

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS COMERCIAIS DE POLIPROPILENO E
ESTUDO DE SEUS PROCESSOS DE RELAXAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA
DE FLUORESCÊNCIA

Dissertação de Mestrado

Aluno Walmir Antonio Corradini

Orientadora: Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars

Campinas 1997

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

Corradini, Walmir Antonio
C817c Caracterização de amostras comerciais de polipropileno
e estudo de seus processos de relaxação por espectroscopia
de fluorescência / Walmir Antonio Corradini -Campinas,
[SP : s.n.], 1997.

Orientadora: Teresa Did Zambon Atvars.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Cam-
pinas. Instituto de Química.

1. Polímero. 2. *Pireno. 3. *Antraceno. I. Atvars,
Teresa Did Zambon. II. Universidade Estadual de Campi-
nas. Instituto de Química. III. Título.

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	TI/Unicamp
C817c	
V	
33794	
395198	
	☒
PAGO R\$ 11,00	
DATA 12/05/98	
N.º CPD	

CM-00110699-4

Agradecimentos

À professora Teresa pela orientação, ajuda e paciência

À meus familiares

Ao CNPq pela bolsa de estudos

À FINEP e FAPESP pelo apoio financeiro

Aos amigos do grupo pela ajuda e paciência: Déboras 1 e 2, Márcio, Sahori, Edgardo e Paulo

Aos meus amigos Milene, Patrícia, Renatão, Lucila e Noemi pelas horas agradáveis na Unicamp

A todos os técnicos da Unicamp que colaboraram de alguma forma para a confecção desta tese

Resumo

Amostras de polipropileno comercial foram caracterizadas por difração de raios-X, DSC, Infravermelho (FT-IR), RMN e microscopia óptica, também foram obtidas as temperaturas de relaxação destas amostras por espectroscopia de fluorescência.

As técnicas de caracterização comprovaram o alto grau de isotaticidade das duas diferentes amostras originais, bem como das amostras obtidas por cristalização à partir de solução. A transição da modificação cristalina α_2 para a modificação α_1 pode ser verificada pela relação dos picos II e III dos espectros de difração de Raio-X e pelas curvas de DSC na forma de picos duplos de fusão.

As moléculas luminescentes são inseridas nas amostras de polipropileno, na forma de pó, através de sorção à partir de soluções de antraceno e pireno, para a obtenção dos espectros de fluorescência. A partir dos espectros de fluorescência determinou-se como a intensidade total ou a intensidade relativa das bandas do espectro se modificam com a temperatura, em função disto foram estudadas as relaxações do polipropileno

- Rotação $-\text{CH}_3$ - temperatura na qual os grupos metila começam a se movimentar - 25 a 35 K quando usadas as moléculas de antraceno e pireno.

- Relaxação γ - associada a movimentação de pequenos grupamentos da fase amorfa da cadeia polimérica - 146 a 165 K quando usadas as moléculas de pireno.

- Relaxação β - associada com a movimentação de grupamentos maiores da fase amorfa do polímero - 235 a 255 K quando usadas as moléculas de antraceno e 195 a 215 K quando as de pireno.

- Relaxação α - associada com a movimentação de grupamentos das fases amorfa e cristalina. - 345 a 365 K quando usadas as moléculas de antraceno e 305 a 315 K quando as de pireno.

Abstract

Samples of commercial polypropylene were been characterized by X-ray diffraction, DSC, Infrared (FTIR), NMR and optical microscopy. The temperature of relaxation were attain by fluorescence spectroscopy.

The characterization technics confirmed the high degree of isotacticity of all samples, original and crystallized after reflux. The X-ray diffraction and DSC curves showed the α_2 crystalline modification for the α_1 crystalline modification.

The luminescent molecules were introduced in powder polypropylene samples across sorption of anthracene and pyrene solutions for the attainment of fluorescence spectra. With this spectra, were determined the fluorescence intensity or fluorescence relative of the bands with the variation of the temperature and attained the temperature of relaxation for the polypropylene.

Rotation CH_3 : temperature corresponding to the motion of this group - 25-35 K when were used anthracene and pyrene molecules.

Relaxation γ : associated with the motion of short groups presents in amorphous phase of polymeric chain - 145-165 K when were used pyrene molecules.

Relaxation β : associated with the motion of long groups presents in amorphous phase of polimeric chain - 235-255 K when were used anthracene molecules and 195-215K when were used pyrene molecules.

Relaxation α : associated with the motion of groups in the amorphous a crystalline phase - 345-365 K when were used anthracene molecules and 305-315 K when were used pyrene molecules.

It was not possible to get melt point because instrumental limitation.

Índice

I - Introdução

1.1. Espectroscopia eletrônica de absorção e de emissão	1
1.1.1. Espectroscopia eletrônica do antraceno	5
1.1.2. Espectroscopia eletrônica do pireno	9
1.1.3. Processos de migração de energia	15
1.2. Aplicação da espectroscopia de fluorescência em ciência de polímeros ..	17
1.2.1. Sítios de localização da molécula luminescente na matriz polimérica	18
1.2.2. Relaxações dos polímeros.	20
1.3. Propriedades do polipropileno	23
1.4. Objetivos do Trabalho	27

II - Experimental

2.1. Amostras usadas.....	28
2.2. Instrumentos usados	28

III - Resultados e discussão

3.1. Caracterização das amostras	32
3.1.1. Análise dos espectros de RMN	32
3.1.2. Espectroscopia na região do Infravermelho	36
3.1.3. Análise por Difractometria de raio - X	39
3.1.4. Análise das curvas de DSC	44
3.1.5. Microscopia óptica.....	48
3.1.6. Conclusões parciais sobre a caracterização física do polímero.....	49
3.1.7. Espectroscopia de fluorescência.....	53

3.2. Conclusões	81
-----------------------	----

Anexos

Anexo 1 - Características dos polímeros citados na tabela 1.4	83
---	----

Anexo 2 - Curvas de DSC para as amostras de Polipropileno	84
---	----

Referências	86
-------------------	----

I. INTRODUÇÃO

1.1. Espectroscopia eletrônica de absorção e de emissão

Um processo fotofísico é definido como um processo físico, que não envolve mudança química, conseqüente da excitação eletrônica de uma molécula, ou sistemas de moléculas, pela radiação eletromagnética não ionizante (fótons). Os processos fotofísicos que ocorrem em hidrocarbonetos aromáticos

condensados, como antraceno e pireno, têm sido estudados em detalhes. [1]

Um processo fotofísico unimolecular é o que ocorre em uma molécula isolada na fase de vapor ou em soluções diluídas. Dentre os processos unimoleculares que existem e interessam no estudo das propriedades fotofísicas do antraceno e do pireno tem-se:

- a) Absorção - transição na qual a molécula é excitada de um estado eletrônico de menor energia para um de maior energia pela absorção de um fóton.
- b) Luminescência - transição na qual a molécula decai de um estado de maior energia para um estado de menor energia pela emissão de um fóton. Quando essa transição ocorre entre estados de mesma multiplicidade de spin é chamada fluorescência. Transições entre estados de diferentes multiplicidades de spin são denominados fosforescência.

Transições não radiativas - desativação na qual ocorre a passagem de um estado eletrônico de maior energia para outro de menor energia, sem a emissão de radiação eletromagnética. Transições entre estados de mesma multiplicidade de spin são chamadas de conversão interna, entre diferentes multiplicidades são chamadas cruzamento intersistema.

Para as moléculas do tipo hidrocarbonetos aromáticos condensados como antraceno e pireno, as transições eletrônicas mais importantes envolvem estados eletrônicos singlete, sendo representadas por:

$S_0 \rightarrow S_1$ e $S_0 \rightarrow S_p$; Estes processos de absorção são permitidos por multiplicidade de spin, mas podem ou não ser permitidos por simetria. Nos casos de serem proibidos por simetria, as correspondentes bandas de absorção apresentam-se com estrutura vibracional correspondente à modos normais de vibração com simetria adequada.

$S_1 \rightarrow S_0$; Uma vez no estado eletrônico excitado singlete de menor energia, estas moléculas apresentam emissão de fluorescência cujo tempo de vida é da ordem de poucos nanossegundos para o antraceno à centenas de nanossegundos para o pireno, dependendo do meio. [1]

Podem também decair ao estado eletrônico fundamental através de processos de desativação não-radiativa $S_p \rightarrow S_0$, denominado conversão interna que normalmente ocorre rapidamente.

$S_1 \rightarrow S_0$; conversão interna no estado fundamental que se constitui na supressão intramolecular de S_1 . Os processos de conversão interna envolvem sempre estados de mesma multiplicidade de spin, e são processos unimoleculares que competem com a emissão de fluorescência. O outro tipo de processo unimolecular não-radiativo é aquele que envolve transições entre estados de multiplicidades de spins diferentes e recebe o nome de cruzamento intersistemas. Como é um processo proibido por multiplicidade de spins, é bastante mais lento que a conversão interna. É também um processo pouco importante no caso dos processos fotofísicos do antraceno e do pireno.

Os processos bimoleculares de emissão ou desativação ocorrem em mesma espécie ou de espécies diferentes. A interação entre duas moléculas da

mesma espécie é chamada processo homopolar bimolecular. A interação entre duas moléculas de espécies diferentes é chamada de processo heteropolar bimolecular.

Os vários processos bimoleculares podem ser divididos em:

Processos de perturbação - a interação com uma molécula adjacente pode perturbar os níveis de energia da molécula excitada, modificando suas propriedades e comportamento fotofísico.

Processos de transferência e migração de energia - a interação de uma molécula eletronicamente excitada e uma molécula em estado eletrônico fundamental pode levar a transferência de energia entre as moléculas através de processos radiativos e não radiativos.

Formação de complexo entre duas moléculas no estado eletrônico fundamental - soluções concentradas favorecem a formação de complexos moleculares homopolares, que por sua vez absorvem e emitem luz. Este é, por exemplo o caso de emissão de dímeros.

Interação entre moléculas excitadas - formação de excímeros e excíplexos a partir da associação de uma molécula em estado eletrônico excitado e uma molécula no estado fundamental. [1]

A emissão de fluorescência de determinado sistema pode ser quantificada se forem considerados todos os processos fotofísicos presentes através de uma grandeza denominada rendimento quântico de emissão. [2] Para os processos unimoleculares pode - se definir:





sendo:

A a molécula no estado eletrônico fundamental

$^1A^*$ a molécula no estado eletrônico singlete excitado

$^3A^*$ a molécula no estado eletrônico triplete excitado

k as constantes de velocidade para as transições radiativas e não radiativas (nr)

O rendimento quântico de fluorescência, baseado nos processos descritos acima, pode ser descrito como:

$$\phi_F = k_{sr} / (k_{sr} + k_{snr} + k_{st} + k_{st}^T + k_{snr}^T) \quad (1.1)$$

A intensidade de fluorescência é descrita como:

$$I_F = I_0 \cdot k_1 \cdot \phi_F \quad (1.2)$$

onde:

I_F é a intensidade de fluorescência

I_0 é a intensidade de excitação

k_1 é uma constante de proporcionalidade, depende das condições instrumentais

À baixas temperaturas os processos dependentes da temperatura podem ser desconsiderados, permitindo a simplificação da equação da intensidade de fluorescência (1.1):

$$I_{F0} = k_1 \cdot I_0 \cdot k_{sr} / (k_{sr} + k_{snr} + k_{st}) \quad (1.3)$$

Trabalhando - se as equações 1.1, 1.2 e 1.3 obtêm - se:

$$(I_{F0} / I_F) - 1 = (k_{st}^T + k_{snr}^T) / (k_{sr} + k_{snr} + k_{st}) \quad (1.4)$$

Assumindo - se que k_{st}^T e k_{snr}^T são determinadas por uma relação de Arrhenius:

$$k_x^T = A \exp (-E_a / RT) \quad (1.5)$$

pode-se construir uma curva do tipo $\ln [(I_{F0} / I_F) - 1]$ em função de $1/T$. Essa curva só será linear se $k_{st}^T + k_{snr}^T$ forem desprezíveis e também se as energias de ativação (E_a) forem idênticas para todos os processos. Se $k_{st}^T + k_{snr}^T$ não forem desprezíveis ou possuem energias de ativação diferentes, o gráfico terá a forma não linear. [3]

1.1.1. Espectroscopia eletrônica do antraceno [4,5]

O antraceno pertence a uma classe de hidrocarbonetos aromáticos condensados cujas características mais importantes são a alta eficiência quântica de fluorescência e a boa resolução vibracional dos espectros eletrônicos de absorção e de emissão.

O espectro eletrônico de absorção do antraceno apresenta duas transições eletrônicas na faixa de 25000 a 47000 cm^{-1} (200 a 400 nm). A transição em 25000 cm^{-1} (380 nm), de menor energia, é do tipo ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ (banda β : $S_0 - S_1$), tendo o momento de transição polarizado no plano ao longo do menor eixo molecular (figura 1.1). Essa transição é bem resolvida vibracionalmente, sendo os modos de frequência 390 e 1401 nm os mais intensos.

Outra banda de absorção em 40000 cm^{-1} (260 nm), de maior energia, é do tipo ${}^1B_{3u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ (banda α : transição $S_0 - S_1$), tendo o momento de transição polarizado no plano ao longo do maior eixo molecular. Nessa banda a contribuição vibracional é bastante pequena sendo, portanto, uma transição quase puramente eletrônica. Graças a sua intensidade reduzida (aproximadamente 10% da intensidade da transição ${}^1A_{1g} - {}^1B_{2u}$) essa transição não é observada no espectro eletrônico de absorção.

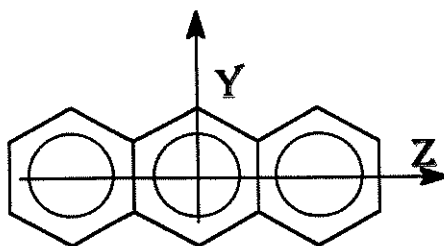


Figura 1.1 - Eixos espectroscópicos da molécula de antraceno. O eixo x é perpendicular ao plano molecular

A emissão do antraceno corresponde à transição ${}^1B_{2u} \rightarrow {}^1A_{1g}$ apresenta uma estrutura vibracional bem resolvida, sendo mais intensos os modos de frequências 403 e 1416 cm^{-1} . Na tabela 1 são mostradas as atribuições das frequências vibracionais do antraceno nos estados eletrônicos ${}^1A_{1g}$ e ${}^1B_{2u}$.

