Universidade de São Paulo

FFCLRP – Departamento de Física e Matemática

Programa de Pós-graduação em Física Aplicada à Medicina e Biologia

“Estudo de soluções de MEH-PPV em dosimetria de radiação gama”

Marcelo Caetano Oliveira Alves

**Tese apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP,
como parte das exigências para a obtenção do
título de Doutor em Ciências, Área: Física
Aplicada à Medicina e Biologia**

Ribeirão Preto - SP

2008

Universidade de São Paulo

FFCLRP – Departamento de Física e Matemática

Programa de Pós-graduação em Física Aplicada à Medicina e Biologia

“Estudo de soluções de MEH-PPV em dosimetria de radiação gama”

Marcelo Caetano Oliveira Alves

**Tese apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP,
como parte das exigências para a obtenção do
título de Mestre em Ciências, Área: Física
Aplicada à Medicina e Biologia**

Orientador: *Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff*

Ribeirão Preto - SP

2008

DEDICATÓRIA

**À minha esposa Camila, por seu amor e compreensão;
aos meus pais, que são a base de tudo, e à minha família
e amigos por todo o incentivo durante esta jornada.**

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Carlos Frederico de Oliveira Graeff, pelos ensinamentos e confiança em mim depositada.

Ao colega e amigo João Francisco Borin, pela ajuda e discussões durante todos esses anos.

Ao professor Francisco Eduardo Gontijo Guimarães por gentilmente ceder seu tempo para a realização das medidas de fluorescência.

À professora Patrícia Nicolucci pela colaboração quanto à irradiação das amostras no Hospital das Clínicas de Ribeirão Preto.

Ao professor Iouri Borissevitch por gentilmente ceder o equipamento de espectroscopia de absorção.

Ao professor Alessandro Martins da Costa por auxiliar na irradiação das amostras no IPEN / SP.

Ao professor Milton Soares de Campos, por suas considerações a cerca deste trabalho.

Ao colega Eric Alexandre Brito da Silva, que iniciou os estudos com o MEH-PPV e auxiliou na irradiação das amostras no IPEN / SP.

Ao técnico José Luiz Aziani, que pela colaboração na construção dos porta-amostras.

Ao técnico Carlos Alberto Brunello, o qual nunca mediu esforços para nos auxiliar no laboratório de Ressonância Magnética e Materiais.

Aos colegas do laboratório de Ressonância Magnética e Materiais, Fernando, Jorge e Rondineli por toda a maravilhosa convivência.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	i
AGRADECIMENTOS	ii
SUMÁRIO	iv
LISTA DE SÍMBOLOS	vii
LISTA DE ABREVIATURAS	viii
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	Erro! Indicador não definido.
RESUMO	xv
ABSTRACT	1
Capítulo 1	1
1. Introdução	1
Capítulo 2	5
2. Polímeros	5
2.1 Polímeros Semicondutores	7
2.2 Polímeros Conjugados	8
2.3 Propriedades e estruturas eletrônicas	10
2.3.1 Processos Intramoleculares	15
2.3.2 Processos Intermoleculares	16
2.3.3 Acoplamento vibrônico e perfil espectral	19

2.4	Espectroscopia em polímeros.....	21
2.5	Processos Fotofísicos.....	22
2.5.1	Absorção	23
2.5.2	Fluorescência.....	25
2.6	Solubilidade de Polímeros	28
2.7	MEH-PPV	31
Capítulo 3		34
3.	Radiações Ionizantes.....	34
3.1	Detectores de Radiação.....	38
3.2	Radiação Ionizante e macromoléculas.....	40
Capítulo 4		47
4.	Procedimentos Experimentais	47
4.1	Preparo das amostras	48
4.2	Técnicas de caracterização	52
4.3	Espectroscopia de Absorção	53
4.4	Espectroscopia de Fluorescência.....	53
4.4.1	Medidas de Emissão	54
4.4.2	Medidas de Excitação	55
4.5	Ressonância Magnética Nuclear.....	56
4.6	Cromatografia por Permeação em Gel.....	56
Capítulo 5		58

5.	Resultados e Discussões.....	58
5.1	Caracterização das amostras de MEH-PPV	59
5.1.1	Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	59
5.1.2	Cromatografia de Permeação de Gel (GPC)	62
5.1.3	Espectroscopia Eletrônica de Absorção (UV-VIS)	65
5.1.4	Efeito da Concentração	70
5.1.5	Espectroscopia Eletrônica de Excitação e Fotoluminescência.....	80
5.2	Discussões	82
	Capítulo 6	90
6.	Conclusões.....	90
	Capítulo 7	94
7.	Perspectivas de Trabalhos Futuros.....	94
	Capítulo 8	96
8.	Referências Bibliográficas.....	96

LISTA DE SÍMBOLOS

L	Tamanho segmento conjugado
S_0	Estado eletrônico fundamental
S_1	Estado eletrônico excitado
$C=O$	Grupos carbonilas
$C=C$	Grupos vinílicos
I_{ABS}	Intensidade da luz absorvida pela amostra
A	Absorbância
C	Concentração da amostra
l	Caminho ótico percorrido pela luz
ϵ	Coeficiente de absorção molar
$\lambda_{Abs}^{Máx}$	Comprimento de onda de máxima absorbância

LISTA DE ABREVIATURAS

ABS	Absorção
C ₆ H ₅ CH ₃	Tolueno
CH ₂ Br ₂	Dibromometano
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano
CH ₂ I ₂	Diiodometano
CHBr ₃	Bromofórmio
CHCl ₃	Clorofórmio
CI	Conversão interna
CIS	Cruzamento intersistema
F	Fluorescência
FOS	Fosforescência
GPC	Gel Permeation Chromatography
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LED	Light emitting diode
LUMO	Lowest Occupied Molecular Orbital
MEH-PPV	Poli[2-metóxi,5-(2'etil-helixiloxi)- <i>p</i> -fenilenovinilenos]
PPV	Poli(<i>p</i> -fenilenovinileno)
PPy	Polipirrol
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RV	Relaxação vibracional
TLD	Termoluminescentes

UV Ultravioleta

UV-Vis Ultravioleta – Visível

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Exemplos de cadeias poliméricas	6
Figura 2 - Distribuição de probabilidade eletrônica do butadieno. (a) Orbitais σ localizados; (b) Orbitais π não localizados [7].	9
Figura 3 - Representação da quebra de conjugação, de um co-polímero formado a partir da conversão térmica parcial dos polímeros conjugados, com formação de defeitos estruturais e de ligações <i>cis</i> na região dos segmentos conjugados [7].	11
Figura 4 – Estrutura de bandas dos segmentos conjugados, de diferentes tamanhos separados por segmentos não conjugados [5].	12
Figura 5 - Processos de absorção e emissão, entre os estados moleculares da molécula orgânica [5].	14
Figura 6 - Diagrama de Jablonski ilustrando possíveis processos de recombinação intra-molecular após excitação. ABS – absorção, RV – relaxação vibracional, CI – conversa interna, F – fluorescência, FOS – fosforescência, CIS – cruzamento inter-sistema, S0 – estado singleto fundamental, S1 e T1 – primeiros estados de singleto e tripleto excitados. As setas onduladas são os processos que envolvem a geração de fônons ou multifônons, enquanto que as setas lineares envolvem fótons [22]...	15
Figura 7 - Dinâmica da migração de energia entre segmentos conjugados, ao longo de uma cadeia polimérica conjugada.	19

Figura 8 - Esquema de curvas potenciais de energia, ilustrando o princípio de Frank-Condon para uma transição de vibração vertical. A maior superposição das funções de ondas entre S_0 , $V=0$ e S_1 , $V=n$ permite uma maior probabilidade de transição.	21
Figura 9 – Espectro eletromagnético	21
Figura 10 - Estrutura química do PPV	31
Figura 11 – Estrutura química do MEH-PPV.	32
Figura 12 - Espectro ótico do MEH-PPV em solução e sua formula estrutural [58].	33
Figura 13 – Cisão da ligação C–H.	43
Figura 14 – Formação do hidrogênio molecular.	43
Figura 15 – Formação de dupla ligação resultante de 2 eventos ocorridos na mesma cadeia.	43
Figura 16 – A recombinação de dois macro-radicais leva à ligação cruzada.	44
Figura 17 – Cronologia da aplicação de polímeros como detectores de radiação [58].	46
Figura 18 - Aparelho de Cobaltoterapia do Hospital das Clínicas.	51
Figura 19 – Porta amostras de acrílico construído especialmente para irradiações no Gamatron S-80) e esquema indicando a numeração das posições do porta amostras.	51
Figura 20 – Porta amostras de acrílico especialmente desenvolvido para irradiações no Gammacell.	52
Figura 22 – Espectros de ^1H RMN 400 MHz de solução de MEH-PPV em CDCl_3 antes (a) e após irradiação por raios gama 50 Gy (b).	60

Figura 23 – Eluograma de GPC de MEH-PPV não irradiado.....	63
Figura 24 - Eluograma de GPC de MEH-PPV irradiado.....	64
Figura 25 - GPC de MEH-PPV não irradiado (linha sólida) e MEH-PPV irradiado (linha pontilhada) obtido de amostras irradiadas, com várias doses de radiação gama, ^{60}Co , em solução de MEH-PPV em clorofórmio.	65
Figura 26 – Espectros de absorção UV-VIS de soluções de MEH-PPV, 50 $\mu\text{g/mL}$, em bromofórmio antes e após irradiação com raios gama de ^{60}Co 1, 10 e 30Gy (GAMATRON – S80).....	67
Figura 27 – Espectros de absorção UV-VIS de soluções de MEH-PPV 0,05 mg/mL antes (linhas pontilhadas) e após irradiação com raios gama ^{60}Co 30 Gy- GAMATRON – S80) - (linhas cheias) em diferentes solventes: (a) diclorometano; (b) clorofórmio; (c) dibromometano; (d) bromofórmio; (e) diclorometano e diiodometano 1:1; e (f) tolueno. Os deslocamentos do pico principal de absorção para cada solução foram: (a) 6 nm; (b) 9 nm; (c) 24 nm; (d) 28 nm; (e) 22 nm; e (f) 0 nm.	68
Figura 28 – Soluções de MEH-PPV não irradiadas e irradiadas com diferentes doses de radiação gama. Reparar a variação de coloração devida à dose de radiação (exceto para soluções de tolueno).....	69
Figura 29 - Soluções de MEH-PPV em diclorometano, 0,01mg/mL, não irradiada (0 Gy) e irradiadas no Gammacell com diferentes doses (30, 60 e 90 Gy).....	69
Figura 30 – Soluções de MEH-PPV em tolueno, 0,01mg/mL, não irradiadas (0 Gy) e irradiadas no Gammacell com diferentes doses (30, 60, 90 e 200 Gy).....	70

Figura 31 – Dependência dos deslocamentos ($\Delta\lambda$) dos espectros de absorção UV-Vis com a concentração resultante da irradiação gama de 1 Gy de ^{60}Co de soluções de MEH-PPV em bromofórmio.....	71
Figura 32 – Espectro de absorção de solução de MEH-PPV em bromofórmio, 5 $\mu\text{g/mL}$, não irradiadas (linha cheia) e irradiadas com 0,1 Gy de radiação gama ^{60}Co (linha pontilhada).....	72
Figura 33 – Espectros de absorção UV-Visível obtidos de soluções de MEH-PPV em diclorometano (CH_2Cl_2) em diferentes concentrações, irradiadas com diferentes doses de radiação gama (GAMATRON – S80 – ^{60}Co 1,25 MeV, 0,5 Gy/min).	73
Figura 34 - Espectros de absorção UV-Visível obtidos de soluções de MEH-PPV em clorofórmio (CHCl_3) em diferentes concentrações, irradiadas com diferentes doses de radiação gama (GAMATRON – S80 – ^{60}Co 1,25 MeV, 0,5 Gy/min).	73
Figura 35 - Espectros de absorção UV-Visível obtidos de soluções de MEH-PPV em dibromometano (CH_2Br_2) em diferentes concentrações, irradiadas com diferentes doses de radiação gama (GAMATRON – S80 – ^{60}Co 1,25 MeV, 0,5 Gy/min).	75
Figura 36 - Espectros de absorção UV-Visível obtidos de soluções de MEH-PPV em bromofórmio (CHBr_3) em diferentes concentrações, irradiadas com diferentes doses de radiação gama (GAMATRON – S80 – ^{60}Co 1,25 MeV, 0,5 Gy/min).	75
Figura 37–Espectro de absorção UV-Visível obtido de soluções de MEH-PPV em tolueno $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ em diferentes concentrações e irradiadas com diferentes doses de radiação gama (GAMATRON – S80– ^{60}Co 1,25 MeV, 0,5 Gy/min).	76

Figura 38 - Espectros de absorção UV-Visível obtidos de soluções de MEH-PPV em diclorometano (CH_2Cl_2) em diferentes concentrações, irradiadas com dose de radiação gama 30 Gy (GAMMACELL – ^{60}Co 1,25 MeV, 58 Gy/min).	77
Figura 39 - Espectros de absorção UV-Visível obtidos de soluções de MEH-PPV em diclorometano (CH_2Cl_2) em diferentes concentrações, irradiadas com dose de radiação gama 60 Gy (GAMMACELL – ^{60}Co 1,25 MeV, 58 Gy/min).	78
Figura 40 - Espectros de absorção UV-Visível obtidos de soluções de MEH-PPV em diclorometano (CH_2Cl_2) em diferentes concentrações, irradiadas com diferentes doses de radiação gama (GAMACELL – ^{60}Co 1,25 MeV, 58 Gy/min).	79
Figura 41 - Espectros de excitação e fotoluminescência (PL) de MEH-PPV em soluções de diclorometano (CH_2Cl_2), 0,01mg/mL.	80
Figura 42 – Espectros de excitação normalizados de MEH-PPV em soluções de diclorometano (CH_2Cl_2) 0,01mg/mL.	81
Figura 43 - Espectros de fotoluminescência (PL) normalizados de MEH-PPV em soluções de diclorometano (CH_2Cl_2) 0,01mg/mL.	82
Figura 44 – Provável reação entre MEH-PPV solubilizado e clorofórmio induzida por radiação gama ^{60}Co . A substituição radicalar ocorre principalmente em radicais alcoxi.	88

RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo o estudo da viabilidade de utilização de soluções de poli[2-metóxi,5-(2-etil-hexiloxi)-*p*-fenileno vinileno] (**MEH-PPV**), em diversos solventes tais como CHCl_3 (Clorofórmio), diclorometano (CH_2Cl_2), bromofórmio (CHBr_3), dibromometano (CH_2Br_2), uma mistura de diclorometano (CH_2Cl_2) e diiodometano (CH_2I_2) e tolueno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), como dosímetros de radiações ionizantes. A novidade está no fato de que estes dosímetros têm como principal característica a variação da cor, proporcionando uma medida visual e direta da radiação recebida. Além disso, a sensibilidade dos dosímetros pode ser ajustada por meio da variação da concentração das soluções do polímero. Neste trabalho, foi utilizada a radiação gama, ^{60}Co , para os estudos de viabilidade deste dosímetro.

Quando submetidos a certas doses de radiação gama, o polímero estudado sofre alterações em suas propriedades óticas e em sua estrutura molecular. Para avaliar as alterações óticas, foram utilizadas medidas de espectroscopia de absorção UV-Visível (UV-Vis) e fotoluminescência. Também foram avaliadas as alterações na estrutura molecular, como consequência da exposição à radiação gama por meio de técnicas como ressonância magnética nuclear (RMN) e cromatografia de permeação de gel (GPC).

Os Resultados obtidos mostraram que a radiação gama, ^{60}Co , promove, de forma indireta, a diminuição do comprimento efetivo da conjugação do polímero, mais provavelmente em decorrência da quebra da cadeia principal do polímero devido às reações com as espécies reativas, possivelmente nos grupamento vinil. Estas quebras resultam em um deslocamento dos picos máximos dos espectros de absorção para regiões de maior energia (*blueshift*). Estes deslocamentos dependem não somente da dose de irradiação, mas também do solvente utilizado e da concentração da solução.

ABSTRACT

The present work aims the study of the viability of using solutions of poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] (MEH-PPV), in several solvents such as chloroform (CHCl_3), dichloromethane (CH_2Cl_2), bromoform (CHBr_3), dibromomethane (CH_2Br_2), a mix of dichloromethane (CH_2Cl_2) and diiodomethane (CH_2I_2), and toluene ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) as ionizing radiation dosimeters, gamma, in this case. The novelty is in the fact of the dosimeter main characteristic is color change, allowing a visual and direct received radiation measurement. Besides, the sensibility of the dosimeter can be adjusted by the polymer solution concentration variation. In this work, it was used the gamma radiation, ^{60}Co , for the dosimeter viability studies.

When exposed to certain doses of this kind of radiation, the studied polymer suffers changes in its optic properties and in its molecular structure. In order to evaluate the optical changes, UV-VIS absorption and photoluminescence spectroscopy measures were performed. Besides, the molecular structure changes, as a consequence of the exposure to gamma radiation, were evaluated by nuclear magnetic resonance (NMR) and Gel Permeation Chromatography (GPC).

The results show that the gamma radiation, ^{60}Co , promotes, indirectly, the decrease of the polymer conjugation length probably due the backbone scission caused by reactions with reactive species, probably in the vinyl side groups. These

scissions resulted in a blueshift of the absorption spectra maximum peaks. These blueshifts depend on the irradiation dose, the used solvent and the solution concentration.

Capítulo 1

1. Introdução

Com o aumento do uso da radiação ionizante em aplicações industriais e comerciais, pessoas podem ser submetidas à exposição ocupacional, que pode ocorrer em diversas plantas industriais, hospitais, instituições educacionais e de pesquisa e instalações nucleares [1]. Dessa forma, o uso de métodos dosimétricos adequados, ou dosimetria, é essencial para a utilização segura e aceitável da radiação, materiais radiativos e energia nuclear. Dosimetria é essencialmente quanta dose de radiação ionizante, um indivíduo foi exposto. A ciência da dosimetria também lida com os efeitos que a radiação tem sobre o corpo. Doses de radiação são medidas em *grays* (Gy).

A distinção entre dose absorvida (Gy) e dose equivalente (Sv) é baseada no efeito biológico da radiação em questão. Para diferentes tipos de radiação, a mesma dose absorvida (medida em Gy) pode ter consequências biológicas muito diferentes. Assim sendo, existe um fator de ponderação de radiação (denominado w_r), o qual compara o efeito biológico relativo de vários tipos de radiação. Por definição, para raios-x e raios gama o fator de ponderação é igual a 1. Valores de w_r aumentam em 20 unidades para partículas alfa. Isto significa que para a mesma dose absorvida, partículas alfa são 20 vezes mais potentes biologicamente que raios gama. A dose refere-se à quantidade de energia ou dano depositado na matéria, e não deve ser confundida com a unidade de atividade radioativa (becquerel, Bq).

A dose efetiva é mais explorada com fatores de ponderação para tecidos (w_t) pela sensibilidade dos vários órgãos expostos para uma dada dose de radiação, pois nem todos os órgãos são igualmente sensíveis a radiação ionizante.

O estudo dos polímeros conjugados como dosímetros é ainda muito recente. No entanto, a utilização de polímeros conjugados nesta aplicação é de grande interesse, pois além das vantagens de baixo custo, podem ser confeccionados em diferentes geometrias, e a curva dose-resposta pode ser obtida tanto por meio da variação de resistência elétrica [2], quanto pela variação da absorção óptica em um determinado comprimento de onda [3 - 6].

A utilização do mecanismo de degradação dos polímeros, por fotoxidação, como fator de aplicação em uma nova classe de sensores de radiação, embora seja um parâmetro deletério às aplicações em dispositivos luminosos, tais como dispositivos emissores de luz e *displays*, torna-se um importante efeito para construção e confecção de dosímetros para detecção da radiação gama. Para atingir esses objetivos busca-se não somente investigar mudanças nas propriedades ópticas e/ou elétricas dos materiais, quando sujeito a diferentes doses de radiação gama, mas também se buscam entender quais os efeitos dessa radiação na estrutura química e nas propriedades eletrônicas dos materiais.

O objetivo deste trabalho está focado na investigação das propriedades ópticas do polímero derivado do PPV, o poli[2-metóxi,5-(2'etil-helixiloxi)-*p*-fenilenovinileno] (MEH-PPV), um polímero luminescente que vem sendo muito usado como elemento ativo de dispositivos emissores de luz, para a aplicação como futuro detector de radiação ionizante. O estudo do comportamento do MEH-PPV quando submetido a diferentes doses de radiação gama, estando a amostra disposta em solução, dissolvida em diversos solventes tais como CHCl_3 (Clorofórmio), diclorometano (CH_2Cl_2), bromofórmio (CHBr_3), dibromometano (CH_2Br_2), uma mistura de diclorometano (CH_2Cl_2) e diiodometano (CH_2I_2) e tolueno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)

foi realizado mediante medidas de espectroscopia de absorção UV-Visível (UV-Vis) e fotoluminescência. Além disso, também foram avaliadas as alterações na estrutura molecular como consequência da exposição à radiação gama por meio de técnicas como ressonância magnética nuclear (RMN) e cromatografia de permeação de gel (GPC).

Neste trabalho, os assuntos estão dispostos da seguinte forma: No *capítulo 2*, apresentamos uma breve introdução aos polímeros conjugados e descrevemos os processos ópticos nele oriundos. Destacam-se: as características do polímero (MEH-PPV) utilizado neste trabalho e o processo de transferência de energia em arranjos monomoleculares. Uma breve descrição sobre as radiações ionizantes, detectores e sua interação com macromoléculas serão descritos no *capítulo 3*. Os materiais utilizados e os procedimentos experimentais adotados neste trabalho são apresentados no *capítulo 4*, resultados e as discussões são apresentados no *capítulo 5*. O *capítulo 6* apresenta as conclusões desta tese e as perspectivas para trabalhos futuros estão descritas no *capítulo 7*. As referências bibliográficas citadas neste trabalho estão relacionadas no *capítulo 8*.

Capítulo 2

2. Polímeros

Polímeros são cadeias moleculares com muitas (centenas a milhões) de unidades submoleculares repetidas, as quais são chamadas “meros” (um polímero é constituído a partir de mono-meros). Essas unidades moleculares são mantidas por ligações carbono-carbono [7]. A figura 1 mostra exemplos de cadeias poliméricas.

Figura 1 – Exemplos de cadeias poliméricas

Alguns polímeros têm como propriedade alta resistividade elétrica, o que os torna isolantes elétricos e conferindo aos mesmos uma grande variedade de aplicações industriais. Esta resistividade elétrica é característica de polímeros com estruturas químicas saturadas [7]. Neste tipo de estrutura, todos os elétrons mais externos são utilizados para formar ligações químicas localizadas. Estes elétrons

são mantidos rigidamente entre os átomos da estrutura (geralmente carbono), exigindo uma grande quantidade de energia para quebrar essas ligações. Dessa forma, não há elétrons livres e conseqüentemente há alta resistividade elétrica.

2.1 Polímeros Semicondutores

Polímeros semicondutores fazem parte de uma nova classe de materiais, que combinam as propriedades eletrônicas e ópticas dos semicondutores inorgânicos, com as propriedades mecânicas e vantagens de processamento dos polímeros [8].

Semicondutores orgânicos são, em geral, compostos de carbono e hidrogênio, mas eventualmente podem conter outras moléculas, como, por exemplo, nitrogênio e oxigênio. As propriedades eletrônicas e semicondutoras destes materiais são provenientes da hibridização sp_2 e do orbital p_z dos átomos de carbono. Os átomos de carbono vizinhos são fortemente ligados pela ligação σ , que são ligações simples formadas pelos orbitais sp_2 , enquanto que os orbitais p_z se sobrepõem em um plano perpendicular ao da hibridização, formando os orbitais vazios π^* e preenchidos π [9]. Os polímeros conjugados são semicondutores orgânicos, e o comportamento semicondutor está, portanto, associado com orbitais moleculares π delocalizados ao longo da cadeia polimérica [9, 10].

2.2 Polímeros Conjugados

Em polímeros orgânicos, a configuração eletrônica que resulta nas ligações σ e π é responsável pela alternância de ligações simples e duplas ao longo da molécula. A ocorrência dessas ligações simples (ou longas) e duplas (ou curtas) alternadamente é denominada conjugação ou dimerização [11 – 13]. O comprimento de conjugação ou tamanho de um segmento conjugado “ n ” de uma molécula é definido como o número de repetições não interrompidas de ligações simples e duplas alternadas ao longo da molécula, e exerce grande influência no estudo de moléculas e polímeros conjugados [11].

Um sistema polimérico é composto de cadeias conjugadas de diferentes comprimentos de conjugação, sendo que o comprimento efetivo de conjugação é um valor médio de uma distribuição aleatória de segmentos conjugados com diferentes tamanhos de conjugação [11 – 16]. Esta distribuição é determinada por defeitos químicos na cadeia principal (impurezas, inclusão de segmentos saturados ou não conjugados) ou por torções conformacionais da molécula conjugada.

Estas moléculas conjugadas com seus orbitais moleculares π são genericamente chamadas de sistemas- π conjugados. O hidrocarboneto butadieno (C_4H_6) é um exemplo de sistema- π conjugado e sua estrutura eletrônica é mostrada na figura 2. Neste caso, os átomos de carbono na molécula de butadieno formam uma cadeia principal de átomos, unidos pelos orbitais moleculares s , figura 2a. O orbital p_z de cada átomo de carbono, dispondo apenas de um elétron por átomo de

carbono, se superpõe aos orbitais p_z dos átomos de carbono adjacentes, formando os orbitais moleculares de simetria p , figura 2b.

Figura 2 - Distribuição de probabilidade eletrônica do butadieno. (a) Orbitais σ localizados; (b) Orbitais π não localizados [11].

Nos sistemas- π conjugados, os elétrons- π dos orbitais moleculares têm um comportamento especial. Estes elétrons- π estão fracamente ligados e podem se mover ao longo do segmento conjugado da molécula, ao invés de ficarem

localizados numa região particular da molécula, como são os elétrons da ligação σ . Uma nuvem eletrônica correspondente se distribui perpendicularmente ao plano dos átomos de carbono consecutivos, como é mostrado na figura 2b, pela sua distribuição de probabilidade. Desta forma, sistemas- π conjugados apresentam seus elétrons- π não localizados ao longo do segmento conjugado [11, 17]. Isto permite uma mobilidade da carga [11, 18], de modo que a mesma não possa ser identificada, como fazendo parte de uma ligação particular entre um par de átomos [11, 19]. Quando a cadeia principal é completamente planar, existe uma estrita distinção entre os orbitais π (anti-simétricos com respeito ao plano da cadeia) e aqueles orbitais s (simétricos).

2.3 Propriedades e estruturas eletrônicas

Neste trabalho, o sistema polimérico pode ser representado por um copolímero estatístico, com uma distribuição de segmentos conjugados com diferentes tamanhos de conjugação, separados por segmentos não conjugados [11] conforme mostra a figura 3. Esta quebra de conjugação pode ser atribuída a defeitos estruturais, torções da cadeia principal e mudanças nas ligações duplas de *trans* para *cis* [11, 20]. Deste modo, esta classe de polímero conjugado exibe uma distribuição de segmentos conjugados ao longo de sua cadeia polimérica, com graus ou tamanhos efetivos de conjugação no máximo de 10 a 15 unidades monoméricas, semelhantes a oligômeros com o grau de conjugação neste intervalo [11, 21].

Figura 3 - Representação da quebra de conjugação, de um co-polímero formado a partir da conversão térmica parcial dos polímeros conjugados, com formação de defeitos estruturais e de ligações *cis* na região dos segmentos conjugados [11].

Numa molécula com grande número de átomos de carbonos (finitos), os elétrons do estado fundamental estão emparelhados nos orbitais moleculares de energia mais baixa, criando os orbitais HOMO (*highest occupied molecular orbital*) na banda de valência, e orbitais LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) na banda de condução [11]. Estes orbitais podem ser visualizados na estrutura de bandas da figura 4. Como se pode observar, a cadeia polimérica é composta de vários segmentos conjugados (estados *não localizados* dependentes do grau de conjugação n) de diferentes tamanhos, separados por segmentos não

conjugados ou defeitos estruturais, de modo que a estrutura eletrônica é representada por uma relação de dispersão de energia com a formação das bandas π e π^* , criando uma região proibida (gap) entre os estados moleculares HOMO e LUMO. Os estados eletrônicos π e π^* são profundamente afetados devido ao confinamento quântico (por exemplo, modelo de poço potencial – elétrons em uma caixa).

O gap de energia é da ordem de 2 eV, como por exemplo 2,51 eV para o poli (*p*-fenileno vinileno) - PPV, diferença suficiente para confinar os portadores de carga em uma região espacial finita e “similar” a poços quânticos unidimensionais. Nessas condições, as funções de onda de elétrons π^* e buracos π devem satisfazer as condições de contorno estabelecidas pelo poço quântico. O que faz com que os mesmos assumam estados discretos de energia dependentes das dimensões $L=na$ do segmento conjugado, onde a é o tamanho da unidade monomérica.

Figura 4 – Estrutura de bandas dos segmentos conjugados, de diferentes tamanhos separados por segmentos não conjugados [5].

Podem ocorrer transições entre orbitais moleculares. A energia característica dessa transição pode ser obtida a partir de espectros de absorção na região do ultravioleta-visível, ou a partir de espectros de emissão na região do visível, como representado na figura 5, que mostra os processos de absorção ($S_0 \rightarrow S_1$) e emissão ($S_1 \rightarrow S_0$) entre os estados eletrônicos fundamental (S_0) e o excitado (S_1) de uma molécula orgânica e a sua respectiva estrutura vibracional.

Moléculas orgânicas e polímeros também podem apresentar um espectro eletrônico com uma estrutura fina vibracional associada aos movimentos vibracionais das suas moléculas. Nesse caso, espectros de absorção fornecem as energias associadas às transições eletrônicas do nível vibracional mais baixo do estado eletrônico fundamental para diferentes subníveis vibracionais de um estado eletrônico excitado, enquanto os espectros de emissão podem fornecer energias de transição do nível vibracional mais baixo do estado eletrônico excitado, para os diferentes subníveis vibracionais do estado eletrônico fundamental. Como consequência, uma diferença de energia pode ser observada entre os máximos dos espectros de absorção e de emissão. Essa diferença é conhecida como deslocamento de *Stokes* [22]. Processos de relaxação dentro da banda de energia, após a excitação, definem a separação entre os espectros de absorção.

Figura 5 - Processos de absorção e emissão, entre os estados moleculares da molécula orgânica [5].

O estado eletrônico após a absorção de um fóton é dito energeticamente excitado. Neste estado ele também fica em não-equilíbrio com a sua vizinhança, permanecendo com o tempo de vida curto. Vários processos radiativos e não radiativos, fazem com que a molécula volte ao estado fundamental. Esses processos podem ocorrer através da emissão ou não emissão de luz [5].

2.3.1 Processos Intramoleculares

Os processos intramoleculares, esquematizados no diagrama de Jablonski, conforme ilustra a figura 6, envolvem o acoplamento entre os estados eletrônicos e os estados vibracionais da cadeia. Um elétron no estado fundamental, ao absorver um fóton, é promovido a um dos estados vibracionais no estado eletrônico singlete excitado, de onde relaxa não radiativamente até o nível vibracional mais baixo por meio da ativação de fônons (relaxação vibracional). Este processo é denominado conversão interna (CI) e produz um estado de mais baixa energia de mesma multiplicidade de spin.

Figura 6 - Diagrama de Jablonski ilustrando possíveis processos de recombinação intramolecular após excitação. ABS – absorção, RV – relaxação vibracional, CI – conversão interna, F – fluorescência, FOS – fosforescência, CIS – cruzamento inter-sistema, S0 – estado singlete fundamental, S1 e T1 – primeiros estados de singlete e tripleto excitados. As setas onduladas são os processos que envolvem a geração de fônons ou multifônons, enquanto que as setas lineares envolvem fótons [3].

De acordo com Favarin [3], o cruzamento intersistema (*CIS*) é outro processo o qual faz com que ocorra a relaxação de um estado singlete, para um estado de tripleto excitado com diferente multiplicidade, T_n , de mais baixa energia que o estado de singlete S_1 , satisfazendo o princípio de exclusão de Pauli [3, 23].

Na figura 6, o processo radiativo da luminescência se dá a partir do estado excitado e, é denominado fluorescência (*F*). Estes processos possuem tempo de vida típicos da ordem de $1ns$ para polímeros. Os processos não radiativos estão representados por setas onduladas e correspondem aos canais de relaxação vibracional bastante rápidos (*RV*), com tempos de relaxação da ordem de 10^{-11} s e competem eficientemente com os processos radiativos, limitando os processos luminescentes [3].

A relaxação para estados de tripleto limita a relaxação luminescente em 25%, pois 75% dos portadores são relaxados via estados de tripletos [3, 24]. A relaxação para o estado fundamental S_0 , acontece após um longo tempo de vida (da ordem de 1ms a alguns minutos [23,25]) através da fosforescência (*FOS*), que tem baixa eficiência e, por processos não radiativos mediados por fônons.

2.3.2 Processos Intermoleculares

Os processos intermoleculares se caracterizam pela transferência de energia entre os segmentos conjugados da cadeia polimérica, sem que haja conversão da energia eletrônica em energia térmica [25]. Podem ocorrer por transferência de energia tipo Dexter, na qual a migração de energia resulta da doação da energia de

uma molécula doadora excitada para outra molécula receptora no estado fundamental, devido à superposição espacial de seus orbitais (por exemplo, em uma colisão entre moléculas). Tipicamente ocorre a certas distancias (~ 1 nm); e transferência do tipo Förster, ou transferência de energia ressonante (RET), na qual as moléculas doadoras transferem sua energia para as moléculas aceitadoras via interação dipolo-dipolo. Esse mecanismo requer que haja superposição entre os espectros de emissão e o doador e o de absorção do receptor, embora não seja um processo radiativo de emissão e re-absorção. Tipicamente esse mecanismo é de longo alcance (~ 10 a 100 Å).

