



IX International Macromolecular
Colloquium

306628



6º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

IX INTERNATIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIUM

11 a 15 de novembro de 2001
Centro de Convenções do Hotel Serrano
Gramado/RS

Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

Instituto de Química da Universidade
Federal do Rio Grande do Sul (IQ/UFRGS)

ESTUDO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DE POLÍMEROS FLUORESCENTES POR TRANSFERÊNCIA PROTÔNICA INTRAMOLECULAR NO ESTADO EXCITADO



Dione S. Corrêa^{1*}, Vivian Koenig¹, Valter Stefani², Leandra F. Campo²

^{1*} Laboratório Industrial de Polímeros da ULBRA. Rua Miguel Tostes, 101 CEP 92420-280 Canoas, RS, Brasil – dionesco@conex.com.br; ² Depto. de Química Orgânica - Instituto de Química da UFRGS. Av. Bento Gonçalves, 9500 CEP 91501-970 Porto Alegre, RS, Brasil.

Thermal properties of fluorescent polymers to an intramolecular-proton transfer in the excited state

The synthesis of new fluorescent polymers related to PMMA and benzazole type dyes were reported. The copolymerizations reactions were carried out using AIBN as initiator without solvent and a temperature gradient. The resultant fluorescent copolymers have potentially useful as solid laser-dyes.

2-(2'-hydroxyphenyl)benzazole derivatives show strong intramolecular hydrogen bonding and a large Stokes shift ascribed to an excited-state proton-transfer from the hydroxyl group to the nitrogen heteroatom.

The thermal properties of six 2-(2'-hydroxyphenyl)benzazole derivatives polymerized with MMA were investigate.

Introdução

A transferência protônica intramolecular no estado excitado (TPIEE) fotoinduzida em moléculas que apresentam ligações de hidrogênio intramolecular é um tópico de interesse corrente.¹⁻⁴ É um processo fotofísico de grande interesse em vista das possíveis aplicações. Estes fluoróforos têm sido propostos como eficientes fontes de emissão estimulada de luz sintonizável,^{1,2,5} materiais para proteção contra os raios ultravioletas,² materiais para armazenar informação à nível molecular,⁶ sondas fluorescentes para estudos estruturais de proteínas⁷ e detectores de radiação ionizante causadas por colisões de partículas subatômicas em aceleradores de partículas.

A síntese de corantes benzazólicos, capazes de realizarem TPIEE, acopláveis por reação química ou por suspensão a materiais poliméricos orgânicos e inorgânicos, pode conduzir a preparação de novos materiais com propriedades químicas e físicas surpreendentes. A utilidade será ainda maior se os corantes mostrarem alta estabilidade fotoquímica e espectros de absorção ou de emissão próximos ao infravermelho.⁸ Dentre os novos materiais pode-se citar alguns polímeros compactos vítreos com interessantes propriedades ópticas e seu uso na obtenção de LASER sintonizáveis (no estado sólido) emitindo no visível.⁹ Um grande número de substâncias fluorescentes já foi sintetizado até o momento, porém a busca por novos

materiais luminescentes permanece constante. O principal motivo para tal é que dentro das várias aplicações dos fluorocromos, não apenas uma alta conversão de energia e excitação em luz emitida é necessária, mas também uma gama de outras propriedades, tais como estabilidade térmica e fotoquímica, emissão de luz em determinada parte do espectro, solubilidade em certos solventes, reatividade química ou inércia frente a outras substâncias, ausência de toxidez, etc.

Portanto, existe um grande interesse no desenvolvimento de corantes fluorescentes em um meio sólido, onde o corante poderia encontrar-se disperso ou ligado covalentemente à matriz sólida.

Resultados, já publicados,^{10,11} mostram que os espectros de emissão são mantidos tanto em solução líquida diluída (10^{-5} M) como em uma amostra dispersa em polimetacrilato de metila (PMMA), muito mais concentrada, indicando ausência de agregação na fase sólida desses corantes de transferência protônica.

Tendo em vista a atualidade do tema, este trabalho propõe o estudo das propriedades térmicas de polímeros (PMMA) contendo compostos benzazóis dispersos ou ligados covalentemente a cadeia polimérica.