Tabela 1.1 - Atribuições vibracionais para a molécula antraceno [4]

$\Delta\nu$ (cm ⁻¹) * estado eletrônico ¹ A _{1g}	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹) * estado eletrônico ¹ B _{2u}	Atribuição / simetria
403	399	deformação angular do esqueleto, a _g
752	739	deformação angular do esqueleto, a _g
1003	1031	deformação do esqueleto, a _g
1165	1164	deformação do esqueleto e deformação angular CH, a _g
1264		deformação angular CH, a _g
1416	1401	estiramento do C gama, a _g
1567		estiramento CC, a _g
1645		estiramento CC, a _g

* este $\Delta\nu$ corresponde a diferença de números de onda entre a banda 0,0 dos espectros eletrônicos (0-0) e as bandas referentes à progressão vibracional do estado eletrônico fundamental ¹A_{1g} e do primeiro estado eletrônico excitado singlete ¹B_{2u}

O ambiente no qual a molécula de antraceno se encontra vai influenciar a posição das bandas e a resolução vibrônica. Isso é verificado quando se obtém o espectro do antraceno na forma de vapor, na qual se observa um grupo de linhas ao invés de bandas que aparecem quando se tem a emissão da fluorescência de uma solução de antraceno. Esse alargamento pode ser explicado por processos de relaxações intermoleculares, colisões principalmente, pois aumento de temperatura e concentração vão aumentar o número de colisões entre as moléculas do antraceno e alargar sua distribuição de velocidades. Também pode ser citado o efeito Doppler na contribuição do alargamento das bandas de emissão. [6]

O aumento da concentração vai acarretar também a formação de agregados moleculares estáveis no estado eletrônico fundamental (dímeros, trímeros, etc...) e outras espécies estáveis somente no estado eletrônico excitado (excímeros).

No caso de moléculas de antraceno, só é percebida a presença de dímeros em soluções com concentrações superiores a 10^{-4} M, seguido pela formação de agregados maiores. Já a presença de excímeros não é observada. A configuração mais provável para os dímeros de antraceno compreende uma espécie na qual os eixos principais paralelos e os eixos secundários formam, entre si, um eixo de 55° (figura 1.2).

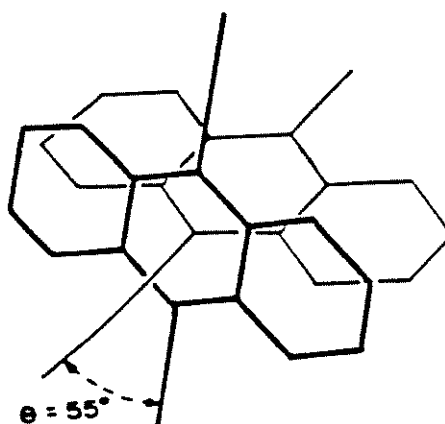


Figura 1.2 - Conformação dos dímeros de antraceno [7]

O aumento da concentração acarreta um aumento da probabilidade que a emissão de uma molécula seja reabsorvida por outra molécula próxima, provocando uma diminuição mais acentuada da intensidade da banda 0-0 (transição puramente eletrônica) em relação as outras bandas. Este efeito é denominado auto-absorção e re-emissão, é causado pela sobreposição parcial das bandas 0-0 de emissão e de absorção e altera as intensidades relativas das bandas vibracionais do espectro de fluorescência. (ver item 1.1.3)

Com o objetivo de estudar os hidrocarbonetos aromáticos, foi desenvolvida uma técnica por Shpolskii em que uma solução muito diluída do hidrocarboneto (um n-alceno) é resfriada à temperatura de -196°C ou

menores. O espectro de emissão obtido é pouco alargado e recebe o nome de espectro quase-linear devido ao fato de que resulta, principalmente, dos efeitos ópticos lineares (absorção e emissão de um fóton, sem efeitos colisionais ou de espalhamento). Para uma melhor resolução dos espectros, deve-se escolher soluto e solvente cujas dimensões dos eixos mais longos da molécula tenham um comprimento semelhante ao comprimento de cadeia.

A tabela 1.2 mostra algumas combinações de soluto e solvente que levam à presença de espectros de fluorescência quase-lineares em baixas temperaturas.

Tabela 1.2 - Combinação de soluto e solvente para obtenção de espectros de emissão quasi-lineares.[4]

Molécula de soluto	comprimento molecular (Å)	molécula de solvente	comprimento molecular (Å)
pireno	7,0	n-hexano	8,75
naftaleno	7,2	n-pentano	7,36
antraceno	10,0	n-heptano	10,0
3,4 - benzo-pireno	10,0	n-pentano / n-octano	10,0 / 11,0
tetraceno	12,8	n-nonano	12,8

1.1.2. Espectroscopia eletrônica do Pireno [8]

A molécula de pireno pertence ao grupo pontual D_{2h} . Suas coordenadas x, y e z pertencem respectivamente as representações irredutíveis B_{3u} , B_{2u} , B_{1u} , sendo que o primeiro e o segundo estados eletrônicos excitados singlete são classificados como $^1B_{3u}$ e $^1B_{2u}$, sendo polarizados ao longo do menor e maior eixo molecular, respectivamente.(Figura 1.3)

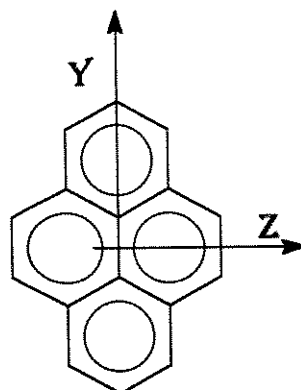


Figura 1.3. Eixos espectroscópicos do pireno. O eixo x é perpendicular ao plano da molécula.

A primeira transição eletrônica do espectro de absorção ocorre entre os estados ${}^1B_{3u} \leftarrow {}^1A_{1g}$, embora permitida por simetria, é muito fraca. A fluorescência do pireno ($S_1 \rightarrow S_0$) mostra polarização misturada e isso tem sido interpretado como uma mistura do primeiro estado eletrônico S_1 com o segundo estado eletrônico S_2 , devido à pequena diferença de energia entre estes dois estados eletrônicos (aproximadamente 3000 cm^{-1}).

Alguns autores tem discriminado os diferentes picos vibracionais do espectro de fluorescência do pireno com a indicação de I a V conforme mostrado na figura 1.4. Como pode ser notado na tabela 1.3 o espectro do pireno apresenta bandas vibracionais permitidas (b_{1g}) e proibidas (a_g) por simetria.

Tabela 1.3 - Principais bandas vibracionais do espectro de fluorescência do pireno [8]

pico	λ (nm)	ν (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1}) *	banda no Raman e infravermelho	modo de vibração e tipo de simetria **
I	372,51	26845	0	0-0	
	378,23	26439	406	0-406 (R)	$a_g (\omega)$
II	378,95	26389	456	0-456 (IV)	$b_{1g} (\tau)$
	379,58	26345	500	0-500 (IV)	$b_{1g} (\tau)$
III	383,03	26108	737	0-737 (IV)	$b_{1g} (\kappa)$
	384,00	26042	803	0-803	$a_g (\kappa)$
	387,99	25774	1071	0-1071 (R)	$a_g (\delta)$
IV	388,55	25737	1108	0-1108 (R)	b_{1g}
	389,08	25702	1143	0-1143 (R)	$a_g (\delta)$
	390,42	25613	1232	0-1232 (R)	$a_g (\delta)$
	391,80	25523	1322	0-1322 (R)	$(a_g + b_{1g}) (\kappa)$
	392,49	25478	1367	0-1367 (R)	b_{1g}
	392,85	25455	1390	0-1390 (R)	$a_g (\omega)$
V	393,09	25439	1406	0-1406 (R)	$a_g (\omega)$
	395,34	25295	1551	0-1551 (R)	a_g
	396,04	25250	1595	0-1595 (R)	$b_{1g} (\omega)$

* - Diferença de energia entre a banda vibracional e a transição puramente eletrônica.

** - sendo: ω : "rocking" dos átomos carbônicos, δ : deformação simétrica no plano, κ : estiramentos simétrico e anti-simétrico.

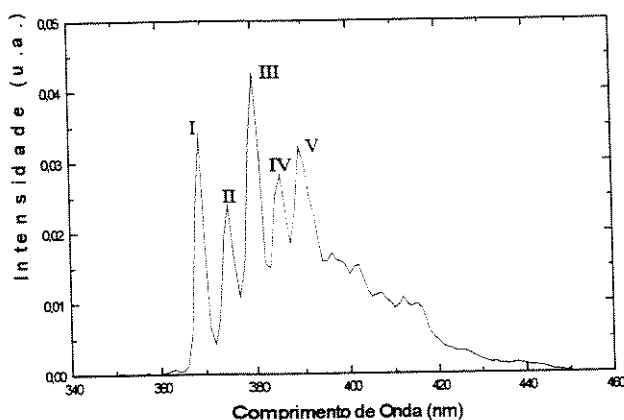


Figura 1.4 - Espectro de pireno com seus picos discriminado

A molécula de pireno é uma das poucas entre os hidrocarbonetos condensados que apresentam bandas significativamente finas (bandas vibrônicas) no espectro de fluorescência em solução. Na ausência de qualquer interação entre solvente e soluto, as intensidades relativas dessas bandas vibrônicas no espectro de emissão de fluorescência são governadas pela posição relativa da superfície de energia potencial do estado eletrônico singlete excitado relativamente ao estado eletrônico fundamental e pelo princípio de Franck-Condon. Isso é mostrado na figura 1.5, na qual são mostrados quatro espectros de emissão de fluorescência de pireno em soluções diluídas em solventes de diferentes polaridades.

Pode-se concluir, pela análise dos espectros, que a intensidade vibracional das estruturas finas sofrem perturbações quando o pireno está disperso em solventes com polaridades diferentes. Essas perturbações podem ser medidas em termos da relação entre as bandas I e III, onde a banda I corresponde ao decaimento $S_1 \rightarrow S_0$ com estados vibracionais fundamentais dos dois estados eletrônicos ($v=0$) e a banda III, $S_1 \rightarrow S_0$ para os estados vibracionais 0 de S_1 e 1 de S_0 ($v=1$). Essa variação na relação é um exemplo da intensificação de bandas proibidas por simetria em solventes polares,

denominado efeito Ham, que normalmente ocorre em todos os hidrocarbonetos aromáticos.

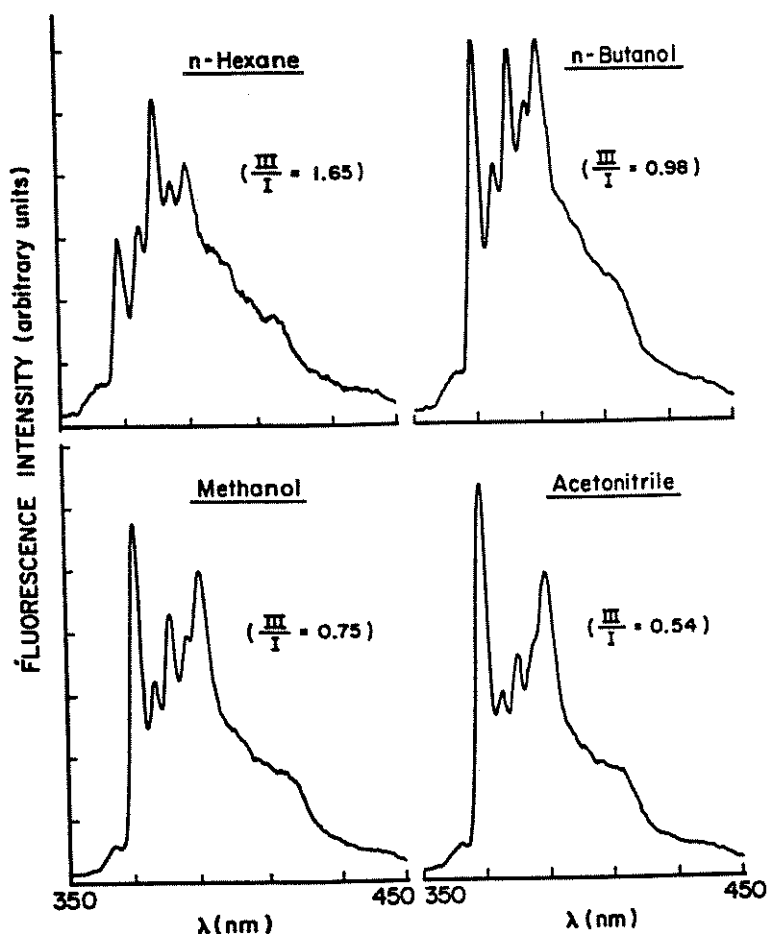


Figura 1.5 - Espectros de fluorescência do pireno em diversos solventes. [8]

O pireno em soluções concentradas apresenta no espectro de emissão de fluorescência, uma banda larga e desestruturada (na região acima 470 nm) consequente da formação de excímeros, dímeros excitados provenientes da colisão entre uma molécula no estado eletrônico excitado ($^1M^*$) com outra molécula no estado eletrônico fundamental (1M).



Por ser estável somente no estado eletrônico excitado, os espectros de absorção não conseguem perceber existência de excímeros, dizendo-se, portanto, que são espécies nas quais o estado eletrônico excitado é dissociativo. Quanto maior a concentração, maior a quantidade relativa de excímeros, sendo que o rendimento quântico relativo da fluorescência de excímeros em relação aos monômeros (moléculas isoladas) é dado pela equação 1.6, para sistemas em soluções. [9]

$$\phi_{FD} / \phi_{FM} = q_{FD} [{}^1M] / q_{FM} [{}^1M]_h \quad (1.6)$$

onde:

ϕ_{FD} = rendimento quântico de fluorescência do excímero.

q_{FD} = eficiência quântica da fluorescência do excímero.

ϕ_{FM} = rendimento quântico de fluorescência do monômero.

q_{FM} = eficiência quântica da fluorescência do monômero.

Pela equação 1.6 quanto maior a concentração de pireno, maior a desativação de fluorescência da molécula isolada (monômero) pela presença do excímero. Tal fenômeno é bastante comum em hidrocarbonetos aromáticos e seus derivados. Na figura 1.6 é mostrada a variação da emissão de fluorescência do excímero (larga e desestruturada) em função da concentração da solução.