Em polímeros, interações intermoleculares geradas pelo estado excitado são bastante freqüentes. Nestes casos, podem acontecer processos intermoleculares não radiativos que competem eficientemente com processos intra-moleculares radiativos ou não [3, 11].

Dependendo da natureza da interação entre doador e aceitador, alguns mecanismos foram sugeridos para explicar o fenômeno de migração de energia não radiativa [3, 11]. A migração ou transferência de energia (Förster) em polímeros conjugados é um processo particularmente interessante característico das interações intermoleculares. A migração de energia é definida como a doação da energia de uma molécula (cromóforo) doadora excitada, para outra molécula aceitadora no estado fundamental. Uma forma geral da migração ou transferência de energia é representada pela equação:

Onde “D*” representa uma molécula doadora inicialmente excitada e “A” representa uma molécula aceitadora. Após a absorção de um fóton de luz por uma molécula (cromóforo ou segmento conjugado) particular “D” de uma cadeia polimérica, uma opção desta molécula excitada é transferir sua energia para um grupo equivalente “A” no estado fundamental vizinho, conforme ilustra figura 7. Esta segunda espécie pode então transferir sua energia para outro grupo. A transferência sequencial de energia do estado excitado de um cromóforo para o próximo pode resultar em migração de energia sobre uma grande quantidade de grupos equivalentes.

Após múltiplas transferências, estes processos intermoleculares de migração de energia podem ser responsáveis por grande parte das perdas não-radiativas, já que a excitação energética durante o processo migratório intra- e inter-cadeias pode ser suprimida por centros supressores de luminescência.

O fenômeno de migração de energia tem sido comparado ao efeito antena [Erro! Indicador não definido.]. Este mecanismo de transferência ressonante Förster se origina da interação dipolo-dipolo (raio de interação < 10 nm) entre doador e aceitador, não exigindo a superposição das funções de onda dos estados inicial e final, nem a emissão de um fóton. No entanto, é necessária a ocorrência da superposição (condição de ressonância) dos espectros de absorção do aceitador e de emissão do doador [3, 11]. A probabilidade do processo de transferência ocorrer é ditado por, entre outros fatores, sua proximidade a um vizinho equivalente no estado fundamental.

A migração de energia por “hopping” consiste na transferência entre sítios e neste caso exige-se superposição das funções de onda dos estados inicial e final e a

ressonância dos estados energéticos dos mesmos. Também pode ocorrer a transferência radiativa ou “trivial” que envolve a reabsorção de energia por outra molécula, um processo que pode ser representado por:

Figura 7 - Dinâmica da migração de energia entre segmentos conjugados, ao longo de uma cadeia polimérica conjugada.

2.3.3 Acoplamento vibrônico e perfil espectral

Pela aproximação de Born-Oppenheimer a absorção de um fóton ocorre sem a alteração das distâncias internucleares de equilíbrio do estado eletrônico fundamental, de modo similar a fluorescência, a transição do estado S_1 para o estado S_0 acontece sem a alteração da geometria nuclear do estado eletrônico excitado. Essas duas geometrias podem ou não ser diferentes.

Uma transição eletrônica ocorre com maior rapidez que o rearranjo nuclear e, em consequência dessa transição, a densidade de elétrons se altera rapidamente em certas regiões da molécula, e os núcleos, inicialmente estacionários, sofrem subitamente a ação de um novo campo de forças, e respondem a este campo entrando em vibrações e oscilando (numa linguagem clássica) em torno da posição original.

A separação de equilíbrio estacionária entre os núcleos, no estado eletrônico inicial, torna-se um ponto de reversão estacionário no estado eletrônico final conforme mostra a figura 8 [3, 26].

Na temperatura ambiente, a maioria das moléculas orgânicas está em seu estado vibracional fundamental do estado eletrônico fundamental. Então pode-se supor que as transições correspondentes à excitação eletrônica se dão a partir do estado $S_v=0$, para um estado eletrônico excitado qualquer, e dentro desses um estado vibracional qualquer $S_n=v$. Uma série sucessiva de picos de absorção ou de fluorescência devido às transições vibracionais é chamada de “progressão vibrônica”. O espectro eletrônico de absorção contém as transições 0-0, 0-1, 0-2, etc., e as bandas de vibração se deslocam para números de onda sucessivamente maiores, com intensidades governadas pelo princípio de Frank-Condon [41]. De forma análoga, o espectro de fluorescência contém as transições 0-0, 0-1, 0-2, etc., e as bandas vibrônicas se deslocam para números de onda sucessivamente menores, com intensidades governadas pelo mesmo princípio.

Figura 8 - Esquema de curvas potenciais de energia, ilustrando o princípio de Frank-Condon para uma transição de vibração vertical. A maior superposição das funções de ondas entre S_0 , $V=0$ e S_1 , $V=n$ permite uma maior probabilidade de transição.

2.4 Espectroscopia em polímeros

A luz ultravioleta (UV) e visível (VIS) fazem parte de uma pequena região do espectro eletromagnético, o qual também compreende a radiação infra-vermelho (IR), as ondas de rádio, os raios-X entre outros. O espectro eletromagnético é mostrado na figura 9.

Figura 9 – Espectro eletromagnético

Diversos métodos espectroscópicos são usualmente empregados para a caracterização química de polímeros. Destacam-se entre eles métodos de ressonância magnética nuclear [27]. Vários outros métodos, entretanto, têm se mostrado úteis como técnicas complementares para entendimento da micro-morfologia. Destacam-se entre eles: espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta e visível [28] e espectroscopia de luminescência com e sem resolução temporal [28].

Nos casos das espectroscopias de fotoluminescência, a condição essencial é que o material polimérico contenha um grupo ou uma molécula capaz de produzir sinal óptico (emissão de luz, mudança de índice de refração ou de absortividade molar, entre outros). Para produzir sinal de foto-emissão, é necessário que o polímero seja intrinsecamente luminescente; neste caso, as medidas podem ser diretamente realizadas com o material.

2.5 Processos Fotofísicos

Estados excitados eletronicamente têm vida curta. Em geral, muitos processos são responsáveis pela dissipação do excesso de energia de um estado excitado. Este excesso de energia oriundo de absorção de luz pode ser dissipado através de processos monomoleculares como emissão de radiação ou por transições não radiativas. A energia também pode ser transferida para outras moléculas através

de processos bimoleculares. A importância relativa destes vários processos depende da estrutura molecular tanto quanto das regiões circundantes das moléculas.

2.5.1 Absorção

Os espectrômetros de ultravioleta-visível, comumente usados, medem a absorção da luz na região do visível e na região ultravioleta (próxima), ou seja, de 200nm a 750nm. Em contraste com o espectro do infravermelho, o espectro do ultravioleta-visível não é comumente utilizado para revelar a presença de determinados grupos funcionais, mas estabelece relações entre grupos funcionais, principalmente a existência de conjugação. Como também pode revelar transições eletrônicas entre orbitais moleculares [5].

A intensidade da luz absorvida pela amostra (I_{ABS}) é dada por:

$$I_{ABS} = I_0 - I_{Tr} = I_0 (1 - 10^{-A}) \quad (4)$$

Sendo $I_{Tr} = I_0 10^{-A}$, onde I_0 é a intensidade de luz incidente, $A = \epsilon Cl$ denominado Absorbância, onde C é a concentração do composto, L o caminho ótico percorrido pela luz e ϵ o coeficiente de absorção molar [5].

O processo de absorção depende de uma estrutura atômica na qual cada um dos elétrons de um átomo tenha um nível de energia associada com a sua posição no átomo. Os níveis permitidos de energia são finitos e bem definidos, mas o

elétron pode ser induzido a mudar para outro nível se uma quantidade de energia (quantum) igual a diferença de energia entre os dois níveis for disponibilizado. O nível original é chamado nível fundamental e o nível induzido é conhecido como estado excitado. Os estados excitados são geralmente instáveis e o elétron irá rapidamente retornar ao estado fundamental, perdendo a energia adquirida no processo.

Apesar de que o modelo atômico aceito e a estrutura molecular tenham surgido do tratamento mecânico de ondas de Schroedinger, é conveniente empregar um modelo anterior, modelo de Bohr, para que se possa explicar de forma mais simples o fenômeno eletrônico de interesse em espectrofotometria.

O modelo de Bohr define um átomo como tendo um número de níveis eletrônicos, $n_1 - n_2 - n_3 - \text{etc}$, nos quais os valores crescentes de n representam níveis de energia mais altos e maior distância do núcleo. Os elétrons rotacionam com relação ao núcleo, em orbitais que podem ser caracterizados pelo espaço que ocupam e são designados s, p, d , etc de acordo com sua geometria. Um átomo pode conter vários elétrons em diversos orbitais em cada nível n , mas nenhum orbital pode conter mais que dois elétrons.

Dois elétrons não podem conter energias idênticas, mas todos podem ser designados para grupos correspondentes aos níveis, cada um dos quais tem um nível de energia claramente diferenciado.

O processo de absorção de fótons por parte de um sistema qualquer, que exige a presença do campo de radiação é sempre denominada absorção induzida. A intensidade da banda de absorção é proporcional ao coeficiente de absorção de Einstein para cada absorção induzida [9, 29].

A transição eletrônica ocorre por absorção de fótons e, em condições normais de temperatura (ambiente ou próxima dela), as moléculas estão no estado vibracional de menor energia do estado eletrônico fundamental. Deste modo, a absorção do fóton de radiação irá excitar as moléculas para um estado eletrônico de energia maior, e para os diversos níveis vibracionais e rotacionais deste estado eletrônico. Este espectro de absorção será, portanto, composto por um conjunto de bandas associadas às diversas transições vibracionais e rotacionais possíveis dos dois estados eletrônicos envolvidos na transição e, dependerá das regras de seleção espectroscópicas válidas para cada caso [9, 29].

Como o espaçamento entre os estados rotacionais é muito pequeno, normalmente estas transições não aparecem na forma de bandas resolvidas. Por outro lado, as transições vibracionais já envolvem espaçamentos um pouco maiores entre os níveis de energia. Desta forma, se os espaçamentos são maiores do que a resolução dos espectros, as transições vibracionais podem ser observadas como picos finos nos espectros eletrônicos de absorção ou de emissão.

2.5.2 Fluorescência

A espectroscopia de fluorescência é a técnica que detecta o espectro da radiação emitida por um átomo ou molécula, quando esta relaxa do estado excitado para o estado fundamental.

Devido a sua complexidade, não há uma teoria simples que descreva todos os efeitos do solvente nos espectros de fluorescência. O deslocamento espectral

resulta do efeito geral da polaridade do solvente segundo o qual a energia do estado excitado decresce com o aumento da polaridade do solvente [Erro! Indicador não definido.]. Existem dois tipos de interações intermoleculares responsáveis pelos deslocamentos espectrais e pelo alargamento das bandas de luminescência de um cromóforo (grupos funcionais que absorvem radiação eletromagnética na faixa de trabalho utilizada) com um solvente, são eles: a interação universal, que combina a influência do solvente no meio dielétrico e a interação específica, que envolve interações mais fortes como as do tipo ponte de hidrogênio e as interações que levam à formação de complexos e exiplexos [Erro! Indicador não definido.].

Se o momento de dipolo do cromóforo for alto, ocorre uma estabilização do estado eletrônico excitado S_1 do cromóforo, diminuindo a energia deste estado e deslocando o espectro de fluorescência para a região do vermelho. Em caso do momento de dipolo ser desprezível, como no caso dos hidrocarbonetos, a estabilização do estado eletrônico excitado S_1 não é tão efetiva, assim o espectro de fluorescência não é deslocado para a região do vermelho.

O momento de dipolo do estado fundamental μ_G e do estado eletrônico excitado μ_E são paralelos para muitos cromóforos. Assim, se $\mu_E < \mu_G$, o crescimento da polaridade do meio irá estabilizar o estado eletrônico fundamental de forma mais significativa que o estado eletrônico excitado, ocasionando em um deslocamento para a região de maior energia – *blueshift* – no espectro de fluorescência. Em caso contrário, $\mu_E > \mu_G$, o crescimento da polaridade do solvente irá estabilizar o estado eletrônico excitado mais que o estado eletrônico mais fundamental, deslocando o espectro para a região do vermelho.

O efeito da concentração pode ser visto através do deslocamento espectral de fluorescência para regiões de comprimento de onda de menor energia decorrente de agregação e formação do excímeros [30].

O solvente possui um papel fundamental na espectroscopia de fluorescência do MEH-PPV. Os solventes influenciam a conformação do polímero e induzem a distorções no comprimento médio da conjugação, dessa forma estes solventes atuam não só como um meio dielétrico, mas também, como um agente que atua e transforma as propriedades físicas do polímero [30].

A fotoluminescência de polímeros conjugados depende fortemente da conformação. MEH-PPV em solventes não polares, como tolueno, tende a se compactar com um padrão bem organizado a fim de minimizar a exposição ao solvente. Esta compactação possibilita transferência de energia tri-dimensional internamente à molécula do polímero (intramolecular) [34].

O processo de decaimento através da eletroluminescência é semelhante ao processo de decaimento utilizando-se excitação fotônica, pois em ambos os casos a relaxação radiativa ocorre através do estado relaxado de Frank-Condon, não importando o caminho de formação dos éxcitons [**Erro! Indicador não definido.**]. Assim sendo, pode-se avaliar, de maneira simples, o potencial de um material eletroluminescente através do estudo de suas propriedades fotoluminescentes.

O estudo da dependência do espectro de fluorescência com o comprimento de onda de emissão permite, caso haja diferença espectral, que se observe a presença de agregados ou dímeros em solução.

2.6 Solubilidade de Polímeros

Os filmes de materiais eletroluminescentes orgânicos são em geral produzidos a partir da solução polimérica seguida de evaporação do solvente. As formas de produção podem ser muito diferentes, como por exemplo, *spin* e *deep coating*. Portanto, o conhecimento da solubilidade é um ponto importante do ponto de vista tecnológico e econômico. Além disso, para polímeros conjugados, diferentes morfologias têm sido obtidas quando filmes são produzidos a partir de soluções com diferentes solventes.

De acordo com Cossielo (2003) [Erro! Indicador não definido.] a solubilidade de um polímero em certo solvente pode ser prevista se forem conhecidos os parâmetros de solubilidade do solvente e do próprio polímero. Para o MEH-PPV esse parâmetro ainda não é conhecido [Erro! Indicador não definido.]. Van Krevelen propõe que o parâmetro de solubilidade de um polímero é sempre definido como a raiz quadrada da densidade de energia coesiva no estado amorfo à temperatura ambiente [31]. A energia coesiva *E_{co}* de uma substância no estado condensado, é definida como o aumento da energia interna *U* por mol da substância na ausência de forças intermoleculares [32]. Desse modo, tem-se que:

$$e_{co} = \frac{E_{co}}{V} (25^\circ \text{C}) \quad (5)$$

Portanto, o parâmetro de solubilidade δ é definido como:

$$\delta = \left(\frac{E_{co}}{V} \right)^{\frac{1}{2}} = e_{co}^{1/2} \quad (6)$$

onde: E_{co} é a energia coesiva da substância e V é o volume molar.

O sistema mais aceito para descrever estes comportamentos foi desenvolvido por Charles M. Hansen em 1966 [32]. Ele dividiu o valor total do parâmetro de Hildebrand em três componentes: *forças de dispersão, forças polares, e forças de ligação de hidrogênio*.

$$\delta_T^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (7)$$

onde: δ_T^2 é o parâmetro total de Hildebrand, δ_D^2 é a componente de dispersão, δ_P^2 é a componente polar e δ_H^2 é a componente da ligação de hidrogênio.

Uma das maneiras de se determinar o parâmetro de solubilidade de um polímero é através de experimentos de solubilidade em uma ampla faixa de solventes desde que os parâmetros de solubilidade sejam conhecidos. Outro método é o semi-empírico e se baseia na adição de componentes de forças coesivas de grupos pertinentes à molécula. Van Krevelen admitiu que a solubilidade de uma molécula em um solvente depende da relação entre os parâmetros de solubilidades do solvente e do soluto, pois quanto mais próximos forem esses valores ($\delta_{solvente}$ e δ_{soluto}) melhor será a solubilidade do sistema, em teoria. Os parâmetros de solubilidade, por sua vez, dependem de vários fatores, como o momento de dipolo molecular. Assim, Krevelen relacionou a contribuição de cada grupo, numa tentativa de teorizar a solubilidade levando em consideração a contribuição de grupos ligantes.

Tem sido mostrado que alguns solventes, como clorofórmio, têm preferência pelas ramificações do MEH-PPV, enquanto outros, como tolueno, preferencialmente solvatam a cadeia principal do polímero, resultando em diferentes conformações macromoleculares [33]. Moléculas de polímeros diluídas em solução de tolueno assumem uma conformação mais compactada enquanto aqueles em clorofórmio assumem uma conformação mais estendida [34].

É geralmente aceito que os sistemas conjugados baseados em fenileno adquirem uma configuração planar. Contudo, o aparecimento torcional randômico entre unidades monoméricas adjacentes interferem com o comportamento dos elétrons π , tal que o comprimento da conjugação é muito menor que o comprimento físico do polímero como um todo. Portanto, isso faz surgir uma variação estatística no comprimento da conjugação e nos resultados para o espectro de absorção de banda larga [35].

Conceitualmente, existem dois mecanismos diferentes relacionados ao ângulo de torção que levam a um comprimento de conjugação π finito no polímero, chamadas “abrupt flips” e desordem conformacional. Considera-se que os segmentos quase planares são separados pelos ângulos de torção relativamente largos [35]

De acordo com Chang et al [35], a distribuição do comprimento das cadeias na solução de MEH-PPV diluída em clorofórmio, pode ser melhor descrita por desordem conformacional devido a resultados de cálculos de química quântica, que mostram que o MEH-PPV tem um curto alcance de torção angular em temperatura ambiente. Como resultado, a função de distribuição toma uma forma Gaussiana. A

largura da Gaussiana, que é denotada como parâmetro de desordem, determina a desordem do polímero.

2.7 MEH-PPV

Os derivados do polímero Poli(*p*-fenilenovinileno) (PPV) têm sido amplamente estudados pelo fato de apresentarem características luminescentes e propriedades únicas de transporte de cargas [36 - 40]. Ele e seus derivados podem ser preparados na forma de filmes finos, em substrato de vidro, e são amplamente utilizados como camada luminescente em diodo emissores de luz, *light emitting diode* (LED) [Erro! Indicador não definido.].

O PPV, com máximo de emissão na região verde-amarelo do espectro visível, pode ser modificado para emitir luz na região do vermelho até o azul. Possui ainda uma boa estabilidade no ar, mas sofre mudanças na presença de luz e oxigênio. A figura 10 mostra a sua estrutura química.

Figura 10 - Estrutura química do PPV

Nesse trabalho será utilizado o poli[2-metóxi,5-(2-etil-hexiloxi)-*p*-fenileno vinileno] (MEH-PPV), cuja estrutura química está mostrada na figura 11, que

possui ápice de emissão na região vermelho-laranja (2,14 eV) [5], para fins de estudo do efeito da radiação gama, ^{60}Co , no comportamento das propriedades químicas e óticas dos polímeros luminescentes. Devida sua excelente processabilidade e propriedades espectroscópicas e eletrônicas [39 – 56], esse polímero representa uma importante família de materiais π -conjugados usados para a produção de dispositivos. A título de ilustração a figura 12 apresenta os espectros de absorção e emissão ótica a partir de uma solução de MEH-PPV, como também sua formula estrutural. Como pode ser observado, o máximo de absorção do polímero situa-se em torno de 494 nm, enquanto o máximo de emissão em 560 nm.

Figura 11 – Estrutura química do MEH-PPV.

Figura 12- Espectro ótico do MEH-PPV em solução e sua formula estrutural [Erro! Indicador não definido.].

Capítulo 3

3. Radiações Ionizantes

Radiações ionizantes são partículas energizadas ou ondas que tem o potencial de ionizar um átomo ou molécula através de interações atômicas. A exposição à radiação ionizante pode ser destrutiva para organismos vivos e pode causar danos no DNA de células. Maiores exposições às radiações ionizantes podem causar mutações a futuras gerações dos indivíduos que receberam a dose. A quantidade de energia necessária para ionizar um átomo ou molécula pode variar sendo que raios-x, raios gama e partículas alfa ou beta podem ionizar quase todas as moléculas ou átomos. Por outro lado, radiações ultravioletas, próximas a ultravioleta e luz visível são ionizantes para algumas moléculas. Microondas e ondas de rádio são radiações não ionizantes.

Materiais radiativos geralmente produzem a radiação ionizante já mencionada. Esses materiais geralmente liberam partículas alfa que são idênticas ao núcleo do hélio, com dois prótons e dois nêutrons. Estas partículas têm cerca de um vigésimo da velocidade da luz no ar, dependendo da energia de cada uma. A emissão de partículas alfa ocorre quando a proporção de nêutrons a prótons no núcleo é muito baixa. Certos átomos restabelecem o equilíbrio pela emissão das partículas alfa. Por exemplo: Polônio-210 tem 126 nêutrons para 84 prótons – uma proporção de 1,5 para 1. Átomos emissores de partículas alfa tendem a ser átomos com número atômico alto e com algumas exceções, emissores de partículas alfa naturalmente têm número atômico de pelo menos 82. Existem muitos elementos radiativos emissores de partículas alfa, tanto naturais quanto artificiais.

Partículas beta têm carga elétrica de -1. Essas partículas têm massa de 549 milionésimos da unidade de massa atômica, a qual é de cerca de 1/2000 da massa de um próton ou nêutron. A emissão de partículas beta ocorre quando a proporção de nêutrons a prótons no núcleo é muito alta. Neste caso, um nêutron excedente se transforma em um próton e um elétron. O próton fica no núcleo e o elétron é ejetado energeticamente. Este processo decrementa o número de nêutrons em uma unidade e aumenta o número de prótons também em uma unidade. Uma vez que o número de prótons no núcleo de um átomo determina o elemento, a conversão de um nêutron em um próton na verdade altera o radionuclídeo para um elemento diferente. A velocidade das partículas betas individuais depende de quanta energia elas possuem e variam bastante. Sua energia excessiva, na forma de velocidade, causa danos a células vivas. Quando transferida, esta energia pode quebrar ligações químicas e formar íons. Frequentemente emissões de raios gama acompanham a emissão de partículas beta. Quando a ejeção da partícula beta não liberta o núcleo de sua energia extra, o núcleo libera essa energia excedente na forma de um fóton gama. O decaimento do tecnécio-99, que tem nêutrons demais para ser estável, é um exemplo de decaimento beta. Um nêutron no núcleo é convertido em um próton e uma partícula beta. O núcleo ejeta a partícula beta e alguma radiação gama. O novo átomo retém o mesmo número de massa, mas o número de prótons aumenta para 44. O átomo é agora um rutênio.

A radiação gama é uma radiação ionizante de energia muito alta. Os fótons gama têm cerca de 10.000 vezes mais energia que os fótons na faixa visível do espectro eletromagnético. Os fótons gama não têm massa ou carga elétrica, ou seja,

são energia eletromagnética pura. Devido a sua alta energia, os fótons gama viajam na velocidade da luz no ar cobrindo uma longa distância antes de gastar sua energia. Eles podem atravessar vários tipos de materiais, inclusive o tecido humano. Materiais muito densos são normalmente usados como blindagem para diminuir ou parar os fótons gama. Seus comprimentos de onda são tão curtos que precisam ser medidos em nanômetros (10^{-9} m). A faixa é de 3/100 a 3/1000 nanômetros. Raios gama e raios-x, assim como luz visível, infra-vermelha e ultravioleta, são parte do espectro eletromagnético. Enquanto raios gama e raios-x causam o mesmo tipo de dano, eles diferem em suas origens. Raios gama originam-se do núcleo e raios-x originam-se nos campos eletrônicos que circundam o núcleo ou são produzidos por máquinas. A emissão de radiação gama ocorre quando o núcleo de um átomo radioativo possui muita energia. Geralmente acompanha a emissão de uma partícula beta. O cézio-137 é um exemplo de decaimento por radiação gama. Quando um nêutron se transforma em um próton e uma partícula beta, o próton adicional muda o átomo para bário-137. O núcleo ejeta a partícula beta. Contudo, o núcleo ainda tem muita energia e ejeta um fóton gama (radiação gama) para tornar-se mais estável. Radionuclídeos emissores de radiação gama são as fontes radiativas mais utilizadas. O poder de penetração dos fótons gama tem muitas aplicações, contudo, mesmo os raios gama penetrando em muitos materiais, não os tornam radiativos. Os três radionuclídeos mais utilizados são cobalto-60 (esterilização de equipamentos médicos em hospitais, pasteurização de certos alimentos, tratamento de câncer, medida de espessura de metais), cézio-137 (tratamento de câncer, medida e controle do fluxo de líquidos em processos industriais, investigação subterrânea na extração

de óleo em poços, medida da densidade do solo em sítios de construção e conferência de nível em pacotes de alimentos, drogas e outros produtos) e tecnécio-99 (usado para aquisição de imagem do cérebro, ossos, fígado e rim e também estudos sobre o fluxo sanguíneo).

A radiação ionizante é amplamente utilizada na manufatura, modificação e análise de diversos materiais e na medicina (radioterapia) [57]. Na manufatura, a radiação gama do cobalto-60 ou cério-137 pode melhorar a característica física de materiais. Por exemplo, a exposição à radiação gama aumenta a durabilidade de algumas madeiras e compostos plásticos. Materiais tratados podem ser utilizados como piso em áreas de alto tráfego de lojas de departamento, aeroportos e hotéis devido a sua resistência a abrasão e baixa manutenção. Outro processo, radiografia industrial, utiliza radiação gama para inspecionar partes metálicas e soldas a procura de defeitos. Por exemplo, fabricantes utilizam radiografia para inspecionar lâminas de turbinas de motores a jato.

3.1 Detectores de Radiação

Um detector de radiação deve ser capaz de apresentar modificações observáveis de suas propriedades, quando exposto a um campo de radiação. Para que um dispositivo seja classificado como detector é necessário que ele apresente algumas características, tais como:

Sensibilidade: razão entre a variação da resposta de um instrumento e a correspondente variação ao estímulo.

Reprodutibilidade: definida pelo grau de concordância dos resultados obtidos sob as mesmas condições de medição.

Estabilidade: aptidão do instrumento em conservar constantes suas características de medição ao longo do tempo.

Também são relevantes fatores como a exatidão, precisão e eficiência. Um fator determinante na escolha de um detector é a sua operacionalidade, facilidade e disponibilidade de manutenção, assim como o seu custo [58], que são características indispensáveis para a construção e comercialização de um dosímetro.

Alguns fatores são importantes na escolha de um detector de radiação ionizante. Primeiramente, deve-se levar em conta qual é o tipo de radiação ionizante, visto que, diferentes tipos de radiação interagem de diferentes maneiras com a matéria. Um detector eficiente para uma dada radiação pode ser completamente ineficiente para outro tipo de radiação, Por exemplo, a dependência energética em medidas realizadas com câmara de ionização.

O intervalo de tempo de interesse é outro fator que se deve levar em consideração. Dependendo da necessidade, a medida da radiação precisa ser medida em tempo real e então se usam detectores de linha direta, ou ativos. Em outros casos se deseja medir a radiação acumulada durante um período de tempo. Para este caso usa-se detectores passivos, que registram os eventos e podem ser processados posteriormente. Um exemplo destes dispositivos são os dosímetros termoluminescentes (TLD), detectores de traço e etc [5, 58]. Um outro exemplo é o

dosímetro *Fricke*, que consistem de uma solução aquosa que quando irradiada converte íons de Fe^{2+} em íons de Fe^{3+} , sendo que a concentração destes íons é proporcional à dose absorvida [5].

Também cabe citar, em dosimetria, os filmes radiocrômicos. Quando o filme radiocrômico é exposto à radiação ionizante ocorre coloração. Esta coloração é devida a uma atenuação de parte da luz visível que vem através do filme revelado, resultando em uma aparência acinzentada. A redução da luz que passa através do filme é uma medida de sua densidade óptica (*optical density* – OD). Assume-se que a dose a qual o filme é submetido é refletida no resultado da densidade óptica deste filme. Esta relação pode ser expressa como:

$$\text{Densidade óptica} = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right), \quad (8)$$

Onde I_0 é a intensidade da luz sem filme presente e I é a intensidade da luz após a passagem pelo filme. Uma vez que I_0/I tem uma relação exponencial com a dose, a densidade óptica é aproximadamente linear com a dose [59].

3.2 Radiação Ionizante e macromoléculas

A radiação ionizante é comumente utilizada como uma ferramenta de processamento na tecnologia de polímeros. Polímeros condutores também são

conhecidos como plásticos ou borrachas. Eventualmente oxigênio, nitrogênio e halogênios podem ser encontrados ligados aos polímeros. Eles têm propriedades físicas e químicas diferentes dos monômeros originais. Normalmente, eles não reagem com ácidos ou alquils, apresentam alta resistência mecânica e elétrica e têm diversas aplicações as quais incluem fabricação de roupas, empacotamento de alimentos, fármacos e suprimentos médicos.

Quando funcionalizados com grupamentos laterais flexíveis, estes materiais tornam-se solúveis em solventes orgânicos comuns e podem ser processados em solução a temperatura ambiente em filmes finos de qualidade ótica uniforme e com grande área [60]. Tais filmes são flexíveis, e facilmente fabricáveis nas formas desejadas, que são úteis em novos dispositivos [61]. Uma vantagem no processamento do polímero, comparado com semicondutores inorgânicos convencionais, é a economia em aplicações que requerem semicondutores com *band-gap* visível. Dessa forma, polímeros conjugados oferecem a possibilidade para aplicações completamente novas tais como painéis luminescentes de grande área e com menor custo, displays mais leves [62, 63], fontes laser sintonizáveis [64 - 70] e dosímetros.

Quando expostos a perturbações externas tais como calor, radiação e difusão de oxigênio o comportamento dos polímeros torna-se muito mais complexo que outros tipos de materiais isolantes elétricos devido às várias possibilidades de recombinação que as ligações quebradas permitem, levando-se em conta a química do carbono [71]. Outra complicação é a heterogeneidade do arranjo molecular, o

qual limita extrapolações diretas das mudanças, em escala molecular, das propriedades do polímero [71].

Irradiação dos polímeros pode causar variações químicas e estruturais sendo que os mecanismos fundamentais de danos são cisão aleatória da cadeia (*randomchainscission*) e ligamentos cruzados (*cross-linking*) [72]. Esses dois mecanismos levam a variações nas propriedades físicas [71, 73] e tipicamente geram tanto rápido decaimento, como produtos de radiólise estáveis. As espécies de decaimentos rápido, que são freqüentemente cromóforos UV, são macroradicais. Seu decaimento pode ocorrer tanto por recombinação mútua quanto por reação com O₂. Os produtos mais estáveis têm estruturas conjugadas que absorvem nas regiões UV e Visível do espectro eletromagnético. É possível observar reações primárias às radiações em ambientes livres de oxigênio e em baixas temperaturas, onde outras formas de conversão de energia, por exemplo, movimentos moleculares ou formação de espécies oxidadas, são bloqueadas. Em polietileno [74], a radiólise leva à cisão das ligações químicas mais fortes (C-H) enquanto (C-C) permanece menos afetada. Partridge [75] tem atribuído este comportamento à energia de excitação transferida ao longo da cadeia da macromolécula, a cisão da cadeia principal, enquanto a cisão das ligações C-H é favorecida pela localização da excitação. Estas cisões são mostradas da figura 13 a figura 16. Os polímeros mais comuns sofrem danos permanentes que resultam em mudança de cor e aumento da condutividade elétrica quando submetidos a doses de radiação de aproximadamente 100 Gy [76, 77]. Isto é atribuído às ligações cruzadas e/ou cisão das cadeias [78].

Os efeitos da radiação gama nas propriedades físicas e químicas de polímeros foram inicialmente discutidos por Charlesby (1960) [79] e Chapiro (1962) [80].

Figura 13 – Cisão da ligação C-H.

Figura 14 – Formação do hidrogênio molecular.

Figura 15 – Formação de dupla ligação resultante de 2 eventos ocorridos na mesma cadeia.

Figura 16 – A recombinação de dois macro-radicais leva à ligação cruzada.

Atualmente, há muitas pesquisas com polímeros condutores, como géis poliméricos [5], Polianilina [5, 81] e polímeros conjugados derivados de PPV [82 - 85]. Na figura 17 é apresentada uma idéia cronológica da utilização de polímeros como detectores de radiação.

Materiais poliméricos são pesquisados como detectores e dosímetros de radiação desde a década de 1950. Primeiras pesquisas aparecem através do polimetilmetacrilato (PMMA) [86, 87]. Pesquisas com alanina, molécula orgânica, surgem logo nas décadas seguintes [88], quando importantes pesquisas, nesta área, foram realizadas: o estudo da degradação do poliisobutileno [89] e também de PMMA para altas doses de radiação [90, 91]. Demorou alguns anos para que as pesquisas se intensificassem. Somente na década de 1980 surgiram novas pesquisas. Em 1981 apareceram dosímetros poliméricos a base de poliacrilamida, poli(vinil álcool) e poliestireno para detecção de raios gama [92]. No ano de 1984, surgem os primeiros trabalhos com polímeros condutores [93] aplicados na

dosimetria. Ainda nesta década, pesquisas em detectores a base de Poliacetino reaparecem e se intensificam [94, 95], bem como em alanina [96].

Na década de 1990 houve um grande avanço nas pesquisas de detectores poliméricos de radiação. Polímeros a base de alanina e gel foram bastante pesquisados. O gel polimérico, por exemplo, apareceu entre eles, tanto em pesquisas de detectores de microondas [97], quanto em medidas de distribuição de dose tridimensional aplicada em imagens de ressonância magnética [98, 99]. Uma das pesquisas é para detecção de radiação ultrassônica [100]. McJury (2000) [101] descreve os métodos e aplicações do gel polimérico como detector de radiação. Pesquisas envolvendo dosímetros de alanina para radiação ionizante crescem ainda mais, tanto envolvendo fótons quanto partículas (elétrons e prótons de alta energia) mediante espectroscopia de EPR [102].