Experimental

O procedimento seguido para a síntese dos copolímeros consistiu no emprego de tubos de ensaio, os quais foram vedados com septos de borracha e mantidos sob fluxo de nitrogênio por 30 minutos para desgaseificar. O inibidor (hidroquinona) do metacrilato de metila empregado (MMA) foi retirado passando-o por uma coluna de alumina básica. O AIBN utilizado como iniciador foi recristalizado através de uma solução saturada em metanol. Foram colocados nos tubos de ensaio 10^{-4} g do corante benzazólico e 3 mL de uma solução de MMA e AIBN (40 mL MMA / 150 mg AIBN). Após completa solubilização, os tubos de ensaio foram colocados simultaneamente em estufa a 40 °C por um período de dois dias; a temperatura foi então gradualmente elevada, ao longo de cinco dias, até atingir 60°C. Por último se realizou um tratamento de pós-cura, aquecendo-se por 2 horas a 70°C e logo 8 horas a 80°C, para eliminar os restos de AIBN.

A purificação dos polímeros sintetizados envolveu a preparação de uma solução 10% do polímero em CHCl_3 com a posterior reprecipitação, gota à gota, sob agitação magnética em n-hexano em uma proporção de 1: 10 de solução de polímero para não solvente. Na etapa seguinte os polímeros foram filtrados em funil sinterizado G4 e secos em estufa à vácuo a 40°C até peso constante. Esta operação foi repetida para garantir a pureza dos polímeros sintetizados.

A caracterização dos polímeros sintetizados envolveu análise térmica por meio de curvas de DSC e TGA para avaliar o comportamento de seus valores de temperaturas de transição vítrea, cristalização, fusão e degradação térmica.

A seguir, são representados dois esquemas: o de síntese de copolímeros com corante acoplado por ligação covalente e o de síntese de polímeros com corante acoplado por suspensão, respectivamente.

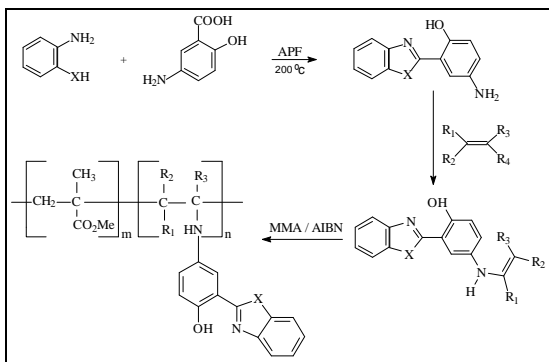


Figura 1: Esquema geral de síntese dos corantes aminobenzazóis e incorporação por ligação covalente na cadeia polimérica.

Fonte: CAMPO, Leandra; CORRÊA, Dione; ARAÚJO, Marco A; STEFANI, Valter. *Macromol. Rapid Commun*, v 21. 2000. p. 832.

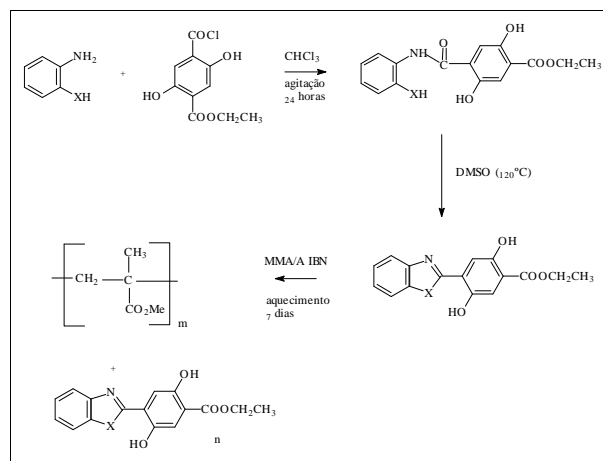


Figura 2: Esquema geral de síntese dos corantes éster-benzazóis e incorporação na cadeia polimérica por suspensão.

Resultados e Discussão

Análise Térmica

Os resultados obtidos das análises térmicas dos copolímeros e polímeros sintetizados encontram-se relacionados nas tabelas 1 e 2, respectivamente:

Tabela 1: Resultados experimentais obtidos com corantes incorporados por ligação covalente na cadeia polimérica (temperaturas em °C)

Amostra	T _{Di}	T _g
PMMA	313	110
PMMA + aminobenzimidazol (CP1)	341	128
PMMA + aminobenzotiazol (CP2)	347	127
PMMA + aminobenzoxazol (CP3)	339	126

Tabela 2: Resultados experimentais obtidos com corantes incorporados por dispersão na cadeia polimérica (temperaturas em °C)

Amostras	não purificados				purificados		
	T _g	T _c	T _m	T _{Di}	T _g	T _m	T _{Di}
Branco	100	126	-	370	105	169	364
P1	89	139	171	377	110	171	364
P2	96	127	-	373	122	167	366
P3	94	129	167	377	123	171	367
P4	103	144	166	381	119	168	371
P5	96	142	168	380	112	172	361
P6	98	132	170	374	110	170	364

P1; P2; P3 – polímeros com corantes esterbenzotiazol, esterbenzoxazol e esterbenzimidazol respectivamente.