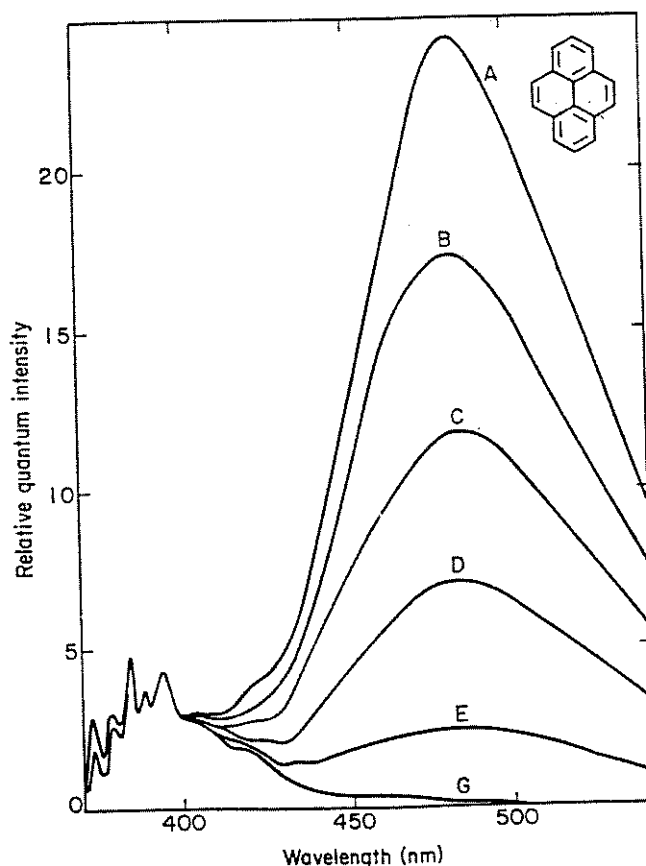


Figura 1.6 - Espectro de fluorescência de soluções de pireno em ciclohexano. A: 10^{-2} M ; B: $7,75 \cdot 10^{-3}$ M; C: $5,5 \cdot 10^{-3}$ M; D: $3,25 \cdot 10^{-3}$ M; E: 10^{-3} M; G: 10^{-4} M [9]

1.1.3. Processos de migração de energia [10]

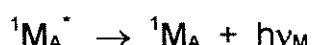
O processo de doação de energia de excitação eletrônica de uma molécula, ou grupo de moléculas, aromáticas para outra molécula, ou grupo de moléculas, de mesma espécie é denominado migração de energia. Este processo pode ocorrer entre duas moléculas distintas (intermolecular) ou entre grupos distintos da mesma molécula (intramolecular) como por exemplo a migração de excitação entre os segmentos de um polímero contendo grupos aromáticos.

A migração de energia pode ocorrer via um processo radiativo, envolvendo a emissão de um fóton pela molécula doadora e a absorção do

mesmo por uma molécula receptora. Também pode se dar através de um processo não radiativo, ocasionado pela interação entre as moléculas doadora e receptora durante o tempo em que a molécula doadora estiver excitada, antes da emissão do fóton.

Os principais mecanismos de migração de energia de uma molécula excitada doadora ($^1M^*$) a uma molécula receptora (1M) no estado eletrônico singlete fundamental são:

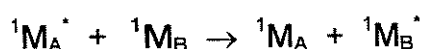
a - Migração radiativa



b - Migração colisional



c - Migração não - radiativa - (troca de elétron)



d - Migração não radiativa - (interação Coulombica)



Para os casos a e d a migração entre as moléculas ocorre devido à uma sobreposição do espectro de emissão da molécula doadora e o espectro eletrônico de absorção da molécula receptora. Já os casos b e c as moléculas estão muito próximas e a transição não muda o momento de spin. A migração,

neste caso, pode ocorrer radiativamente, colisionalmente, por troca eletrônica e por interação Coulômbica.

A migração de energia através de um processo radiativo tem a probabilidade de ocorrência dada por:

$$a_{DR} = (2,303 [{}^1M] x / q_{FM}) \int F_D(v) \epsilon_M(v) dv \quad (1.7)$$

onde:

[1M] é a concentração molar do receptor

x é a espessura da amostra

a_{DR} é a integral que representa a sobreposição do espectro de fluorescência do doador $F_D(v)$ e o espectro de absorção do receptor $\epsilon_M(v)$.

Outro modo de transferência de energia é a não radiativa do tipo Förster, na qual a probabilidade depende da distância de separação entre as duas moléculas através da equação:

$$\epsilon_{ef} = R_o^6 / R_o^6 + r^6 \quad (1.8)$$

r = distância entre doador e receptor

R_o = distância em que as probabilidades para o processo de transferência e para o processo radiativo são as mesmas.

1.2. Aplicação da espectroscopia de fluorescência em ciência de polímeros [11]

O emprego da espectroscopia de fluorescência como ferramenta para o estudo de polímeros tem aumentado muito ultimamente. Esse crescimento pode ser constatado pelo emprego da técnica por grupos que a utilizam não para o desenvolvimento dela em si, mas como ferramenta para outros fins.

O emprego dessa técnica para estudo e desenvolvimento em polímeros tem como objetivo; o interesse nas propriedades fotofísicas intrínsecas dos polímeros que possuam grupos fluorescentes. O maior interesse está nas características dos grupos fluorescentes como os polímeros de poliestireno, polivinilnaftaleno e polimetacrilatos aromáticos.[12,13] A espectroscopia de fluorescência do estuda a formação de excímeros, migração ou transferência de energia e o comportamento de cada polímero na desativação da fluorescência. Outra aplicação da espectroscopia de luminescência é o estudo dos próprios sistemas poliméricos, onde moléculas que sofram fluorescência são usadas como sensores (sondas) no polímero. Uma sonda adequada, com a espectroscopia conhecida, pode levar a um detalhado nível de informações a respeito das características das macromoléculas. Em sistemas biológicos, por exemplo, essas sondas fornecem informações sobre hidrofobicidade em proteínas, polaridade local em interfaces água-membrana, distâncias da interação antígeno-anticorpo e outros tantos aspectos de sistemas morfológicos e dinâmicos.

Como o princípio da fluorescência está baseado na interação entre a sonda e o polímero, qualquer alteração nessa interação vai ocasionar uma variação no espectro de fluorescência da sonda. Baseado nesse fato, foram feitas soluções de antraceno e pireno para imersão de polipropileno. Desse sistema polimérico é obtida a fluorescência de estado estacionário para o estudo das temperaturas de relaxação do polímero, além da história térmica do mesmo.

1.2.1. Sítios de Localização da Molécula Luminescente na Matriz Polimérica [14]

Para discutir como se inserem as moléculas fluorescentes em uma matriz polimérica semi-cristalina, levou-se em conta o modelo de Peterlin. [15]

Neste caso se considera que as moléculas luminescentes, depois da sua sorção pela matriz polimérica, podem estar dispersas em quatro tipos de sítios

distintos. Esses sítios são mostrados na figura 1.6, onde tem-se um desenho esquemático da região cristalina lamelar e região amorfa presentes no esferulito.

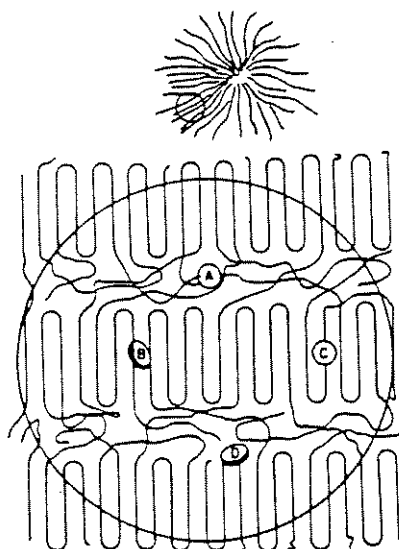


Figura 1.7 - Possíveis sítios do polímero semi-cristalino onde uma sonda luminescente pode ser encontrada [16]

- (A) - fase amorfa
- (B) - interior dos cristais
- (C) - superfície lateral dos cristais (região de interface cristalino-amorfa)
- (D) - superfície de dobra cristalina (folded)

Apesar das quatro possibilidades poderem ocorrer, tem sido proposto que somente os sítios da fase amorfa (A) e a superfície dos cristais (C) são ocupados pela sonda. Naturalmente tal fato é decorrente da facilidade com que as moléculas sondas são sorvidas nestes sítios. No interior dos cristais (B) não são encontradas sondas como já foi constatado por medidas de difração de

raio-X e relaxação dielétrica. [16] Nas dobras do cristal (D), a rugosidade impossibilita a sorção da sonda.

Para polímeros na forma de filmes ou fibras, após estiramento, ocorre a reorganização dos cristais ocasionando o surgimento de um novo sítio no polímero: regiões próximas a superfície do filme (ou fibra) que também estão sujeitos a sorção de sondas luminescentes. [13]

Apesar deste modelo proposto, diversos estudos tem sido realizados recentemente, mostrando que estes sistemas micro-heterogêneos apresentam estruturas complexas e que as sondas luminescentes ou fotoquímicas podem monitorar estas diferenças. [17-19]

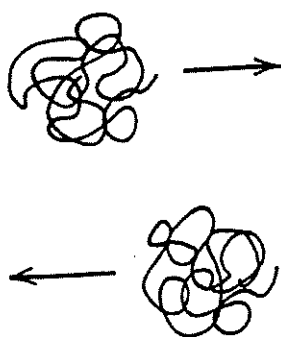
Neste trabalho vamos considerar que as sondas fluorescentes (antraceno e pireno) poderão estar distribuídas tanto na região amorfa, quanto na interface cristalino-amorfa e como consequência disto, todos os processos de desativação que venham a sofrer devem ser resultado destes dois tipos de micro-ambientes.

1.2.2. Relaxações dos polímeros [20]

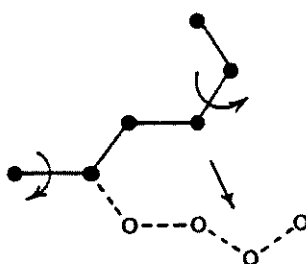
Movimentos da cadeia polimérica podem envolver uma grande variedade de movimentos específicos de átomos ou grupos de átomos pertencentes a molécula. Os movimentos em menor escala são aqueles de vibrações atômicas, enquanto que em escala macroscópica, o movimento da cadeia polimérica é observado como fenômeno de fluxo de um fluido.

Quanto aos tipos de movimento macroscópico, estes podem ser classificados em:

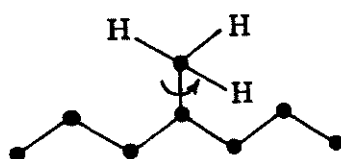
A - Movimento de translação do centro de massa do polímero.



B - Rotação segmentada derivada da rotação interna ao redor de ligações covalentes da cadeia do polímero.



C - Rotação de grupos funcionais ligados a cadeia principal



Alguns autores acreditam que a rotação segmentada está associada com a temperatura de transição vítrea e com o fluxo viscoso do polímero fundido, consistindo de unidades que podem conter de 10 a 20 monômeros.[21,22]

Partindo da temperatura do zero absoluto e fazendo com que a temperatura aumente, rotações ou oscilações dos átomos, em pequena escala, são observadas. Isso provoca também o aumento do volume livre do polímero que serão perceptíveis em temperaturas particulares chamadas Temperaturas de Relaxação, elas vão detectar o movimento de grupos específicos da

macromolécula. Estas temperaturas de relaxação referentes a movimentações de átomos ou grupo de átomos podem ser detectadas por alguns métodos físicos como relaxação dielétrica e relaxação dinâmico-mecânica.

Convencionou-se, para um polímero semi-cristalino, designar as temperaturas de relaxações, em ordem decrescente de temperatura à partir da temperatura de fusão de: T_α , T_β , T_γ ,...[23]

Os movimentos de rotação de grupos ligados a cadeia principal são observados em temperaturas mais baixas e são chamados de relaxação γ (T_γ). As próximas transições observadas, em ordem crescente de temperatura, são referentes ao movimento de segmentos de cadeia (com aproximadamente 20 a 50 átomos de carbono), e são denominadas relaxação β (T_β). Já próxima a temperatura de fusão está localizada a relaxação α (T_α) que envolve os movimentos tanto da parte cristalina quanto da amorfa do polímero semi-cristalino. Para o polipropileno, à baixas temperaturas (relaxação γ) a relaxação é atribuída ao começo do movimento de segmentos pequenos de cadeia na parte amorfa do polímero. Uma comparação que tem sido feita é que em polietileno a relaxação γ ocorre em aproximadamente 165 K, enquanto que em polipropileno (PP) amorfo esta aparece em cerca de 235 K. Essa grande variação, entre esses polímeros estruturalmente parecidos, pode ser resultado direto da dificuldade de rotação da cadeia principal causado pela presença dos grupos metila em todos os outros átomos de carbono. [24] Outros autores, entretanto, associam a rotação dos grupos metila à temperatura da relaxação γ . [25]

A tabela 1.4 fornece alguns valores para as temperaturas de relaxações α , β e γ , temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de rotação dos grupos $-CH_3$ para o polipropileno, bem como o tipo de método usado para a determinação. Conforme se pode verificar existem divergências entre as atribuições das temperaturas referentes a cada tipo de processo de relaxação, quer entre experimentos usando a mesma técnica, quer entre experimentos usando técnicas diferentes. [24-33] Este fato é comum na área de estudos de

relaxações em polímeros e pode dever-se tanto ao uso de amostras diferentes do polímero quanto às sensibilidades diferentes das técnicas.

No apêndice 1 estão apresentadas as características dos polímeros citados nas referências [24-33].

Tabela 1.4 - Valores das temperaturas de relaxações α , β e γ , Tg e rotação do grupo metila para o polipropileno relatadas na literatura

-CH ₃ (K)	T _{γ} (K)	T _{β} (K)	T _{α} (K)	Tg (K)	Método utilizado
153	235	285	350	-	DMA [24]
-	-	293	373	258	DMA [26]
77	-	-	-	-	Ressonância Magnética de Próton [27]
-	-	325	375	-	Tempo de relaxação spin - rede [28]
-	-	-	-	253	DMA [29]
-	-	270	343	-	DMA [30]
-	-	268	343	260	DMA [31]
-	-	325	375	-	Tempo de relaxação spin - rede [32]
-	153	273	333	-	DMA [33]
-	20	193	413	260	- [25]

1.3. Propriedades do polipropileno [34]

O polipropileno é um polímero sintético que consiste de um grupo de macromoléculas de diferentes comprimentos, com sua massa molar distribuída dentro de uma larga faixa de valores.