Atualmente existem inúmeros polímeros pesquisados como detectores para as mais diversas radiações e técnicas, tais como, detectores para partículas beta aplicadas em oftalmologia [103], bem como detectores para radiação ultravioleta (UV) [104]. O polímero polisulfônio, por exemplo, sofre mudanças em suas propriedades óticas quando irradiado por radiação UV [105]. Diversas aplicações são mostradas por Silva E. A. B. (2004) [Erro! Indicador não definido.] como, por exemplo, detectores de polipirrol (PPy:DNA) que captam sinal elétrico depois que a radiação UV, que induz avaria nas interações das moléculas do DNA com PPy. Silva (2004) [Erro! Indicador não definido.] ainda cita a aplicação de polímeros luminescentes de radiação UV, onde o fenômeno de fotoxidação das

cadeias poliméricas ocasiona mudanças nas propriedades de absorção do polímero (mudança de cor).

Figura 17 – Cronologia da aplicação de polímeros como detectores de radiação [Erro! Indicador não definido.].

Capítulo 4

4. Procedimentos Experimentais

4.1 Preparo das amostras

MEH-PPV com peso molecular de 70.000 – 100.000 g/mol foi adquirido, em forma de pó, da Sigma-Aldrich Chemical Co (Milwaukee-USA). O material foi utilizado como recebido (dados do fornecedor). As soluções, em diversas concentrações, de MEH-PPV foram preparadas dissolvendo-se o polímero em solventes orgânicos, em temperatura ambiente ($\sim 25^\circ \text{C}$) e com as luzes do laboratório apagadas, evitando-se assim foto-reações indesejadas do polímero com o solvente. Os solventes utilizados foram clorofórmio (CHCl_3), diclorometano (CH_2Cl_2), bromofórmio (CHBr_3), dibromometano (CH_2Br_2), uma mistura de diclorometano (CH_2Cl_2) e diiodometano (CH_2I_2) e tolueno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), todos adquiridos da ACROS (New Jersey - USA) e SYNTH (São Paulo - Brasil). A escolha desses solventes foi feita de forma a variar o peso atômico e a quantidade de átomos de halogênio presentes nas moléculas do solvente. Também foi escolhido um solvente (tolueno) que não possui átomos de halogênio em sua molécula.

As soluções foram armazenadas em recipientes herméticos de vidro especial de 4 mL (WHEATON 13-425) e irradiadas usando-se uma fonte de raios gama ^{60}Co , energia média de 1,25 MeV (SIEMENS GAMATRON S-80), pertencente ao hospital das clínicas de Ribeirão Preto, por intermédio da Profa. Patrícia Nicolucci, figura 18, e GammaCell CTR, pertencente ao IPEN / SP, energia média 1,25 MeV, por intermédio do Prof. Dr. Wilson Calvo e da técnica especialista Elizabeth. As condições experimentais para irradiações gama foram as mesmas para todas as amostras investigadas: temperatura (25°C), taxa de dose de radiação 0,5 Gy/min

para o Gamatron S-80 e 58 Gy/min para o GAMMACELL, volume da amostra (4 mL) e porta amostras. Como não é possível utilizar diiodometano puro como solvente, devido à baixa solubilidade do MEH-PPV neste solvente, foi feita uma mistura com diclorometano 1/1 (V/V). As amostras submetidas a baixas doses (até 30 Gy) de radiação foram irradiadas com o equipamento de radioterapia SIEMENS GAMATRON-80. As amostras irradiadas com altas doses (até 200 Gy, no caso do tolueno) foram irradiadas no equipamento com fonte de ^{60}Co GAMMACELL do CTR – IPEN. As irradiações foram realizadas em temperatura ambiente e no escuro, para evitar a degradação induzida pela luz visível.

Para irradiações no equipamento de radioterapia SIEMENS GAMATRON-80, o campo de radiação incide verticalmente, portanto as amostras, dentro dos vidrinhos, foram acondicionadas horizontalmente em um porta amostras construído em acrílico, mostrado na figura 19. Para irradiações no GAMMACELL, onde o cristal de ^{60}Co é posicionado no centro da célula e o campo incide horizontalmente, os vidrinhos foram colocados em pé radialmente na célula do equipamento, utilizando-se um porta amostras de acrílico, especialmente construído, conforme mostra a figura 20.

Para preparar as soluções a serem irradiadas, foram feitas inicialmente soluções estoque. As soluções estoque têm concentrações de vinte a duzentas vezes maiores que as concentrações das amostras. Isso é necessário, pois se tem que levar em conta os seguintes fatores: erros de pesagem, erros de diluição e custo do polímero e dos solventes. Pesando-se em uma balança eletrônica de cinco casas pode-se medir quantidades de até 1 mg de MEH-PPV, com erro de 2%. A pesagem é feita em pedaços pequenos de papel alumínio, e utilizando-se luvas para evitar

que a gordura das mãos interfira na pesagem. A dissolução do polímero no solvente é feita colocando-se diretamente o polímero pesado em um béquer e adicionando-se o volume de solvente equivalente ao volume final da solução. A diferença de volume do solvente com e sem polímero é muito pequena e pode ser ignorada. É importante manter o béquer tampado com papel alumínio para evitar evaporação excessiva de solventes voláteis. A solução estoque foi diluída diretamente nos vidrinhos Wheaton. Quando solventes mais caros ou mais difíceis de se conseguirem foram utilizados, como o dibromometano, optou-se por fazer soluções estoque mais concentradas e com volumes menores, e desta forma economizar solvente. A idéia não é apenas diminuir os custos, mas também manter as amostras padronizadas, uma vez que se pode utilizar o mesmo vidro de solvente para preparar várias amostras e compará-las. Para soluções em tolueno, onde a solubilidade é pequena, não se podem fazer soluções estoque muito concentradas, então se aumentou o volume para não se ter de pesar quantidades muito pequenas, o que aumentaria o erro.

Figura 18 - Aparelho de Cobaltoterapia do Hospital das Clínicas.

Figura 19 – Porta amostras de acrílico construído especialmente para irradiações no Gamatron S-80) e esquema indicando a numeração das posições do porta amostras.

Figura 20 – Porta amostras de acrílico especialmente desenvolvido para irradiações no Gammacell.

4.2 Técnicas de caracterização

Com o objetivo de caracterizar o polímero MEH-PPV como um dosímetro de radiação eletromagnética, gama, foram realizadas medidas espectrofotométricas. Para melhor caracterização, as medidas de absorção no UV-Vis, fotoluminescência, emissão, ressonância magnética nuclear e cromatografia de permeação de gel foram executadas antes e após as irradiações das amostras.

As amostras irradiadas com raios gama ^{60}Co , doses de 0, 30, 60 e 90 Gy, com volume de 4mL e concentrações que variavam de 0,225 a 0,001 mg/mL, foram medidas quanto à espectroscopia de absorção, emissão e fotoluminescência.

4.3 Espectroscopia de Absorção

Para a espectroscopia de absorção, foi utilizada cubeta de quartzo com caminho ótico de 1,0 cm e capacidade de 1 mL. Foram testadas diversas amostras para determinação da melhor concentração frente à sensibilidade do aparelho utilizado nas medidas (BECKMAN COULTER DU 640). Nesse equipamento, é medida a proporção da luz do feixe incidente absorvida pela amostra contida na cubeta, comparada com um branco. Foi feito um branco com o solvente utilizado para cada amostra. O equipamento desconta automaticamente os picos do branco.

Quando a absorbância ultrapassava a faixa linear de resposta (acima de 1,0) diluíamos as amostras com o próprio solvente. Em seguida os valores foram graficamente ajustados para seus valores de concentração ou normalizadas para análise.

4.4 Espectroscopia de Fluorescência

Neste caso o equipamento utilizado mede a luz emitida pela amostra com sensores posicionados a 90° do feixe de luz incidente. O equipamento admitia ajustes de tamanho de fendas e intensidade de excitação. Utilizou-se cubeta de quartzo com quatro janelas polidas, caminho ótico de 1,0 cm e capacidade de 4 mL e, neste caso, utilizou-se um equipamento SHIMADZU RF 5301 PC. Foram

realizadas medidas preliminares para determinar os máximos comprimentos de onda dos picos de excitação e fotoluminescência. A sensibilidade do aparelho foi mantida em alta (high) a velocidade de leitura muito alta (very high), a abertura da fenda que controlam a passagem da luz foi mantida constante para excitação em 1,5 e variável a para fotoluminescência conforme a sensibilidade do equipamento para cada amostra medida.

Os dados obtidos com esses equipamentos foram trabalhados e colocados em gráfico usando o programa ORIGINLAB ORIGIN 7.5.

4.4.1 Medidas de Emissão

Para se obter o espectro de emissão, escolhe-se um comprimento de onda para a excitação, geralmente aquele coincidente com o pico máximo de absorção. Esta energia irá excitar a espécie a certo estado eletrônico. Posteriormente, a espécie vai dissipar parte desta energia até atingir o primeiro estado eletrônico excitado e a seguir a amostra poderá emitir em uma faixa de comprimentos de onda, que, como se mostra teoricamente para moléculas orgânicas, corresponde ao decaimento do primeiro estado eletrônico excitado [106].

O espectro de emissão se constitui em um registro das intensidades de emissão nos diversos comprimentos de onda da banda de emissão, em um comprimento de onda fixo de excitação. Este espectro vai mostrar, portanto, uma banda, que pode ou não ter estrutura vibracional, e que estará correlacionada com o decaimento radiativo da molécula a partir do primeiro estado eletrônico excitado

[106]. Se este estado tiver a mesma multiplicidade de spins do estado eletrônico fundamental, a emissão será denominada **fluorescência**, caso contrário à emissão será denominada **fosforescência** [106]. Realizaram-se medidas de emissão fluorescente.

4.4.2 Medidas de Excitação

Outra possível forma de registro de espectros utilizando-se um espectrofluorímetro consiste na variação da intensidade de emissão em um comprimento de onda fixo, quando se varia o comprimento de onda de excitação, em toda a faixa do espectro de absorção da espécie.

Variar o comprimento de onda de excitação implica em excitar a espécie em comprimentos de onda em que sua absorbância tenha valores diferentes. Neste caso, deve-se lembrar que a molécula somente irá emitir se puder absorver a radiação incidente, o que permitirá que a mesma seja excitada a alguns de seus estados eletrônicos. Além disto, irá emitir sinais mais intensos se o comprimento de onda de excitação corresponder a uma transição com alta probabilidade de ocorrência e, portanto, correspondentes a uma banda de absorção intensa.

Sendo assim, um espectro de excitação deve ser muito similar (a menos de fatores impostos pelos tipos de instrumentos que são diferentes) a um espectro de absorção, isto é, um espectro em que a intensidade de emissão seja proporcional à intensidade de absorção, atingindo o valor zero quando o comprimento de onda de excitação corresponder à absorbância zero e um valor máximo correspondente ao

comprimento de onda de absorbância máxima. A este tipo de espectro se dá o nome de espectro de excitação e ele deve ser semelhante aos espectros de absorção, apesar de poder diferir para amostras muito diluídas.

O registro de um espectro de excitação é normalmente feito selecionando-se o comprimento de onda de emissão correspondente ao máximo desta banda, e variando-se os comprimentos de onda de excitação na região espectral correspondente a absorção da amostra.

4.5 Ressonância Magnética Nuclear

O espectro de RMN mostra picos que são proporcionais à abundância de cada espécie na amostra. As espécies que apresentam sinal de RMN são isótopos que contém spin magnético nuclear, como o ^1H e o ^{13}C .

Foram preparadas soluções de MEH-PPV em clorofórmio deuterado – CDCl_3 (clorofórmio-d 99,8% - Aldrich) e irradiadas para análise de Ressonância Magnética Nuclear – RMN.

4.6 Cromatografia por Permeação em Gel

A cromatografia por permeação em gel ou por filtração em gel, também pode ser chamada de cromatografia de exclusão por tamanho e é uma técnica poderosa aplicável particularmente a espécies de alto peso molecular. Os

empacotamentos para cromatografia de exclusão por tamanho consistem de partículas pequenas de sílica ou de polímeros contendo uma rede de poros uniformes nos quais moléculas do soluto e do solvente podem se difundir. Enquanto estão nos poros, as moléculas estão efetivamente retidas e ausentes do fluxo da fase móvel. O tempo médio de residência nos poros depende do tamanho efetivo das moléculas do analito. Moléculas maiores do que o tamanho médio dos poros da fase são excluídas e essencialmente não sofrem retenção. Essas espécies são as primeiras a serem eluídas. Moléculas com diâmetros significativamente menores do que os poros podem penetrar ou permear através do emaranhado de poros e ficar retidas por tempos maiores. Estas são as últimas a serem eluídas.

A Cromatografia por permeação em Gel (GPC) foi realizada em um sistema Agilent série 1100 com colunas PSS-SDV (5 μ m, 100 e 1000 Å). THF como eluente (a 35°C, taxa de fluxo 1 mL/min) e calibração usando um Kit PSS-ReadyCal de poli(estireno) (M_p = 480 - 2 500 000 Da) padrões. Para preparação das amostras, 50 μ g/ml de solução de MEH-PPV em clorofórmio foram irradiadas com 20 Gy de radiação gama e subseqüentemente o solvente foi completamente evaporado. 2 mg de MEH-PPV (irradiado e não irradiado, do mesmo lote foram dissolvidos em 1 mL de THF e 100 μ L) desta solução foi injetada no equipamento. Foram realizadas aquisição de dados e análises por meio de software WinGPC, da *Polymer Standards Service GmbH* (PSS).

Capítulo 5

5. Resultados e Discussões

5.1 Caracterização das amostras de MEH-PPV

Segundo as análises de GPC, as amostras de MEH-PPV utilizadas possuem massas molares médias de $61.000 \text{ g.mol}^{-1}$. Desse modo, cada cadeia polimérica possui em média 250 unidades monoméricas.

Os espectros de absorção UV-Vis das amostras foram obtidos antes e após a irradiação utilizando-se o equipamento BECKMAN COULTER DU 640. Após a irradiação, deslocamentos do pico principal de absorção para comprimentos de onda menores (*blueshifts*) foram medidos. Compararam-se estes deslocamentos entre as várias soluções com diferentes doses.

Para as análises de RMN foi utilizado um espectroscópio de fase líquida 400 MHz ^1H e ^{13}C (Bruker DRX 400 spectrometer).

5.1.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foi utilizada para se averiguar a estrutura química dos polímeros de forma a se obter informações sobre a reação envolvida no processo de irradiação. Os espectros de ^1H -RMN das soluções de 1mg/mL em clorofórmio deuterado 99,8%, antes e após a irradiação estão mostrados na figura 21.

Figura 21 – Espectros de ^1H RMN 400 MHz de solução de MEH-PPV em CDCl_3 antes (a) e após irradiação por raios gama 50 Gy (b).

Por meio da integração dos picos foram estimados para cada tipo de hidrogênio no sistema. As intensidades dos picos que sofreram mudanças estão mostradas na Tabela 1. Esta tabela mostra a diferença na intensidade dos picos do ^1H , ligados a carbonos e oxigênio, antes e após a irradiação. É possível verificar que houve diminuição das intensidades destes picos após a irradiação e o conseqüente surgimento de um pico relacionado a moléculas de CH_2Cl_2 , que não existiam antes da irradiação.

Tabela 1 – Intensidade relativa de alguns picos ^1H -RMN de soluções de MEH-PPV em clorofórmio deuterado, antes e após irradiação com dose de 50 Gy de raios gama ^{60}Co .

Grupo MEH-PPV	Intensidade do Pico ^1H RMN (%)		
	Antes da irradiação	Após a irradiação	Variação
CH_3^*	$0,12 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,01$	$-0,06 \pm 0,02$
$\text{CH}_2\text{e CH}^*$	$0,53 \pm 0,01$	$0,31 \pm 0,01$	$-0,22 \pm 0,02$
$\text{OCH}_2\text{e OCH}_3^*$	$0,08 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,01$	$-0,03 \pm 0,02$
CH_2Cl_2^*	-----	$0,43 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,02$
$\phi - \text{H e C}=\text{C}-\text{H}^{**}$	Não observados	Não observados	Não observados

* Grupos dos radicais alcoxi.

** Grupos da cadeia principal

5.1.2 Cromatografia de Permeação de Gel (GPC)

É o método mais apropriado e preciso para a determinação do peso molecular de polímeros. O princípio baseia-se numa coluna empacotada com esferas gelatinosas porosas onde pequenas cadeias ficam retidas. As cadeias maiores passam pela coluna facilmente enquanto as pequenas são retiradas por arraste dos poros das esferas gelatinosas. Através de correlações matemáticas baseadas no tempo de retenção das cadeias, o peso molecular pode ser determinado.

A cromatografia de permeação de gel (GPC) foi realizada neste trabalho com o objetivo de investigar possíveis quebras na cadeia do MEH-PPV.

Na figura 22 podem-se observar dois picos no polímero não irradiado. Isto se deve ao fato de que o polímero da Aldrich não é puro e dessa forma apresenta um pico em baixos pesos moleculares mesmo antes da irradiação. Já havia sido observado isto em outras amostras de MEH-PPV da Aldrich também. De qualquer forma, este fato não atrapalha o que se deseja demonstrar.

A figura 23 mostra o eluograma do MEH-PPV irradiado. Podem-se observar vários picos que podem indicar a quebra da cadeia molecular em pedaços menores do que observado no polímero não irradiado.

A figura 24 mostra o diagrama para amostras não irradiadas de MEH-PPV e também irradiadas, sendo que estas últimas foram obtidas pela evaporação de soluções de MEH-PPV em clorofórmio, irradiadas com várias doses de radiação gama, ^{60}Co , conforme descrito na seção “preparação das amostras”. Foram sobrepostos os eluogramas das amostras não irradiada e irradiada. As amostras

irradiadas apresentaram menor peso molecular médio comparado com os pesos daquelas não irradiadas (2/3 aproximadamente). Isso sugere uma quebra na cadeia principal da molécula, a qual causa a redução do comprimento efetivo do comprimento da cadeia principal e, conseqüentemente, explica o *blueshift* observado.

(1) $M_n=61000$ g/mol, $M_w=682000$ g/mol, $D=11,3$

(2) $M_n=511$ g/mol, $M_w=542$ g/mol, $D=1,06$

(1)/(2)=75%/25%

Calibração: PS Eluente: THF

Figura 22 – Eluograma de GPC de MEH-PPV não irradiado.

(1) $M_n=43000$ g/mol, $M_w=375000$ g/mol, $D=8,9$

(2) $M_n=1500$ g/mol, $M_w=1500$ g/mol, $D=1,0$

(3) $M_n=1200$ g/mol, $M_w=1200$ g/mol, $D=1,0$

(4) $M_n=692$ g/mol, $M_w=695$ g/mol, $D=1,0$

(5) $M_n=391$ g/mol, $M_w=397$ g/mol, $D=1,01$

(6) $M_n=176$ g/mol, $M_w=178$ g/mol, $D=1,01$

(1)/(2,3,4,5,6) = 49%/51%

Calibração: PS Eluente: THF

Figura 23 - Eluograma de GPC de MEH-PPV irradiado.

Figura 24 - GPC de MEH-PPV não irradiado (linha sólida) e MEH-PPV irradiado (linha pontilhada) obtido de amostras irradiadas, com várias doses de radiação gama, ^{60}Co , em solução de MEH-PPV em clorofórmio.

5.1.3 Espectroscopia Eletrônica de Absorção (UV-VIS)

A banda de absorção do MEH-PPV é larga e centrada em torno de 2,51eV e esta representa a diferença de energia entre os estados eletrônicos HOMO e LUMO. A posição do pico de maior intensidade do espectro de absorção eletrônica em solução de clorofórmio 50 $\mu\text{g/mL}$ é 501 nm.

Os espectros de absorção UV-VIS foram obtidos antes e após a irradiação (BECKMAN COULTER DU 640). Os espectros foram analisados utilizando-se um software de plotagem gráfica (ORIGINLAB ORIGIN 7.5). Após as irradiações,

foram observados deslocamentos do pico de absorção para regiões de menor comprimento de onda (*blueshifts*). Foram comparados os deslocamentos entre diversas soluções de MEH-PPV irradiadas com doses de 1 e 30 Gy.

A radiação promove a substituição de alguns átomos de hidrogênio do polímero por átomos de cloro ou bromo do solvente. Dessa forma, a substituição causa a diminuição do comprimento da conjugação tanto devido a presença de átomos de halogênio pesados na cadeia principal quanto pelas mudanças na conformação do oligômero devido a efeitos de solvatação. Os grupamentos laterais alcoxi do MEH-PPV são eletro-doadores e possuem um grau de interações estéricas as quais promovem uma quebra da planaridade da cadeia principal do PPV [**Erro! Indicador não definido.**, 107].

A maior intensidade dos deslocamentos para solventes contendo átomos de halogênio é atribuída a solvatação preferencial dos grupamentos laterais enquanto o tolueno solvata preferencialmente a cadeia principal. Contudo, a camada de solvatação formada pelas moléculas dos solventes que contem átomos de halogênio e que cercam os grupos laterais comprime a cadeia polimérica para maximizar as interações solvente-grupamento. Considerando-se que os grupamentos laterais podem apresentar diversas orientações espaciais possíveis, vários tipos de conformações parcialmente “dobradas” podem ocorrer e, como consequência, o espectro é alargado. Diferentemente, tolueno e outros solventes aromáticos submetem-se, preferencialmente, a interações com a cadeia principal do polímero conjugado (grupamentos vinileno-fenileno), os quais adotam conformações mais planares.

Soluções de MEH-PPV diluídas são também mais sensíveis a radiação gama do que aquelas concentradas devido aos efeitos da solvatação onde a formação de agregados é diminuída. A figura 25 mostra os espectros de absorção UV-VIS de soluções de MEH-PPV, 50 μ g/mL, em bromofórmio antes e após irradiação com raios gama de ^{60}Co 1, 10 e 30Gy (GAMATRON – S80). É possível observar o deslocamento da intensidade máxima dos picos dos espectros para regiões de maior energia, conforme se aumentou a dose de radiação.

Figura 25 – Espectros de absorção UV-VIS de soluções de MEH-PPV, 50 μ g/mL, em bromofórmio antes e após irradiação com raios gama de ^{60}Co 1, 10 e 30Gy (GAMATRON – S80).

Figura 26 – Espectros de absorção UV-VIS de soluções de MEH-PPV 0,05 mg/mL antes (linhas pontilhadas) e após irradiação com raios gama ^{60}Co 30 Gy- GAMATRON – S80) - (linhas cheias) em diferentes solventes: (a) diclorometano; (b) clorofórmio; (c) dibromometano; (d) bromofórmio; (e) diclorometano e diiodometano 1:1; e (f) tolueno. Os deslocamentos do pico principal de absorção para cada solução foram: (a) 6 nm; (b) 9 nm; (c) 24 nm; (d) 28 nm; (e) 22 nm; e (f) 0 nm.

As figuras 27 e 28 mostram a variação de cor de soluções de MEH-PPV, em diferentes solventes e irradiadas com várias doses de radiação gama, ^{60}Co .

Figura 27 – Soluções de MEH-PPV não irradiadas e irradiadas com diferentes doses de radiação gama. Reparar a variação de coloração devida à dose de radiação (exceto para soluções de tolueno).

Figura 28 - Soluções de MEH-PPV em diclorometano, 0,01mg/mL, não irradiada (0 Gy) e irradiadas no Gammacell com diferentes doses (30, 60 e 90 Gy).

A figura 29, mostra soluções de MEH-PPV em tolueno, 0,01mg/mL, não irradiadas (0 Gy) e irradiadas no Gammacell com diferentes doses (30, 60, 90 e 200 Gy). Pode-se observar que não houve variação na coloração das amostras, mesmo quando irradiadas com doses mais altas (200 Gy).

Figura 29 – Soluções de MEH-PPV em tolueno, 0,01mg/mL, não irradiadas (0 Gy) e irradiadas no Gammacell com diferentes doses (30, 60, 90 e 200 Gy).

5.1.4 Efeito da Concentração

A dependência dos deslocamentos ($\Delta\lambda$) dos espectros de absorção com a concentração do polímero após a irradiação com radiação gama 1 Gy pode ser observado na figura 30 para MEH-PPV em bromofórmio.

Figura 30 – Dependência dos deslocamentos ($\Delta\lambda$) dos espectros de absorção UV-Vis com a concentração resultante da irradiação gama de 1 Gy de ^{60}Co de soluções de MEH-PPV em bromofórmio.

A figura 31 mostra que se usamos uma concentração bastante baixa de polímero e um solvente com halogênios de alto peso molecular, e com muitos halogênios na molécula, podemos observar variações no espectro mesmo para doses de 0,1 Gy.

Figura 31 – Espectro de absorção de solução de MEH-PPV em bromofórmio, 5µg/mL, não irradiadas (linha cheia) e irradiadas com 0,1 Gy de radiação gama ^{60}Co (linha pontilhada).

A seguir, são mostrados os espectros de absorção UV-VIS do MEH-PPV em soluções de diclorometano CH_2Cl_2 (figura 32), clorofórmio CHCl_3 (figura 33), dibromometano CH_2Br_2 (figura 34) e bromofórmio CHBr_3 (figura 35) em diferentes concentrações, irradiadas com diferentes doses de radiação gama. Estes picos de absorção são designados por transições $\pi-\pi^*$ (ou HOMO-LUMO) [Erro! Indicador não definido., 108, 109, 110] e o espectro de absorção do polímero de MEH-PPV é resultado de uma distribuição de oligômeros com comprimentos de conjugação variados [Erro! Indicador não definido., 111].

Figura 32 – Espectros de absorção UV-Visível obtidos de soluções de MEH-PPV em diclorometano (CH_2Cl_2) em diferentes concentrações, irradiadas com diferentes doses de radiação gama (GAMATRON – S80 – ^{60}Co 1,25 MeV, 0,5 Gy/min).

Figura 33 - Espectros de absorção UV-Visível obtidos de soluções de MEH-PPV em clorofórmio (CHCl_3) em diferentes concentrações, irradiadas com diferentes doses de radiação gama (GAMATRON – S80 – ^{60}Co 1,25 MeV, 0,5 Gy/min).

Na figura 33 é possível observar que para as amostras que foram diluídas antes de se obter o espectro de absorção, ocorreu um deslocamento para regiões de mais alta energia. Isto pode ser explicado pelo fato de que o solvente adicionado causou uma separação dos agregados fazendo com que seja diminuída a transferência de energia entre cromóforos.

A figura 34 e a figura 35 mostram, respectivamente, os espectros de absorção UV-Visível obtidos de soluções de MEH-PPV em dibromometano (CH_2Br_2) em diferentes concentrações, irradiadas com diferentes doses de radiação gama (GAMATRON – S80) e os espectros de absorção UV-Visível obtidos de soluções de MEH-PPV em bromofórmio (CHBr_3) em diferentes concentrações, irradiadas com diferentes doses de radiação gama (GAMATRON – S80). É possível observar nestas figuras, assim como em outras, um degrau próximo ao comprimento de onda de 400nm. Este degrau é devido a uma falta de calibração do equipamento quando da troca da lâmpada ao entrar na região ultravioleta.

Figura 34 - Espectros de absorção UV-Visível obtidos de soluções de MEH-PPV em dibromometano (CH₂Br₂) em diferentes concentrações, irradiadas com diferentes doses de radiação gama (GAMATRON – S80 – ⁶⁰Co 1,25 MeV, 0,5 Gy/min).

Figura 35 - Espectros de absorção UV-Visível obtidos de soluções de MEH-PPV em bromofórmio (CHBr_3) em diferentes concentrações, irradiadas com diferentes doses de radiação gama (GAMATRON – S80 – ^{60}Co 1,25 MeV, 0,5 Gy/min).

A figura 36 mostra os espectros de absorção de soluções de MEH-PPV em tolueno em diferentes concentrações e doses de radiação gama. Neste caso, não foram observados deslocamentos por não haver átomos de cloro ou bromo no solvente e conseqüentemente substituições dos átomos de hidrogênio do polímero por aqueles átomos.

Figura 36 – Espectro de absorção UV-Visível obtido de soluções de MEH-PPV em tolueno $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ em diferentes concentrações e irradiadas com diferentes doses de radiação gama (GAMATRON – S80– ^{60}Co 1,25 MeV, 0,5 Gy/min).

As figuras 37 e 38 mostram, respectivamente, os espectros de absorção UV-Visível obtidos de soluções de MEH-PPV em diclorometano (CH_2Cl_2) em diferentes concentrações, irradiadas com dose de radiação gama 30 Gy (Gammacell – ^{60}Co

1,25 MeV, 58 Gy/min), e os espectros de absorção UV-Visível obtidos de soluções de MEH-PPV em diclorometano (CH_2Cl_2) em diferentes concentrações, irradiadas com dose de radiação gama 60 Gy (Gammacell – ^{60}Co 1,25 MeV, 58 Gy/min). É possível observar, nestas figuras, a influência da concentração na intensidade máxima dos picos dos espectros.

Figura 37 - Espectros de absorção UV-Visível obtidos de soluções de MEH-PPV em diclorometano (CH_2Cl_2) em diferentes concentrações, irradiadas com dose de radiação gama 30 Gy (GAMMACELL – ^{60}Co 1,25 MeV, 58 Gy/min).

Figura 38 - Espectros de absorção UV-Visível obtidos de soluções de MEH-PPV em diclorometano (CH_2Cl_2) em diferentes concentrações, irradiadas com dose de radiação gama 60 Gy (GAMMACELL – ^{60}Co 1,25 MeV, 58 Gy/min).

A figura 39 mostra o comportamento do espectro de absorção quando a solução de MEH-PPV, em concentração muito baixa, é submetida a diferentes doses de radiação gama. Pode-se observar o efeito de espalhamento da luz para comprimentos de onda abaixo de 230 nm, caracterizados por uma forte oscilação do sinal, que impossibilita a medida abaixo deste comprimento de onda.

Figura 39 - Espectros de absorção UV-Visível obtidos de soluções de MEH-PPV em diclorometano (CH₂Cl₂) em diferentes concentrações, irradiadas com diferentes doses de radiação gama (GAMACELL – ⁶⁰Co 1,25 MeV, 58 Gy/min).

5.1.5 Espectroscopia Eletrônica de Excitação e Fotoluminescência

Figura 40 - Espectros de excitação e fotoluminescência (PL) de MEH-PPV em soluções de diclorometano (CH_2Cl_2), 0,01mg/mL.

Os espectros de excitação e fotoluminescência (PL) do polímero sem irradiar são mais separados e assimétricos do que aqueles dos polímeros irradiados, conforme pode ser observado na figura 40. Outro fator observado é o alargamento das bandas tanto de excitação quanto de PL e o aumento do *overlap* entre elas conforme o aumento da dose. Isso indica que processos de transferência de energia entre cromóforos são menos freqüentes em amostras irradiadas. Se o processo de

transferência de energia intercromóforos é interrompido, o cromóforo excitado tende a emitir na mesma energia da radiação recebida. Essas interrupções nos processos de transferência intercromóforos podem ser devidas a rompimento da cadeia do polímero ou mudanças na conformação atribuídas a modificações na sua composição química, como por exemplo, foto-reação com o solvente.

As figuras 41 e 42 mostram os mesmos espectros apresentados na figura 40, porém normalizados. Dessa forma, fica mais fácil perceber o alargamento da banda para doses maiores de radiação gama, ^{60}Co .

Figura 41 – Espectros de excitação normalizados de MEH-PPV em soluções de diclorometano (CH_2Cl_2) 0,01mg/mL.

Figura 42 - Espectros de fotoluminescência (PL) normalizados de MEH-PPV em soluções de diclorometano (CH_2Cl_2) 0,01mg/mL.

5.2 Discussões

A radiação ionizante pode interagir direta ou indiretamente com a cadeia do polímero.

Na primeira forma, a energia é absorvida pelo polímero, o que pode resultar na quebra da cadeia e formação de ligações cruzadas entre cadeias, como discutido por Atreya *et al* [112]. Na outra forma, a energia é absorvida pelo solvente levando à formação de espécies altamente reativas (ex. radicais livres) [113, 114] que

podem atacar a cadeia do polímero. No caso de sistemas aquosos, as espécies reativas são mais frequentemente radicais hidroxila enquanto em solventes com átomos de halogênio, são radicais halídeos [114].

No sistema que estamos estudando, a radiação gama causa *blueshift* no espectro de absorção de soluções de MEH-PPV em clorofórmio [115]. Um efeito similar é observado em outros solventes, conforme mostrado na figura 26. Os resultados apresentados nesta figura sugerem uma interação indireta da radiação com o MEH-PPV como principal causa dos deslocamentos dos picos de absorção. É possível observar também que o efeito depende fortemente do solvente usado. No caso do tolueno, o $\Delta\lambda$ é desprezível. O papel do solvente no $\Delta\lambda$ observado também explica a baixa sensibilidade de filmes poliméricos, onde não há solvente presente [Erro! Indicador não definido.].

A mudança no espectro UV-Vis diminui com o aumento da concentração do MEH-PPV de 5 $\mu\text{g/mL}$ para 50 $\mu\text{g/mL}$. Tal comportamento é esperado se é assumido que a interação com a radiação é indireta. Em soluções muito diluídas, as moléculas de MEH-PPV são melhor solvatadas, assim existe uma alta probabilidade do polímero ser atacado por radicais criados pela irradiação.

