Illers, K.H.; *Kolloid Z.Z. Polym.* (1969), 231, 622.
- 18 Sakurovs, R.; Ghiggino, K.P.; *Aust. J. Chem.* (1981), 34, 1967.
- 19 Somersal, A.C.; Dan, E.; Guillet, J.E.; *Macromolecules*, (1974), 7, 223.
- 20 Somersal, A.C.; Guillet, J.E.; *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.* (1975), C(8), 135.
- 21 Saver, J.A.; Wall, R.A.; Fuschillo, N.; Woodward, A.E.; *J. Appl. Phys.* (1958), 29, 1385.
- 22 Nishioka, A.; Koike, Y.; Naraba, T.; Kato, Y.; *J. Phys. Soc. Japan* (1960), 15, 416.
- 23 Kawai, T.; Yoshimi, Y.; Hirai, A.; *J. Phys. Soc. Japan* (1961), 16, 2356.
- 24 Wolf, M.W.; Brown, R.E.; Singer, L.A.; *J. Am. Chem. Soc.* (1977), 99, 526.
- 25 Horie, K.; Isukamoto, M.; Morishita, K.; Mita, I.; *Polym. J.* (1985), 17, 517.
- 26 Hikichi, K.; Furuichi, J.; *J. Polym. Sci.* (1965) A-3, 3003.
- 27 Yamafuji, K.; Ishida, Y.; *Kolloid. Z.* (1962), 183, 15.