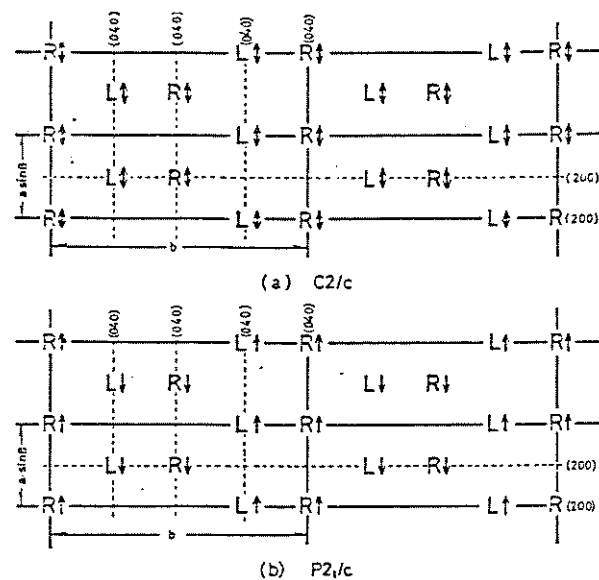
Vários graus de ordem podem ser encontrados no polipropileno, sendo o primeiro referente ao monômero de partida. A abertura da ligação dupla, na polimerização, resulta na formação de um carbono assimétrico. Isto pode gerar macromoléculas isotáticas, onde uma seqüência de unidades monoméricas se repetem com a mesma configuração. Uma sucessão de configurações alternadas vai originar a molécula sindiotática e sucessões aleatórias de diferentes configurações fornecem a estrutura atática. Devido a interação estérica dos grupos metila, a cadeia isotática assume uma configuração helicoidal de simetria ternária, isto é, repete-se após três unidades monoméricas. Desse modo, quatro arranjos helicoidais são possíveis; duas conformações voltadas para a direita com inclinações opostas do grupo metila na cadeia e duas conformações voltadas para a esquerda. A cadeia sindiotática tem simetria quaternária.

A ordem espacial do polipropileno isotático cristalino é monoclinica, contendo 12 unidades monoméricas por cela unitária e com uma densidade cristalográfica de $0,936 \text{ g/cm}^3$. A célula unitária da forma cristalina sindiotática é ortorrômbica; contém 48 unidades monoméricas, com densidade cristalográfica de $0,91 \text{ g/cm}^3$.

A principal forma cristalina do polipropileno isotático é a forma α , composta por cadeias com as três hélices dispostas em camadas paralelas, onde cada cadeia que está voltada para a direita é seguida por uma voltada para a esquerda. A cela monoclinica tem os parâmetros: $a = 6,65 \text{ \AA}$, $b = 20,96 \text{ \AA}$, $c = 6,50 \text{ \AA}$ e $\beta = 99,33^\circ$ no grupo espacial C2/c. Duas modificações estruturais de forma cristalina α , denominadas α_1 e α_2 podem ser obtidas quando o polipropileno isotático se cristaliza por tratamentos térmicos específicos. A forma α_1 , obtida pela cristalização rápida a partir do fundido, é caracterizada pelo grupo espacial C2/c. A forma α_2 pertence ao grupo espacial P2₁/c, sendo conseguida pela cristalização do polímero sob condições térmicas controladas.

[35]

O polipropileno cristalizado na estrutura cristalina α monoclínica pode apresentar as formas α_1 e α_2 com dois tipos de ordenamento dos grupos $-\text{CH}_3$ relativamente à hélice do polímero, conforme mostrado na figura 1.8.



Hélice; R: estrutura voltada para a direita, L: estrutura voltada para a esquerda
 $\text{CH}-\text{CH}_3$; $\uparrow$: cadeia up, $\downarrow$: cadeia down
 $\updownarrow$: cadeias up e down

Figura 1.8 - Estrutura esquemática das formas (a) α_1 e (b) α_2 . [35]

A figura 1.9 ilustra a unidade da célula para a forma α_2 .

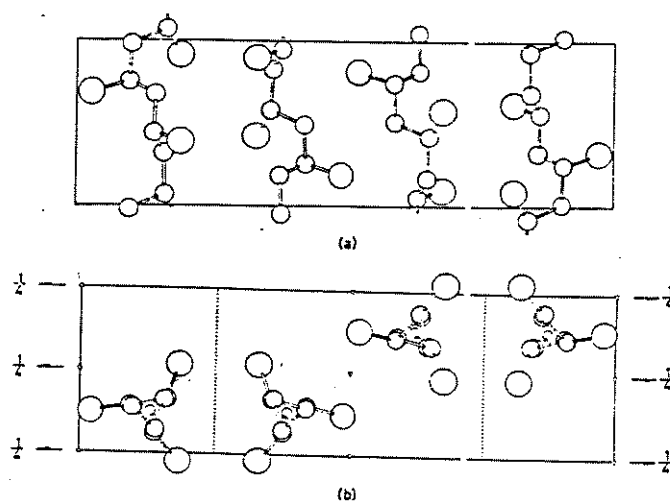


Figura 1.9 - Unidade da célula da forma α_2 . (a) projeção no plano (100), (b) projeção no plano (001). [36]

A estrutura α_2 (estrutura ordenada limite) pode ser construída por cadeias dobradas (duplas) de moléculas helicoidais onde, cada camada dobrada é repetida dentro de centros adjacentes de simetria (os quais transformam cadeias “up” em cadeia “down”). O limite desordenado, chamado α_1 , corresponde a camadas dobradas do tipo descrito acima. Cada cadeia dobrada é repetida dentro de uma adjacente, pela mudança por translação ou por centro de simetria (figura 1.9).

Outras formas cristalinas, tais como β , γ e esmética também são encontradas. A forma esmética é obtida pelo rápido resfriamento do polímero à baixas temperaturas. Ela consiste de conformação das moléculas em forma de hélice, sem uma faixa larga de ordem cristalina. A forma β é obtida pelo rápido resfriamento da forma α entre 100 e 130 °C. Cristalização à altas pressões fornece a forma γ ; e o aquecimento converte estas duas formas na forma α que é a mais estável.

A cristalização do polipropileno ocorre sob certas condições nas quais se verificam agregados cristalinos, chamados esferulitos, cujas dimensões podem variar de poucos à 100 μm . Essas dimensões vão depender das condições de cristalização.

O polipropileno tem grande resistência a agentes químicos; se solubiliza em compostos alifáticos com ponto de ebulição alto e hidrocarbonetos aromáticos à altas temperaturas. Contudo, ele é atacado por agentes oxidantes fortes como H_2SO_4 concentrado e HNO_3 fumegante. O átomo de carbono terciário presente na cadeia vai permitir que o oxigênio reaja com o polímero provocando quebra da cadeia. A reatividade do polímero pode ser usada para a melhoria de suas características. Por exemplo, usa-se sua reatividade com peróxido para, através de quebra das cadeias, estreitar a faixa de massa molar de uma amostra e melhorar sua compatibilidade com outros materiais. [34]

A temperatura de fusão termodinâmica para uma amostra pura e totalmente cristalina de polipropileno é cerca de 187°C. Esta temperatura é aproximadamente 23 a 28°C maior que as temperaturas determinadas em

amostras comerciais sob condições normais de análise. A temperatura de transição vítrea (T_g) varia muito com as diferentes técnicas de medidas e com a taticidade do polímero. Para o polipropileno isotático os valores citados na literatura da T_g estão na faixa entre -13 a 0°C, e para o atático está faixa é de -18 a -5°C. A entalpia de fusão (ΔH) da forma isotática é citada na faixa de 63 a 260 J/g (15 - 62 cal/g) dependendo das condições da análise. [34]

1.4. Objetivos do Trabalho

São dois, bem distintos, os objetivos deste trabalho:

1- Caracterização de amostras comerciais de polipropileno fornecidas pela Aldrich Chemical Co e pela OPP Petroquímica, com relação a sua taticidade e morfologia usando técnicas como Ressonância Magnética Nuclear (RMN) , Espectroscopia na região do Infra-vermelho (FT - IR) e análise da morfologia através de foto-micrografias ópticas. Estas duas amostras foram submetidas a refluxo por 3 horas à uma temperatura de 120 °C. O efeito disto nas amostras é estudado por técnicas como análise das curvas de DSC e Difração de raios-X.

2 - O emprego das técnica de espectroscopia de fluorescência para a determinação das temperaturas de relaxação das amostras de polipropileno, usando como moléculas fotoluminescentes o antraceno e o pireno

II- EXPERIMENTAL

2.1. Amostras Usadas

As amostras usadas nesse trabalho foram de dois tipos de polipropileno comerciais, na forma de pó. Um fabricado pela Industria Aldrich Chemical Co. que será designado PPa cujas características são: $n_D^{20} = 1,4900$, $d = 0,850$, lote N° 00115EZ e catálogo N° 18.238-9. O outro polipropileno é fornecido pela Industria OPP Petroquímica e será designado PPc do qual não se tem informações de suas características.

O PPc, por problemas de armazenagem, foi purificado por imersão em clorofórmio com agitação por quatro horas, em seguida, imersão em n-hexano com agitação por mais quatro horas.

Os dois tipos de polipropileno foram submetidos a um sistema de refluxo, para sua dissolução, sendo que 1 g do polímero e 50 ml de xileno foram aquecidos lentamente até a dissolução do polímero. O refluxo foi mantido por três horas e, em seguida, a solução foi colocada para resfriar em placas de Petri. Este procedimento produziu um sólido opaco e quebradiço na forma de placas. Para todos os ensaios, esses polímeros foram macerados e usados na forma de pó.

Os nomes das quatro amostras serão abreviadas para um melhor entendimento no texto. O polipropileno da Aldrich sem refluxo será chamado PPap e o refluxado, PPar. O polipropileno da OPP Petroquímica purificado será chamado PPcp e o refluxado, PPcr.

2.2. Instrumentos Usados

Os difratogramas de raio-X foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XD-3^a, com fonte de $\text{CuK}\alpha$ e uma voltagem de 35 kV e corrente de 25 mA.

Utilizou-se varredura de 2θ de 5° a 50° . As amostras na forma de pó foram colocadas em um suporte de alumínio.

As curvas termogravimétricas foram obtidos por um Calorímetro Diferencial de Varredura modelo General V4.1c DuPont 2000. A faixa de temperatura foi de -50°C até 200°C , sendo a taxa de aquecimento de 10°C por minuto para uma massa de aproximadamente 5,0 mg de amostra na forma de pó inserida em uma “panela” de alumínio dentro do equipamento. Para cada amostra foram feitas duas varreduras, com resfriamento rápido entre elas, sob fluxo de nitrogênio (tempera).

Os espectros na região do infra-vermelho foram obtidas no aparelho PERKIN ELMER 16 PC - FTIR com uma resolução de 2 cm^{-1} , e varredura de 32 scans e faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras foram preparadas na forma de pastilhas de KBr.

Os espectros de próton e de carbono 13 foram feitos no aparelho BRUKER AC 300 com frequência de 300Mhz para as amostras PPap e PPcp. Na obtenção do espectro de ressonância de próton a faixa de deslocamento químico varrido foi de 0,4 a 10 ppm, permitindo a obtenção das ressonâncias do próton do polipropileno e do solvente. Na obtenção do espectro de ^{13}C desacoplado, a faixa de deslocamento químico foi de 10 a 150 ppm.

Para a análise de RMN foi preparada uma mistura de 100 mg do polímero, 5 ml de o-diclorobenzeno e 100 mg de $\text{Cr}(\text{acac})_3$ (tris-acetil acetonato de cromo III). Essa mistura foi aquecida suavemente até a homogeneização completa, sendo então adicionado 0,5 ml de benzeno deuterado. [37]

A análise da morfologia foi feita em um microscópio óptico, CBA - K com ponto de fusão, sendo acompanhadas a fusão e a recristalização do polímero com registro fotográfico.

Uma pequena quantidade de polímero é colocado em uma lâmina de microscópio que é aquecida até a fusão do polímero, deixando-se em seguida, resfriar ao ambiente. Acompanhou-se o processo de fusão e recristalização das diferentes amostras de polipropileno, com e sem as sondas fluorescentes.

Os espectros de fluorescência foram obtidos em um espectrofluorímetro, composto por vários módulos, cujo esquema é mostrado na figura 2.1, sendo as amostras colocadas em um criostato acoplado a um compressor operando na faixa de temperatura de 15 K a 405 K com intervalo de 10 K entre cada corrida. Foram feitas duas varreduras com um resfriamento entre elas. O espectro obtido em cada temperatura constava de um tempo total de processamento de 7 minutos, sendo 3 minutos para aquecimento, à partir da temperatura anterior, e de 4 minutos para a varredura.

Para a preparação para medidas dos espectro de fluorescência 0,5 g do polímero foi misturado, em um béquer, com 20 ml de uma solução 10^{-4} M de antraceno em diclorometano. Deixou-se o polímero por 3 horas com agitações periódicas. Depois de seco, uma pequena quantidade de amostra é colocada em um tubo de vidro e selado. O mesmo processo foi feito para sorção de pireno no polipropileno, sendo neste caso imerso em uma solução 10^{-4} M de pireno em diclorometano.