Conforme a concentração de MEH-PPV aumenta, pequenos aglomerados tendem a se formar e, dessa forma, algumas moléculas de polímeros podem ser protegidas do contato com o solvente. Isto levará a uma diminuição do deslocamento espectral, conforme observado na figura 30. A dependência não linear possivelmente reflete a baixa solubilidade do MEH-PPV em bromofórmio e sua tendência a agregação mesmo em concentrações muito baixas. Nesta faixa de concentração, que varia de 5 a 50 $\mu\text{g/mL}$, foi demonstrado que o tamanho físico da

cadeia do MEH-PPV pode variar em diferentes solventes e que este polímero forma espécies agregadas [116]. Além disso, o grau de agregação é dependente tanto da concentração quanto do solvente; para soluções com estas concentrações, na faixa de 5 a 50 $\mu\text{g/mL}$, típicas daquelas usadas em “spin casting”, os agregados incluem uma parcela significativa do número total de moléculas [116, 117]. Como o solvente é determinante para a conformação das moléculas de MEH-PPV, a interação com as espécies reativas formadas durante o processo de irradiação também são dependentes do solvente. O efeito da polaridade do solvente também pode ser relevante. Traiphol et al (2007) mostrou que a concentração de agregados aumenta com a polaridade do solvente [118]. Para os solventes usados neste trabalho os dipolos são (em Debye): 1,6 – diclorometano; 1,43 – dibromometano; 1,08 – diiodometano (puro); 1,04 – clorofórmio; 0,99 – bromofórmio; e 0,375 – tolueno. Nos resultados mostrados anteriormente, a polaridade do solvente não apresenta correlação direta com os efeitos observados. A presença dos átomos de halogênio, o tipo de halogênio na molécula do solvente e o efeito da concentração são fatores mais significativos nas mudanças dos espectros.

Conforme a concentração das soluções de MEH-PPV vai diminuindo, as mudanças no espectro de absorção são mais facilmente percebidas. No caso da utilização dessas soluções como dosímetros, isso significa um aumento da sensibilidade desse sistema com o decréscimo da concentração. Contudo, há um limite as faixas de doses detectadas por meio de espectrometria de absorção. Como mostra a figura 39, uma solução com concentração de 10 $\mu\text{g/mL}$ em CHCl_2 irradiada com doses de radiação gama acima de 30 Gy, apresenta picos de absorção fora da faixa de medida. Assim, um ajuste da concentração é uma maneira de

adequarmos a sensibilidade do equipamento às necessidades de medida. Medidas de absorção atômica em comprimentos de onda abaixo de aproximadamente 230 nm, mostram efeitos de espalhamento da luz devido ao tamanho das partículas do polímero, em solução, serem da ordem do comprimento de onda. A figura 39 mostra o efeito de espalhamento em comprimentos de onda abaixo de 230 nm. É importante ressaltar que este efeito depende do tamanho das partículas em solução, que por sua vez, dependem do tipo de solvente, de soluto, de concentração e até mesmo de temperatura.

Como a solubilização do MEH-PPV por solventes que contém átomos de halogênio, como o clorofórmio, dá-se preferencialmente pela solvatação dos grupamentos laterais alcoxi, enquanto o tolueno solvata a cadeia principal [119], e a espécie reativa $\text{Cl}\cdot$, formadas após a irradiação do clorofórmio, estão mais próximas do grupamento alcoxi do MEH-PPV dissolvido, a substituição ocorre preferencialmente nestes grupamentos que na cadeia principal da molécula. É conhecido que as camadas de solvatação formadas pelas moléculas de clorofórmio que cercam os grupamentos laterais comprimem a cadeia do polímero para maximizar as interações solvente-grupamento. Este efeito reduz a formação de agregados em soluções diluídas aumentando a probabilidade de um radical livre encontrar um local reativo na molécula. Isto explica o efeito da radiação ser mais efetivo em soluções diluídas do que nas concentradas.

Os mecanismos de decomposição de filmes de MEH-PPV, devido à radiação em presença de oxigênio, são encontrados na literatura [120, 121, 122]. O principal efeito é a oxidação da cadeia principal pela adição de oxigênio nas ligações duplas $\text{C}=\text{C}$ formando grupos terminais carbonila. Alterações nos

espectros podem ser observados em filmes irradiados com mais de 1 kGy de radiação gama ^{60}Co . Em nosso estudo algumas soluções com solventes contendo átomos de halogênio, as mudanças são observadas em doses menores que 1 Gy. A solubilidade do oxigênio em tolueno e clorofórmio são aproximadamente 5 e 9 mmol/L, respectivamente [123]. Se somente oxigênio fosse responsável pelas alterações óticas em soluções irradiadas de MEH-PPV, estes deveriam ser observados também em soluções de tolueno. Dessa forma, os resultados obtidos indicam que as causas das alterações nos espectros de MEH-PPV em solução devem estar relacionadas a reações fotoquímicas entre átomos de halogênio do solvente e o polímero.

A análise de RMN- ^1H dos espectros de MEH-PPV foi reportada anteriormente como [Erro! Indicador não definido.]: 7,50 (2H, d, CH), 7,15 (2H, s, CH), 3,70-4,00 (5H, m, OCH_2 e OCH_3), 1,15-1,90 (9H, m, CH_2 e CH), 0,75-1,05 ppm (6H, m, CH_3). O espectro de soluções de MEH-PPV não irradiados em clorofórmio deuterado, observados na figura 21a, encaixa-se nesta descrição. Os picos relativos ao solvente CHCl_3 (aproximadamente 7,2 ppm) são muito intensos já que são utilizadas soluções pouco concentradas para as análises. O clorofórmio deuterado usado tem aproximadamente 99,8% CDCl_3 e 0,02% CHCl_3 , assim, o número de átomos de hidrogênio do solvente é aproximadamente 130 vezes o número total de átomos de hidrogênio do polímero em solução. Após a irradiação um novo pico em 5,33 ppm aparece. Este pico é atribuído ao diclorometano (CH_2Cl_2). É sabido da literatura que a decomposição do clorofórmio devido à irradiação gama resulta principalmente em quebra das ligações C-Cl, produzindo $\text{Cl}\cdot$ e $\text{CHCl}_2\cdot$ [124]. Os resultados obtidos estão em boa concordância com este fato e

a análise da integração do pico indica que a intensidade do pico do diclorometano após a irradiação aumenta na mesma proporção da redução de outro do MEH-PPV e picos de clorofórmio, sugerido um processo de substituição por halogênio no polímero.

Na tabela 1, observamos as intensidades de redução dos picos de ^1H relativos aos radicais alcoxi da molécula de MEH-PPV (0,75 a 1,90 ppm e 3,50 a 4,0 ppm). Já os picos ^1H relativos à cadeia principal do polímero (em torno de 7,5 ppm) não podem ser observados nesse espectro pois estão sobrepostos pelo pico do clorofórmio. Este fato não esclarece o mecanismo pelo qual ocorre a redução da conjugação efetiva do MEH-PPV. É esperado desde que os radicais livres formados pela decomposição do solvente sejam instáveis e rapidamente reajam com eles mesmos e com, no nosso caso, o MEH-PPV. Conforme mencionado previamente, a solvatação do MEH-PPV pelo clorofórmio acontece nos radicais alcoxi. Dessa forma, os radicais halogênios formados pela irradiação estão mais próximos dos grupamentos alcoxi que da cadeia principal da molécula, tornando estes grupamentos os lugares preferidos para a substituição. A ilustração desta substituição radicalar é mostrada na figura 43.

Figura 43 – Provável reação entre MEH-PPV solubilizado e clorofórmio induzida por radiação gama ^{60}Co . A substituição radicalar ocorre principalmente em radicais alcoxi.

A análise por GPC claramente mostra que o peso molecular médio do MEH-PPV decresce após a irradiação gama, neste caso, de $M_n = 61000$ para $M_n = 43000$ g/mol. O pico em pesos moleculares baixos da amostra não irradiada é devido a impurezas presentes no MEH-PPV disponível comercialmente da Aldrich e já foi observado em diferentes lotes utilizados anteriormente. Não se acredita que estas impurezas têm um papel significativo durante a irradiação gama, contudo especula-se que MEH-PPV purificado poderia apresentar um deslocamento espectral ainda mais evidente. Estes resultados mostram que ocorre uma cisão da cadeia principal da molécula do MEH-PPV após a irradiação, a qual causa a

redução do comprimento efetivo da conjugação e conseqüentemente explica os *blueshifts* observados.

Os espectros de excitação mostram que, conforme se aumenta a dose de radiação gama, há uma possível quebra na cadeia, como pode ser observado pelo deslocamento dos espectros para regiões de mais alta energia assim como alargamento de banda. Isto pode ser explicado considerando-se que quando o polímero é excitado com radiação de certo comprimento de onda, os cromóforos que absorvem a energia podem transferi-la para outros cromóforos da mesma cadeia que emitem em uma região de menor energia. Havendo quebra da cadeia, e conseqüentemente separação destes cromóforos, espera-se que não haja mais transferência fazendo com que aumente a probabilidade de outros cromóforos emitirem em uma região de maior energia. Como podemos ver na figura 40, ocorre também o aumento do *overlap* dos espectros de excitação e fotoluminescência quando o polímero é irradiado. Isto evidencia a separação dos cromóforos corroborando a tese de que há diminuição do comprimento efetivo da conjugação, devido à quebra da cadeia principal do polímero.

Capítulo 6

6. Conclusões

A radiação gama promove a substituição de halogênios no MEH-PPV quando o polímero está dissolvido em solventes com este tipo de átomo (halogênios). A reação química envolvida em baixas doses de irradiação gama por ^{60}Co de soluções de MEH-PPV somente acontece se houver formação de espécies reativas no solvente, exemplificadas neste trabalho por átomos de halogênio. Soluções em tolueno, que não contêm átomos de halogênio, não apresentaram qualquer mudança, mesmo irradiados com raios gama acima de 30 Gy. A substituição acontece parcialmente nos grupos terminais de radicais alcoxi. Isto está de acordo com o tipo de solvatação do MEH-PPV promovido pelos solventes que contêm átomos de halogênio. No entanto os estudos de RMN não evidenciam se há ou não adição na dupla ligação do grupo vinila nem quebra de ligação.

A eficiência da foto reação depende da quantidade de átomos de halogênio na molécula do solvente e do número atômico deles, que estão relacionados à formação de radicais livres reativos durante o processo de irradiação. Soluções diluídas de MEH-PPV em solventes que contêm átomos de halogênio também são mais sensíveis a radiação gama que aquelas mais concentradas devido aos efeitos de solvatação onde a formação de agregados é reduzida nas soluções diluídas, expondo os locais reativos da molécula de MEH-PPV aos radicais livres formados pela irradiação.

Os polímeros condutores tais como o MEH-PPV, podem ser utilizados para detectar baixas doses de radiação gama (abaixo de 10^{-1} Gy) pela dependência do deslocamento do espectro de absorção com a dose aplicada. No estado sólido, polímeros normalmente respondem a altas doses ($> \text{KGy}$), contudo a sensibilidade

do detector pode ser aumentada em soluções, principalmente em solventes do tipo haleto de alquila. O *blueshift* no pico principal de absorção do MEH-PPV depende não somente da dose de irradiação, mas também do solvente utilizado e da concentração da solução. Estas dependências podem ser relacionadas à redução do comprimento efetivo da conjugação do MEH-PPV causados por três possíveis fatores: (a) cisão da cadeia principal devido à interação direta dos raios gama na cadeia principal; (b) a adição de espécies reativas (ex: átomos de halogênio) formados após a absorção da irradiação pelos átomos pesados do solvente nas duplas ligações dos carbonos, presentes nos grupamentos vinil do MEH-PPV; e (c) a quebra da cadeia principal do polímero devido às reações com as espécies reativas, possivelmente nos grupamento vinil.

De acordo com os resultados apresentados, as causas mais prováveis dos deslocamentos são aquelas relacionadas às reações com as espécies reativas, fatores (b) e (c), o que explica a ausência de deslocamentos nas soluções irradiadas de MEH-PPV em tolueno ou em estado sólido em baixas doses. Os resultados encontrados pelos estudos de GPC e PL mostram que ocorre quebra da cadeia. Dessa forma, confirma-se a hipótese (c), mas ainda não há uma definição sobre a importância da hipótese (b). Sugerem-se maiores estudos, em trabalhos futuros, utilizando técnicas de RMN em estado sólido, ou outras, para elucidar tal mecanismo.

Resultados preliminares mostram que outros polímeros condutores também poderiam ser utilizados como dosímetros de baixas doses de radiação. Portanto a compreensão da interação polímero-solvente-irradiação, parcialmente descrita neste

trabalho, é um fator chave para o desenvolvimento de dosímetros baseados em polímeros mais sensíveis.

Capítulo 7

7. Perspectivas de Trabalhos Futuros

Como ações em trabalhos futuros, podem-se elencar alguns itens que ainda poderão desempenhar papel importante no desenvolvimento final de um dispositivo comercial de detecção de radiação gama. São eles:

- 1) Estudo com espectroscopia de Infra Vermelho e Raman com amostras novas e antigas, a fim de se verificar possíveis ligações $C = O$ e $C - Cl$.
- 2) Estudo de Ressonância Magnética Nuclear em outros solventes, em maior concentração para verificação dos tipos de ligações formadas.
- 3) Estudos em MEH-PPV purificado – recristalização
- 4) Utilização de acessório do tipo esfera integradora para medidas de absorção em comprimentos de onda abaixo de 230 nm.
- 5) Utilização de outros polímeros conjugados.
- 6) Utilização de outros conjuntos e misturas de solventes.

Capítulo 8

8. Referências Bibliográficas

- ¹ ARSHAK K. , ARSHAK A., ZLEETNI S., KOROSTYNSKA O., IEEE transactions on nuclear science, **51**, 5 (2004)
- ² KRAFT A., GRIMSDALE A.C., HOLMES A.B., Nangew. *Chem. Int.*, **37**, 402, (1998)
- ³ FAVARIM, H. R. Estudos dos processos fotofísicos em heteroestruturas orgânicas que utilizam chaveamento de luz por fotoalinhamento molecular. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, (2006).
- ⁴ COSSIELLO, R. F. - Fotofísica de Polímeros Emissores de Luz: MEH-PPV. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química (2003).
- ⁵ SILVA E. A. B - Estudo das características de polímeros submetidos à radiação e sua aplicação como dosímetro dissertação de mestrado – Dissertação de Mestrado – DFM / FFCLRP – USP (2004).
- ⁶ SILVA E. A. B., BORIN J. F., NICOLUCCI P., GRAEFF C. F. O., Applied Physics Letters **86**, 131902 (2005)
- ⁷ GALVÃO, D. S – Estrutura eletrônica de polímeros conjugados – dissertação de mestrado – IFGW – Unicamp (1985)
- ⁸ HEEGER, A. J. – Light emission from semiconducting polymers: Light-emitting diodes, light-emitting electrochemical cells, lasers and white light for the future – Solid State Communications – **107**, (11), 673-679 (1998)
- ⁹ SILVA, G. B. – Ressonância magnética detectada eletricamente em diodos de Alq₃. Tese de doutorado – DFM – FFCLRP – USP (2004)

- ¹⁰ BURROUGHES, J. H. et al. – Light-emitting diodes based on conjugated polymers – Nature – Vol 347 – 11 October 1990
- ¹¹ Borges, C. A. M. - Processos radiativos e não radiativos em polímeros conjugados emissores. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, 2001.
- ¹² LU, Y. Solitons and Polarons in Conducting Polymers. World Scientific, Singapura, (1987).
- ¹³ BLYTHE, A.R. Electrical Properties of Polymers. Oxford. The Aldem Press. (1979).
- ¹⁴ GUILLET, J. Polymer photophysics and photochemistry. Cambridge University press. Cambridge, (1987).
- ¹⁵ BROUWER, H.J. Semiconduction polymer for light-emission diodes and lasers. Grafisch bedrijf Ponsen & Looijen BV Wageningen. Netherlands, 8-23, (1966).
- ¹⁶ HAGLER, T.W. et al. Enhanced order and electronic delocalization in conjugated polymers oriented by gel processing in polyethylene. Phys. Review B. **44** (16), 8652-8666, (1991).
- ¹⁷ PICHLER, K. Optical spectroscopy of highly ordered poly(p-phenylene vinylene) J. Phys.: Condens. Matter, **5**, 7155-7171, (1993).
- ¹⁸ RAKOVIC, D. et al. Theoretical study of the vibrational spectra in poly(p-phenylene vinylene). Physical Review B, **41** (1), 10744-10746, (1990).
- ¹⁹ CHANDROSS, M. et al. Excitons in poly(para-phenylenevinylene). Phys. Rev.B. **50** (19), 14702-14705, (1994).

- ²⁰ SON, S. et all. Luminescence enhancement by the introduction of disorder into poly(p-phenylene vinylene). *Science*, **260**, 376, (1993).
- ²¹ WANG, W. Z.; SAXENA, A.; BISHOP, A.R. Systematic study of the vibrational properties of poly(phenylene vinylene) and related oligomers. *Phys. Rev. B*. **50**, (9), 6068-6076, (1994).
- ²² HAYASHI S., TAKEDA S., KANETO K., YOSHINO K., MATSUYAMA T., *Synth Met*. **18**, 591. (1987).
- ²³ GUILLET, J., *Polymer photophysics and photochemistry: An introduction to the study of photoprocesses in macromolecules.*: Cambridge University Press, (1985)
- ²⁴ FRIEND, R.H., *et al.*, Electronic excitations in luminescent conjugated polymers. *Solid State Communications*. **102**(2-3): 249-258, (1997)
- ²⁵ FALEIROS M. M, Fotoluminescência excitada no ultravioleta em polímeros conjugados. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, (2001)
- ²⁶ BIRKS J. B., “*Photophysics of aromatic molecules*”, John Wiley & Sons Ltd., New York, (1970)
- ²⁷ TONELLI, A. E. - "NMR Spectroscopy and Polymer Microstructure: The Conformational Connection", VCH Publ., New York (1989).
- ²⁸ LAKOWICKZ, J. R. - "Principles of Fluorescence Spectroscopy", 2nded., Kluwer Academic & Plenum Publications, New York (1999).
- ²⁹ GALVÃO, D. S – Estrutura eletrônica de polímeros conjugados – dissertação de mestrado – IFGW – Unicamp (1985).

- ³⁰ CONWELL E. M.; PERLSTEIN J.; SHAIK S.; Interchain photoluminescence in poly(phenylene vinylene) derivatives PHYSICAL REVIEW B **54**, (4), 2308
- ³¹ KREVELEN V., “*Properties of Polymers*”, Third Edition, Elsevier, London (1990)
- ³² BARTON A. F., “*Solubility parameters*”, Chem. Rev. **75**, 731 (1975)
- ³³ WHITELEGG S.A.; BUCKLEY A.; RAHN M.D.; FOX A.M.; BRADLEY D. D.C.; PALSSON L.O.; SAMUEL I.D.W.; WEBSTER G.R.; BURN P.L.; *Synth. Met.* **2001**, (119), 575.
- ³⁴ HUSER T. et al; PNAS, October 10, , **97**, (21), 11187-1191, 2000
- ³⁵ CHANG R. *et al*; Chemical Physics Letters **317**, 142-152(2000)
- ³⁶ TEKIN E., HOLDER E., KOZODAEV D., SCHUBERT U. S., Adv. Funct. Mater., **17**, 277 (2007)
- ³⁷ F. Hide, M. A. Dias-Garcia, B. J. Schwartz, A. J. Heeger, *Acc. Chem. Res.*, **30**, 430 (1997)
- ³⁸ BRADLEY D. D. C, *Adv. Mater*, **4**, 756 (1992)
- ³⁹ RAM M. K., SARKAR N., BERTONCELLO P., SARKAR A., NARIZZANO R., NICOLINI C., *Synthetic Metals*, **122**, 369 (2001)
- ⁴⁰ MARLETTA A., GONÇALVES V., BALOGH D. T., *Brazilian Journal of Physics*, **34** (2B) (2004)
- ⁴¹ BATTEN J.H., DURAN R.S., *Macromolecules* **31**, 31 (1988)
- ⁴² FOU A.C., ONITSUKA O., FERREIRA M., RUBNER M.F., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **369**, 575 (1995)
- ⁴³ PADDEU S., RAM M.K., NICOLINI C., *J. Phys. Chem. B* **101**, 4759 (1997)

- ⁴⁴ SAKAR N., RAM M.K., SARKAR A., NARIZZANO R., PADDEU S., NICOLINI C., *Nanotechnology* **11**, 30 (2000)
- ⁴⁵ RAM M.K., SUNDARESAN N.S., MALHOTRA B.D., *J. Phys. Chem.* **97**, 11580 (1993)
- ⁴⁶ HAGTING J.G., VORENKAMP E.J., SCHOUTEN A.J., *Macromolecules* **32** (20), 6619 (1999)
- ⁴⁷ ZHENG M., BAI F., ZHU D., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **116**, 143 (1998)
- ⁴⁸ LIU Y., LI Q., XU Y., XUEZHONG JIANG X., ZHU D., *Synth. Met.* **85**, 1279 (1997)
- ⁴⁹ PAL A.J., PALOHEIMO J., STUBB H., *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3909 (1991)
- ⁵⁰ DECHER G., *Comprehensive Supramol. Chem.* **9**, 507 (1996)
- ⁵¹ DECHER G., *Comprehensive Supramolecular Chemistry. Vol. 9*, Pergamon Press, Oxford, 528 (1996)
- ⁵² DECHER G., *Science* **277**, 1232 (1997)
- ⁵³ DECHER G., HONG J.D., SCMITT J., *Thin Solid Films* **210** (211), 831 (1992)
- ⁵⁴ PAL A.J., OSTERGARD T., PALOHEIMO J., STUBB H., *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1137 (1996)
- ⁵⁵ HAGTING J.G., VORENKAMP E.J., SCHOUTTEN A.J., *Thin Solid Films* **65**, 327 (1998)
- ⁵⁶ FOU A.C., ONITSUKA, O. FERREIRA, M.F. RUBNER, HSIEH B.R., *J. Appl. Phys.* **79**, 7501 (1996)

- ⁵⁷ BUTSON M. J., Yu K. N., Cheung T., Metcalfe P. E., Materials Science and Engineering, **41**, 61 (2003)
- ⁵⁸ TAUHATA L., SALATI I.P.A., PRINZIO R.Di., PRINZIO M.A.R.R.Di. – Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos – 5ª revisão agosto/2003 – Rio de Janeiro – IRD/CNEN
- ⁵⁹ BUTSON M. J., YU P.K.N., CHEUNG T., METCALFE P. - Materials Science and Engineering **41**, 61–120(2003)
- ⁶⁰ BRAUN D., HEEGER A. J., Appl. Phys. Lett, **58**, 1982 (1991)
- ⁶¹ GUSTAFSSON G., CAO Y., TREACY G. M, KLAVETTER F., COLINARI N., HEEGER A. J , Nature, **357**, 477(1992)
- ⁶² BHARATHAN J., YANG Y., Appl. Phys. Lett, **72**, 2660 (1998)
- ⁶³ HEBNER T. R., WU C. C., MARCY D., LU M. H. , STRUM J. C, Appl. Phys. Lett., **72**, 519 (1998)
- ⁶⁴ GRAGE M.M.L., WOOD P.W., RUSECKAS A., PULLERITS T., MITCHELL W., BURN P.L., SAMUEL I.D.W., SUNDSTROM V., J. Chem. Phys., **118**, (16), (2003)
- ⁶⁵ INGANAˆS O., BERGREN M., ANDERSSON M. R., GUSTAFSSON G., HJERTBERG T., WENNERSTROˆM O., DYREKLEV P., GRANSTROˆM M., Synth. Met. **71**, 2121 (1995)
- ⁶⁶ GUSTAFSSON G., CAO Y., TREACY G. M., KLAVETTER F., COLANERI N., AND HEEGER A. J., Nature **357**, 477 (1992)
- ⁶⁷ BURROUGHERS J. H., BRADLEY D. D. C., BROWN A. R., HOLMES A. B., Nature **347**, 539 (1990)

- ⁶⁸ ANDERSSON M. R., BERGREN M., GUSTAFSSON G., HJERTBERG T., INGANÄS O., WENNERSTRÖM O., *Synth. Met.* **71**, 2183 (1995)
- ⁶⁹ SIRRINGHAUS H., TESSLER N., FRIEND R. H., *Science* **280**, 1741 (1998)
- ⁷⁰ SAMUEL I. D. W., *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **358**, 193 (2000)
- ⁷¹ DAVENAS J., STEVENSON I., CELETTE N., CAMBON S., GARDETTE J.L., RIVATON A., *Nucl. Instr. and Meth. B* **191**, 653 (2002)
- ⁷² QUARANTA A., VOMIERO A., CARTURAN S., MAGGIONI G., DELLA MEA G., *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **191**, 680 (2002)
- ⁷³ EL-FIKI S. A., EL-WAHAB M. S. ABD., EL-SHERIEF M., NOOH S. A., EL FIKI M. A., *Radiat. Phys. Chem.* **47** (5), 761 (1996)
- ⁷⁴ CHAPIRO A., *Nucl. Instr. and Meth. B* **32**, 111 (1988)
- ⁷⁵ PARTRIDGE R.H., *J. Chem. Phys.* **52**, 2501 (1970)
- ⁷⁶ GRAHAM S.C., FRIEND R.H., FUNG S., MORATTI S.C., *Synthetic Metals* **84**, 903 (1997)
- ⁷⁷ VAN DER VOORDE, *Selection guide to organic materials for nuclear engineering*, CERN, Geneva (1972)
- ⁷⁸ HOLMES-SIEDLE A., ADAMS L., *Handbook of irradiation Effects*, Oxford University Press, New York (1993)
- ⁷⁹ CHARLESBY A., *Atomic Radiation and Polymers*. Pergamorn, Oxford (1960).
- ⁸⁰ CHAPIRO A. *Radiation Chemistry of Polymeric System*, p. 385. Interscience, New York (1962)
- ⁸¹ LARANJEIRA J.M.G., DE AZEVEDO W.M., VASCONCELOS E. A., KHOURY H. J., *Physica E*, **17** (1-4), 666 (2003)

- ⁸² NGUYEN T., DOAN V., SCHWARTZ J. – Journal of Chemical Physics **110**, 8 4068 (1999).
- ⁸³ GRAGE M. M. L. *et al* Journal of Chemical Physics, **118**, 16, 7644 (2003)
- ⁸⁴ COSSIELO R. F., AKCELROUD L., ATVARIS T. D. Z. – J. Braz. Chem. Soc. **16**, (1), 74-86 (2005)
- ⁸⁵ MARLETTA A., GONÇALVES V., BALOGH D. – Brazilian Journal of Physics **34**, (2B), 697 (2004)
- ⁸⁶ DAY M.J., STEIN G., **168** (4276): 644 1951
- ⁸⁷ BOAG J.W., DOLPHIN G.W., ROTBLAT J., Rad. Res. **9** (6), 589 (1958)
- ⁸⁸ BRADSHAW W.W., SPETZLER H.A., CADENA D.G., CRAWFORD G.W., Rad. Res. **17** (1), 11 (1962).
- ⁸⁹ CARRIKER A.W., Rev. of Scie. Inst. **37** (8), 1045 (1966).
- ⁹⁰ CHADWICK K.H., Atompraxis, **15** (3), 181 (1969).
- ⁹¹ YAMAGUCHI C., Nuc. Inst. & Met, **174** (3), 605 (1980)
- ⁹² CHUNG W.H., J. OF APPL. POL. SCI., **26** (7), 2181 (1981)
- ⁹³ YOSHINO K., HAYASHI S., ISHII G., KOHNO Y., KANETO K., OKUBE J., MORIYA T., Kobunshi Ronbunshu, **41** (4), 177 (1984)
- ⁹⁴ HAISHEN J., XIANGDI L., DONGYUAN L., HUAYING B., WENXIU C., Rad. Phys. and Chem. **16** (3), 195-199 (1980).
- ⁹⁵ RAZUMOVA L.L., BYSTRITSKAIA E.V., MOGILEVSKII L.I., TSAKULIN N.P., ZAIKOV G.E., BYKOV E.V., KARPUKHIN O.N., Doklady Akademii Nauk Sssr, **287** (6), 1434 (1986)
- ⁹⁶ KOJIMA T, TANAKA R., Appl. Rad. and Isot. **40** (10-12), 851 (1989)

- ⁹⁷ SWANDIC J.R. - Statistics of Bubble Formation in Bubble Dosimeters. *Radiation Protection Dosimetry* **47**, 559-561 (1993)
- ⁹⁸ MARYANSKI M.J.; SCHULZ R.J.; IBBOTT G.S.; GATENBY J.C.; XIE J.; HORTON D.; GORE J.C. Magnetic resonance imaging of radiation dose distributions using a polymer-gel dosimeter. *Physics in Medicine and Biology*, **39**, (9), 1437-1455 (1994)
- ⁹⁹ MARSDEN J. G., APPLEBY C., A. CCD imaging for optical tomography of gel radiation dosimeters. *Med. Phys.* **26** (11), (1999)
- ¹⁰⁰ MATHER M. L., BALDOCK C. Ultrasound tomography imaging of radiation dose distributions in polymer gel dosimeters: Preliminary study. *Med. Phys.* **30**, (8), (2003)
- ¹⁰¹ MCJURY M, OLDHAM M, COSGROVE V P, MURPHY P S, DORAN S, LEACH M O, WEBB S. Radiation dosimetry using polymer gels: methods and applications. *The British Journal of Radiology*, **73**, 919 – 929 (2000)
- ¹⁰² CONINCKX F., SCHÖNBACHER H. Experience with a new polymer-alanine dosimeter in a high-energy particle accelerator environment. *Appl. radiat. Isot.*, **44**, (1-2), 67-711(1993)
- ¹⁰³ SAYEG J. A., GREGORY R. C. A new method for characterizing beta-ray ophthalmic applicator sources. *Medical Physics* **18**, (3), 453-461 (1991)
- ¹⁰⁴ REHIM F. A., ABDEL GAWAD A. S.; ABDEL FATTAH A. A. A radiochromic dye film for UV dosimetry. *Photochem. Photobiol. A. Chem*, **64**, (1), 123-131 (1992)

- ¹⁰⁵ KRINS A., DORSCHER B., HENNIGER J., KNUSCHKE P., BAIS A.
Readings of Polysulphone Film after Fractionated and Continuous Exposures to
UV Radiation and Consequences for the Calculation of the Reading Resulting
from Polychromatic UV Radiation. *Radiation Protection Dosimetry* **83**, 303-307
(1999)
- ¹⁰⁶ CHIANG C. K., FINCHER JR C. R., PARK Y. W. HEEGER A. J.,
SHIRAKAWA H., LOUIS E.J., MACDIARMID A. G. – Phys. Rev. Lett. **39**
1098 (1977)
- ¹⁰⁷ STENGER-SMITH J.D., ZARRAS P., MERWIN L.H., SHAHEEN S.E.,
KIPPELEN B., PEYGHAMBARIAN N., *Macromolecules* **31**, 7566 (1998).
- ¹⁰⁸ SCHOLES, G.D. - Origin of line broadening in the electronic absorption spectra
of conjugated polymers: Three-pulse-echo studies of MEH-PPV in toluene -
PHYSICAL REVIEW B. **61**, (20)
- ¹⁰⁹ BRAZOVSKII S., KIROVA N., BISHOP A. R., KLIMOV V., MCBRANCH
D., BARASHKOV N. N., FERRARIS J. P., *Opt. Mater. (Amsterdam, Neth.)* **9**,
472 (1998).
- ¹¹⁰ GRAHAM S.C., FRIEND R.H., FUNG S., MORATTI S.C. The effect of X-ray
irradiation in poly(p-phenylene vinylene) and derivatives – *Synthetic Metals* **84**,
903-904 (1997)
- ¹¹¹ CHANG R., HSU J. H., FANN W. S., LIANG K. K., CHANG C. H.,
HAYASHI M., YU J., LIN S. H., CHANG E. C., CHUANG K. R., CHEN S. A.,
Chem. Phys. Lett. **317**, 142 (2000).

- ¹¹² ATREYA M, LI S, KANG ET, NEOH KG, MA ZH, TAN KL, AND HUANG W. Polymer Degradation and Stability **65** (2),287-296 (1999)
- ¹¹³ CLOUGH RL. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms **185**, (8), 33 (2001)
- ¹¹⁴ DAVENAS J, STEVENSON I, CELETTE N, CAMBON S, GARDETTE JL, RIVATON A, AND VIGNOUD L. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms **191**, 653-661 (2002)
- ¹¹⁵ FRIEND RH, GYMER RW, HOLMES AB, BURROUGHES JH, MARKS RN, TALIANI C, BRADLEY DDC, DOS SANTOS DA, BREDAS JL, LOGDLUND M, AND SALANECK WR. Nature **397** (6715), 121-128 (1999).
- ¹¹⁶ NGUYEN TQ, MARTINI IB, LIU J, AND SCHWARTZ BJ. Journal of Physical Chemistry B **104** (2), 237-255 (2000)
- ¹¹⁷ NGUYEN TQ, YEE RY, AND SCHWARTZ BJ. Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry **144** (1), 21-30 (2001)
- ¹¹⁸ TRAIPHOL R, CHAROENTHAI N, SRIKHIRIN T, KERDEHAROEN T, OSOTCHAN T, and Maturos T. Polymer, **48**, (3), 813-826 (2007)
- ¹¹⁹ COSSIELLO RF, AKCELROD L, AND ATVARS DZ. Journal of the Brazilian Chemical Society **16**, (1), 74-86 (2005).
- ¹²⁰ CHUNG WH. Journal of Applied Polymer Science **26**, (7), 2181-2184 (1981).
- ¹²¹ DAVENAS J, STEVENSON I, CELETTE N, CAMBON S, GARDETTE JL, RIVATON A, AND VIGNOUD L. Nuclear Instruments & Methods in Physics

Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms **191**, 653-661 (2002).

¹²² CUMPSTON BH, PARKER ID, AND JENSEN KF. Journal of Applied Physic **81**, (8), 3716-3720 (1997).