P4; P5; P6 – polímeros com corantes aminobenzoxazol, aminobenzimidazol e aminobenzotiazol respectivamente.

Analisando-se os resultados obtidos e os termogramas (figuras 3-7), pôde-se constatar que:

- a) Polímeros com Corante Disperso (P1-P6)**
- Os polímeros purificados apresentam valores de T_g superiores aos não purificados, com valores que variam entre 105 – 123°C para os purificados e 90 – 103°C para os não purificados;
 - Em relação a T_g , houve um aumento da mesma para os polímeros com o corante em relação ao PMMA puro, que variou entre 5-18°C, dependendo do corante disperso na cadeia polimérica.
 - Os polímeros apresentam T_m entre 167 – 172°C, sendo que os purificados mostram um pico endotérmico mais nítido característico de fusão enquanto que os não purificados, nesta faixa de temperatura, têm apenas um desvio da linha de base;
 - A T_c dos polímeros não purificados encontra-se entre 126 - 144°C; os polímeros purificados não apresentam pico referente a T_c nos termogramas;
 - Os polímeros não purificados apresentam um pequeno pico endotérmico entre 229 – 238°C, o qual poderia ser referente ao corante;
 - Os polímeros purificados apresentam um sinal semelhante ao citado acima, na faixa de temperatura entre 207 – 232°C, porém observa-se que em alguns casos este sinal é pouco evidente, o que deixa dúvida tratar-se de uma T_m ;
 - Nos termogramas de TGA dos polímeros evidencia-se mais de uma inclinação na curva de degradação térmica, sendo que em alguns casos esta inclinação é muito sutil. Estas degradações podem ser referentes ao comportamento do corante benzazólico disperso na cadeia.
 - A T_{Di} diminui após a purificação dos polímeros em até 19°C, com valores que variam de 361 - 371°C para os purificados e 371 – 381°C para os não purificados;

b) Polímeros com Corante Ligado Covalentemente (CPI-CP3)

- Os copolímeros possuem valores de T_g superiores (10-15° C) aos polímeros com o corante disperso e T_{Di} inferiores (20-30° C);
- Os termogramas de TGA mostram uma única degradação com perda de massa acima de 95% e temperatura de degradação térmica na faixa de 340 ° C quando o corante encontra-se covalentemente ligado ao polímero.
- A influência do corante nas propriedades térmicas da matriz polimérica é maior quando este encontra-se covalentemente ligado e não simplesmente disperso, sendo que, em ambos casos, observa-se variações na temperatura de transição vítrea e na temperatura de degradação térmica.

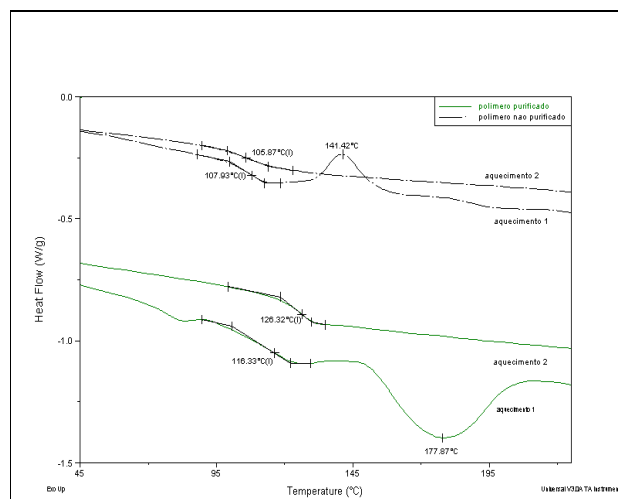


Figura 3 - Termograma: Curvas de DSC de amostras de polímeros purificado e não purificado