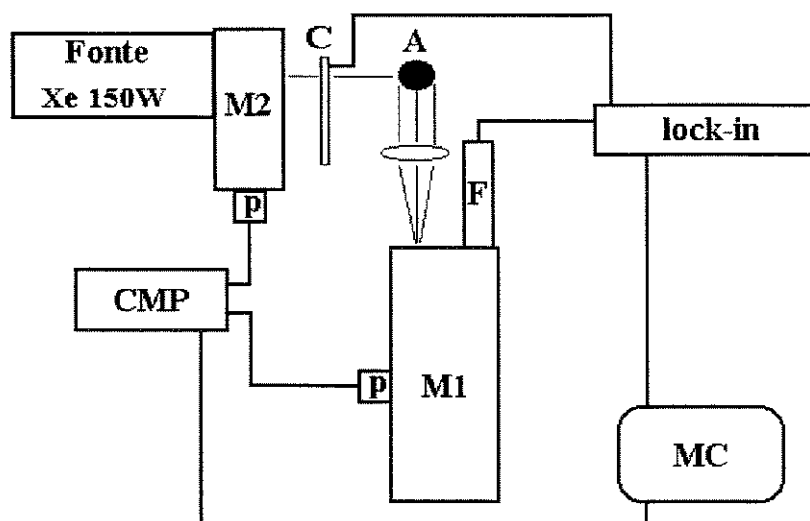


Figura 1 M1 e M2-monocromadores de emissão e excitação; P-motores de passo; C-obturador eletromecânico; A-criostato; CMP-controlador de motores; MC-microcomputador.

Figura 2.1 - M1 e M2 - monocromadores de emissão e excitação; p - motores de passo; C - obturador eletromecânico; A - criostato; CPM - controlador de motores; MC - microcomputador. [6]

III. RESULTADOS e DISCUSSÃO

3.1. Caracterização das Amostras

3.1.1. Análise dos espectros de RMN

a. próton ^1H

Nas figuras 3.1 e 3.2 estão mostrados os espectros de RMN de próton do PPap e do PPcp, respectivamente, referentes ao polipropileno porque nenhuma outra banda que não a do solvente foi observada.

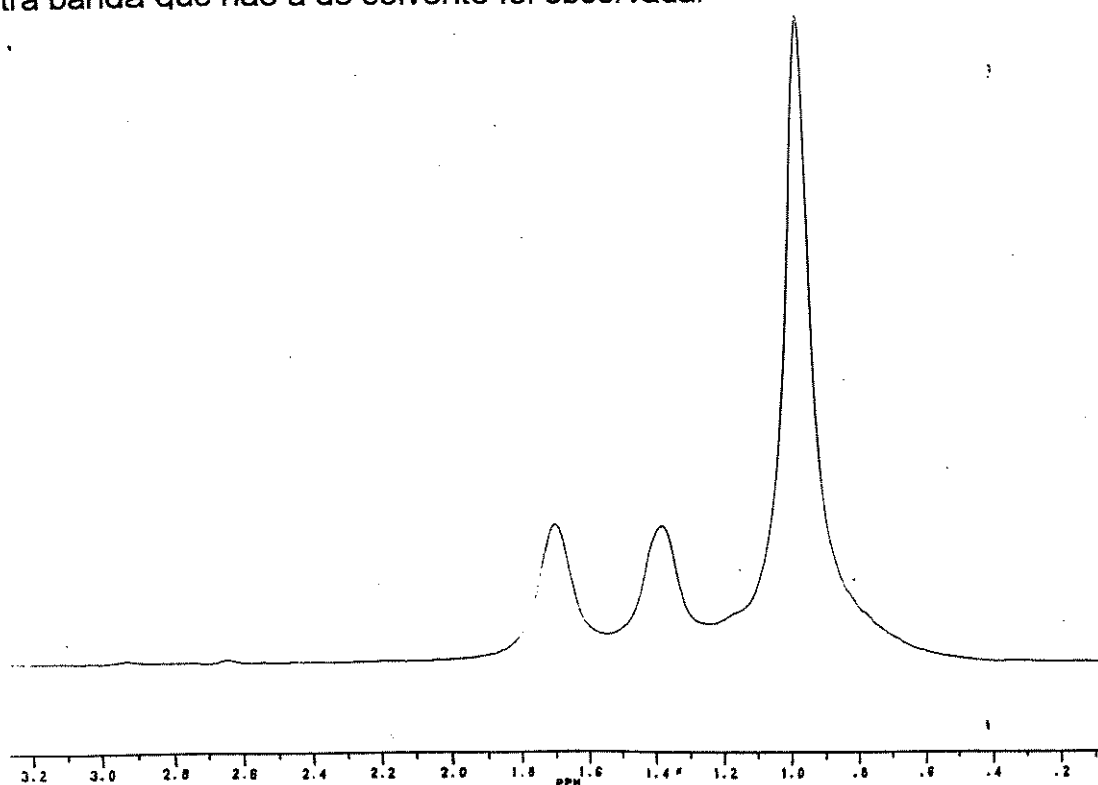


Figura 3.1 - Espectro de RMN de próton do PPap

Nos dois espectros pode-se verificar, apesar da baixa resolução, a existência das bandas que caracterizam o polipropileno: em 1,7 ppm, banda referente ao $-\text{CH}-$; em 1,4 ppm encontra-se a banda referente ao $-\text{CH}_2-$ (anti), e em 0,98 ppm, as bandas referentes ao $-\text{CH}_2-$ (syn) e aos grupos metilênicos $-\text{CH}_3$, sendo esse último encontrado como ombro da banda ($\approx 0,95$ ppm) como

pode ser melhor visualizado no espectro da amostra do PPcp. Os prótons syn são definidos como aqueles do mesmo lado do plano da cadeia principal, como grupos metila quando uma sequência isotática assume a conformação zig-zag planar. Os prótons anti estão do lado oposto, como esquematizado pela estrutura do monômero. [38]

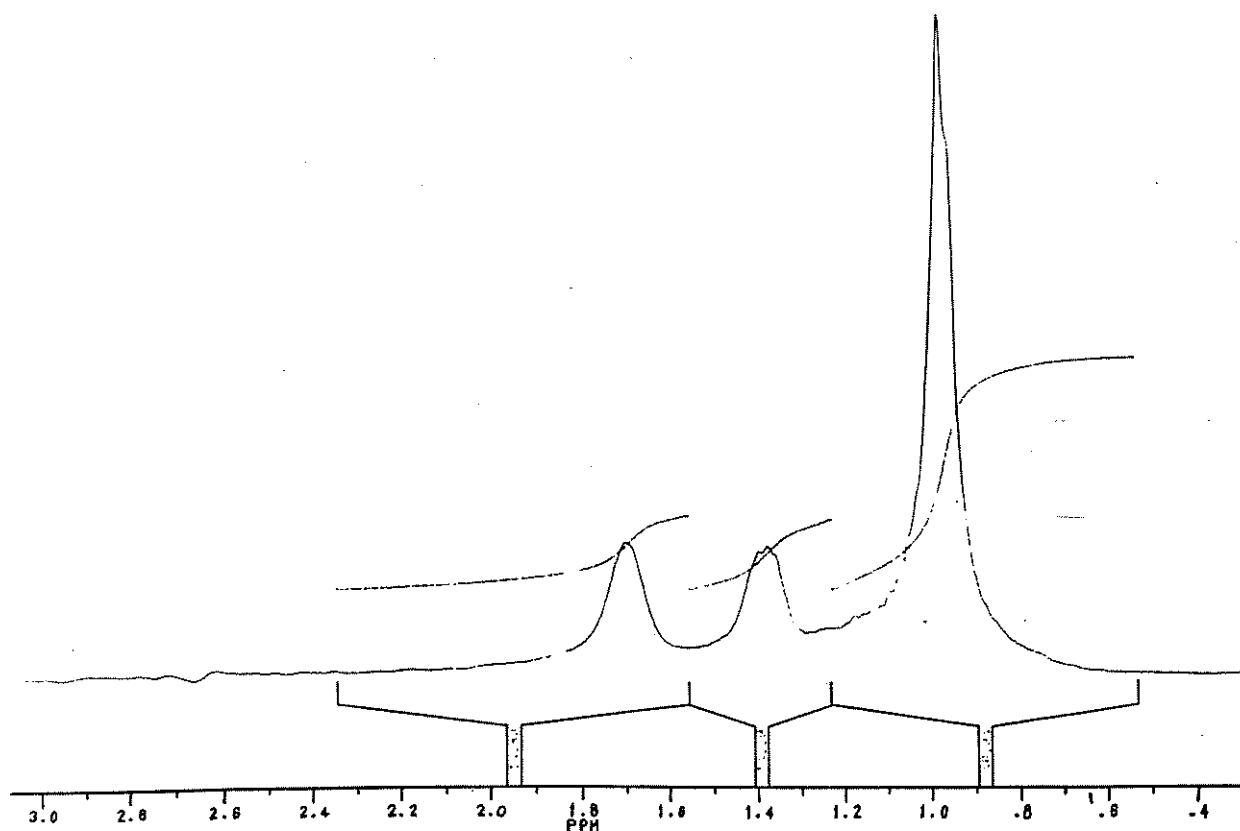
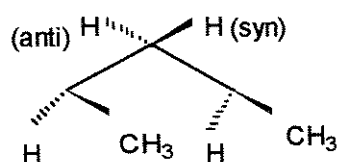


Figura 3.2 - Espectro de RMN de próton do PPcp

Tomando-se como base que as amostras de polipropileno de duas origens diferentes são compostas predominantemente por seqüências isotáticas, pode-se inferir que os polímeros foram preparados com catalisador homogêneo da mesma classe dos TiCl_3 -alquil alumínio, usados para obtenção de polipropileno com alto grau de isotaticidade.[39] Os polímeros com elevado

grau de sindiotaticidade são diferenciados do isotático pela presença de um triplete na região de 1,2 ppm (banda do $-\text{CH}_2-$), sendo esses preparados com catalisadores da classe dos VCl_4 -anisol- $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$ em solventes de hidrocarbonetos. Polipropileno atático, preparado com VCl_4 - $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ a baixas temperaturas apresenta todas as bandas como multipletes. [40]

Embora o polímero apresente alta estereoregularidade (isotaticidade), durante a polimerização, alguns monômeros podem se ligar à cadeia com o grupo metila em posição invertida, isto é, forma-se uma pequena quantidade de polímero sindiotático, cujos conjuntos de unidades monoméricas (tríades, tétrades, etc.) têm deslocamentos químicos diferentes dos conjuntos do polímero isotático. Por exemplo, no espectro do PPap pode-se observar a existência de um ombro localizado em 1,2 ppm, correspondente a tríade mr (sequência meso-racêmica). [41]

b. Carbono 13 (^{13}C)

Nas figuras 3.3 e 3.4 estão mostrados os espectros de RMN de ^{13}C desacoplado do PPap e do PPcp, respectivamente, referente ao polipropileno porque nenhuma outra banda que não a do solvente foi observada.

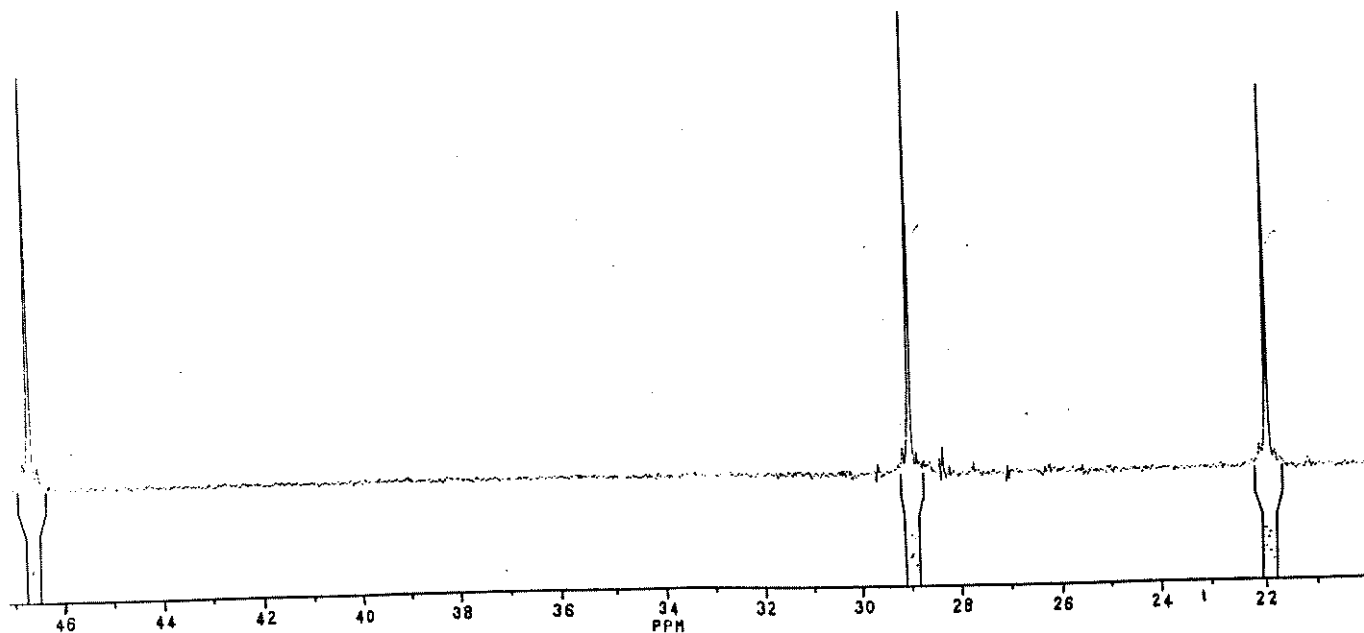


Figura 3.3 - Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do PPap

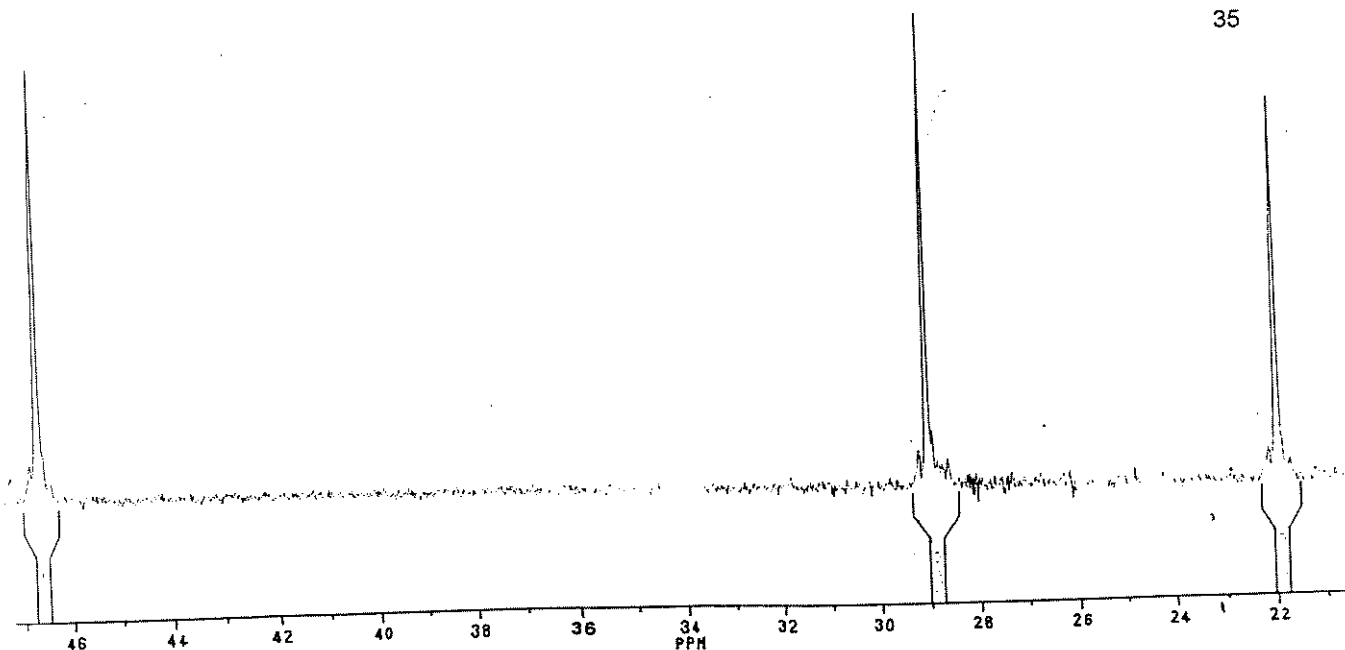


Figura 3.4 - Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do PPcp

Na tabela 3.1 são mostrados os valores dos deslocamentos químicos obtidos para os polipropilenos e seus valores são comparáveis aos da literatura.