¹²³ POVICH MJ. Analytical Chemistry **47**, (2), 346-347 (1975)

¹²⁴ RAM MK, SARKAR N, BERTONCELLO P, SARKAR A, NARIZZANO R, AND NICOLINI C. Synthetic Metals **122**, (2), 369-378 (2001).

Universidade de São Paulo

FFCLRP – Departamento de Física e Matemática

Programa de Pós-graduação em Física Aplicada à Medicina e Biologia

“Estudo de soluções de MEH-PPV em dosimetria de radiação gama”

Marcelo Caetano Oliveira Alves

**Tese apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP,
como parte das exigências para a obtenção do
título de Doutor em Ciências, Área: Física
Aplicada à Medicina e Biologia**

Ribeirão Preto - SP

2008

Universidade de São Paulo

FFCLRP – Departamento de Física e Matemática

Programa de Pós-graduação em Física Aplicada à Medicina e Biologia

“Estudo de soluções de MEH-PPV em dosimetria de radiação gama”

Marcelo Caetano Oliveira Alves

**Tese apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP,
como parte das exigências para a obtenção do
título de Mestre em Ciências, Área: Física
Aplicada à Medicina e Biologia**

Orientador: *Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff*

Ribeirão Preto - SP

2008

DEDICATÓRIA

**À minha esposa Camila, por seu amor e compreensão;
aos meus pais, que são a base de tudo, e à minha família
e amigos por todo o incentivo durante esta jornada.**

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Carlos Frederico de Oliveira Graeff, pelos ensinamentos e confiança em mim depositada.

Ao colega e amigo João Francisco Borin, pela ajuda e discussões durante todos esses anos.

Ao professor Francisco Eduardo Gontijo Guimarães por gentilmente ceder seu tempo para a realização das medidas de fluorescência.

À professora Patrícia Nicolucci pela colaboração quanto à irradiação das amostras no Hospital das Clínicas de Ribeirão Preto.

Ao professor Iouri Borissevitch por gentilmente ceder o equipamento de espectroscopia de absorção.

Ao professor Alessandro Martins da Costa por auxiliar na irradiação das amostras no IPEN / SP.

Ao professor Milton Soares de Campos, por suas considerações a cerca deste trabalho.

Ao colega Eric Alexandre Brito da Silva, que iniciou os estudos com o MEH-PPV e auxiliou na irradiação das amostras no IPEN / SP.

Ao técnico José Luiz Aziani, que pela colaboração na construção dos porta-amostras.

Ao técnico Carlos Alberto Brunello, o qual nunca mediu esforços para nos auxiliar no laboratório de Ressonância Magnética e Materiais.

Aos colegas do laboratório de Ressonância Magnética e Materiais, Fernando, Jorge e Rondineli por toda a maravilhosa convivência.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	i
AGRADECIMENTOS	ii
SUMÁRIO	iv
LISTA DE SÍMBOLOS	vii
LISTA DE ABREVIATURAS	viii
LISTA DE FIGURAS	x
RESUMO	xv
ABSTRACT	1
Capítulo 1	1
1. Introdução	1
Capítulo 2	5
2. Polímeros	5
2.1 Polímeros Semicondutores	7
2.2 Polímeros Conjugados	8
2.3 Propriedades e estruturas eletrônicas	10
2.3.1 Processos Intramoleculares	15
2.3.2 Processos Intermoleculares	16
2.3.3 Acoplamento vibrônico e perfil espectral	19
2.4 Espectroscopia em polímeros	21

2.5	Processos Fotofísicos	22
2.5.1	Absorção	23
2.5.2	Fluorescência.....	25
2.6	Solubilidade de Polímeros	28
2.7	MEH-PPV	31
Capítulo 3		34
3.	Radiações Ionizantes.....	34
3.1	Detectores de Radiação.....	38
3.2	Radiação Ionizante e macromoléculas.....	40
Capítulo 4		47
4.	Procedimentos Experimentais	47
4.1	Preparo das amostras	48
4.2	Técnicas de caracterização	52
4.3	Espectroscopia de Absorção	53
4.4	Espectroscopia de Fluorescência.....	53
4.4.1	Medidas de Emissão	54
4.4.2	Medidas de Excitação	55
4.5	Ressonância Magnética Nuclear.....	56
4.6	Cromatografia por Permeação em Gel.....	56
Capítulo 5		59
5.	Resultados e Discussões.....	59

5.1	Caracterização das amostras de MEH-PPV	60
5.1.1	Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	60
5.1.2	Cromatografia de Permeação de Gel (GPC)	63
5.1.3	Espectroscopia Eletrônica de Absorção (UV-VIS)	66
5.1.4	Efeito da Concentração	71
5.1.5	Espectroscopia Eletrônica de Excitação e Fotoluminescência.....	81
5.2	Discussões	83
Capítulo 6		91
6.	Conclusões.....	91
Capítulo 7		95
7.	Perspectivas de Trabalhos Futuros.....	95
Capítulo 8		97
8.	Referências Bibliográficas.....	97

LISTA DE SÍMBOLOS

L	Tamanho segmento conjugado
S_0	Estado eletrônico fundamental
S_1	Estado eletrônico excitado
$C=O$	Grupos carbonilas
$C=C$	Grupos vinílicos
I_{ABS}	Intensidade da luz absorvida pela amostra
A	Absorbância
C	Concentração da amostra
l	Caminho ótico percorrido pela luz
ϵ	Coeficiente de absorção molar
$\lambda_{Abs}^{Máx}$	Comprimento de onda de máxima absorbância

LISTA DE ABREVIATURAS

ABS	Absorção
C ₆ H ₅ CH ₃	Tolueno
CH ₂ Br ₂	Dibromometano
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano
CH ₂ I ₂	Diiodometano
CHBr ₃	Bromofórmio
CHCl ₃	Clorofórmio
CI	Conversão interna
CIS	Cruzamento intersistema
F	Fluorescência
FOS	Fosforescência
GPC	Gel Permeation Chromatography
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LED	Light emitting diode
LUMO	Lowest Occupied Molecular Orbital
MEH-PPV	Poli[2-metóxi,5-(2'etil-helixiloxi)- <i>p</i> -fenilenovinilenos]
PPV	Poli(<i>p</i> -fenilenovinileno)
PPy	Polipirrol
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RV	Relaxação vibracional
TLD	Termoluminescentes

UV Ultravioleta

UV-Vis Ultravioleta – Visível

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Exemplos de cadeias poliméricas	6
Figura 2 - Distribuição de probabilidade eletrônica do butadieno. (a) Orbitais σ localizados; (b) Orbitais π não localizados [7].	9
Figura 3 - Representação da quebra de conjugação, de um co-polímero formado a partir da conversão térmica parcial dos polímeros conjugados, com formação de defeitos estruturais e de ligações <i>cis</i> na região dos segmentos conjugados [7].	11
Figura 4 – Estrutura de bandas dos segmentos conjugados, de diferentes tamanhos separados por segmentos não conjugados [5].	12
Figura 5 - Processos de absorção e emissão, entre os estados moleculares da molécula orgânica [5].	14
Figura 6 - Diagrama de Jablonski ilustrando possíveis processos de recombinação intra-molecular após excitação. ABS – absorção, RV – relaxação vibracional, CI – conversa interna, F – fluorescência, FOS – fosforescência, CIS – cruzamento inter-sistema, S0 – estado singleto fundamental, S1 e T1 – primeiros estados de singleto e tripleto excitados. As setas onduladas são os processos que envolvem a geração de fônons ou multifônons, enquanto que as setas lineares envolvem fótons [22]...	15
Figura 7 - Dinâmica da migração de energia entre segmentos conjugados, ao longo de uma cadeia polimérica conjugada.	19

Figura 8 - Esquema de curvas potenciais de energia, ilustrando o princípio de Frank-Condon para uma transição de vibração vertical. A maior superposição das funções de ondas entre S_0 , $V=0$ e S_1 , $V=n$ permite uma maior probabilidade de transição.	21
Figura 9 – Espectro eletromagnético	21
Figura 10 - Estrutura química do PPV	31
Figura 11 – Estrutura química do MEH-PPV.	32
Figura 12 - Espectro ótico do MEH-PPV em solução e sua formula estrutural [58].	33
Figura 13 – Cisão da ligação C–H.	43
Figura 14 – Formação do hidrogênio molecular.	43
Figura 15 – Formação de dupla ligação resultante de 2 eventos ocorridos na mesma cadeia.	43
Figura 16 – A recombinação de dois macro-radicais leva à ligação cruzada.	44
Figura 17 – Cronologia da aplicação de polímeros como detectores de radiação [58].	46
Figura 18 - Aparelho de Cobaltoterapia do Hospital das Clinicas.	51
Figura 19 – Porta amostras de acrílico construído especialmente para irradiações no Gamatron S-80) e esquema indicando a numeração das posições do porta amostras.	51
Figura 20 – Porta amostras de acrílico especialmente desenvolvido para irradiações no Gammacell.	52
Figura 22 – Espectros de ^1H RMN 400 MHz de solução de MEH-PPV em CDCl_3 antes (a) e após irradiação por raios gama 50 Gy (b).	61

Figura 23 – Eluograma de GPC de MEH-PPV não irradiado.....	64
Figura 24 - Eluograma de GPC de MEH-PPV irradiado.....	65
Figura 25 - GPC de MEH-PPV não irradiado (linha sólida) e MEH-PPV irradiado (linha pontilhada) obtido de amostras irradiadas, com várias doses de radiação gama, ^{60}Co , em solução de MEH-PPV em clorofórmio.	66
Figura 26 – Espectros de absorção UV-VIS de soluções de MEH-PPV, 50 $\mu\text{g/mL}$, em bromofórmio antes e após irradiação com raios gama de ^{60}Co 1, 10 e 30Gy (GAMATRON – S80).....	68
Figura 27 – Espectros de absorção UV-VIS de soluções de MEH-PPV 0,05 mg/mL antes (linhas pontilhadas) e após irradiação com raios gama ^{60}Co 30 Gy- GAMATRON – S80) - (linhas cheias) em diferentes solventes: (a) diclorometano; (b) clorofórmio; (c) dibromometano; (d) bromofórmio; (e) diclorometano e diiodometano 1:1; e (f) tolueno. Os deslocamentos do pico principal de absorção para cada solução foram: (a) 6 nm; (b) 9 nm; (c) 24 nm; (d) 28 nm; (e) 22 nm; e (f) 0 nm.	69
Figura 28 – Soluções de MEH-PPV não irradiadas e irradiadas com diferentes doses de radiação gama. Reparar a variação de coloração devida à dose de radiação (exceto para soluções de tolueno).	70
Figura 29 - Soluções de MEH-PPV em diclorometano, 0,01mg/mL, não irradiada (0 Gy) e irradiadas no Gammacell com diferentes doses (30, 60 e 90 Gy).....	70
Figura 30 – Soluções de MEH-PPV em tolueno, 0,01mg/mL, não irradiadas (0 Gy) e irradiadas no Gammacell com diferentes doses (30, 60, 90 e 200 Gy).	71

Figura 31 – Dependência dos deslocamentos ($\Delta\lambda$) dos espectros de absorção UV-Vis com a concentração resultante da irradiação gama de 1 Gy de ^{60}Co de soluções de MEH-PPV em bromofórmio.....	72
Figura 32 – Espectro de absorção de solução de MEH-PPV em bromofórmio, 5 $\mu\text{g/mL}$, não irradiadas (linha cheia) e irradiadas com 0,1 Gy de radiação gama ^{60}Co (linha pontilhada).....	73
Figura 33 – Espectros de absorção UV-Visível obtidos de soluções de MEH-PPV em diclorometano (CH_2Cl_2) em diferentes concentrações, irradiadas com diferentes doses de radiação gama (GAMATRON – S80 – ^{60}Co 1,25 MeV, 0,5 Gy/min).	74
Figura 34 - Espectros de absorção UV-Visível obtidos de soluções de MEH-PPV em clorofórmio (CHCl_3) em diferentes concentrações, irradiadas com diferentes doses de radiação gama (GAMATRON – S80 – ^{60}Co 1,25 MeV, 0,5 Gy/min).	74
Figura 35 - Espectros de absorção UV-Visível obtidos de soluções de MEH-PPV em dibromometano (CH_2Br_2) em diferentes concentrações, irradiadas com diferentes doses de radiação gama (GAMATRON – S80 – ^{60}Co 1,25 MeV, 0,5 Gy/min).	76
Figura 36 - Espectros de absorção UV-Visível obtidos de soluções de MEH-PPV em bromofórmio (CHBr_3) em diferentes concentrações, irradiadas com diferentes doses de radiação gama (GAMATRON – S80 – ^{60}Co 1,25 MeV, 0,5 Gy/min).	76
Figura 37–Espectro de absorção UV-Visível obtido de soluções de MEH-PPV em tolueno $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ em diferentes concentrações e irradiadas com diferentes doses de radiação gama (GAMATRON – S80– ^{60}Co 1,25 MeV, 0,5 Gy/min).	77

Figura 38 - Espectros de absorção UV-Visível obtidos de soluções de MEH-PPV em diclorometano (CH_2Cl_2) em diferentes concentrações, irradiadas com dose de radiação gama 30 Gy (GAMMACELL – ^{60}Co 1,25 MeV, 58 Gy/min).	78
Figura 39 - Espectros de absorção UV-Visível obtidos de soluções de MEH-PPV em diclorometano (CH_2Cl_2) em diferentes concentrações, irradiadas com dose de radiação gama 60 Gy (GAMMACELL – ^{60}Co 1,25 MeV, 58 Gy/min).	79
Figura 40 - Espectros de absorção UV-Visível obtidos de soluções de MEH-PPV em diclorometano (CH_2Cl_2) em diferentes concentrações, irradiadas com diferentes doses de radiação gama (GAMACELL – ^{60}Co 1,25 MeV, 58 Gy/min).	80
Figura 41 - Espectros de excitação e fotoluminescência (PL) de MEH-PPV em soluções de diclorometano (CH_2Cl_2), 0,01mg/mL.	81
Figura 42 – Espectros de excitação normalizados de MEH-PPV em soluções de diclorometano (CH_2Cl_2) 0,01mg/mL.	82
Figura 43 - Espectros de fotoluminescência (PL) normalizados de MEH-PPV em soluções de diclorometano (CH_2Cl_2) 0,01mg/mL.	83
Figura 44 – Provável reação entre MEH-PPV solubilizado e clorofórmio induzida por radiação gama ^{60}Co . A substituição radicalar ocorre principalmente em radicais alcoxi.	89

RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo o estudo da viabilidade de utilização de soluções de poli[2-metóxi,5-(2-etil-hexiloxi)-*p*-fenileno vinileno] (**MEH-PPV**), em diversos solventes tais como CHCl_3 (Clorofórmio), diclorometano (CH_2Cl_2), bromofórmio (CHBr_3), dibromometano (CH_2Br_2), uma mistura de diclorometano (CH_2Cl_2) e diiodometano (CH_2I_2) e tolueno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), como dosímetros de radiações ionizantes. A novidade está no fato de que estes dosímetros têm como principal característica a variação da cor, proporcionando uma medida visual e direta da radiação recebida. Além disso, a sensibilidade dos dosímetros pode ser ajustada por meio da variação da concentração das soluções do polímero. Neste trabalho, foi utilizada a radiação gama, ^{60}Co , para os estudos de viabilidade deste dosímetro.

Quando submetidos a certas doses de radiação gama, o polímero estudado sofre alterações em suas propriedades óticas e em sua estrutura molecular. Para avaliar as alterações óticas, foram utilizadas medidas de espectroscopia de absorção UV-Visível (UV-Vis) e fotoluminescência. Também foram avaliadas as alterações na estrutura molecular, como consequência da exposição à radiação gama por meio de técnicas como ressonância magnética nuclear (RMN) e cromatografia de permeação de gel (GPC).

Os Resultados obtidos mostraram que a radiação gama, ^{60}Co , promove, de forma indireta, a diminuição do comprimento efetivo da conjugação do polímero, mais provavelmente em decorrência da quebra da cadeia principal do polímero devido às reações com as espécies reativas, possivelmente nos grupamento vinil. Estas quebras resultam em um deslocamento dos picos máximos dos espectros de absorção para regiões de maior energia (*blueshift*). Estes deslocamentos dependem não somente da dose de irradiação, mas também do solvente utilizado e da concentração da solução.

ABSTRACT

The present work aims the study of the viability of using solutions of poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] (MEH-PPV), in several solvents such as chloroform (CHCl_3), dichloromethane (CH_2Cl_2), bromoform (CHBr_3), dibromomethane (CH_2Br_2), a mix of dichloromethane (CH_2Cl_2) and diiodomethane (CH_2I_2), and toluene ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) as ionizing radiation dosimeters, gamma, in this case. The novelty is in the fact of the dosimeter main characteristic is color change, allowing a visual and direct received radiation measurement. Besides, the sensibility of the dosimeter can be adjusted by the polymer solution concentration variation. In this work, it was used the gamma radiation, ^{60}Co , for the dosimeter viability studies.

When exposed to certain doses of this kind of radiation, the studied polymer suffers changes in its optic properties and in its molecular structure. In order to evaluate the optical changes, UV-VIS absorption and photoluminescence spectroscopy measures were performed. Besides, the molecular structure changes, as a consequence of the exposure to gamma radiation, were evaluated by nuclear magnetic resonance (NMR) and Gel Permeation Chromatography (GPC).

The results show that the gamma radiation, ^{60}Co , promotes, indirectly, the decrease of the polymer conjugation length probably due the backbone scission caused by reactions with reactive species, probably in the vinyl side groups. These

scissions resulted in a blueshift of the absorption spectra maximum peaks. These blueshifts depend on the irradiation dose, the used solvent and the solution concentration.

Capítulo 1

1. Introdução

Com o aumento do uso da radiação ionizante em aplicações industriais e comerciais, pessoas podem ser submetidas à exposição ocupacional, que pode ocorrer em diversas plantas industriais, hospitais, instituições educacionais e de pesquisa e instalações nucleares [1]. Dessa forma, o uso de métodos dosimétricos adequados, ou dosimetria, é essencial para a utilização segura e aceitável da radiação, materiais radiativos e energia nuclear. Dosimetria é essencialmente quanta dose de radiação ionizante, um indivíduo foi exposto. A ciência da dosimetria também lida com os efeitos que a radiação tem sobre o corpo. Doses de radiação são medidas em *grays* (Gy).

A distinção entre dose absorvida (Gy) e dose equivalente (Sv) é baseada no efeito biológico da radiação em questão. Para diferentes tipos de radiação, a mesma dose absorvida (medida em Gy) pode ter consequências biológicas muito diferentes. Assim sendo, existe um fator de ponderação de radiação (denominado w_r), o qual compara o efeito biológico relativo de vários tipos de radiação. Por definição, para raios-x e raios gama o fator de ponderação é igual a 1. Valores de w_r aumentam em 20 unidades para partículas alfa. Isto significa que para a mesma dose absorvida, partículas alfa são 20 vezes mais potentes biologicamente que raios gama. A dose refere-se à quantidade de energia ou dano depositado na matéria, e não deve ser confundida com a unidade de atividade radioativa (becquerel, Bq).

A dose efetiva é mais explorada com fatores de ponderação para tecidos (w_t) pela sensibilidade dos vários órgãos expostos para uma dada dose de radiação, pois nem todos os órgãos são igualmente sensíveis a radiação ionizante.

O estudo dos polímeros conjugados como dosímetros é ainda muito recente. No entanto, a utilização de polímeros conjugados nesta aplicação é de grande interesse, pois além das vantagens de baixo custo, podem ser confeccionados em diferentes geometrias, e a curva dose-resposta pode ser obtida tanto por meio da variação de resistência elétrica [2], quanto pela variação da absorção óptica em um determinado comprimento de onda [3 - 6].

A utilização do mecanismo de degradação dos polímeros, por fotoxidação, como fator de aplicação em uma nova classe de sensores de radiação, embora seja um parâmetro deletério às aplicações em dispositivos luminosos, tais como dispositivos emissores de luz e *displays*, torna-se um importante efeito para construção e confecção de dosímetros para detecção da radiação gama. Para atingir esses objetivos busca-se não somente investigar mudanças nas propriedades ópticas e/ou elétricas dos materiais, quando sujeito a diferentes doses de radiação gama, mas também se buscam entender quais os efeitos dessa radiação na estrutura química e nas propriedades eletrônicas dos materiais.

O objetivo deste trabalho está focado na investigação das propriedades ópticas do polímero derivado do PPV, o poli[2-metóxi,5-(2'etil-helixiloxi)-*p*-fenilenovinileno] (MEH-PPV), um polímero luminescente que vem sendo muito usado como elemento ativo de dispositivos emissores de luz, para a aplicação como futuro detector de radiação ionizante. O estudo do comportamento do MEH-PPV quando submetido a diferentes doses de radiação gama, estando a amostra disposta em solução, dissolvida em diversos solventes tais como CHCl_3 (Clorofórmio), diclorometano (CH_2Cl_2), bromofórmio (CHBr_3), dibromometano (CH_2Br_2), uma mistura de diclorometano (CH_2Cl_2) e diiodometano (CH_2I_2) e tolueno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)

foi realizado mediante medidas de espectroscopia de absorção UV-Visível (UV-Vis) e fotoluminescência. Além disso, também foram avaliadas as alterações na estrutura molecular como consequência da exposição à radiação gama por meio de técnicas como ressonância magnética nuclear (RMN) e cromatografia de permeação de gel (GPC).

Neste trabalho, os assuntos estão dispostos da seguinte forma: No *capítulo 2*, apresentamos uma breve introdução aos polímeros conjugados e descrevemos os processos ópticos nele oriundos. Destacam-se: as características do polímero (MEH-PPV) utilizado neste trabalho e o processo de transferência de energia em arranjos monomoleculares. Uma breve descrição sobre as radiações ionizantes, detectores e sua interação com macromoléculas serão descritos no *capítulo 3*. Os materiais utilizados e os procedimentos experimentais adotados neste trabalho são apresentados no *capítulo 4*, resultados e as discussões são apresentados no *capítulo 5*. O *capítulo 6* apresenta as conclusões desta tese e as perspectivas para trabalhos futuros estão descritas no *capítulo 7*. As referências bibliográficas citadas neste trabalho estão relacionadas no *capítulo 8*.

Capítulo 2

2. Polímeros

Polímeros são cadeias moleculares com muitas (centenas a milhões) de unidades submoleculares repetidas, as quais são chamadas “meros” (um polímero é constituído a partir de mono-meros). Essas unidades moleculares são mantidas por ligações carbono-carbono [7]. A figura 1 mostra exemplos de cadeias poliméricas.

Figura 1 – Exemplos de cadeias poliméricas

Alguns polímeros têm como propriedade alta resistividade elétrica, o que os torna isolantes elétricos e conferindo aos mesmos uma grande variedade de aplicações industriais. Esta resistividade elétrica é característica de polímeros com estruturas químicas saturadas [7]. Neste tipo de estrutura, todos os elétrons mais externos são utilizados para formar ligações químicas localizadas. Estes elétrons

são mantidos rigidamente entre os átomos da estrutura (geralmente carbono), exigindo uma grande quantidade de energia para quebrar essas ligações. Dessa forma, não há elétrons livres e conseqüentemente há alta resistividade elétrica.

2.1 Polímeros Semicondutores

Polímeros semicondutores fazem parte de uma nova classe de materiais, que combinam as propriedades eletrônicas e ópticas dos semicondutores inorgânicos, com as propriedades mecânicas e vantagens de processamento dos polímeros [8].

Semicondutores orgânicos são, em geral, compostos de carbono e hidrogênio, mas eventualmente podem conter outras moléculas, como, por exemplo, nitrogênio e oxigênio. As propriedades eletrônicas e semicondutoras destes materiais são provenientes da hibridização sp_2 e do orbital p_z dos átomos de carbono. Os átomos de carbono vizinhos são fortemente ligados pela ligação σ , que são ligações simples formadas pelos orbitais sp_2 , enquanto que os orbitais p_z se sobrepõem em um plano perpendicular ao da hibridização, formando os orbitais vazios π^* e preenchidos π [9]. Os polímeros conjugados são semicondutores orgânicos, e o comportamento semicondutor está, portanto, associado com orbitais moleculares π delocalizados ao longo da cadeia polimérica [9, 10].

2.2 Polímeros Conjugados

Em polímeros orgânicos, a configuração eletrônica que resulta nas ligações σ e π é responsável pela alternância de ligações simples e duplas ao longo da molécula. A ocorrência dessas ligações simples (ou longas) e duplas (ou curtas) alternadamente é denominada conjugação ou dimerização [11 – 13]. O comprimento de conjugação ou tamanho de um segmento conjugado “ n ” de uma molécula é definido como o número de repetições não interrompidas de ligações simples e duplas alternadas ao longo da molécula, e exerce grande influência no estudo de moléculas e polímeros conjugados [11].

Um sistema polimérico é composto de cadeias conjugadas de diferentes comprimentos de conjugação, sendo que o comprimento efetivo de conjugação é um valor médio de uma distribuição aleatória de segmentos conjugados com diferentes tamanhos de conjugação [11 – 16]. Esta distribuição é determinada por defeitos químicos na cadeia principal (impurezas, inclusão de segmentos saturados ou não conjugados) ou por torções conformacionais da molécula conjugada.

Estas moléculas conjugadas com seus orbitais moleculares π são genericamente chamadas de sistemas- π conjugados. O hidrocarboneto butadieno (C_4H_6) é um exemplo de sistema- π conjugado e sua estrutura eletrônica é mostrada na figura 2. Neste caso, os átomos de carbono na molécula de butadieno formam uma cadeia principal de átomos, unidos pelos orbitais moleculares s , figura 2a. O orbital p_z de cada átomo de carbono, dispondo apenas de um elétron por átomo de

carbono, se superpõe aos orbitais p_z dos átomos de carbono adjacentes, formando os orbitais moleculares de simetria p , figura 2b.

Figura 2 - Distribuição de probabilidade eletrônica do butadieno. (a) Orbitais σ localizados; (b) Orbitais π não localizados [11].

Nos sistemas- π conjugados, os elétrons- π dos orbitais moleculares têm um comportamento especial. Estes elétrons- π estão fracamente ligados e podem se mover ao longo do segmento conjugado da molécula, ao invés de ficarem

localizados numa região particular da molécula, como são os elétrons da ligação σ . Uma nuvem eletrônica correspondente se distribui perpendicularmente ao plano dos átomos de carbono consecutivos, como é mostrado na figura 2b, pela sua distribuição de probabilidade. Desta forma, sistemas- π conjugados apresentam seus elétrons- π não localizados ao longo do segmento conjugado [11, 17]. Isto permite uma mobilidade da carga [11, 18], de modo que a mesma não possa ser identificada, como fazendo parte de uma ligação particular entre um par de átomos [11, 19]. Quando a cadeia principal é completamente planar, existe uma estrita distinção entre os orbitais π (anti-simétricos com respeito ao plano da cadeia) e aqueles orbitais s (simétricos).

2.3 Propriedades e estruturas eletrônicas

Neste trabalho, o sistema polimérico pode ser representado por um copolímero estatístico, com uma distribuição de segmentos conjugados com diferentes tamanhos de conjugação, separados por segmentos não conjugados [11] conforme mostra a figura 3. Esta quebra de conjugação pode ser atribuída a defeitos estruturais, torções da cadeia principal e mudanças nas ligações duplas de *trans* para *cis* [11, 20]. Deste modo, esta classe de polímero conjugado exibe uma distribuição de segmentos conjugados ao longo de sua cadeia polimérica, com graus ou tamanhos efetivos de conjugação no máximo de 10 a 15 unidades monoméricas, semelhantes a oligômeros com o grau de conjugação neste intervalo [11, 21].

Figura 3 - Representação da quebra de conjugação, de um co-polímero formado a partir da conversão térmica parcial dos polímeros conjugados, com formação de defeitos estruturais e de ligações *cis* na região dos segmentos conjugados [11].

Numa molécula com grande número de átomos de carbonos (finitos), os elétrons do estado fundamental estão emparelhados nos orbitais moleculares de energia mais baixa, criando os orbitais HOMO (*highest occupied molecular orbital*) na banda de valência, e orbitais LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) na banda de condução [11]. Estes orbitais podem ser visualizados na estrutura de bandas da figura 4. Como se pode observar, a cadeia polimérica é composta de vários segmentos conjugados (estados *não localizados* dependentes do grau de conjugação n) de diferentes tamanhos, separados por segmentos não

conjugados ou defeitos estruturais, de modo que a estrutura eletrônica é representada por uma relação de dispersão de energia com a formação das bandas π e π^* , criando uma região proibida (gap) entre os estados moleculares HOMO e LUMO. Os estados eletrônicos π e π^* são profundamente afetados devido ao confinamento quântico (por exemplo, modelo de poço potencial – elétrons em uma caixa).

O gap de energia é da ordem de 2 eV, como por exemplo 2,51 eV para o poli (*p*-fenileno vinileno) - PPV, diferença suficiente para confinar os portadores de carga em uma região espacial finita e “similar” a poços quânticos unidimensionais. Nessas condições, as funções de onda de elétrons π^* e buracos π devem satisfazer as condições de contorno estabelecidas pelo poço quântico. O que faz com que os mesmos assumam estados discretos de energia dependentes das dimensões $L=na$ do segmento conjugado, onde a é o tamanho da unidade monomérica.

Figura 4 – Estrutura de bandas dos segmentos conjugados, de diferentes tamanhos separados por segmentos não conjugados [5].

Podem ocorrer transições entre orbitais moleculares. A energia característica dessa transição pode ser obtida a partir de espectros de absorção na região do ultravioleta-visível, ou a partir de espectros de emissão na região do visível, como representado na figura 5, que mostra os processos de absorção ($S_0 \rightarrow S_1$) e emissão ($S_1 \rightarrow S_0$) entre os estados eletrônicos fundamental (S_0) e o excitado (S_1) de uma molécula orgânica e a sua respectiva estrutura vibracional.

Moléculas orgânicas e polímeros também podem apresentar um espectro eletrônico com uma estrutura fina vibracional associada aos movimentos vibracionais das suas moléculas. Nesse caso, espectros de absorção fornecem as energias associadas às transições eletrônicas do nível vibracional mais baixo do estado eletrônico fundamental para diferentes subníveis vibracionais de um estado eletrônico excitado, enquanto os espectros de emissão podem fornecer energias de transição do nível vibracional mais baixo do estado eletrônico excitado, para os diferentes subníveis vibracionais do estado eletrônico fundamental. Como consequência, uma diferença de energia pode ser observada entre os máximos dos espectros de absorção e de emissão. Essa diferença é conhecida como deslocamento de *Stokes* [22]. Processos de relaxação dentro da banda de energia, após a excitação, definem a separação entre os espectros de absorção.

Figura 5 - Processos de absorção e emissão, entre os estados moleculares da molécula orgânica [5].

O estado eletrônico após a absorção de um fóton é dito energeticamente excitado. Neste estado ele também fica em não-equilíbrio com a sua vizinhança, permanecendo com o tempo de vida curto. Vários processos radiativos e não radiativos, fazem com que a molécula volte ao estado fundamental. Esses processos podem ocorrer através da emissão ou não emissão de luz [5].

2.3.1 Processos Intramoleculares

Os processos intramoleculares, esquematizados no diagrama de Jablonski, conforme ilustra a figura 6, envolvem o acoplamento entre os estados eletrônicos e os estados vibracionais da cadeia. Um elétron no estado fundamental, ao absorver um fóton, é promovido a um dos estados vibracionais no estado eletrônico singlete excitado, de onde relaxa não radiativamente até o nível vibracional mais baixo por meio da ativação de fônons (relaxação vibracional). Este processo é denominado conversão interna (CI) e produz um estado de mais baixa energia de mesma multiplicidade de spin.

Figura 6 - Diagrama de Jablonski ilustrando possíveis processos de recombinação intramolecular após excitação. ABS – absorção, RV – relaxação vibracional, CI – conversão interna, F – fluorescência, FOS – fosforescência, CIS – cruzamento inter-sistema, S0 – estado singlete fundamental, S1 e T1 – primeiros estados de singlete e tripleto excitados. As setas onduladas são os processos que envolvem a geração de fônons ou multifônons, enquanto que as setas lineares envolvem fótons [3].

De acordo com Favarin [3], o cruzamento intersistema (*CIS*) é outro processo o qual faz com que ocorra a relaxação de um estado singleto, para um estado de tripleto excitado com diferente multiplicidade, T_n , de mais baixa energia que o estado de singleto S_1 , satisfazendo o princípio de exclusão de Pauli [3, 23].

Na figura 6, o processo radiativo da luminescência se dá a partir do estado excitado e, é denominado fluorescência (*F*). Estes processos possuem tempo de vida típicos da ordem de $1ns$ para polímeros. Os processos não radiativos estão representados por setas onduladas e correspondem aos canais de relaxação vibracional bastante rápidos (*RV*), com tempos de relaxação da ordem de 10^{-11} s e competem eficientemente com os processos radiativos, limitando os processos luminescentes [3].

A relaxação para estados de tripleto limita a relaxação luminescente em 25%, pois 75% dos portadores são relaxados via estados de tripletos [3, 24]. A relaxação para o estado fundamental S_0 , acontece após um longo tempo de vida (da ordem de 1ms a alguns minutos [23,25]) através da fosforescência (*FOS*), que tem baixa eficiência e, por processos não radiativos mediados por fônons.

2.3.2 Processos Intermoleculares

Os processos intermoleculares se caracterizam pela transferência de energia entre os segmentos conjugados da cadeia polimérica, sem que haja conversão da energia eletrônica em energia térmica [25]. Podem ocorrer por transferência de energia tipo Dexter, na qual a migração de energia resulta da doação da energia de

uma molécula doadora excitada para outra molécula receptora no estado fundamental, devido à superposição espacial de seus orbitais (por exemplo, em uma colisão entre moléculas). Tipicamente ocorre a certas distancias (~ 1 nm); e transferência do tipo Förster, ou transferência de energia ressonante (RET), na qual as moléculas doadoras transferem sua energia para as moléculas aceitadoras via interação dipolo-dipolo. Esse mecanismo requer que haja superposição entre os espectros de emissão e o doador e o de absorção do receptor, embora não seja um processo radiativo de emissão e re-absorção. Tipicamente esse mecanismo é de longo alcance (~ 10 a 100 Å).