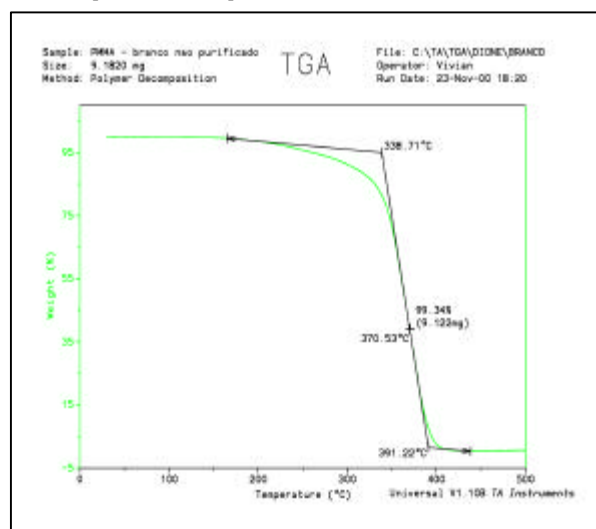


Figura 4 - Termograma: Curva de TGA de copolímero

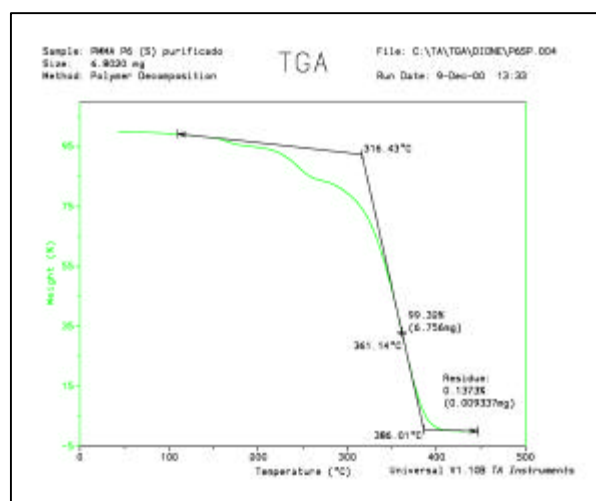


Figura 5 - Termograma: Curva de TGA de polímero com corante disperso

Conclusões

Os resultados apresentados permitiram demonstrar que os corantes benzazólicos acoplados por ligação covalente aumentam significativamente as temperaturas de T_g e T_{Di} da matriz polimérica, enquanto que os mesmos dispersos na cadeia do polímero não fornecem variações significativas nas T_g e T_{Di} da matriz polimérica; corantes acoplados por suspensão na cadeia polimérica acarretaram um aumento da T_g em relação ao PMMA puro; a purificação dos polímeros acarreta um aumento significativo na T_g do polímero e uma diminuição na T_{Di} do mesmo; os polímeros purificados não apresentam pico referente a T_c ; copolímeros com corantes acoplados por ligação covalente, em relação a polímeros com corante acoplado por suspensão, possuem T_g maior e T_{Di} menor. As análises de TGA apresentam sinal de degradação térmica do corante benzazólico e do polímero enquanto que os copolímeros mostram uma única degradação, indicando que o corante faz parte da cadeia do polímero, conforme esperado.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES, FAPERGS e ULBRA.

Referências Bibliográficas

1. A. Costela; F. Amat; J. Catalán; A. Douhal; J.M. Figuera; J.M. Muñoz; A.U. Acuña *Opt. Commun.* 1987, 64, 457.
2. A. Douhal; F. Amat-Guerri; P.M. Lillo; A.U. Acuña *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1994, 78, 127-138.
3. D.S. Corrêa, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1999.
4. K. Das; N. Sarkar; D. Majumdar; K. Bhattacharyya *Chem. Phys. Lett.* 1992, 198, 443.
5. B. Nickel; A.A. Ruth *Chem. Phys.* 1994, 184, 261-271.
6. R.S. Becker; C. Lenoble; A. Zein *J. Phys. Chem.* 1987, 91, 3509-3517.
7. A. Sytnik; M. Kasha *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 1994, 91, 8627-8630.
8. Griffiths *J. Chimia* 1991, 45, 304.
9. F. Amat-Guerri; A. Costela; J.M. Figuera; F. Florido; R. Sastre *Chem. Phys. Lett.* 1993, 209, 352-356.
10. R. Duchowicz; M. Ferrer; F. Amat-Guerri; R. Sastre; A.U. Acuña *Opt. Commun.* 1994, 104, 336-338.
11. V. Stefani; L.F. Campo; D.S. Corrêa; M.A. Araújo; *Macromol. Rapid Commun.* 2000, 21, 832.