Tabela 3.1 - Deslocamentos químicos das bandas de ^{13}C do PP, experimental e da literatura;

Carbono	literatura (ppm) [42]	experimental PPa (ppm)	experimental PPc (ppm)
CH_2 - (metileno)	46,6	46,6	46,6
CH - (metino)	28,7	28,9	28,9
CH_3 - (metila)	21,8	21,9	21,9

Apesar dos valores dos picos estarem um pouco deslocados, pode-se perceber que as amostras exibem uma grande isotaticidade pois, os picos obtidos estão bastante próximos aos descritos na literatura. Os picos de baixa intensidade encontrados próximos aos picos principais correspondem às seqüências sindiotáticas do polímero, indicando que sua estereoregularidade não é 100%, ou seja, que o catalisador utilizado no processo de polimerização

não é totalmente estereoespecífico, comprovando os resultados observados nos espectros de ^1H .

Existe uma vasta literatura a respeito da espectroscopia de RMN do ^{13}C para o polipropileno, permitindo desta forma a determinação de taticidade deste polímero.[35,43-45]

No PP isotático, as hélices do polímero são ocupadas pelos grupos metila, metino e metileno, assim serão observados apenas três picos, um para cada tipo de carbono. Para o PP sindiotático a ressonância do grupo $-\text{CH}_2$ é dividida em dois picos com uma distância de aproximadamente 8 ppm .[46]

O PP atático apresenta a ressonância do grupo metila dividida em três grupos distintos designados por tríades isotática, heterotática e sindiotática. Essa tríade indica que o polímero atático tem uma configuração essencialmente aleatória. Ressonância de pentades também podem ser distinguidas mas, a resolução é muito baixa.[47]

À partir dos espectros de ^1H e ^{13}C dos polipropilenos, pode-se concluir que estes apresentam os mesmos deslocamentos químicos indicando alta estereoseletividade, uma vez que os picos das estruturas irregulares apresentam intensidades muito baixas, sendo, portanto, predominantemente isotáticos. Observa-se ainda que não se detectou a presença de impurezas nas amostras, respeitado o nível de detecção da amostra.

3.1.2. Espectroscopia na Região do Infra-Vermelho (FT - IR)

Os espectros de FT - IR estão mostrados na figura 3.5 para as amostras de PPap e PPar e na figura 3.6 para as amostras PPcp e PPcr. Na tabela 3.2 estão listados os números de onda das principais bandas observadas, bem como as atribuições correspondentes aos diferentes modos normais de vibração.

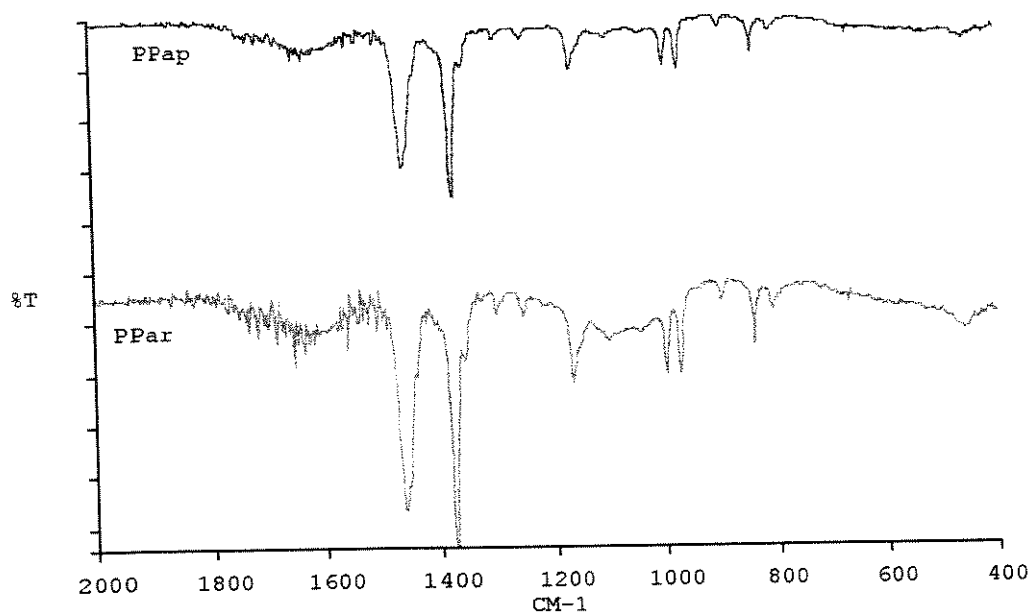


Figura 3.5 - Espectro de FT - IR do PPap e do PPar

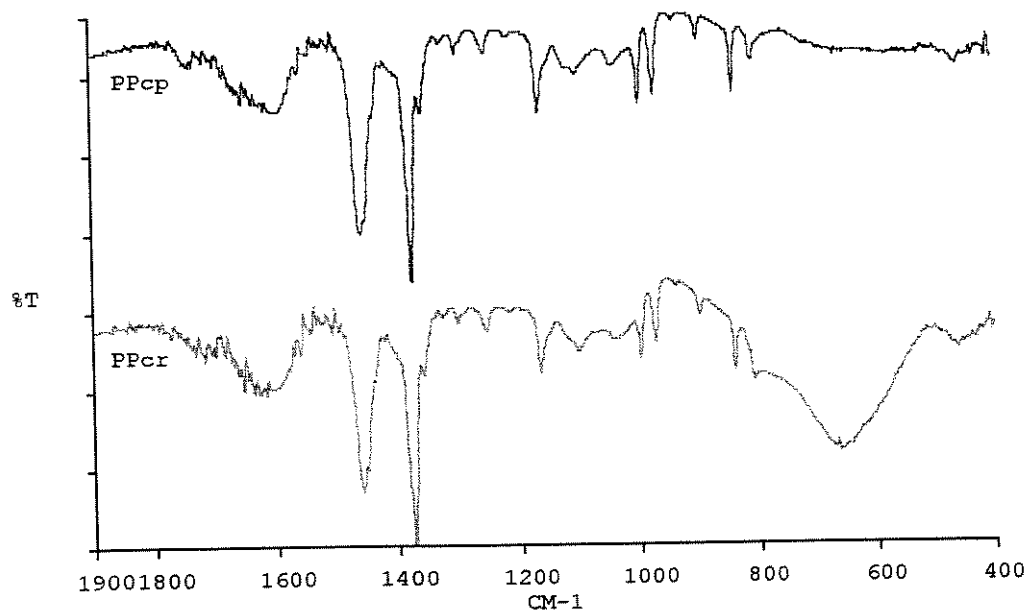


Figura 3.6 - Espectros de FT - IR do PPcp e do PPcr

Tabela 3.2 - Números de onda (cm^{-1}) e atribuições das bandas na região do infra - vermelho do PP

ν (cm^{-1})	atribuição [48,49]
809	ν_s (C-C) , R (CH_2)
841	R (CH_2)
900	R_b (CH_3) , R_b (CH_3) , ν_b (C-C)
940	R_a (CH_3) , R_b (CH_3) , ν_b (C-C)
973	R_a (CH_3) , ν_b (C-C)
998	R_b (CH_3)
1153	ν_s (C-C) , ν_a (C-C)
1350	δ (CH) , w (CH_2)
1376	δ_s (CH_3)
1456	δ_a (CH_3)
1660	ν (C=O)
2849	ν_s (CH_2)
2876	ν_s (CH_3)
2920	ν_a (CH_2)
2960	ν_a (CH_3)

sendo: ν_a e ν_b : estiramentos anti-simétricos, ν_s : estiramento simétrico, δ_a e δ_b : deformação anti-simétrica, δ_s : deformação simétrica, w: "wagging", R_a e R_b : "rocking"

A banda em 973 cm^{-1} é normalmente utilizada como padrão de normalização das áreas em 998 cm^{-1} e 841 cm^{-1} que estão relacionadas com a estrutura helicoidal do polímero, sendo usadas para cálculos de cristalinidade. [49] Não foi possível obter o grau de cristalinidade devido a baixa transmitância da pastilha preparada.

Um método utilizado para medir a porção isotática existente em uma configuração helicoidal, assume as intensidades das bandas 973 cm^{-1} e 998 cm^{-1} , bem como a boa resolução da banda em 1153 cm^{-1} , para uma configuração helicoidal superior a 90%. [50]

Comparativamente os espectros obtidos nesse trabalho estão bastante enquadrados nessas características, indicando alto grau de isotaticidade, o que é coerente com o observado por RMN de próton e carbono 13.

Pôde-se detectar uma banda na região 1700 cm^{-1} , a qual pode ser atribuída ao grupo carbonila proveniente da degradação térmica do polímero ou de algum aditivo usado na estabilização do polímero quando do seu processamento. A umidade presente no interior do aparelho como foi constatado pela medida de um espectro somente da pastilha de KBr.

3.1.3. Análise da Difratometria de Raio-X

Os difratogramas de raio-X dos polipropilenos, obtidos na faixa de $5^\circ < 2\theta < 50^\circ$ estão mostrados nas Figuras 3.7 e 3.8.

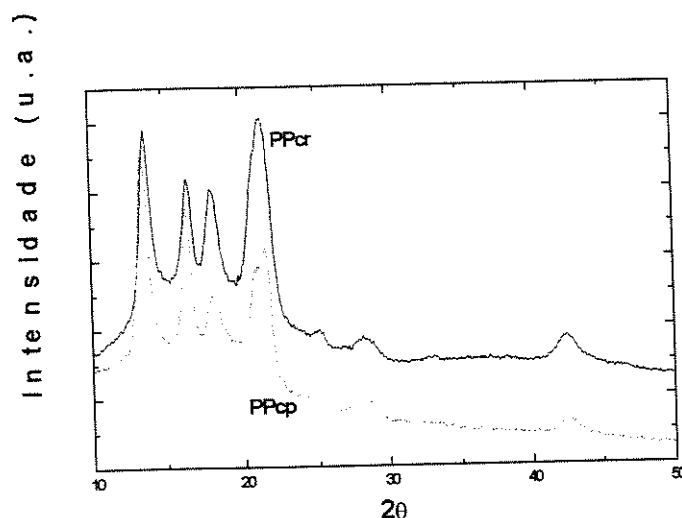


Figura 3.7 - Difrátograma de raio-X do PPcp e do PPcr

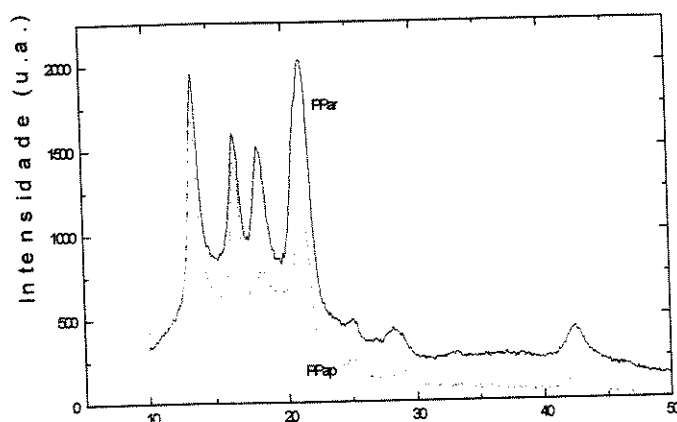


Figura 3.8 - Difratomogramas de raios-X do PPap e do PPar

Para calcular o espaçamento cristalino da estrutura usa-se a lei de difração de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.1)$$

sendo:

λ = comprimento de onda do raio-X (para radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,548 \text{ \AA}$)

θ = ângulo de Bragg

d = distância periódica na estrutura

Os valores encontrados para d são dados na tabela 3.3, juntamente com os dados citados na literatura. [36] Como as posições dos máximos picos de difração não mudam para as amostras, foram calculadas as distâncias interplanares apenas para o PPcp.

Tabela 3.3 - Valores da literatura [36] e calculados para distância entre os planos de difração do PPcp

d literatura (Å)	6,26	5,19	4,77	4,19	4,04
d calculado (Å)	6,53	5,35	4,93	4,34	4,21

Apesar dos valores calculados serem um pouco diferentes em relação aos valores da literatura, o que sugere que os picos de difração estão um pouco deslocados, os valores de d obtidos são de uma estrutura cristalina α monoclinica pois, os picos característicos da forma β e da forma γ (5,49 Å e 4,42 Å respectivamente) não são observados nos difratogramas.

Uma análise das intensidades dos picos de difração referentes aos localizados em $2\theta = 17^\circ$ e $2\theta = 18,5^\circ$ mostra que a relação entre suas intensidades varia significativamente para os polímeros antes e depois da cristalização à partir de uma solução.[51] Exemplos estão mostrados nas figuras 3.7 e 3.8, para o PPc e PPa.