Em polímeros, interações intermoleculares geradas pelo estado excitado são bastante freqüentes. Nestes casos, podem acontecer processos intermoleculares não radiativos que competem eficientemente com processos intra-moleculares radiativos ou não [3, 11].

Dependendo da natureza da interação entre doador e aceitador, alguns mecanismos foram sugeridos para explicar o fenômeno de migração de energia não radiativa [3, 11]. A migração ou transferência de energia (Förster) em polímeros conjugados é um processo particularmente interessante característico das interações intermoleculares. A migração de energia é definida como a doação da energia de uma molécula (cromóforo) doadora excitada, para outra molécula aceitadora no estado fundamental. Uma forma geral da migração ou transferência de energia é representada pela equação:

Onde “D*” representa uma molécula doadora inicialmente excitada e “A” representa uma molécula aceitadora. Após a absorção de um fóton de luz por uma molécula (cromóforo ou segmento conjugado) particular “D” de uma cadeia polimérica, uma opção desta molécula excitada é transferir sua energia para um grupo equivalente “A” no estado fundamental vizinho, conforme ilustra figura 7. Esta segunda espécie pode então transferir sua energia para outro grupo. A transferência sequencial de energia do estado excitado de um cromóforo para o próximo pode resultar em migração de energia sobre uma grande quantidade de grupos equivalentes.

Após múltiplas transferências, estes processos intermoleculares de migração de energia podem ser responsáveis por grande parte das perdas não-radiativas, já que a excitação energética durante o processo migratório intra- e inter-cadeias pode ser suprimida por centros supressores de luminescência.

O fenômeno de migração de energia tem sido comparado ao efeito antena. Este mecanismo de transferência ressonante Förster se origina da interação dipolo-dipolo (raio de interação < 10 nm) entre doador e aceitador, não exigindo a superposição das funções de onda dos estados inicial e final, nem a emissão de um fóton. No entanto, é necessária a ocorrência da superposição (condição de ressonância) dos espectros de absorção do aceitador e de emissão do doador [3, 11]. A probabilidade do processo de transferência ocorrer é ditado por, entre outros fatores, sua proximidade a um vizinho equivalente no estado fundamental.

A migração de energia por “hopping” consiste na transferência entre sítios e neste caso exige-se superposição das funções de onda dos estados inicial e final e a ressonância dos estados energéticos dos mesmos. Também pode ocorrer a

transferência radiativa ou “trivial” que envolve a reabsorção de energia por outra molécula, um processo que pode ser representado por:

Figura 7 - Dinâmica da migração de energia entre segmentos conjugados, ao longo de uma cadeia polimérica conjugada.

2.3.3 Acoplamento vibrônico e perfil espectral

Pela aproximação de Born-Oppenheimer a absorção de um fóton ocorre sem a alteração das distâncias internucleares de equilíbrio do estado eletrônico fundamental, de modo similar a fluorescência, a transição do estado S_1 para o estado S_0 acontece sem a alteração da geometria nuclear do estado eletrônico excitado. Essas duas geometrias podem ou não ser diferentes.

Uma transição eletrônica ocorre com maior rapidez que o rearranjo nuclear e, em consequência dessa transição, a densidade de elétrons se altera rapidamente em certas regiões da molécula, e os núcleos, inicialmente estacionários, sofrem subitamente a ação de um novo campo de forças, e respondem a este campo entrando em vibrações e oscilando (numa linguagem clássica) em torno da posição original.

A separação de equilíbrio estacionária entre os núcleos, no estado eletrônico inicial, torna-se um ponto de reversão estacionário no estado eletrônico final conforme mostra a figura 8 [3, 26].

Na temperatura ambiente, a maioria das moléculas orgânicas está em seu estado vibracional fundamental do estado eletrônico fundamental. Então pode-se supor que as transições correspondentes à excitação eletrônica se dão a partir do estado $S_v=0$, para um estado eletrônico excitado qualquer, e dentro desses um estado vibracional qualquer $S_n=v$. Uma série sucessiva de picos de absorção ou de fluorescência devido às transições vibracionais é chamada de “progressão vibrônica”. O espectro eletrônico de absorção contém as transições 0-0, 0-1, 0-2, etc., e as bandas de vibração se deslocam para números de onda sucessivamente maiores, com intensidades governadas pelo princípio de Frank-Condon [41]. De forma análoga, o espectro de fluorescência contém as transições 0-0, 0-1, 0-2, etc., e as bandas vibrônicas se deslocam para números de onda sucessivamente menores, com intensidades governadas pelo mesmo princípio.

Figura 8 - Esquema de curvas potenciais de energia, ilustrando o princípio de Frank-Condon para uma transição de vibração vertical. A maior superposição das funções de ondas entre S_0 , $V=0$ e S_1 , $V=n$ permite uma maior probabilidade de transição.

2.4 Espectroscopia em polímeros

A luz ultravioleta (UV) e visível (VIS) fazem parte de uma pequena região do espectro eletromagnético, o qual também compreende a radiação infra-vermelho (IR), as ondas de rádio, os raios-X entre outros. O espectro eletromagnético é mostrado na figura 9.

Figura 9 – Espectro eletromagnético

Diversos métodos espectroscópicos são usualmente empregados para a caracterização química de polímeros. Destacam-se entre eles métodos de ressonância magnética nuclear [27]. Vários outros métodos, entretanto, têm se mostrado úteis como técnicas complementares para entendimento da micro-morfologia. Destacam-se entre eles: espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta e visível [28] e espectroscopia de luminescência com e sem resolução temporal [28].

Nos casos das espectroscopias de fotoluminescência, a condição essencial é que o material polimérico contenha um grupo ou uma molécula capaz de produzir sinal óptico (emissão de luz, mudança de índice de refração ou de absortividade molar, entre outros). Para produzir sinal de foto-emissão, é necessário que o polímero seja intrinsecamente luminescente; neste caso, as medidas podem ser diretamente realizadas com o material.

2.5 Processos Fotofísicos

Estados excitados eletronicamente têm vida curta. Em geral, muitos processos são responsáveis pela dissipação do excesso de energia de um estado excitado. Este excesso de energia oriundo de absorção de luz pode ser dissipado através de processos monomoleculares como emissão de radiação ou por transições não radiativas. A energia também pode ser transferida para outras moléculas através

de processos bimoleculares. A importância relativa destes vários processos depende da estrutura molecular tanto quanto das regiões circundantes das moléculas.

2.5.1 Absorção

Os espectrômetros de ultravioleta-visível, comumente usados, medem a absorção da luz na região do visível e na região ultravioleta (próxima), ou seja, de 200nm a 750nm. Em contraste com o espectro do infravermelho, o espectro do ultravioleta-visível não é comumente utilizado para revelar a presença de determinados grupos funcionais, mas estabelece relações entre grupos funcionais, principalmente a existência de conjugação. Como também pode revelar transições eletrônicas entre orbitais moleculares [5].

A intensidade da luz absorvida pela amostra (I_{ABS}) é dada por:

$$I_{ABS} = I_0 - I_{Tr} = I_0 (1 - 10^{-A}) \quad (4)$$

Sendo $I_{Tr} = I_0 10^{-A}$, onde I_0 é a intensidade de luz incidente, $A = \epsilon Cl$ denominado Absorbância, onde C é a concentração do composto, L o caminho ótico percorrido pela luz e ϵ o coeficiente de absorção molar [5].

O processo de absorção depende de uma estrutura atômica na qual cada um dos elétrons de um átomo tenha um nível de energia associada com a sua posição no átomo. Os níveis permitidos de energia são finitos e bem definidos, mas o

elétron pode ser induzido a mudar para outro nível se uma quantidade de energia (quantum) igual a diferença de energia entre os dois níveis for disponibilizado. O nível original é chamado nível fundamental e o nível induzido é conhecido como estado excitado. Os estados excitados são geralmente instáveis e o elétron irá rapidamente retornar ao estado fundamental, perdendo a energia adquirida no processo.

Apesar de que o modelo atômico aceito e a estrutura molecular tenham surgido do tratamento mecânico de ondas de Schroedinger, é conveniente empregar um modelo anterior, modelo de Bohr, para que se possa explicar de forma mais simples o fenômeno eletrônico de interesse em espectrofotometria.

O modelo de Bohr define um átomo como tendo um número de níveis eletrônicos, $n_1 - n_2 - n_3 - \text{etc}$, nos quais os valores crescentes de n representam níveis de energia mais altos e maior distância do núcleo. Os elétrons rotacionam com relação ao núcleo, em orbitais que podem ser caracterizados pelo espaço que ocupam e são designados s, p, d , etc de acordo com sua geometria. Um átomo pode conter vários elétrons em diversos orbitais em cada nível n , mas nenhum orbital pode conter mais que dois elétrons.

Dois elétrons não podem conter energias idênticas, mas todos podem ser designados para grupos correspondentes aos níveis, cada um dos quais tem um nível de energia claramente diferenciado.

O processo de absorção de fótons por parte de um sistema qualquer, que exige a presença do campo de radiação é sempre denominada absorção induzida. A intensidade da banda de absorção é proporcional ao coeficiente de absorção de Einstein para cada absorção induzida [9, 29].

A transição eletrônica ocorre por absorção de fótons e, em condições normais de temperatura (ambiente ou próxima dela), as moléculas estão no estado vibracional de menor energia do estado eletrônico fundamental. Deste modo, a absorção do fóton de radiação irá excitar as moléculas para um estado eletrônico de energia maior, e para os diversos níveis vibracionais e rotacionais deste estado eletrônico. Este espectro de absorção será, portanto, composto por um conjunto de bandas associadas às diversas transições vibracionais e rotacionais possíveis dos dois estados eletrônicos envolvidos na transição e, dependerá das regras de seleção espectroscópicas válidas para cada caso [9, 29].

Como o espaçamento entre os estados rotacionais é muito pequeno, normalmente estas transições não aparecem na forma de bandas resolvidas. Por outro lado, as transições vibracionais já envolvem espaçamentos um pouco maiores entre os níveis de energia. Desta forma, se os espaçamentos são maiores do que a resolução dos espectros, as transições vibracionais podem ser observadas como picos finos nos espectros eletrônicos de absorção ou de emissão.

2.5.2 Fluorescência

A espectroscopia de fluorescência é a técnica que detecta o espectro da radiação emitida por um átomo ou molécula, quando esta relaxa do estado excitado para o estado fundamental.

Devido a sua complexidade, não há uma teoria simples que descreva todos os efeitos do solvente nos espectros de fluorescência. O deslocamento espectral

resulta do efeito geral da polaridade do solvente segundo o qual a energia do estado excitado decresce com o aumento da polaridade do solvente. Existem dois tipos de interações intermoleculares responsáveis pelos deslocamentos espectrais e pelo alargamento das bandas de luminescência de um cromóforo (grupos funcionais que absorvem radiação eletromagnética na faixa de trabalho utilizada) com um solvente, são eles: a interação universal, que combina a influência do solvente no meio dielétrico e a interação específica, que envolve interações mais fortes como as do tipo ponte de hidrogênio e as interações que levam à formação de complexos e exiplexos.

Se o momento de dipolo do cromóforo for alto, ocorre uma estabilização do estado eletrônico excitado S_1 do cromóforo, diminuindo a energia deste estado e deslocando o espectro de fluorescência para a região do vermelho. Em caso do momento de dipolo ser desprezível, como no caso dos hidrocarbonetos, a estabilização do estado eletrônico excitado S_1 não é tão efetiva, assim o espectro de fluorescência não é deslocado para a região do vermelho.

O momento de dipolo do estado fundamental μ_G e do estado eletrônico excitado μ_E são paralelos para muitos cromóforos. Assim, se $\mu_E < \mu_G$, o crescimento da polaridade do meio irá estabilizar o estado eletrônico fundamental de forma mais significativa que o estado eletrônico excitado, ocasionando em um deslocamento para a região de maior energia – *blueshift* – no espectro de fluorescência. Em caso contrário, $\mu_E > \mu_G$, o crescimento da polaridade do solvente irá estabilizar o estado eletrônico excitado mais que o estado eletrônico mais fundamental, deslocando o espectro para a região do vermelho.

O efeito da concentração pode ser visto através do deslocamento espectral de fluorescência para regiões de comprimento de onda de menor energia decorrente de agregação e formação do excímeros [30].

O solvente possui um papel fundamental na espectroscopia de fluorescência do MEH-PPV. Os solventes influenciam a conformação do polímero e induzem a distorções no comprimento médio da conjugação, dessa forma estes solventes atuam não só como um meio dielétrico, mas também, como um agente que atua e transforma as propriedades físicas do polímero [30].

A fotoluminescência de polímeros conjugados depende fortemente da conformação. MEH-PPV em solventes não polares, como tolueno, tende a se compactar com um padrão bem organizado a fim de minimizar a exposição ao solvente. Esta compactação possibilita transferência de energia tri-dimensional internamente à molécula do polímero (intramolecular) [34].

O processo de decaimento através da eletroluminescência é semelhante ao processo de decaimento utilizando-se excitação fotônica, pois em ambos os casos a relaxação radiativa ocorre através do estado relaxado de Frank-Condon, não importando o caminho de formação dos éxcitons. Assim sendo, pode-se avaliar, de maneira simples, o potencial de um material eletroluminescente através do estudo de suas propriedades fotoluminescentes.

O estudo da dependência do espectro de fluorescência com o comprimento de onda de emissão permite, caso haja diferença espectral, que se observe a presença de agregados ou dímeros em solução.

2.6 Solubilidade de Polímeros

Os filmes de materiais eletroluminescentes orgânicos são em geral produzidos a partir da solução polimérica seguida de evaporação do solvente. As formas de produção podem ser muito diferentes, como por exemplo, *spin* e *deep coating*. Portanto, o conhecimento da solubilidade é um ponto importante do ponto de vista tecnológico e econômico. Além disso, para polímeros conjugados, diferentes morfologias têm sido obtidas quando filmes são produzidos a partir de soluções com diferentes solventes.

De acordo com Cossielo (2003) [4] a solubilidade de um polímero em certo solvente pode ser prevista se forem conhecidos os parâmetros de solubilidade do solvente e do próprio polímero. Para o MEH-PPV esse parâmetro ainda não é conhecido [4]. Van Krevelen propõe que o parâmetro de solubilidade de um polímero é sempre definido como a raiz quadrada da densidade de energia coesiva no estado amorfo à temperatura ambiente [31]. A energia coesiva E_{co} de uma substância no estado condensado, é definida como o aumento da energia interna U por mol da substância na ausência de forças intermoleculares [32]. Desse modo, tem-se que:

$$e_{co} = \frac{E_{co}}{V} (25^\circ \text{C}) \quad (5)$$

Portanto, o parâmetro de solubilidade δ é definido como:

$$\delta = \left(\frac{E_{co}}{V} \right)^{\frac{1}{2}} = e_{co}^{1/2} \quad (6)$$

onde: E_{co} é a energia coesiva da substância e V é o volume molar.

O sistema mais aceito para descrever estes comportamentos foi desenvolvido por Charles M. Hansen em 1966 [32]. Ele dividiu o valor total do parâmetro de Hildebrand em três componentes: *forças de dispersão, forças polares, e forças de ligação de hidrogênio*.

$$\delta_T^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (7)$$

onde: δ_T^2 é o parâmetro total de Hildebrand, δ_D^2 é a componente de dispersão, δ_P^2 é a componente polar e δ_H^2 é a componente da ligação de hidrogênio.

Uma das maneiras de se determinar o parâmetro de solubilidade de um polímero é através de experimentos de solubilidade em uma ampla faixa de solventes desde que os parâmetros de solubilidade sejam conhecidos. Outro método é o semi-empírico e se baseia na adição de componentes de forças coesivas de grupos pertinentes à molécula. Van Krevelen admitiu que a solubilidade de uma molécula em um solvente depende da relação entre os parâmetros de solubilidades do solvente e do soluto, pois quanto mais próximos forem esses valores ($\delta_{solvente}$ e δ_{soluto}) melhor será a solubilidade do sistema, em teoria. Os parâmetros de solubilidade, por sua vez, dependem de vários fatores, como o momento de dipolo molecular. Assim, Krevelen relacionou a contribuição de cada grupo, numa tentativa de teorizar a solubilidade levando em consideração a contribuição de grupos ligantes.

Tem sido mostrado que alguns solventes, como clorofórmio, têm preferência pelas ramificações do MEH-PPV, enquanto outros, como tolueno, preferencialmente solvatam a cadeia principal do polímero, resultando em diferentes conformações macromoleculares [33]. Moléculas de polímeros diluídas em solução de tolueno assumem uma conformação mais compactada enquanto aqueles em clorofórmio assumem uma conformação mais estendida [34].

É geralmente aceito que os sistemas conjugados baseados em fenileno adquirem uma configuração planar. Contudo, o aparecimento torcional randômico entre unidades monoméricas adjacentes interferem com o comportamento dos elétrons π , tal que o comprimento da conjugação é muito menor que o comprimento físico do polímero como um todo. Portanto, isso faz surgir uma variação estatística no comprimento da conjugação e nos resultados para o espectro de absorção de banda larga [35].

Conceitualmente, existem dois mecanismos diferentes relacionados ao ângulo de torção que levam a um comprimento de conjugação π finito no polímero, chamadas “abrupt flips” e desordem conformacional. Considera-se que os segmentos quase planares são separados pelos ângulos de torção relativamente largos [35]

De acordo com Chang et al [35], a distribuição do comprimento das cadeias na solução de MEH-PPV diluída em clorofórmio, pode ser melhor descrita por desordem conformacional devido a resultados de cálculos de química quântica, que mostram que o MEH-PPV tem um curto alcance de torção angular em temperatura ambiente. Como resultado, a função de distribuição toma uma forma Gaussiana. A

largura da Gaussiana, que é denotada como parâmetro de desordem, determina a desordem do polímero.

2.7 MEH-PPV

Os derivados do polímero Poli(*p*-fenilenovinileno) (PPV) têm sido amplamente estudados pelo fato de apresentarem características luminescentes e propriedades únicas de transporte de cargas [36 - 40]. Ele e seus derivados podem ser preparados na forma de filmes finos, em substrato de vidro, e são amplamente utilizados como camada luminescente em diodo emissores de luz, *light emitting diode* (LED) [5].

O PPV, com máximo de emissão na região verde-amarelo do espectro visível, pode ser modificado para emitir luz na região do vermelho até o azul. Possui ainda uma boa estabilidade no ar, mas sofre mudanças na presença de luz e oxigênio. A figura 10 mostra a sua estrutura química.

Figura 10 - Estrutura química do PPV

Nesse trabalho será utilizado o poli[2-metóxi,5-(2-etil-hexiloxi)-*p*-fenileno vinileno] (**MEH-PPV**), cuja estrutura química está mostrada na figura 11, que

possui ápice de emissão na região vermelho-laranja (2,14 eV) [5], para fins de estudo do efeito da radiação gama, ^{60}Co , no comportamento das propriedades químicas e óticas dos polímeros luminescentes. Devida sua excelente processabilidade e propriedades espectroscópicas e eletrônicas [39 – 56], esse polímero representa uma importante família de materiais π -conjugados usados para a produção de dispositivos. A título de ilustração a figura 12 apresenta os espectros de absorção e emissão ótica a partir de uma solução de MEH-PPV, como também sua formula estrutural. Como pode ser observado, o máximo de absorção do polímero situa-se em torno de 494 nm, enquanto o máximo de emissão em 560 nm.

Figura 11 – Estrutura química do MEH-PPV.

Figura 12- Espectro ótico do MEH-PPV em solução e sua fórmula estrutural [5].

Capítulo 3

3. Radiações Ionizantes

Radiações ionizantes são partículas energizadas ou ondas que tem o potencial de ionizar um átomo ou molécula através de interações atômicas. A exposição à radiação ionizante pode ser destrutiva para organismos vivos e pode causar danos no DNA de células. Maiores exposições às radiações ionizantes podem causar mutações a futuras gerações dos indivíduos que receberam a dose. A quantidade de energia necessária para ionizar um átomo ou molécula pode variar sendo que raios-x, raios gama e partículas alfa ou beta podem ionizar quase todas as moléculas ou átomos. Por outro lado, radiações ultravioletas, próximas a ultravioleta e luz visível são ionizantes para algumas moléculas. Microondas e ondas de rádio são radiações não ionizantes.

Materiais radiativos geralmente produzem a radiação ionizante já mencionada. Esses materiais geralmente liberam partículas alfa que são idênticas ao núcleo do hélio, com dois prótons e dois nêutrons. Estas partículas têm cerca de um vigésimo da velocidade da luz no ar, dependendo da energia de cada uma. A emissão de partículas alfa ocorre quando a proporção de nêutrons a prótons no núcleo é muito baixa. Certos átomos restabelecem o equilíbrio pela emissão das partículas alfa. Por exemplo: Polônio-210 tem 126 nêutrons para 84 prótons – uma proporção de 1,5 para 1. Átomos emissores de partículas alfa tendem a ser átomos com número atômico alto e com algumas exceções, emissores de partículas alfa naturalmente têm número atômico de pelo menos 82. Existem muitos elementos radiativos emissores de partículas alfa, tanto naturais quanto artificiais.

Partículas beta têm carga elétrica de -1. Essas partículas têm massa de 549 milionésimos da unidade de massa atômica, a qual é de cerca de 1/2000 da massa de um próton ou nêutron. A emissão de partículas beta ocorre quando a proporção de nêutrons a prótons no núcleo é muito alta. Neste caso, um nêutron excedente se transforma em um próton e um elétron. O próton fica no núcleo e o elétron é ejetado energeticamente. Este processo decrementa o número de nêutrons em uma unidade e aumenta o número de prótons também em uma unidade. Uma vez que o número de prótons no núcleo de um átomo determina o elemento, a conversão de um nêutron em um próton na verdade altera o radionuclídeo para um elemento diferente. A velocidade das partículas betas individuais depende de quanta energia elas possuem e variam bastante. Sua energia excessiva, na forma de velocidade, causa danos a células vivas. Quando transferida, esta energia pode quebrar ligações químicas e formar íons. Frequentemente emissões de raios gama acompanham a emissão de partículas beta. Quando a ejeção da partícula beta não liberta o núcleo de sua energia extra, o núcleo libera essa energia excedente na forma de um fóton gama. O decaimento do tecnécio-99, que tem nêutrons demais para ser estável, é um exemplo de decaimento beta. Um nêutron no núcleo é convertido em um próton e uma partícula beta. O núcleo ejeta a partícula beta e alguma radiação gama. O novo átomo retém o mesmo número de massa, mas o número de prótons aumenta para 44. O átomo é agora um rutênio.

A radiação gama é uma radiação ionizante de energia muito alta. Os fótons gama têm cerca de 10.000 vezes mais energia que os fótons na faixa visível do espectro eletromagnético. Os fótons gama não têm massa ou carga elétrica, ou seja,

são energia eletromagnética pura. Devido a sua alta energia, os fótons gama viajam na velocidade da luz no ar cobrindo uma longa distância antes de gastar sua energia. Eles podem atravessar vários tipos de materiais, inclusive o tecido humano. Materiais muito densos são normalmente usados como blindagem para diminuir ou parar os fótons gama. Seus comprimentos de onda são tão curtos que precisam ser medidos em nanômetros (10^{-9} m). A faixa é de 3/100 a 3/1000 nanômetros. Raios gama e raios-x, assim como luz visível, infra-vermelha e ultravioleta, são parte do espectro eletromagnético. Enquanto raios gama e raios-x causam o mesmo tipo de dano, eles diferem em suas origens. Raios gama originam-se do núcleo e raios-x originam-se nos campos eletrônicos que circundam o núcleo ou são produzidos por máquinas. A emissão de radiação gama ocorre quando o núcleo de um átomo radioativo possui muita energia. Geralmente acompanha a emissão de uma partícula beta. O cézio-137 é um exemplo de decaimento por radiação gama. Quando um nêutron se transforma em um próton e uma partícula beta, o próton adicional muda o átomo para bário-137. O núcleo ejeta a partícula beta. Contudo, o núcleo ainda tem muita energia e ejeta um fóton gama (radiação gama) para tornar-se mais estável. Radionuclídeos emissores de radiação gama são as fontes radiativas mais utilizadas. O poder de penetração dos fótons gama tem muitas aplicações, contudo, mesmo os raios gama penetrando em muitos materiais, não os tornam radiativos. Os três radionuclídeos mais utilizados são cobalto-60 (esterilização de equipamentos médicos em hospitais, pasteurização de certos alimentos, tratamento de câncer, medida de espessura de metais), cézio-137 (tratamento de câncer, medida e controle do fluxo de líquidos em processos industriais, investigação subterrânea na extração

de óleo em poços, medida da densidade do solo em sítios de construção e conferência de nível em pacotes de alimentos, drogas e outros produtos) e tecnécio-99 (usado para aquisição de imagem do cérebro, ossos, fígado e rim e também estudos sobre o fluxo sanguíneo).

A radiação ionizante é amplamente utilizada na manufatura, modificação e análise de diversos materiais e na medicina (radioterapia) [57]. Na manufatura, a radiação gama do cobalto-60 ou cério-137 pode melhorar a característica física de materiais. Por exemplo, a exposição à radiação gama aumenta a durabilidade de algumas madeiras e compostos plásticos. Materiais tratados podem ser utilizados como piso em áreas de alto tráfego de lojas de departamento, aeroportos e hotéis devido a sua resistência a abrasão e baixa manutenção. Outro processo, radiografia industrial, utiliza radiação gama para inspecionar partes metálicas e soldas a procura de defeitos. Por exemplo, fabricantes utilizam radiografia para inspecionar lâminas de turbinas de motores a jato.

3.1 Detectores de Radiação

Um detector de radiação deve ser capaz de apresentar modificações observáveis de suas propriedades, quando exposto a um campo de radiação. Para que um dispositivo seja classificado como detector é necessário que ele apresente algumas características, tais como:

Sensibilidade: razão entre a variação da resposta de um instrumento e a correspondente variação ao estímulo.

Reprodutibilidade: definida pelo grau de concordância dos resultados obtidos sob as mesmas condições de medição.

Estabilidade: aptidão do instrumento em conservar constantes suas características de medição ao longo do tempo.

Também são relevantes fatores como a exatidão, precisão e eficiência. Um fator determinante na escolha de um detector é a sua operacionalidade, facilidade e disponibilidade de manutenção, assim como o seu custo [58], que são características indispensáveis para a construção e comercialização de um dosímetro.

Alguns fatores são importantes na escolha de um detector de radiação ionizante. Primeiramente, deve-se levar em conta qual é o tipo de radiação ionizante, visto que, diferentes tipos de radiação interagem de diferentes maneiras com a matéria. Um detector eficiente para uma dada radiação pode ser completamente ineficiente para outro tipo de radiação, Por exemplo, a dependência energética em medidas realizadas com câmara de ionização.

O intervalo de tempo de interesse é outro fator que se deve levar em consideração. Dependendo da necessidade, a medida da radiação precisa ser medida em tempo real e então se usam detectores de linha direta, ou ativos. Em outros casos se deseja medir a radiação acumulada durante um período de tempo. Para este caso usa-se detectores passivos, que registram os eventos e podem ser processados posteriormente. Um exemplo destes dispositivos são os dosímetros termoluminescentes (TLD), detectores de traço e etc [5, 58]. Um outro exemplo é o

dosímetro *Fricke*, que consistem de uma solução aquosa que quando irradiada converte íons de Fe^{2+} em íons de Fe^{3+} , sendo que a concentração destes íons é proporcional à dose absorvida [5].

Também cabe citar, em dosimetria, os filmes radiocrômicos. Quando o filme radiocrômico é exposto à radiação ionizante ocorre coloração. Esta coloração é devida a uma atenuação de parte da luz visível que vem através do filme revelado, resultando em uma aparência acinzentada. A redução da luz que passa através do filme é uma medida de sua densidade óptica (*optical density* – OD). Assume-se que a dose a qual o filme é submetido é refletida no resultado da densidade óptica deste filme. Esta relação pode ser expressa como:

$$\text{Densidade óptica} = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right), \quad (8)$$

Onde I_0 é a intensidade da luz sem filme presente e I é a intensidade da luz após a passagem pelo filme. Uma vez que I_0/I tem uma relação exponencial com a dose, a densidade óptica é aproximadamente linear com a dose [59].

3.2 Radiação Ionizante e macromoléculas

A radiação ionizante é comumente utilizada como uma ferramenta de processamento na tecnologia de polímeros. Polímeros condutores também são

conhecidos como plásticos ou borrachas. Eventualmente oxigênio, nitrogênio e halogênios podem ser encontrados ligados aos polímeros. Eles têm propriedades físicas e químicas diferentes dos monômeros originais. Normalmente, eles não reagem com ácidos ou alquils, apresentam alta resistência mecânica e elétrica e têm diversas aplicações as quais incluem fabricação de roupas, empacotamento de alimentos, fármacos e suprimentos médicos.

Quando funcionalizados com grupamentos laterais flexíveis, estes materiais tornam-se solúveis em solventes orgânicos comuns e podem ser processados em solução a temperatura ambiente em filmes finos de qualidade ótica uniforme e com grande área [60]. Tais filmes são flexíveis, e facilmente fabricáveis nas formas desejadas, que são úteis em novos dispositivos [61]. Uma vantagem no processamento do polímero, comparado com semicondutores inorgânicos convencionais, é a economia em aplicações que requerem semicondutores com *band-gap* visível. Dessa forma, polímeros conjugados oferecem a possibilidade para aplicações completamente novas tais como painéis luminescentes de grande área e com menor custo, displays mais leves [62, 63], fontes laser sintonizáveis [64 - 70] e dosímetros.

Quando expostos a perturbações externas tais como calor, radiação e difusão de oxigênio o comportamento dos polímeros torna-se muito mais complexo que outros tipos de materiais isolantes elétricos devido às várias possibilidades de recombinação que as ligações quebradas permitem, levando-se em conta a química do carbono [71]. Outra complicação é a heterogeneidade do arranjo molecular, o

qual limita extrapolações diretas das mudanças, em escala molecular, das propriedades do polímero [71].

Irradiação dos polímeros pode causar variações químicas e estruturais sendo que os mecanismos fundamentais de danos são cisão aleatória da cadeia (*randomchainscission*) e ligamentos cruzados (*cross-linking*) [72]. Esses dois mecanismos levam a variações nas propriedades físicas [71, 73] e tipicamente geram tanto rápido decaimento, como produtos de radiólise estáveis. As espécies de decaimentos rápido, que são freqüentemente cromóforos UV, são macroradicais. Seu decaimento pode ocorrer tanto por recombinação mútua quanto por reação com O₂. Os produtos mais estáveis têm estruturas conjugadas que absorvem nas regiões UV e Visível do espectro eletromagnético. É possível observar reações primárias às radiações em ambientes livres de oxigênio e em baixas temperaturas, onde outras formas de conversão de energia, por exemplo, movimentos moleculares ou formação de espécies oxidadas, são bloqueadas. Em polietileno [74], a radiólise leva à cisão das ligações químicas mais fortes (C-H) enquanto (C-C) permanece menos afetada. Partridge [75] tem atribuído este comportamento à energia de excitação transferida ao longo da cadeia da macromolécula, a cisão da cadeia principal, enquanto a cisão das ligações C-H é favorecida pela localização da excitação. Estas cisões são mostradas da figura 13 a figura 16. Os polímeros mais comuns sofrem danos permanentes que resultam em mudança de cor e aumento da condutividade elétrica quando submetidos a doses de radiação de aproximadamente 100 Gy [76, 77]. Isto é atribuído às ligações cruzadas e/ou cisão das cadeias [78].

Os efeitos da radiação gama nas propriedades físicas e químicas de polímeros foram inicialmente discutidos por Charlesby (1960) [79] e Chapiro (1962) [80].

Figura 13 – Cisão da ligação C-H.

Figura 14 – Formação do hidrogênio molecular.

Figura 15 – Formação de dupla ligação resultante de 2 eventos ocorridos na mesma cadeia.

Figura 16 – A recombinação de dois macro-radicais leva à ligação cruzada.

Atualmente, há muitas pesquisas com polímeros condutores, como géis poliméricos [5], Polianilina [5, 81] e polímeros conjugados derivados de PPV [82 - 85]. Na figura 17 é apresentada uma idéia cronológica da utilização de polímeros como detectores de radiação.

Materiais poliméricos são pesquisados como detectores e dosímetros de radiação desde a década de 1950. Primeiras pesquisas aparecem através do polimetilmetacrilato (PMMA) [86, 87]. Pesquisas com alanina, molécula orgânica, surgem logo nas décadas seguintes [88], quando importantes pesquisas, nesta área, foram realizadas: o estudo da degradação do poliisobutileno [89] e também de PMMA para altas doses de radiação [90, 91]. Demorou alguns anos para que as pesquisas se intensificassem. Somente na década de 1980 surgiram novas pesquisas. Em 1981 apareceram dosímetros poliméricos a base de poliacrilamida, poli(vinil álcool) e poliestireno para detecção de raios gama [92]. No ano de 1984, surgem os primeiros trabalhos com polímeros condutores [93] aplicados na

dosimetria. Ainda nesta década, pesquisas em detectores a base de Poliacetino reaparecem e se intensificam [94, 95], bem como em alanina [96].

Na década de 1990 houve um grande avanço nas pesquisas de detectores poliméricos de radiação. Polímeros a base de alanina e gel foram bastante pesquisados. O gel polimérico, por exemplo, apareceu entre eles, tanto em pesquisas de detectores de microondas [97], quanto em medidas de distribuição de dose tridimensional aplicada em imagens de ressonância magnética [98, 99]. Uma das pesquisas é para detecção de radiação ultrassônica [100]. McJury (2000) [101] descreve os métodos e aplicações do gel polimérico como detector de radiação. Pesquisas envolvendo dosímetros de alanina para radiação ionizante crescem ainda mais, tanto envolvendo fótons quanto partículas (elétrons e prótons de alta energia) mediante espectroscopia de EPR [102].