A variação na intensidade relativa do pico em $2\theta = 18,5^\circ$ entre as amostras pode ser explicada graças a presença da estrutura cristalina α_1 em quantidades apreciáveis no PPar.

Para estimar as proporções de estruturas cristalinas α_1 e α_2 obteve-se a razão entre as intensidades dos picos em $2\theta = 17^\circ$ (pico 2) e $2\theta = 18,5^\circ$ (pico 3) : $R = I_2 / I_3$. A literatura [36] mostra que:

$R = I_2 / I_3 = 0,5$ é considerado o valor limite para uma estrutura desordenada, isto é, toda a estrutura cristalina apresentaria a forma α_1 .

$R = I_2 / I_3 = 2,0$ é considerado o valor limite para a estrutura ordenada.

Os valores da relação $R = I_2 / I_3$ em duplicata, para as diversas amostras estudadas estão mostrados na tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Razão entre as intensidades dos picos de difração 2 e 3 ($R = I_2 / I_3$) para os polipropilenos; $R(1)$ e $R(2)$ são valores determinados em cada medida.

	$R(1)$	$R(2)$	$R(\text{médio})$
PPap	2,12	2,17	2,15
PPar	1,03	1,12	1,08
PPcp	1,78	1,83	1,81
PPcr	1,11	1,08	1,10

Pelos valores obtidos, pode-se perceber que o PPap apresenta uma estrutura bastante próxima da maior ordenação possível, isto é, sua fase cristalina está cristalizada na forma α_2 . O PPcp apresenta a estrutura cristalina ordenada mas com um pouco de α_1 . Para as amostras cristalizadas à partir da solução, cresce o grau da modificação α_1 indicando que este processo promove a transição das modificações $\alpha_2 \rightarrow \alpha_1$, isto é, obtêm-se a modificação cristalina menos ordenada.

Foi possível também calcular a fração de material cristalino dos polímeros (cristalinidade) pelo método de deconvolução dos espectros. Tal método foi adaptado no laboratório do nosso grupo de pesquisa para calcular a área referentes aos picos das fase cristalina e da banda de espalhamento da fase amorfa presentes no difratograma. Após obtidas todas as áreas, o valor da soma das áreas dos picos correspondentes à fase cristalina são subtraídos do valor da área total e multiplicado por 100 para se obter o resultado da porcentagem de cristalinidade.

A figura 3.9 mostra o detalhe das áreas de cada pico de difração da fase cristalina e da banda de espalhamento amorfa (área pontilhada), obtidas usando o programa FIT 52. Usando os valores das áreas dos picos cristalinos e da área total pode-se obter o grau de cristalinidade da amostra.

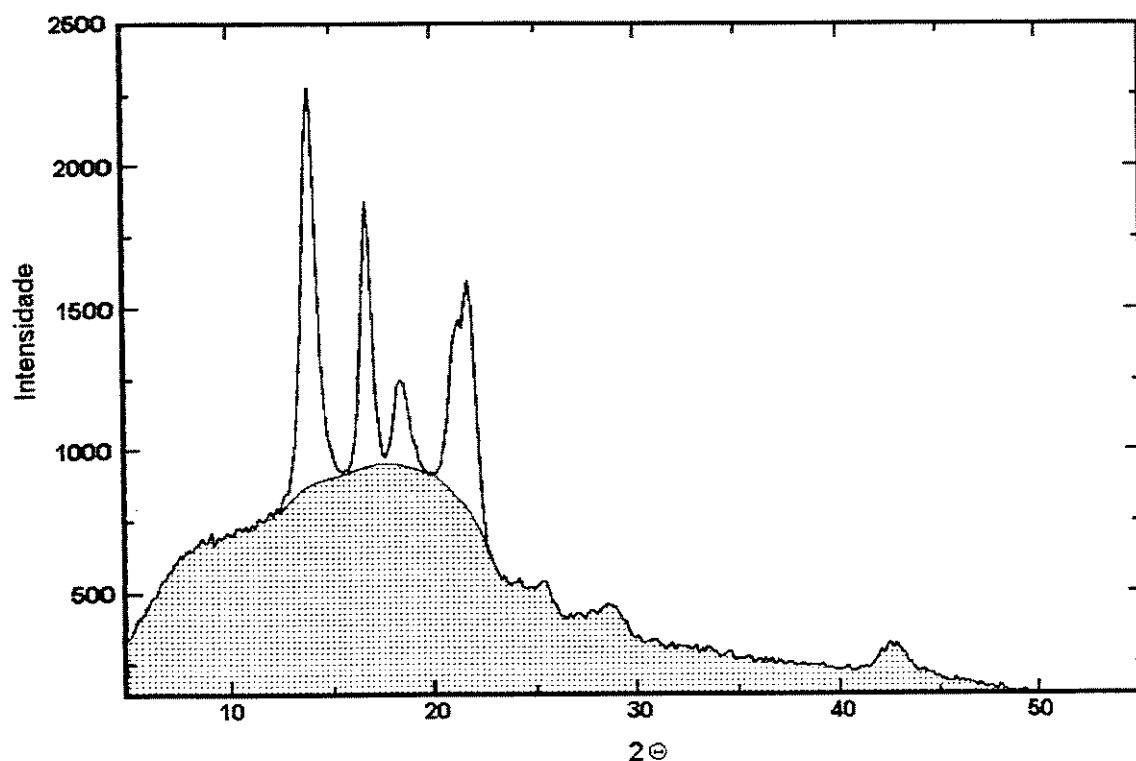


Figura 3.9 - Áreas da fase cristalina e fase amorfa (área pontilhada)

As medidas foram feitas em duplicata e os valores estão na tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Valores encontrados para a cristalinidade dos polímeros, a partir dos difratogramas de raio-X

	medida 1 (%)	medida 2 (%)	média (%)
PPap	48	46	47
PPar	43	42	43
PPcp	44	46	45
PPcr	43	43	43

Considerando-se os resultados obtidos, pode-se concluir que apesar dos graus de cristalinidade serem aproximadamente os mesmos nas amostras de diferentes fabricantes (47-43%) e dos processos de cristalização à partir de

solução não alterem o grau de cristalinidade (43%), ocorre uma modificação no grau de ordenamento no interior da fase cristalina das diversas amostras de PP.

3.1.4. Análise das curvas de DSC

Conforme indicado na parte experimental deste trabalho, as curvas foram obtidas aquecendo-se as amostras com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$ e para cada amostra foram feitas duas varreduras, com a mesma taxa de aquecimento, com resfriamento rápido entre elas.

Exemplos destas curvas (primeira e segunda varreduras) estão mostrados nas figuras 3.10 e 3.11 para o PPap e PPar, respectivamente. As curvas obtidas para as amostras PPcp e PPcr são mostradas no apêndice 2.

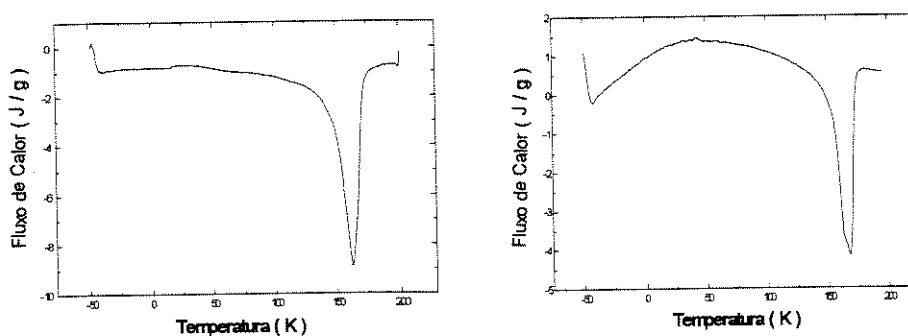


Figura 3.10 - Curvas de DSC do PPap. Primeira (A) e segunda (B) varreduras.

Velocidade de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$

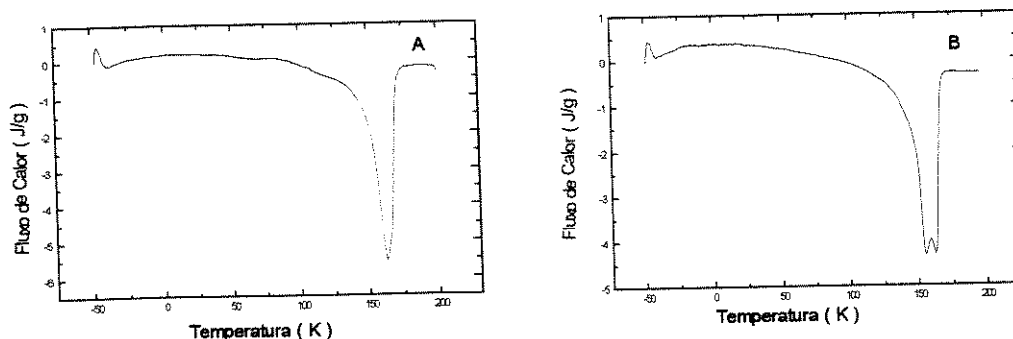


Figura 3.11 - Curvas de DSC do PPar. Primeira (A) e segunda (B) varreduras. Velocidade de aquecimento de 10°C / min

As curvas da primeira varredura das amostras PPar e PPap apresentam um único pico endotérmico, característico do processo de fusão da fase cristalina do polímero. Observa-se dos valores mostrados na tabela 3.6, que, enquanto, os valores de T_f são um pouco menores para as amostras PPar do que PPap (e isto se mantém na segunda varredura), os valores de entalpia de fusão são diferentes na segunda corrida, que apresenta uma endoterma com dois picos referentes a fusão. Esse fenômeno se repete para todos os polímeros com exceção do PPap, para o qual as duas corridas apresentam um único pico endotérmico com valores de temperatura muito próximas (como mostrado na figura 3.10). Isso pode ser discutido em função da estrutura cristalina dos polímeros, uma vez que já foi comentado a possibilidade de dois tipos de estruturas cristalinas, uma mais ordenada e outra desordenada. Também já é conhecido que temperaturas altas podem provocar a transição α_2 para α_1 e que esses cristais tem temperaturas de fusão diferentes devido a uma energia livre menor para a modificação α_2 em relação a modificação α_1 . [52] A variação de energia livre, à pressão e temperatura constantes, é dada por:

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S = \Delta E + P\Delta V - T\Delta S \quad (3.2)$$

para a transição $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$, os termos $P\Delta V$ e $T\Delta S$ podem ser ignorados e ΔE é a medida da estabilidade termodinâmica das duas formas. A energia

correspondente ao grupo espacial $P2_1/c$ é menor que a correspondente ao grupo $C2/c$, assim se a cristalização ocorre sob condições térmicas controladas, o iPP vai cristalizar no grupo $P2_1/c$. O grupo $C2/c$ é obtido se a cristalização for controlada pela cinética. A transição $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ implica na remoção de longas porções da cadeia e sua troca por cadeias com orientação oposta. Esses movimentos necessitam transpor altas barreiras de energia, explicando a transição $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ próxima a temperatura de fusão. [53]

Outro fator que deve ser considerado é a velocidade de resfriamento entre as corridas, feita por nitrogênio líquido e provavelmente a uma taxa maior que a de aquecimento. Desse modo é provável que os picos de fusão em temperaturas inferiores (todas próximas a $155\text{ }^{\circ}\text{C}$) sejam referentes a cristais imperfeitos, os quais foram formados após a primeira corrida devido ao rápido resfriamento da amostra fundida. Também é possível que a modificação α_1 também colabore para o aparecimento desse pico, uma vez que somente o PPap, que possui alto índice da modificação α_2 , não apresenta pico duplo nas curvas da segunda corrida.

Na literatura recente tem-se relatado as modificações do PP visando descobrir as melhores condições para a obtenção das formas γ e β , bem como um estudo detalhado de suas características físicas e morfológicas. [54-58] Esses trabalhos descrevem a obtenção das formas γ e β a partir da forma α e também a partir do polímero fundido.

Os valores das temperaturas e entalpias de fusão, em duplicata, são mostradas na tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Valores das temperaturas e entalpias de fusão para amostras de PP, em duplicata

	Tf 1ª corrida (K)	Tf 2ª corrida (K)	ΔH_f 1ª corrida (J/g)	ΔH_f 2ª corrida (J/g)
PPap	168	168	63	94
	167	168	109	89
PPar	163	163	99	91
	163	162	108	98
PPcp	163	161	110	98
	164	164	85	95
PPcr	166	163	101	100
	166	164	105	101

Tomando - se como base os valores de entalpia de fusão, calculou - se o grau de cristalinidade pelo uso da equação:

$$\Delta H = X_c \Delta H_0 \quad (3.3)$$

onde:

ΔH é a entalpia de fusão da amostra

X_c é o grau de cristalinidade

ΔH_0 é a entalpia de fusão termodinâmica (do cristal puro), sendo o valor utilizado de 209,0 J / g.[59]

Os valores obtidos para duas amostras são mostrados na tabela 3.7, sendo a cristalinidade calculada somente para a segunda varredura.

Tabela 3.7 - Valores de cristalinidade para todos os polímeros em duplicata, usando valores da entalpia de fusão

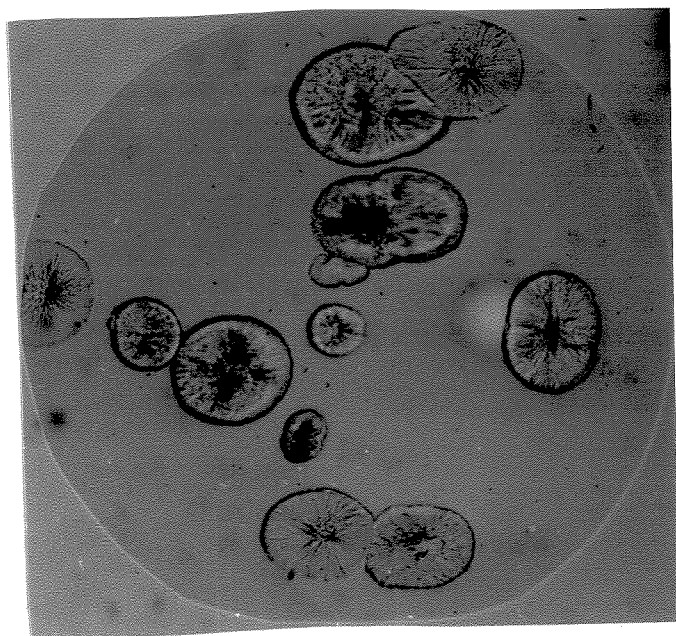
	Xc (medida 1) %	Xc (medida 2) %	Xc (médio) %
PPap	45	42	44
PPar	44	47	45
PPcp	46	47	46
PPcr	48	48	48

Os valores obtidos para a cristalinidade por DSC são bastante parecidos com os valores obtidos por deconvolução dos difratogramas de raio-X, ambos com valores próximos a 45%. Mesmo entre os polímeros puros e cristalizados à partir do fundido, a porcentagem de cristalinidade foi muito parecida, indicando que tal processo (cristalização à partir de uma solução obtida por refluxo a uma temperatura abaixo da temperatura de fusão) não interfere substancialmente no grau de cristalinidade.