Atualmente existem inúmeros polímeros pesquisados como detectores para as mais diversas radiações e técnicas, tais como, detectores para partículas beta aplicadas em oftalmologia [103], bem como detectores para radiação ultravioleta (UV) [104]. O polímero polisulfônio, por exemplo, sofre mudanças em suas propriedades óticas quando irradiado por radiação UV [105]. Diversas aplicações são mostradas por Silva E. A. B. (2004) [5] como, por exemplo, detectores de polipirrol (PPy:DNA) que captam sinal elétrico depois que a radiação UV, que induz avaria nas interações das moléculas do DNA com PPy. Silva (2004) [5] ainda cita a aplicação de polímeros luminescentes de radiação UV, onde o fenômeno de fotoxidação das cadeias poliméricas ocasiona mudanças nas propriedades de absorção do polímero (mudança de cor).

Figura 17 – Cronologia da aplicação de polímeros como detectores de radiação [5].

Capítulo 4

4. Procedimentos Experimentais

4.1 Preparo das amostras

MEH-PPV com peso molecular de 70.000 – 100.000 g/mol foi adquirido, em forma de pó, da Sigma-Aldrich Chemical Co (Milwaukee-USA). O material foi utilizado como recebido (dados do fornecedor). As soluções, em diversas concentrações, de MEH-PPV foram preparadas dissolvendo-se o polímero em solventes orgânicos, em temperatura ambiente ($\sim 25^\circ \text{C}$) e com as luzes do laboratório apagadas, evitando-se assim foto-reações indesejadas do polímero com o solvente. Os solventes utilizados foram clorofórmio (CHCl_3), diclorometano (CH_2Cl_2), bromofórmio (CHBr_3), dibromometano (CH_2Br_2), uma mistura de diclorometano (CH_2Cl_2) e diiodometano (CH_2I_2) e tolueno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), todos adquiridos da ACROS (New Jersey - USA) e SYNTH (São Paulo - Brasil). A escolha desses solventes foi feita de forma a variar o peso atômico e a quantidade de átomos de halogênio presentes nas moléculas do solvente. Também foi escolhido um solvente (tolueno) que não possui átomos de halogênio em sua molécula.

As soluções foram armazenadas em recipientes herméticos de vidro especial de 4 mL (WHEATON 13-425) e irradiadas usando-se uma fonte de raios gama ^{60}Co , energia média de 1,25 MeV (SIEMENS GAMATRON S-80), pertencente ao hospital das clínicas de Ribeirão Preto, por intermédio da Profa. Patrícia Nicolucci, figura 18, e GammaCell CTR, pertencente ao IPEN / SP, energia média 1,25 MeV, por intermédio do Prof. Dr. Wilson Calvo e da técnica especialista Elizabeth. As condições experimentais para irradiações gama foram as mesmas para todas as amostras investigadas: temperatura (25°C), taxa de dose de radiação 0,5 Gy/min

para o Gamatron S-80 e 58 Gy/min para o GAMMACELL, volume da amostra (4 mL) e porta amostras. Como não é possível utilizar diiodometano puro como solvente, devido à baixa solubilidade do MEH-PPV neste solvente, foi feita uma mistura com diclorometano 1/1 (V/V). As amostras submetidas a baixas doses (até 30 Gy) de radiação foram irradiadas com o equipamento de radioterapia SIEMENS GAMATRON-80. As amostras irradiadas com altas doses (até 200 Gy, no caso do tolueno) foram irradiadas no equipamento com fonte de ^{60}Co GAMMACELL do CTR – IPEN. As irradiações foram realizadas em temperatura ambiente e no escuro, para evitar a degradação induzida pela luz visível.

Para irradiações no equipamento de radioterapia SIEMENS GAMATRON-80, o campo de radiação incide verticalmente, portanto as amostras, dentro dos vidrinhos, foram acondicionadas horizontalmente em um porta amostras construído em acrílico, mostrado na figura 19. Para irradiações no GAMMACELL, onde o cristal de ^{60}Co é posicionado no centro da célula e o campo incide horizontalmente, os vidrinhos foram colocados em pé radialmente na célula do equipamento, utilizando-se um porta amostras de acrílico, especialmente construído, conforme mostra a figura 20.

Para preparar as soluções a serem irradiadas, foram feitas inicialmente soluções estoque. As soluções estoque têm concentrações de vinte a duzentas vezes maiores que as concentrações das amostras. Isso é necessário, pois se tem que levar em conta os seguintes fatores: erros de pesagem, erros de diluição e custo do polímero e dos solventes. Pesando-se em uma balança eletrônica de cinco casas pode-se medir quantidades de até 1 mg de MEH-PPV, com erro de 2%. A pesagem é feita em pedaços pequenos de papel alumínio, e utilizando-se luvas para evitar

que a gordura das mãos interfira na pesagem. A dissolução do polímero no solvente é feita colocando-se diretamente o polímero pesado em um béquer e adicionando-se o volume de solvente equivalente ao volume final da solução. A diferença de volume do solvente com e sem polímero é muito pequena e pode ser ignorada. É importante manter o béquer tampado com papel alumínio para evitar evaporação excessiva de solventes voláteis. A solução estoque foi diluída diretamente nos vidrinhos Wheaton. Quando solventes mais caros ou mais difíceis de se conseguirem foram utilizados, como o dibromometano, optou-se por fazer soluções estoque mais concentradas e com volumes menores, e desta forma economizar solvente. A idéia não é apenas diminuir os custos, mas também manter as amostras padronizadas, uma vez que se pode utilizar o mesmo vidro de solvente para preparar várias amostras e compará-las. Para soluções em tolueno, onde a solubilidade é pequena, não se podem fazer soluções estoque muito concentradas, então se aumentou o volume para não se ter de pesar quantidades muito pequenas, o que aumentaria o erro.

Figura 18 - Aparelho de Cobaltoterapia do Hospital das Clínicas.

Figura 19 – Porta amostras de acrílico construído especialmente para irradiações no Gamatron S-80) e esquema indicando a numeração das posições do porta amostras.

Figura 20 – Porta amostras de acrílico especialmente desenvolvido para irradiações no Gammacell.

4.2 Técnicas de caracterização

Com o objetivo de caracterizar o polímero MEH-PPV como um dosímetro de radiação eletromagnética, gama, foram realizadas medidas espectrofotométricas. Para melhor caracterização, as medidas de absorção no UV-Vis, fotoluminescência, emissão, ressonância magnética nuclear e cromatografia de permeação de gel foram executadas antes e após as irradiações das amostras.

As amostras, não irradiadas, e irradiadas com raios gama ^{60}Co , doses de 30, 60 e 90 Gy, com volume de 4mL e concentrações que variavam de 0,225 a 0,001

mg/mL, foram medidas quanto à espectroscopia de absorção, emissão e fotoluminescência.

4.3 Espectroscopia de Absorção

Para a espectroscopia de absorção, foi utilizada cubeta de quartzo com caminho ótico de 1,0 cm e capacidade de 1 mL. Foram testadas diversas amostras para determinação da melhor concentração frente à sensibilidade do aparelho utilizado nas medidas (BECKMAN COULTER DU 640). Nesse equipamento, é medida a proporção da luz do feixe incidente absorvida pela amostra contida na cubeta, comparada com um branco. Foi feito um branco com o solvente utilizado para cada amostra. O equipamento desconta automaticamente os picos do branco.

Quando a absorbância ultrapassava a faixa linear de resposta (acima de 1,0) diluíamos as amostras com o próprio solvente. Em seguida os valores foram graficamente ajustados para seus valores de concentração ou normalizadas para análise.

4.4 Espectroscopia de Fluorescência

Neste caso o equipamento utilizado mede a luz emitida pela amostra com sensores posicionados a 90° do feixe de luz incidente. O equipamento admitia ajustes de tamanho de fendas e intensidade de excitação. Utilizou-se cubeta de

quartzo com quatro janelas polidas, caminho ótico de 1,0 cm e capacidade de 4 mL e, neste caso, utilizou-se um equipamento SHIMADZU RF 5301 PC. Foram realizadas medidas preliminares para determinar os máximos comprimentos de onda dos picos de excitação e fotoluminescência. A sensibilidade do aparelho foi mantida em alta (high) a velocidade de leitura muito alta (very high), a abertura da fenda que controlam a passagem da luz foi mantida constante para excitação em 1,5 e variável a para fotoluminescência conforme a sensibilidade do equipamento para cada amostra medida.

Os dados obtidos com esses equipamentos foram trabalhados e colocados em gráfico usando o programa ORIGINLAB ORIGIN 7.5.

4.4.1 Medidas de Emissão

Para se obter o espectro de emissão, escolhe-se um comprimento de onda para a excitação, geralmente aquele coincidente com o pico máximo de absorção. Esta energia irá excitar a espécie a certo estado eletrônico. Posteriormente, a espécie vai dissipar parte desta energia até atingir o primeiro estado eletrônico excitado e a seguir a amostra poderá emitir em uma faixa de comprimentos de onda, que, como se mostra teoricamente para moléculas orgânicas, corresponde ao decaimento do primeiro estado eletrônico excitado [106].

O espectro de emissão se constitui em um registro das intensidades de emissão nos diversos comprimentos de onda da banda de emissão, em um comprimento de onda fixo de excitação. Este espectro vai mostrar, portanto, uma

banda, que pode ou não ter estrutura vibracional, e que estará correlacionada com o decaimento radiativo da molécula a partir do primeiro estado eletrônico excitado [106]. Se este estado tiver a mesma multiplicidade de spins do estado eletrônico fundamental, a emissão será denominada **fluorescência**, caso contrário à emissão será denominada **fosforescência** [106]. Realizaram-se medidas de emissão fluorescente.

4.4.2 Medidas de Excitação

Outra possível forma de registro de espectros utilizando-se um espectrofluorímetro consiste na variação da intensidade de emissão em um comprimento de onda fixo, quando se varia o comprimento de onda de excitação, em toda a faixa do espectro de absorção da espécie.

Variar o comprimento de onda de excitação implica em excitar a espécie em comprimentos de onda em que sua absorbância tenha valores diferentes. Neste caso, deve-se lembrar que a molécula somente irá emitir se puder absorver a radiação incidente, o que permitirá que a mesma seja excitada a alguns de seus estados eletrônicos. Além disto, irá emitir sinais mais intensos se o comprimento de onda de excitação corresponder a uma transição com alta probabilidade de ocorrência e, portanto, correspondentes a uma banda de absorção intensa.

Sendo assim, um espectro de excitação deve ser muito similar (a menos de fatores impostos pelos tipos de instrumentos que são diferentes) a um espectro de absorção, isto é, um espectro em que a intensidade de emissão seja proporcional à

intensidade de absorção, atingindo o valor zero quando o comprimento de onda de excitação corresponder à absorbância zero e um valor máximo correspondente ao comprimento de onda de absorbância máxima. A este tipo de espectro se dá o nome de espectro de excitação e ele deve ser semelhante aos espectros de absorção, apesar de poder diferir para amostras muito diluídas.

O registro de um espectro de excitação é normalmente feito selecionando-se o comprimento de onda de emissão correspondente ao máximo desta banda, e variando-se os comprimentos de onda de excitação na região espectral correspondente a absorção da amostra.

4.5 Ressonância Magnética Nuclear

O espectro de RMN mostra picos que são proporcionais à abundância de cada espécie na amostra. As espécies que apresentam sinal de RMN são isótopos que contém spin magnético nuclear, como o ^1H e o ^{13}C .

Foram preparadas soluções de MEH-PPV em clorofórmio deuterado – CDCl_3 (clorofórmio-d 99,8% - Aldrich) e irradiadas para análise de Ressonância Magnética Nuclear – RMN.

4.6 Cromatografia por Permeação em Gel

A cromatografia por permeação em gel ou por filtração em gel, também pode ser chamada de cromatografia de exclusão por tamanho e é uma técnica poderosa aplicável particularmente a espécies de alto peso molecular. Os empacotamentos para cromatografia de exclusão por tamanho consistem de partículas pequenas de sílica ou de polímeros contendo uma rede de poros uniformes nos quais moléculas do soluto e do solvente podem se difundir. Enquanto estão nos poros, as moléculas estão efetivamente retidas e ausentes do fluxo da fase móvel. O tempo médio de residência nos poros depende do tamanho efetivo das moléculas do analito. Moléculas maiores do que o tamanho médio dos poros da fase são excluídas e essencialmente não sofrem retenção. Essas espécies são as primeiras a serem eluídas. Moléculas com diâmetros significativamente menores do que os poros podem penetrar ou permear através do emaranhado de poros e ficar retidas por tempos maiores. Estas são as últimas a serem eluídas.

A Cromatografia por permeação em Gel (GPC) foi realizada em um sistema Agilent série 1100 com colunas PSS-SDV (5 μm , 100 e 1000 Å). THF como eluente (a 35°C, taxa de fluxo 1 mL/min) e calibração usando um Kit PSS-ReadyCal de poli(estireno) (M_p = 480 - 2 500 000 Da) padrões. Para preparação das amostras, 50 $\mu\text{g/ml}$ de solução de MEH-PPV em clorofórmio foram irradiadas com 20 Gy de radiação gama e subsequente o solvente foi completamente evaporado. 2 mg de MEH-PPV (irradiado e não irradiado, do mesmo lote foram dissolvidos em 1 mL de THF e 100 μL) desta solução foi injetada no equipamento. Foram realizadas aquisição de dados e análises por meio de software WinGPC, da *Polymer Standards Service GmbH* (PSS).

Capítulo 5

5. Resultados e Discussões

5.1 Caracterização das amostras de MEH-PPV

Segundo as análises de GPC, as amostras de MEH-PPV utilizadas possuem massas molares médias de $61.000 \text{ g.mol}^{-1}$. Desse modo, cada cadeia polimérica possui em média 250 unidades monoméricas.

Os espectros de absorção UV-Vis das amostras foram obtidos antes e após a irradiação utilizando-se o equipamento BECKMAN COULTER DU 640. Após a irradiação, deslocamentos do pico principal de absorção para comprimentos de onda menores (*blueshifts*) foram medidos. Compararam-se estes deslocamentos entre as várias soluções com diferentes doses.

Para as análises de RMN foi utilizado um espectroscópio de fase líquida 400 MHz ^1H e ^{13}C (Bruker DRX 400 spectrometer).

5.1.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foi utilizada para se averiguar a estrutura química dos polímeros de forma a se obter informações sobre a reação envolvida no processo de irradiação. Os espectros de ^1H -RMN das soluções de 1mg/mL em clorofórmio deuterado 99,8%, antes e após a irradiação estão mostrados na figura 21.

Figura 21 – Espectros de ^1H RMN 400 MHz de solução de MEH-PPV em CDCl_3 antes (a) e após irradiação por raios gama 50 Gy (b).

Por meio da integração dos picos foram estimados para cada tipo de hidrogênio no sistema. As intensidades dos picos que sofreram mudanças estão mostradas na Tabela 1. Esta tabela mostra a diferença na intensidade dos picos do ^1H , ligados a carbonos e oxigênio, antes e após a irradiação. É possível verificar que houve diminuição das intensidades destes picos após a irradiação e o conseqüente surgimento de um pico relacionado a moléculas de CH_2Cl_2 , que não existiam antes da irradiação.

Tabela 1 – Intensidade relativa de alguns picos ^1H -RMN de soluções de MEH-PPV em clorofórmio deuterado, antes e após irradiação com dose de 50 Gy de raios gama ^{60}Co .

Grupo MEH-PPV	Intensidade do Pico ^1H RMN (%)		
	Antes da irradiação	Após a irradiação	Variação
CH_3^*	$0,12 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,01$	$-0,06 \pm 0,02$
$\text{CH}_2\text{e CH}^*$	$0,53 \pm 0,01$	$0,31 \pm 0,01$	$-0,22 \pm 0,02$
$\text{OCH}_2\text{e OCH}_3^*$	$0,08 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,01$	$-0,03 \pm 0,02$
CH_2Cl_2^*	-----	$0,43 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,02$
$\phi - \text{H e C}=\text{C}-\text{H}^{**}$	Não observados	Não observados	Não observados

* Grupos dos radicais alcoxi.

** Grupos da cadeia principal

5.1.2 Cromatografia de Permeação de Gel (GPC)

É o método mais apropriado e preciso para a determinação do peso molecular de polímeros. O princípio baseia-se numa coluna empacotada com esferas gelatinosas porosas onde pequenas cadeias ficam retidas. As cadeias maiores passam pela coluna facilmente enquanto as pequenas são retiradas por arraste dos poros das esferas gelatinosas. Através de correlações matemáticas baseadas no tempo de retenção das cadeias, o peso molecular pode ser determinado.

A cromatografia de permeação de gel (GPC) foi realizada neste trabalho com o objetivo de investigar possíveis quebras na cadeia do MEH-PPV.

Na figura 22 podem-se observar dois picos no polímero não irradiado. Isto se deve ao fato de que o polímero da Aldrich não é puro e dessa forma apresenta um pico em baixos pesos moleculares mesmo antes da irradiação. Já havia sido observado isto em outras amostras de MEH-PPV da Aldrich também. De qualquer forma, este fato não atrapalha o que se deseja demonstrar.

A figura 23 mostra o eluograma do MEH-PPV irradiado. Podem-se observar vários picos que podem indicar a quebra da cadeia molecular em pedaços menores do que observado no polímero não irradiado.

A figura 24 mostra o diagrama para amostras não irradiadas de MEH-PPV e também irradiadas, sendo que estas últimas foram obtidas pela evaporação de soluções de MEH-PPV em clorofórmio, irradiadas com várias doses de radiação gama, ^{60}Co , conforme descrito na seção “preparação das amostras”. Foram sobrepostos os eluogramas das amostras não irradiada e irradiada. As amostras

irradiadas apresentaram menor peso molecular médio comparado com os pesos daquelas não irradiadas (2/3 aproximadamente). Isso sugere uma quebra na cadeia principal da molécula, a qual causa a redução do comprimento efetivo do comprimento da cadeia principal e, conseqüentemente, explica o *blueshift* observado.

(1) $M_n=61000$ g/mol, $M_w=682000$ g/mol, $D=11,3$

(2) $M_n=511$ g/mol, $M_w=542$ g/mol, $D=1,06$

(1)/(2)=75%/25%

Calibração: PS Eluente: THF

Figura 22 – Eluograma de GPC de MEH-PPV não irradiado.

(1) $M_n=43000$ g/mol, $M_w=375000$ g/mol, $D=8,9$

(2) $M_n=1500$ g/mol, $M_w=1500$ g/mol, $D=1,0$

(3) $M_n=1200$ g/mol, $M_w=1200$ g/mol, $D=1,0$

(4) $M_n=692$ g/mol, $M_w=695$ g/mol, $D=1,0$

(5) $M_n=391$ g/mol, $M_w=397$ g/mol, $D=1,01$

(6) $M_n=176$ g/mol, $M_w=178$ g/mol, $D=1,01$

(1)/(2,3,4,5,6) = 49%/51%

Calibração: PS Eluente: THF

Figura 23 - Eluograma de GPC de MEH-PPV irradiado.

Figura 24 - GPC de MEH-PPV não irradiado (linha sólida) e MEH-PPV irradiado (linha pontilhada) obtido de amostras irradiadas, com várias doses de radiação gama, ^{60}Co , em solução de MEH-PPV em clorofórmio.

5.1.3 Espectroscopia Eletrônica de Absorção (UV-VIS)

A banda de absorção do MEH-PPV é larga e centrada em torno de 2,51eV e esta representa a diferença de energia entre os estados eletrônicos HOMO e LUMO. A posição do pico de maior intensidade do espectro de absorção eletrônica em solução de clorofórmio 50 $\mu\text{g/mL}$ é 501 nm.

Os espectros de absorção UV-VIS foram obtidos antes e após a irradiação (BECKMAN COULTER DU 640). Os espectros foram analisados utilizando-se um software de plotagem gráfica (ORIGINLAB ORIGIN 7.5). Após as irradiações,

foram observados deslocamentos do pico de absorção para regiões de menor comprimento de onda (*blueshifts*). Foram comparados os deslocamentos entre diversas soluções de MEH-PPV irradiadas com doses de 1 e 30 Gy.

A radiação promove a substituição de alguns átomos de hidrogênio do polímero por átomos de cloro ou bromo do solvente. Dessa forma, a substituição causa a diminuição do comprimento da conjugação tanto devido a presença de átomos de halogênio pesados na cadeia principal quanto pelas mudanças na conformação do oligômero devido a efeitos de solvatação. Os grupamentos laterais alcoxi do MEH-PPV são eletro-doadores e possuem um grau de interações estéricas as quais promovem uma quebra da planaridade da cadeia principal do PPV [107].

A maior intensidade dos deslocamentos para solventes contendo átomos de halogênio é atribuída a solvatação preferencial dos grupamentos laterais enquanto o tolueno solvata preferencialmente a cadeia principal. Contudo, a camada de solvatação formada pelas moléculas dos solventes que contem átomos de halogênio e que cercam os grupos laterais comprime a cadeia polimérica para maximizar as interações solvente-grupamento. Considerando-se que os grupamentos laterais podem apresentar diversas orientações espaciais possíveis, vários tipos de conformações parcialmente “dobradas” podem ocorrer e, como consequência, o espectro é alargado. Diferentemente, tolueno e outros solventes aromáticos submetem-se, preferencialmente, a interações com a cadeia principal do polímero conjugado (grupamentos vinileno-fenileno), os quais adotam conformações mais planares.

Soluções de MEH-PPV diluídas são também mais sensíveis a radiação gama do que aquelas concentradas devido aos efeitos da solvatação onde a formação de

agregados é diminuída. A figura 25 mostra os espectros de absorção UV-VIS de soluções de MEH-PPV, 50 μ g/mL, em bromofórmio antes e após irradiação com raios gama de ^{60}Co 1, 10 e 30Gy (GAMATRON – S80). É possível observar o deslocamento da intensidade máxima dos picos dos espectros para regiões de maior energia, conforme se aumentou a dose de radiação.

Figura 25 – Espectros de absorção UV-VIS de soluções de MEH-PPV, 50 μ g/mL, em bromofórmio antes e após irradiação com raios gama de ^{60}Co 1, 10 e 30Gy (GAMATRON – S80).

Figura 26 – Espectros de absorção UV-VIS de soluções de MEH-PPV 0,05 mg/mL antes (linhas pontilhadas) e após irradiação com raios gama ^{60}Co 30 Gy- GAMATRON – S80) - (linhas cheias) em diferentes solventes: (a) diclorometano; (b) clorofórmio; (c) dibromometano; (d) bromofórmio; (e) diclorometano e diiodometano 1:1; e (f) tolueno. Os deslocamentos do pico principal de absorção para cada solução foram: (a) 6 nm; (b) 9 nm; (c) 24 nm; (d) 28 nm; (e) 22 nm; e (f) 0 nm.

As figuras 27 e 28 mostram a variação de cor de soluções de MEH-PPV, em diferentes solventes e irradiadas com várias doses de radiação gama, ^{60}Co .

Figura 27 – Soluções de MEH-PPV não irradiadas e irradiadas com diferentes doses de radiação gama. Reparar a variação de coloração devida à dose de radiação (exceto para soluções de tolueno).

Figura 28 - Soluções de MEH-PPV em diclorometano, 0,01mg/mL, não irradiada (0 Gy) e irradiadas no Gammacell com diferentes doses (30, 60 e 90 Gy).

A figura 29, mostra soluções de MEH-PPV em tolueno, 0,01mg/mL, não irradiadas (0 Gy) e irradiadas no Gammacell com diferentes doses (30, 60, 90 e 200 Gy). Pode-se observar que não houve variação na coloração das amostras, mesmo quando irradiadas com doses mais altas (200 Gy).

Figura 29 – Soluções de MEH-PPV em tolueno, 0,01mg/mL, não irradiadas (0 Gy) e irradiadas no Gammacell com diferentes doses (30, 60, 90 e 200 Gy).

5.1.4 Efeito da Concentração

A dependência dos deslocamentos ($\Delta\lambda$) dos espectros de absorção com a concentração do polímero após a irradiação com radiação gama 1 Gy pode ser observado na figura 30 para MEH-PPV em bromofórmio.

Figura 30 – Dependência dos deslocamentos ($\Delta\lambda$) dos espectros de absorção UV-Vis com a concentração resultante da irradiação gama de 1 Gy de ^{60}Co de soluções de MEH-PPV em bromofórmio.

A figura 31 mostra que se usamos uma concentração bastante baixa de polímero e um solvente com halogênios de alto peso molecular, e com muitos halogênios na molécula, podemos observar variações no espectro mesmo para doses de 0,1 Gy.

Figura 31 – Espectro de absorção de solução de MEH-PPV em bromofórmio, 5µg/mL, não irradiadas (linha cheia) e irradiadas com 0,1 Gy de radiação gama ^{60}Co (linha pontilhada).

A seguir, são mostrados os espectros de absorção UV-VIS do MEH-PPV em soluções de diclorometano CH_2Cl_2 (figura 32), clorofórmio CHCl_3 (figura 33), dibromometano CH_2Br_2 (figura 34) e bromofórmio CHBr_3 (figura 35) em diferentes concentrações, irradiadas com diferentes doses de radiação gama. Estes picos de absorção são designados por transições $\pi-\pi^*$ (ou HOMO-LUMO) [108, 109, 110] e o espectro de absorção do polímero de MEH-PPV é resultado de uma distribuição de oligômeros com comprimentos de conjugação variados [111].

Figura 32 – Espectros de absorção UV-Visível obtidos de soluções de MEH-PPV em diclorometano (CH_2Cl_2) em diferentes concentrações, irradiadas com diferentes doses de radiação gama (GAMATRON – S80 – ^{60}Co 1,25 MeV, 0,5 Gy/min).

Figura 33 - Espectros de absorção UV-Visível obtidos de soluções de MEH-PPV em clorofórmio (CHCl_3) em diferentes concentrações, irradiadas com diferentes doses de radiação gama (GAMATRON – S80 – ^{60}Co 1,25 MeV, 0,5 Gy/min).

Na figura 33 é possível observar que para as amostras que foram diluídas antes de se obter o espectro de absorção, ocorreu um deslocamento para regiões de mais alta energia. Isto pode ser explicado pelo fato de que o solvente adicionado causou uma separação dos agregados fazendo com que seja diminuída a transferência de energia entre cromóforos.

A figura 34 e a figura 35 mostram, respectivamente, os espectros de absorção UV-Visível obtidos de soluções de MEH-PPV em dibromometano (CH_2Br_2) em diferentes concentrações, irradiadas com diferentes doses de radiação gama (GAMATRON – S80) e os espectros de absorção UV-Visível obtidos de soluções de MEH-PPV em bromofórmio (CHBr_3) em diferentes concentrações, irradiadas com diferentes doses de radiação gama (GAMATRON – S80). É possível observar nestas figuras, assim como em outras, um degrau próximo ao comprimento de onda de 400nm. Este degrau é devido a uma falta de calibração do equipamento quando da troca da lâmpada ao entrar na região ultravioleta.

Figura 34 - Espectros de absorção UV-Visível obtidos de soluções de MEH-PPV em dibromometano (CH_2Br_2) em diferentes concentrações, irradiadas com diferentes doses de radiação gama (GAMATRON – S80 – ^{60}Co 1,25 MeV, 0,5 Gy/min).

Figura 35 - Espectros de absorção UV-Visível obtidos de soluções de MEH-PPV em bromofórmio (CHBr_3) em diferentes concentrações, irradiadas com diferentes doses de radiação gama (GAMATRON – S80 – ^{60}Co 1,25 MeV, 0,5 Gy/min).

A figura 36 mostra os espectros de absorção de soluções de MEH-PPV em tolueno em diferentes concentrações e doses de radiação gama. Neste caso, não foram observados deslocamentos por não haver átomos de cloro ou bromo no solvente e conseqüentemente substituições dos átomos de hidrogênio do polímero por aqueles átomos.

Figura 36 – Espectro de absorção UV-Visível obtido de soluções de MEH-PPV em tolueno C₆H₅CH₃ em diferentes concentrações e irradiadas com diferentes doses de radiação gama (GAMATRON – S80– ⁶⁰Co 1,25 MeV, 0,5 Gy/min).

As figuras 37 e 38 mostram, respectivamente, os espectros de absorção UV-Visível obtidos de soluções de MEH-PPV em diclorometano (CH₂Cl₂) em diferentes concentrações, irradiadas com dose de radiação gama 30 Gy (Gammacell – ⁶⁰Co 1,25 MeV, 58 Gy/min), e os espectros de absorção UV-Visível obtidos de soluções de MEH-PPV em diclorometano (CH₂Cl₂) em diferentes concentrações, irradiadas

com dose de radiação gama 60 Gy (Gammacell – ^{60}Co 1,25 MeV, 58 Gy/min). É possível observar, nestas figuras, a influência da concentração na intensidade máxima dos picos dos espectros.

Figura 37 - Espectros de absorção UV-Visível obtidos de soluções de MEH-PPV em diclorometano (CH_2Cl_2) em diferentes concentrações, irradiadas com dose de radiação gama 30 Gy (GAMMACELL – ^{60}Co 1,25 MeV, 58 Gy/min).

Figura 38 - Espectros de absorção UV-Visível obtidos de soluções de MEH-PPV em diclorometano (CH_2Cl_2) em diferentes concentrações, irradiadas com dose de radiação gama 60 Gy (GAMMACELL – ^{60}Co 1,25 MeV, 58 Gy/min).

A figura 39 mostra o comportamento do espectro de absorção quando a solução de MEH-PPV, em concentração muito baixa, é submetida a diferentes doses de radiação gama. Pode-se observar o efeito de espalhamento da luz para comprimentos de onda abaixo de 230 nm, caracterizados por uma forte oscilação do sinal, que impossibilita a medida abaixo deste comprimento de onda.

Figura 39 - Espectros de absorção UV-Visível obtidos de soluções de MEH-PPV em diclorometano (CH₂Cl₂) em diferentes concentrações, irradiadas com diferentes doses de radiação gama (GAMACELL – ⁶⁰Co 1,25 MeV, 58 Gy/min).

5.1.5 Espectroscopia Eletrônica de Excitação e Fotoluminescência

Figura 40 - Espectros de excitação e fotoluminescência (PL) de MEH-PPV em soluções de diclorometano (CH_2Cl_2), 0,01mg/mL.

Os espectros de excitação e fotoluminescência (PL) do polímero sem irradiar são mais separados e assimétricos do que aqueles dos polímeros irradiados, conforme pode ser observado na figura 40. Outro fator observado é o alargamento das bandas tanto de excitação quanto de PL e o aumento do *overlap* entre elas conforme o aumento da dose. Isso indica que processos de transferência de energia entre cromóforos são menos frequentes em amostras irradiadas. Se o processo de

transferência de energia intercromóforos é interrompido, o cromóforo excitado tende a emitir na mesma energia da radiação recebida. Essas interrupções nos processos de transferência intercromóforos podem ser devidas a rompimento da cadeia do polímero ou mudanças na conformação atribuídas a modificações na sua composição química, como por exemplo, foto-reação com o solvente.

As figuras 41 e 42 mostram os mesmos espectros apresentados na figura 40, porém normalizados. Dessa forma, fica mais fácil perceber o alargamento da banda para doses maiores de radiação gama, ^{60}Co .

Figura 41 – Espectros de excitação normalizados de MEH-PPV em soluções de diclorometano (CH_2Cl_2) 0,01mg/mL.

Figura 42 - Espectros de fotoluminescência (PL) normalizados de MEH-PPV em soluções de diclorometano (CH_2Cl_2) 0,01mg/mL.

5.2 Discussões

A radiação ionizante pode interagir direta ou indiretamente com a cadeia do polímero.

Na primeira forma, a energia é absorvida pelo polímero, o que pode resultar na quebra da cadeia e formação de ligações cruzadas entre cadeias, como discutido por Atreya *et al* [112]. Na outra forma, a energia é absorvida pelo solvente levando à formação de espécies altamente reativas (ex. radicais livres) [113, 114] que

podem atacar a cadeia do polímero. No caso de sistemas aquosos, as espécies reativas são mais frequentemente radicais hidroxila enquanto em solventes com átomos de halogênio, são radicais halídeos [114].

No sistema que estamos estudando, a radiação gama causa *blueshift* no espectro de absorção de soluções de MEH-PPV em clorofórmio [115]. Um efeito similar é observado em outros solventes, conforme mostrado na figura 26. Os resultados apresentados nesta figura sugerem uma interação indireta da radiação com o MEH-PPV como principal causa dos deslocamentos dos picos de absorção. É possível observar também que o efeito depende fortemente do solvente usado. No caso do tolueno, o $\Delta\lambda$ é desprezível. O papel do solvente no $\Delta\lambda$ observado também explica a baixa sensibilidade de filmes poliméricos, onde não há solvente presente [5].

A mudança no espectro UV-Vis diminui com o aumento da concentração do MEH-PPV de 5 $\mu\text{g/mL}$ para 50 $\mu\text{g/mL}$. Tal comportamento é esperado se é assumido que a interação com a radiação é indireta. Em soluções muito diluídas, as moléculas de MEH-PPV são melhor solvatadas, assim existe uma alta probabilidade do polímero ser atacado por radicais criados pela irradiação.

Conforme a concentração de MEH-PPV aumenta, pequenos aglomerados tendem a se formar e, dessa forma, algumas moléculas de polímeros podem ser protegidas do contato com o solvente. Isto levará a uma diminuição do deslocamento espectral, conforme observado na figura 30. A dependência não linear possivelmente reflete a baixa solubilidade do MEH-PPV em bromofórmio e sua tendência a agregação mesmo em concentrações muito baixas. Nesta faixa de concentração, que varia de 5 a 50 $\mu\text{g/mL}$, foi demonstrado que o tamanho físico da

cadeia do MEH-PPV pode variar em diferentes solventes e que este polímero forma espécies agregadas [116]. Além disso, o grau de agregação é dependente tanto da concentração quanto do solvente; para soluções com estas concentrações, na faixa de 5 a 50 $\mu\text{g/mL}$, típicas daquelas usadas em “spin casting”, os agregados incluem uma parcela significativa do número total de moléculas [116, 117]. Como o solvente é determinante para a conformação das moléculas de MEH-PPV, a interação com as espécies reativas formadas durante o processo de irradiação também são dependentes do solvente. O efeito da polaridade do solvente também pode ser relevante. Traiphol et al (2007) mostrou que a concentração de agregados aumenta com a polaridade do solvente [118]. Para os solventes usados neste trabalho os dipolos são (em Debye): 1,6 – diclorometano; 1,43 – dibromometano; 1,08 – diiodometano (puro); 1,04 – clorofórmio; 0,99 – bromofórmio; e 0,375 – tolueno. Nos resultados mostrados anteriormente, a polaridade do solvente não apresenta correlação direta com os efeitos observados. A presença dos átomos de halogênio, o tipo de halogênio na molécula do solvente e o efeito da concentração são fatores mais significativos nas mudanças dos espectros.

Conforme a concentração das soluções de MEH-PPV vai diminuindo, as mudanças no espectro de absorção são mais facilmente percebidas. No caso da utilização dessas soluções como dosímetros, isso significa um aumento da sensibilidade desse sistema com o decréscimo da concentração. Contudo, há um limite as faixas de doses detectadas por meio de espectrometria de absorção. Como mostra a figura 39, uma solução com concentração de 10 $\mu\text{g/mL}$ em CHCl_2 irradiada com doses de radiação gama acima de 30 Gy, apresenta picos de absorção fora da faixa de medida. Assim, um ajuste da concentração é uma maneira de

adequarmos a sensibilidade do equipamento às necessidades de medida. Medidas de absorção atômica em comprimentos de onda abaixo de aproximadamente 230 nm, mostram efeitos de espalhamento da luz devido ao tamanho das partículas do polímero, em solução, serem da ordem do comprimento de onda. A figura 39 mostra o efeito de espalhamento em comprimentos de onda abaixo de 230 nm. É importante ressaltar que este efeito depende do tamanho das partículas em solução, que por sua vez, dependem do tipo de solvente, de soluto, de concentração e até mesmo de temperatura.

Como a solubilização do MEH-PPV por solventes que contém átomos de halogênio, como o clorofórmio, dá-se preferencialmente pela solvatação dos grupamentos laterais alcoxi, enquanto o tolueno solvata a cadeia principal [119], e a espécie reativa $\text{Cl}\cdot$, formadas após a irradiação do clorofórmio, estão mais próximas do grupamento alcoxi do MEH-PPV dissolvido, a substituição ocorre preferencialmente nestes grupamentos que na cadeia principal da molécula. É conhecido que as camadas de solvatação formadas pelas moléculas de clorofórmio que cercam os grupamentos laterais comprimem a cadeia do polímero para maximizar as interações solvente-grupamento. Este efeito reduz a formação de agregados em soluções diluídas aumentando a probabilidade de um radical livre encontrar um local reativo na molécula. Isto explica o efeito da radiação ser mais efetivo em soluções diluídas do que nas concentradas.

Os mecanismos de decomposição de filmes de MEH-PPV, devido à radiação em presença de oxigênio, são encontrados na literatura [120, 121, 122]. O principal efeito é a oxidação da cadeia principal pela adição de oxigênio nas ligações duplas $\text{C}=\text{C}$ formando grupos terminais carbonila. Alterações nos

espectros podem ser observados em filmes irradiados com mais de 1 kGy de radiação gama ^{60}Co . Em nosso estudo algumas soluções com solventes contendo átomos de halogênio, as mudanças são observadas em doses menores que 1 Gy. A solubilidade do oxigênio em tolueno e clorofórmio são aproximadamente 5 e 9 mmol/L, respectivamente [123]. Se somente oxigênio fosse responsável pelas alterações óticas em soluções irradiadas de MEH-PPV, estes deveriam ser observados também em soluções de tolueno. Dessa forma, os resultados obtidos indicam que as causas das alterações nos espectros de MEH-PPV em solução devem estar relacionadas a reações fotoquímicas entre átomos de halogênio do solvente e o polímero.

A análise de RMN- ^1H dos espectros de MEH-PPV foi reportada anteriormente como [6]: 7,50 (2H, d, CH), 7,15 (2H, s, CH), 3,70-4,00 (5H, m, OCH_2 e OCH_3), 1,15-1,90 (9H, m, CH_2 e CH), 0,75-1,05 ppm (6H, m, CH_3). O espectro de soluções de MEH-PPV não irradiados em clorofórmio deuterado, observados na figura 21a, encaixa-se nesta descrição. Os picos relativos ao solvente CHCl_3 (aproximadamente 7,2 ppm) são muito intensos já que são utilizadas soluções pouco concentradas para as análises. O clorofórmio deuterado usado tem aproximadamente 99,8% CDCl_3 e 0,02% CHCl_3 , assim, o número de átomos de hidrogênio do solvente é aproximadamente 130 vezes o número total de átomos de hidrogênio do polímero em solução. Após a irradiação um novo pico em 5,33 ppm aparece. Este pico é atribuído ao diclorometano (CH_2Cl_2). É sabido da literatura que a decomposição do clorofórmio devido à irradiação gama resulta principalmente em quebra das ligações C-Cl, produzindo $\text{Cl}\cdot$ e $\text{CHCl}_2\cdot$ [124]. Os resultados obtidos estão em boa concordância com este fato e a análise da integração do pico indica

que a intensidade do pico do diclorometano após a irradiação aumenta na mesma proporção da redução de outro do MEH-PPV e picos de clorofórmio, sugerido um processo de substituição por halogênio no polímero.

Na tabela 1, observamos as intensidades de redução dos picos de ^1H relativos aos radicais alcoxi da molécula de MEH-PPV (0,75 a 1,90 ppm e 3,50 a 4,0 ppm). Já os picos ^1H relativos à cadeia principal do polímero (em torno de 7,5 ppm) não podem ser observados nesse espectro pois estão sobrepostos pelo pico do clorofórmio. Este fato não esclarece o mecanismo pelo qual ocorre a redução da conjugação efetiva do MEH-PPV. É esperado desde que os radicais livres formados pela decomposição do solvente sejam instáveis e rapidamente reajam com eles mesmos e com, no nosso caso, o MEH-PPV. Conforme mencionado previamente, a solvatação do MEH-PPV pelo clorofórmio acontece nos radicais alcoxi. Dessa forma, os radicais halogênicos formados pela irradiação estão mais próximos dos grupamentos alcoxi que da cadeia principal da molécula, tornando estes grupamentos os lugares preferidos para a substituição. A ilustração desta substituição radicalar é mostrada na figura 43.

Figura 43 – Provável reação entre MEH-PPV solubilizado e clorofórmio induzida por radiação gama ^{60}Co . A substituição radicalar ocorre principalmente em radicais alcoxi.

A análise por GPC claramente mostra que o peso molecular médio do MEH-PPV decresce após a irradiação gama, neste caso, de $M_n = 61000$ para $M_n = 43000$ g/mol. O pico em pesos moleculares baixos da amostra não irradiada é devido a impurezas presentes no MEH-PPV disponível comercialmente da Aldrich e já foi observado em diferentes lotes utilizados anteriormente. Não se acredita que estas impurezas têm um papel significativo durante a irradiação gama, contudo especula-se que MEH-PPV purificado poderia apresentar um deslocamento espectral ainda mais evidente. Estes resultados mostram que ocorre uma cisão da cadeia principal da molécula do MEH-PPV após a irradiação, a qual causa a

redução do comprimento efetivo da conjugação e conseqüentemente explica os *blueshifts* observados.

Os espectros de excitação mostram que, conforme se aumenta a dose de radiação gama, há uma possível quebra na cadeia, como pode ser observado pelo deslocamento dos espectros para regiões de mais alta energia assim como alargamento de banda. Isto pode ser explicado considerando-se que quando o polímero é excitado com radiação de certo comprimento de onda, os cromóforos que absorvem a energia podem transferi-la para outros cromóforos da mesma cadeia que emitem em uma região de menor energia. Havendo quebra da cadeia, e conseqüentemente separação destes cromóforos, espera-se que não haja mais transferência fazendo com que aumente a probabilidade de outros cromóforos emitirem em uma região de maior energia. Como podemos ver na figura 40, ocorre também o aumento do *overlap* dos espectros de excitação e fotoluminescência quando o polímero é irradiado. Isto evidencia a separação dos cromóforos corroborando a tese de que há diminuição do comprimento efetivo da conjugação, devido à quebra da cadeia principal do polímero.

Capítulo 6

6. Conclusões

A radiação gama promove a substituição de halogênios no MEH-PPV quando o polímero está dissolvido em solventes com este tipo de átomo (halogênios). A reação química envolvida em baixas doses de irradiação gama por ^{60}Co de soluções de MEH-PPV somente acontece se houver formação de espécies reativas no solvente, exemplificadas neste trabalho por átomos de halogênio. Soluções em tolueno, que não contêm átomos de halogênio, não apresentaram qualquer mudança, mesmo irradiados com raios gama acima de 30 Gy. A substituição acontece parcialmente nos grupos terminais de radicais alcoxi. Isto está de acordo com o tipo de solvatação do MEH-PPV promovido pelos solventes que contêm átomos de halogênio. No entanto os estudos de RMN não evidenciam se há ou não adição na dupla ligação do grupo vinila nem quebra de ligação.

A eficiência da foto reação depende da quantidade de átomos de halogênio na molécula do solvente e do número atômico deles, que estão relacionados à formação de radicais livres reativos durante o processo de irradiação. Soluções diluídas de MEH-PPV em solventes que contêm átomos de halogênio também são mais sensíveis a radiação gama que aquelas mais concentradas devido aos efeitos de solvatação onde a formação de agregados é reduzida nas soluções diluídas, expondo os locais reativos da molécula de MEH-PPV aos radicais livres formados pela irradiação.

Os polímeros condutores tais como o MEH-PPV, podem ser utilizados para detectar baixas doses de radiação gama (abaixo de 10^{-1} Gy) pela dependência do deslocamento do espectro de absorção com a dose aplicada. No estado sólido, polímeros normalmente respondem a altas doses ($> \text{KGy}$), contudo a sensibilidade

do detector pode ser aumentada em soluções, principalmente em solventes do tipo haleto de alquila. O *blueshift* no pico principal de absorção do MEH-PPV depende não somente da dose de irradiação, mas também do solvente utilizado e da concentração da solução. Estas dependências podem ser relacionadas à redução do comprimento efetivo da conjugação do MEH-PPV causados por três possíveis fatores: (a) cisão da cadeia principal devido à interação direta dos raios gama na cadeia principal; (b) a adição de espécies reativas (ex: átomos de halogênio) formados após a absorção da irradiação pelos átomos pesados do solvente nas duplas ligações dos carbonos, presentes nos grupamentos vinil do MEH-PPV; e (c) a quebra da cadeia principal do polímero devido às reações com as espécies reativas, possivelmente nos grupamento vinil.

De acordo com os resultados apresentados, as causas mais prováveis dos deslocamentos são aquelas relacionadas às reações com as espécies reativas, fatores (b) e (c), o que explica a ausência de deslocamentos nas soluções irradiadas de MEH-PPV em tolueno ou em estado sólido em baixas doses. Os resultados encontrados pelos estudos de GPC e PL mostram que ocorre quebra da cadeia. Dessa forma, confirma-se a hipótese (c), mas ainda não há uma definição sobre a importância da hipótese (b). Sugerem-se maiores estudos, em trabalhos futuros, utilizando técnicas de RMN em estado sólido, ou outras, para elucidar tal mecanismo.

Resultados preliminares mostram que outros polímeros condutores também poderiam ser utilizados como dosímetros de baixas doses de radiação. Portanto a compreensão da interação polímero-solvente-irradiação, parcialmente descrita neste

trabalho, é um fator chave para o desenvolvimento de dosímetros baseados em polímeros mais sensíveis.

Capítulo 7

7. Perspectivas de Trabalhos Futuros

Como ações em trabalhos futuros, podem-se elencar alguns itens que ainda poderão desempenhar papel importante no desenvolvimento final de um dispositivo comercial de detecção de radiação gama. São eles:

- 1) Estudo com espectroscopia de Infra Vermelho e Raman com amostras novas e antigas, a fim de se verificar possíveis ligações $C = O$ e $C - Cl$.
- 2) Estudo de Ressonância Magnética Nuclear em outros solventes, em maior concentração para verificação dos tipos de ligações formadas.
- 3) Estudos em MEH-PPV purificado – recristalização
- 4) Utilização de acessório do tipo esfera integradora para medidas de absorção em comprimentos de onda abaixo de 230 nm.
- 5) Utilização de outros polímeros conjugados.
- 6) Utilização de outros conjuntos e misturas de solventes.

Capítulo 8

8. Referências Bibliográficas

-
- ¹ ARSHAK K. , ARSHAK A., ZLEETNI S., KOROSTYNSKA O., IEEE transactions on nuclear science, **51**, 5 (2004)
- ² KRAFT A., GRIMSDALE A.C., HOLMES A.B., Nangew. *Chem. Int.*, **37**, 402, (1998)
- ³ FAVARIM, H. R. Estudos dos processos fotofísicos em heteroestruturas orgânicas que utilizam chaveamento de luz por fotoalinhamento molecular. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, (2006).
- ⁴ COSSIELLO, R. F. - Fotofísica de Polímeros Emissores de Luz: MEH-PPV. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química (2003).
- ⁵ SILVA E. A. B - Estudo das características de polímeros submetidos à radiação e sua aplicação como dosímetro dissertação de mestrado – Dissertação de Mestrado – DFM / FFCLRP – USP (2004).
- ⁶ SILVA E. A. B., BORIN J. F., NICOLUCCI P., GRAEFF C. F. O., Applied Physics Letters **86**, 131902 (2005)
- ⁷ GALVÃO, D. S – Estrutura eletrônica de polímeros conjugados – dissertação de mestrado – IFGW – Unicamp (1985)
- ⁸ HEEGER, A. J. – Light emission from semiconducting polymers: Light-emitting diodes, light-emitting electrochemical cells, lasers and white light for the future – Solid State Communications – **107**, (11), 673-679 (1998)
- ⁹ SILVA, G. B. – Ressonância magnética detectada eletricamente em diodos de Alq₃. Tese de doutorado – DFM – FFCLRP – USP (2004)

- ¹⁰ BURROUGHES, J. H. et al. – Light-emitting diodes based on conjugated polymers – Nature – Vol 347 – 11 October 1990
- ¹¹ Borges, C. A. M. - Processos radiativos e não radiativos em polímeros conjugados emissores. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, 2001.
- ¹² LU, Y. Solitons and Polarons in Conducting Polymers. World Scientific, Singapura, (1987).
- ¹³ BLYTHE, A.R. Electrical Properties of Polymers. Oxford. The Aldem Press. (1979).
- ¹⁴ GUILLET, J. Polymer photophysics and photochemistry. Cambridge University press. Cambridge, (1987).
- ¹⁵ BROUWER, H.J. Semiconduction polymer for light-emission diodes and lasers. Grafisch bedrijf Ponsen & Looijen BV Wageningen. Netherlands, 8-23, (1966).
- ¹⁶ HAGLER, T.W. et al. Enhanced order and electronic delocalization in conjugated polymers oriented by gel processing in polyethylene. Phys. Review B. **44** (16), 8652-8666, (1991).
- ¹⁷ PICHLER, K. Optical spectroscopy of highly ordered poly(p-phenylene vinylene) J. Phys.: Condens. Matter, **5**, 7155-7171, (1993).
- ¹⁸ RAKOVIC, D. et al. Theoretical study of the vibrational spectra in poly(p-phenylene vinylene). Physical Review B, **41** (1), 10744-10746, (1990).
- ¹⁹ CHANDROSS, M. et al. Excitons in poly(para-phenylenevinylene). Phys. Rev.B. **50** (19), 14702-14705, (1994).

- ²⁰ SON, S. et all. Luminescence enhancement by the introduction of disorder into poly(p-phenylene vinylene). *Science*, **260**, 376, (1993).
- ²¹ WANG, W. Z.; SAXENA, A.; BISHOP, A.R. Systematic study of the vibrational properties of poly(phenylene vinylene) and related oligomers. *Phys. Rev. B*. **50**, (9), 6068-6076, (1994).
- ²² HAYASHI S., TAKEDA S., KANETO K., YOSHINO K., MATSUYAMA T., *Synth Met*. **18**, 591. (1987).
- ²³ GUILLET, J., *Polymer photophysics and photochemistry: An introduction to the study of photoprocesses in macromolecules.*: Cambridge University Press, (1985)
- ²⁴ FRIEND, R.H., *et al.*, Electronic excitations in luminescent conjugated polymers. *Solid State Communications*. **102**(2-3): 249-258, (1997)
- ²⁵ FALEIROS M. M, Fotoluminescência excitada no ultravioleta em polímeros conjugados. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, (2001)
- ²⁶ BIRKS J. B., “*Photophysics of aromatic molecules*”, John Wiley & Sons Ltd., New York, (1970)
- ²⁷ TONELLI, A. E. - "NMR Spectroscopy and Polymer Microstructure: The Conformational Connection", VCH Publ., New York (1989).
- ²⁸ LAKOWICKZ, J. R. - "Principles of Fluorescence Spectroscopy", 2nded., Kluwer Academic & Plenum Publications, New York (1999).
- ²⁹ GALVÃO, D. S – Estrutura eletrônica de polímeros conjugados – dissertação de mestrado – IFGW – Unicamp (1985).

- ³⁰ CONWELL E. M.; PERLSTEIN J.; SHAIK S.; Interchain photoluminescence in poly(phenylene vinylene) derivatives PHYSICAL REVIEW B **54**, (4), 2308
- ³¹ KREVELEN V., “*Properties of Polymers*”, Third Edition, Elsevier, London (1990)
- ³² BARTON A. F., “*Solubility parameters*”, Chem. Rev. **75**, 731 (1975)
- ³³ WHITELEGG S.A.; BUCKLEY A.; RAHN M.D.; FOX A.M.; BRADLEY D. D.C.; PALSSON L.O.; SAMUEL I.D.W.; WEBSTER G.R.; BURN P.L.; *Synth. Met.* **2001**, (119), 575.
- ³⁴ HUSER T. et al; PNAS, October 10, , **97**, (21), 11187-1191, 2000
- ³⁵ CHANG R. *et al*; Chemical Physics Letters **317**, 142-152(2000)
- ³⁶ TEKIN E., HOLDER E., KOZODAEV D., SCHUBERT U. S., Adv. Funct. Mater., **17**, 277 (2007)
- ³⁷ F. Hide, M. A. Dias-Garcia, B. J. Schwartz, A. J. Heeger, *Acc. Chem. Res.*, **30**, 430 (1997)
- ³⁸ BRADLEY D. D. C, *Adv. Mater*, **4**, 756 (1992)
- ³⁹ RAM M. K., SARKAR N., BERTONCELLO P., SARKAR A., NARIZZANO R., NICOLINI C., *Synthetic Metals*, **122**, 369 (2001)
- ⁴⁰ MARLETTA A., GONÇALVES V., BALOGH D. T., *Brazilian Journal of Physics*, **34** (2B) (2004)
- ⁴¹ BATTEN J.H., DURAN R.S., *Macromolecules* **31**, 31 (1988)
- ⁴² FOU A.C., ONITSUKA O., FERREIRA M., RUBNER M.F., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **369**, 575 (1995)
- ⁴³ PADDEU S., RAM M.K., NICOLINI C., *J. Phys. Chem. B* **101**, 4759 (1997)

- ⁴⁴ SAKAR N., RAM M.K., SARKAR A., NARIZZANO R., PADDEU S., NICOLINI C., *Nanotechnology* **11**, 30 (2000)
- ⁴⁵ RAM M.K., SUNDARESAN N.S., MALHOTRA B.D., *J. Phys. Chem.* **97**, 11580 (1993)
- ⁴⁶ HAGTING J.G., VORENKAMP E.J., SCHOUTEN A.J., *Macromolecules* **32** (20), 6619 (1999)
- ⁴⁷ ZHENG M., BAI F., ZHU D., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **116**, 143 (1998)
- ⁴⁸ LIU Y., LI Q., XU Y., XUEZHONG JIANG X., ZHU D., *Synth. Met.* **85**, 1279 (1997)
- ⁴⁹ PAL A.J., PALOHEIMO J., STUBB H., *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3909 (1991)
- ⁵⁰ DECHER G., *Comprehensive Supramol. Chem.* **9**, 507 (1996)
- ⁵¹ DECHER G., *Comprehensive Supramolecular Chemistry. Vol. 9*, Pergamon Press, Oxford, 528 (1996)
- ⁵² DECHER G., *Science* **277**, 1232 (1997)
- ⁵³ DECHER G., HONG J.D., SCMITT J., *Thin Solid Films* **210** (211), 831 (1992)
- ⁵⁴ PAL A.J., OSTERGARD T., PALOHEIMO J., STUBB H., *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1137 (1996)
- ⁵⁵ HAGTING J.G., VORENKAMP E.J., SCHOUTTEN A.J., *Thin Solid Films* **65**, 327 (1998)
- ⁵⁶ FOU A.C., ONITSUKA, O. FERREIRA, M.F. RUBNER, HSIEH B.R., *J. Appl. Phys.* **79**, 7501 (1996)

- ⁵⁷ BUTSON M. J., Yu K. N., Cheung T., Metcalfe P. E., Materials Science and Engineering, **41**, 61 (2003)
- ⁵⁸ TAUHATA L., SALATI I.P.A., PRINZIO R.Di., PRINZIO M.A.R.R.Di. – Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos – 5ª revisão agosto/2003 – Rio de Janeiro – IRD/CNEN
- ⁵⁹ BUTSON M. J., YU P.K.N., CHEUNG T., METCALFE P. - Materials Science and Engineering **41**, 61–120(2003)
- ⁶⁰ BRAUN D., HEEGER A. J., Appl. Phys. Lett, **58**, 1982 (1991)
- ⁶¹ GUSTAFSSON G., CAO Y., TREACY G. M, KLAVETTER F., COLINARI N., HEEGER A. J , Nature, **357**, 477(1992)
- ⁶² BHARATHAN J., YANG Y., Appl. Phys. Lett, **72**, 2660 (1998)
- ⁶³ HEBNER T. R., WU C. C., MARCY D., LU M. H. , STRUM J. C, Appl. Phys. Lett., **72**, 519 (1998)
- ⁶⁴ GRAGE M.M.L., WOOD P.W., RUSECKAS A., PULLERITS T., MITCHELL W., BURN P.L., SAMUEL I.D.W., SUNDSTROM V., J. Chem. Phys., **118**, (16), (2003)
- ⁶⁵ INGANAˆS O., BERGREN M., ANDERSSON M. R., GUSTAFSSON G., HJERTBERG T., WENNERSTROˆM O., DYREKLEV P., GRANSTROˆM M., Synth. Met. **71**, 2121 (1995)
- ⁶⁶ GUSTAFSSON G., CAO Y., TREACY G. M., KLAVETTER F., COLANERI N., AND HEEGER A. J., Nature **357**, 477 (1992)
- ⁶⁷ BURROUGHERS J. H., BRADLEY D. D. C., BROWN A. R., HOLMES A. B., Nature **347**, 539 (1990)

- ⁶⁸ ANDERSSON M. R., BERGREN M., GUSTAFSSON G., HJERTBERG T., INGANÄS O., WENNERSTRÖM O., *Synth. Met.* **71**, 2183 (1995)
- ⁶⁹ SIRRINGHAUS H., TESSLER N., FRIEND R. H., *Science* **280**, 1741 (1998)
- ⁷⁰ SAMUEL I. D. W., *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **358**, 193 (2000)
- ⁷¹ DAVENAS J., STEVENSON I., CELETTE N., CAMBON S., GARDETTE J.L., RIVATON A., *Nucl. Instr. and Meth. B* **191**, 653 (2002)
- ⁷² QUARANTA A., VOMIERO A., CARTURAN S., MAGGIONI G., DELLA MEA G., *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **191**, 680 (2002)
- ⁷³ EL-FIKI S. A., EL-WAHAB M. S. ABD., EL-SHERIEF M., NOOH S. A., EL FIKI M. A., *Radiat. Phys. Chem.* **47** (5), 761 (1996)
- ⁷⁴ CHAPIRO A., *Nucl. Instr. and Meth. B* **32**, 111 (1988)
- ⁷⁵ PARTRIDGE R.H., *J. Chem. Phys.* **52**, 2501 (1970)
- ⁷⁶ GRAHAM S.C., FRIEND R.H., FUNG S., MORATTI S.C., *Synthetic Metals* **84**, 903 (1997)
- ⁷⁷ VAN DER VOORDE, *Selection guide to organic materials for nuclear engineering*, CERN, Geneva (1972)
- ⁷⁸ HOLMES-SIEDLE A., ADAMS L., *Handbook of irradiation Effects*, Oxford University Press, New York (1993)
- ⁷⁹ CHARLESBY A., *Atomic Radiation and Polymers*. Pergamorn, Oxford (1960).
- ⁸⁰ CHAPIRO A. *Radiation Chemistry of Polymeric System*, p. 385. Interscience, New York (1962)
- ⁸¹ LARANJEIRA J.M.G., DE AZEVEDO W.M., VASCONCELOS E. A., KHOURY H. J., *Physica E*, **17** (1-4), 666 (2003)

- ⁸² NGUYEN T., DOAN V., SCHWARTZ J. – Journal of Chemical Physics **110**, 8 4068 (1999).
- ⁸³ GRAGE M. M. L. *et al* Journal of Chemical Physics, **118**, 16, 7644 (2003)
- ⁸⁴ COSSIELO R. F., AKCELRUD L., ATVARIS T. D. Z. – J. Braz. Chem. Soc. **16**, (1), 74-86 (2005)
- ⁸⁵ MARLETTA A., GONÇALVES V., BALOGH D. – Brazilian Journal of Physics **34**, (2B), 697 (2004)
- ⁸⁶ DAY M.J., STEIN G., **168** (4276): 644 1951
- ⁸⁷ BOAG J.W., DOLPHIN G.W., ROTBLAT J., Rad. Res. **9** (6), 589 (1958)
- ⁸⁸ BRADSHAW W.W., SPETZLER H.A., CADENA D.G., CRAWFORD G.W., Rad. Res. **17** (1), 11 (1962).
- ⁸⁹ CARRIKER A.W., Rev. of Scie. Inst. **37** (8), 1045 (1966).
- ⁹⁰ CHADWICK K.H., Atompraxis, **15** (3), 181 (1969).
- ⁹¹ YAMAGUCHI C., Nuc. Inst. & Met, **174** (3), 605 (1980)
- ⁹² CHUNG W.H., J. OF APPL. POL. SCI., **26** (7), 2181 (1981)
- ⁹³ YOSHINO K., HAYASHI S., ISHII G., KOHNO Y., KANETO K., OKUBE J., MORIYA T., Kobunshi Ronbunshu, **41** (4), 177 (1984)
- ⁹⁴ HAISHEN J., XIANGDI L., DONGYUAN L., HUAYING B., WENXIU C., Rad. Phys. and Chem. **16** (3), 195-199 (1980).
- ⁹⁵ RAZUMOVA L.L., BYSTRITSKAIA E.V., MOGILEVSKII L.I., TSAKULIN N.P., ZAIKOV G.E., BYKOV E.V., KARPUKHIN O.N., Doklady Akademii Nauk Sssr, **287** (6), 1434 (1986)
- ⁹⁶ KOJIMA T., TANAKA R., Appl. Rad. and Isot. **40** (10-12), 851 (1989)

- ⁹⁷ SWANDIC J.R. - Statistics of Bubble Formation in Bubble Dosimeters. *Radiation Protection Dosimetry* **47**, 559-561 (1993)
- ⁹⁸ MARYANSKI M.J.; SCHULZ R.J.; IBBOTT G.S.; GATENBY J.C.; XIE J.; HORTON D.; GORE J.C. Magnetic resonance imaging of radiation dose distributions using a polymer-gel dosimeter. *Physics in Medicine and Biology*, **39**, (9), 1437-1455 (1994)
- ⁹⁹ MARSDEN J. G., APPLEBY C., A. CCD imaging for optical tomography of gel radiation dosimeters. *Med. Phys.* **26** (11), (1999)
- ¹⁰⁰ MATHER M. L., BALDOCK C. Ultrasound tomography imaging of radiation dose distributions in polymer gel dosimeters: Preliminary study. *Med. Phys.* **30**, (8), (2003)
- ¹⁰¹ MCJURY M, OLDHAM M, COSGROVE V P, MURPHY P S, DORAN S, LEACH M O, WEBB S. Radiation dosimetry using polymer gels: methods and applications. *The British Journal of Radiology*, **73**, 919 – 929 (2000)
- ¹⁰² CONINCKX F., SCHÖNBACHER H. Experience with a new polymer-alanine dosimeter in a high-energy particle accelerator environment. *Appl. radiat. Isot.*, **44**, (1-2), 67-711(1993)
- ¹⁰³ SAYEG J. A., GREGORY R. C. A new method for characterizing beta-ray ophthalmic applicator sources. *Medical Physics* **18**, (3), 453-461 (1991)
- ¹⁰⁴ REHIM F. A., ABDEL GAWAD A. S.; ABDEL FATTAH A. A. A radiochromic dye film for UV dosimetry. *Photochem. Photobiol. A. Chem.*, **64**, (1), 123-131 (1992)

- ¹⁰⁵ KRINS A., DORSCHER B., HENNIGER J., KNUSCHKE P., BAIS A.
Readings of Polysulphone Film after Fractionated and Continuous Exposures to
UV Radiation and Consequences for the Calculation of the Reading Resulting
from Polychromatic UV Radiation. *Radiation Protection Dosimetry* **83**, 303-307
(1999)
- ¹⁰⁶ CHIANG C. K., FINCHER JR C. R., PARK Y. W. HEEGER A. J.,
SHIRAKAWA H., LOUIS E.J., MACDIARMID A. G. – Phys. Rev. Lett. **39**
1098 (1977)
- ¹⁰⁷ STENGER-SMITH J.D., ZARRAS P., MERWIN L.H., SHAHEEN S.E.,
KIPPELEN B., PEYGHAMBARIAN N., *Macromolecules* **31**, 7566 (1998).
- ¹⁰⁸ SCHOLLES, G.D. - Origin of line broadening in the electronic absorption spectra
of conjugated polymers: Three-pulse-echo studies of MEH-PPV in toluene -
PHYSICAL REVIEW B. **61**, (20)
- ¹⁰⁹ BRAZOVSKII S., KIROVA N., BISHOP A. R., KLIMOV V., MCBRANCH
D., BARASHKOV N. N., FERRARIS J. P., *Opt. Mater. (Amsterdam, Neth.)* **9**,
472 (1998).
- ¹¹⁰ GRAHAM S.C., FRIEND R.H., FUNG S., MORATTI S.C. The effect of X-ray
irradiation in poly(p-phenylene vinylene) and derivatives – *Synthetic Metals* **84**,
903-904 (1997)
- ¹¹¹ CHANG R., HSU J. H., FANN W. S., LIANG K. K., CHANG C. H.,
HAYASHI M., YU J., LIN S. H., CHANG E. C., CHUANG K. R., CHEN S. A.,
Chem. Phys. Lett. **317**, 142 (2000).

- ¹¹² ATREYA M, LI S, KANG ET, NEOH KG, MA ZH, TAN KL, AND HUANG W. Polymer Degradation and Stability **65** (2),287-296 (1999)
- ¹¹³ CLOUGH RL. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms **185**, (8), 33 (2001)
- ¹¹⁴ DAVENAS J, STEVENSON I, CELETTE N, CAMBON S, GARDETTE JL, RIVATON A, AND VIGNOUD L. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms **191**, 653-661 (2002)
- ¹¹⁵ FRIEND RH, GYMER RW, HOLMES AB, BURROUGHES JH, MARKS RN, TALIANI C, BRADLEY DDC, DOS SANTOS DA, BREDAS JL, LOGDLUND M, AND SALANECK WR. Nature **397** (6715), 121-128 (1999).
- ¹¹⁶ NGUYEN TQ, MARTINI IB, LIU J, AND SCHWARTZ BJ. Journal of Physical Chemistry B **104** (2), 237-255 (2000)
- ¹¹⁷ NGUYEN TQ, YEE RY, AND SCHWARTZ BJ. Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry **144** (1), 21-30 (2001)
- ¹¹⁸ TRAIPHOL R, CHAROENTHAI N, SRIKHIRIN T, KERDEHAROEN T, OSOTCHAN T, and Maturos T. Polymer, **48**, (3), 813-826 (2007)
- ¹¹⁹ COSSIELLO RF, AKCELROD L, AND ATVARS DZ. Journal of the Brazilian Chemical Society **16**, (1), 74-86 (2005).
- ¹²⁰ CHUNG WH. Journal of Applied Polymer Science **26**, (7), 2181-2184 (1981).
- ¹²¹ DAVENAS J, STEVENSON I, CELETTE N, CAMBON S, GARDETTE JL, RIVATON A, AND VIGNOUD L. Nuclear Instruments & Methods in Physics

Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms **191**, 653-661 (2002).

¹²² CUMPSTON BH, PARKER ID, AND JENSEN KF. Journal of Applied Physics **81**, (8), 3716-3720 (1997).

¹²³ POVICH MJ. Analytical Chemistry **47**, (2), 346-347 (1975)

¹²⁴ RAM MK, SARKAR N, BERTONCELLO P, SARKAR A, NARIZZANO R, AND NICOLINI C. Synthetic Metals **122**, (2), 369-378 (2001).