3.1.5. Microscopia óptica

Amostras de PP foram fundidas em uma lâmina ao microscópio. Ao resfriar, começam a crescer cristais na forma de esferulitos, como mostra a fotomicrografia 1 (figura 3.12). As características desses esferulitos são fortemente influenciadas pelas condições térmicas e pela presença de materiais estranhos.

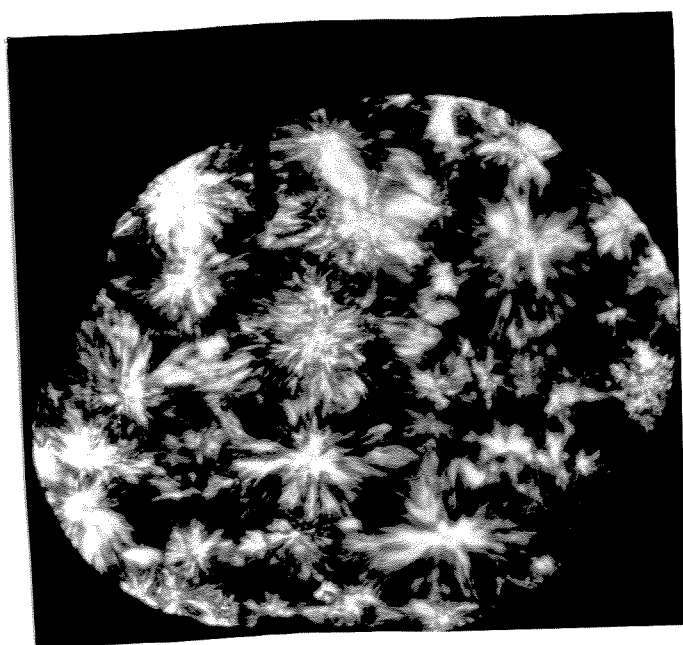
Na cristalização convencional do polipropileno isotático (iPP) é formada, essencialmente, a modificação α com traços de modificação β . A cristalização começa com o desenvolvimento de uma formação como um disco birrefringente em formação de um núcleo cristalino aleatório, aumento radial a uma taxa constante, levando a formação de estruturas de forma poligonal. Fotomicrografia 2 (Figura 3.12)



Fotomicrografia 1



Fotomicrografia 2

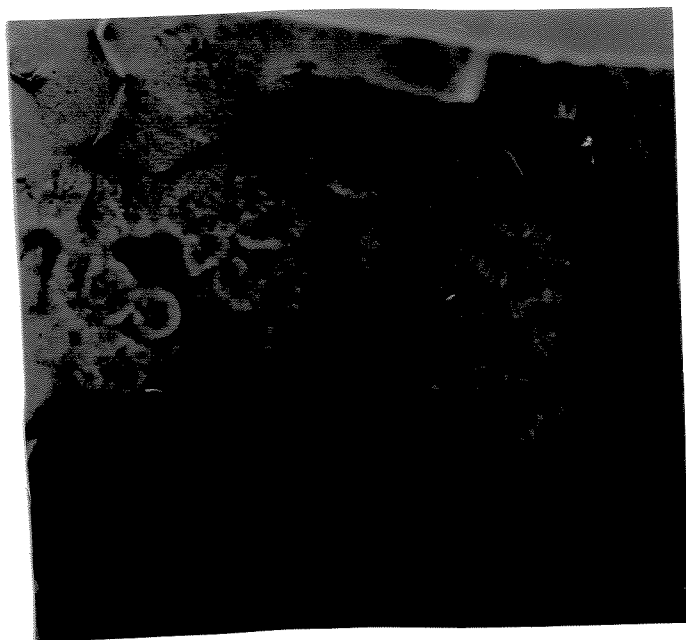


Fotomicrografia 3

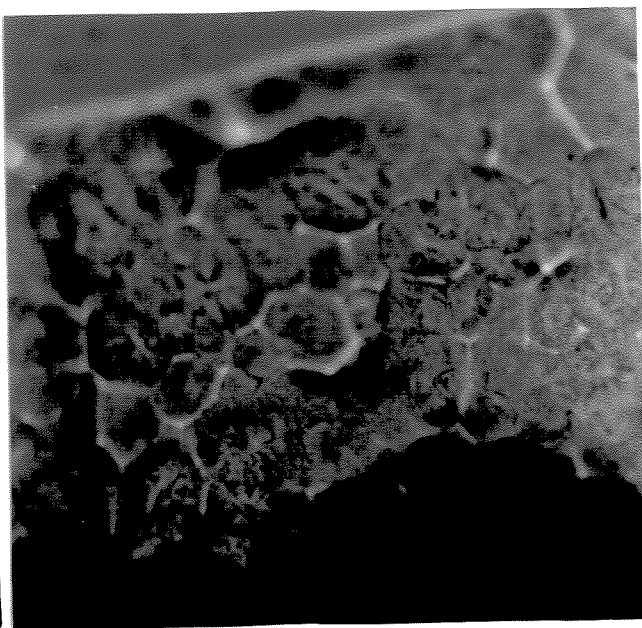


Fotomicrografia 4

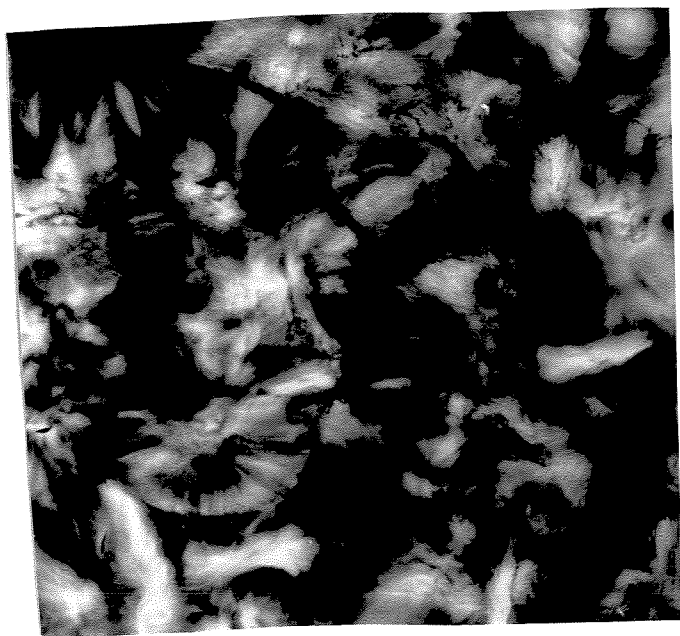
Figura 3.12 - Fotomicrografias ópticas do PPAp cristalizando à partir da fusão (1) 200x, após cristalização completa (2) 100x. A estrutura em forma de Cruz de Malta sob luz polarizada (3) 100x. Observação sobre coalescência no dia da cristalização (4) 100x



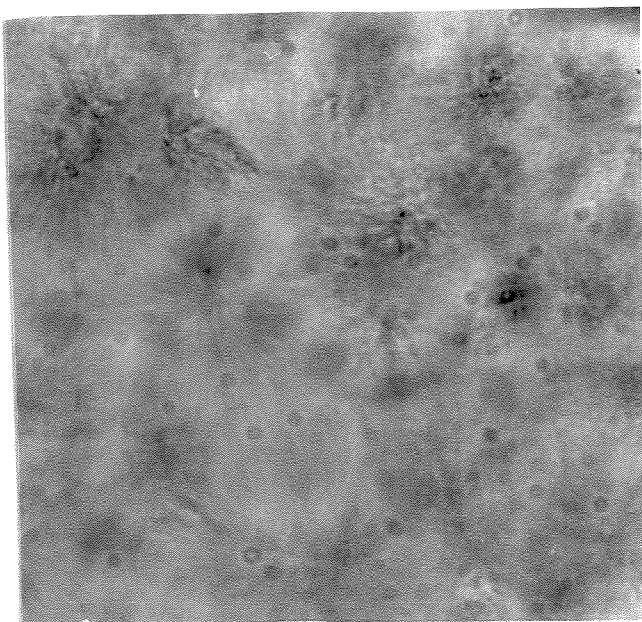
Fotomicrografia 5



Fotomicrografia 6



Fotomicrografia 7



Fotomicrografia 8

Figura 3.13 - Observação sobre coalescência 2 e 4 dias após a cristalização (5 e 6) 100x. Quebras na estrutura esferulítica causada pela velocidade do resfriamento (7) 200x. Encapsulamento da modificação β (8) 200x

O termo esferulito indica um agregado de cristalitos primários de forma ou de simetria esférica, consistindo do crescimento em velocidade e direções uniformes dos cristais à partir de um núcleo central. A estrutura esferulítica é radialmente simétrica, com cristais opticamente uniaxiais, sendo que a luz polarizada mostra uma região central, em cruz, negra (Cruz de Malta) com “braços” coincidentes com os respectivos planos do polarizador. Fotomicrografia 3 (figura 3.12). [60] Com o passar do tempo, percebe-se uma leve coalescência das estruturas poligonais, como uma espécie de preenchimento dos espaços vazios entre as estruturas. Isso pode ser visto na seqüência de fotomicrografias 4 - 6 (figuras 3.12 e 3.13).

A quebra nas vizinhanças de unidades esferulíticas está relacionada com altas temperaturas de cristalização, acima de 135 °C, isto pode ser visto na fotomicrografia 7 (figura 3.13), já em temperaturas de cristalização menores, no último estágio da cristalização, ao redor de 125 °C, pode-se verificar a presença de bolhas encapsuladas pelos esferulitos durante a cristalização. Dentro dessas bolhas está presente PP com modificação β , caso o encapsulamento ocorra entre 153 e 155 °C, temperatura característica de fusão da modificação β . A fotomicrografia 8 (figura 3.13) ilustra este fenômeno. [61]

Para o PP isotático foram reportados quatro tipos de formas cristalinas. [62] Os tipos I e II são classificados como forma α (monoclínica) e, como característica, exibem uma estrutura de Cruz de Malta bastante evidente, sendo diferenciados apenas com base na birrefringência, onde o primeiro é positivo e o segundo é levemente negativo. A classe dos esferulitos dos tipos III e IV, conhecidos como a forma β (hexagonal) são obtidos com auxílio de agentes nucleantes. O tipo III apresenta birrefringência acentuadamente negativa enquanto o tipo IV é mais intenso em sua birrefringência negativa e mostra bandas distintamente estruturadas. Existe também a forma γ , unidade celular triclínica, obtida no bulk polimérico a altas pressões.

A nucleação da forma β no bulk polimérico é bem mais rara que a forma α (inclusive tipos mistos). Para aumentar a taxa de esferulitos na forma β tem-se feito a cristalização na faixa de 128 a 132 °C ou faz-se um rápido quenching nesta faixa de temperatura de polímeros já cristalinos. Usa-se também o pigmento Permanent Red E3B, embora esse método possa produzir esferulitos muito pequenos para que se possa ser estudado por microscopia com luz polarizada.

Conclusões parciais sobre a caracterização física dos polímeros

A caracterização das quatro amostras de polipropileno foi bastante significativa para comprovar a isotaticidade dos mesmos. Pelos espectros de RMN de próton e carbono 13 pôde-se comprovar o alto grau de isotaticidade das amostras. As curvas de DSC mostram que as amostras do PPap e do PPcp, apesar de mostrarem temperaturas de fusão muito próximas, possuem entalpias de fusão na primeira varredura com grande variação. O próprio aspecto da curva, bastante alargado na região da fusão, sugere um processamento bastante diferente para os polímeros. Para as amostras cristalizadas à partir de PP solubilizado isto não se verifica. Esta forma de preparação das amostras PPar e PPcr, apresenta os valores da entalpia de fusão com uma variação bem menos acentuada, afetando também a modificação cristalina das amostras, uma vez que verificou-se a passagem de uma estrutura organizada α_2 para uma estrutura menos organizada α_1 apenas pelo efeito do refluxo, isto é, sem ter que levar os polímeros à fusão. Também não se pode descartar a hipótese de que os cristais imperfeitos, conseguidos após o resfriamento entre as duas corridas, sejam responsáveis pelo aparecimento dos picos duplos de fusão na segunda corrida. Pelos resultados obtidos não é possível definir qual dos dois processos predomina ou tem influência mais acentuada no aparecimento dos picos de fusão duplos nas segundas corridas do DSC.

Os difratogramas de raios-X comprovaram a estrutura α como a única presente nas amostras estudadas, seguindo as condições usadas no trabalho. A transformação da modificação α_2 em α_1 após o aquecimento até próximo a temperatura de fusão é bastante evidente pela análise das curvas de DSC com o aparecimento de picos duplos.

A análise micrográfica ratificou a presença da estrutura α , não sendo possível distinguir as formas positiva e negativa com relação a birrefringência.

3.1.6 Espectroscopia de fluorescência

a. Fluorescência do antraceno

A figura 3.14 mostra os espectros de fluorescência do antraceno, adsorvido em polipropileno PPap em várias temperaturas. A parte A da figura se refere aos espectros obtidos no primeiro aquecimento da amostra à partir de 20 K até 410 K e a parte B se refere ao segundo aquecimento, à partir do resfriamento da amostra anterior a 15 K. O comprimento de onda de excitação usado foi $\lambda_{\text{ex}}=338$ nm. As intensidades dos espectros de fluorescência são todas proporcionais entre si, porque a única variável experimental é a temperatura.

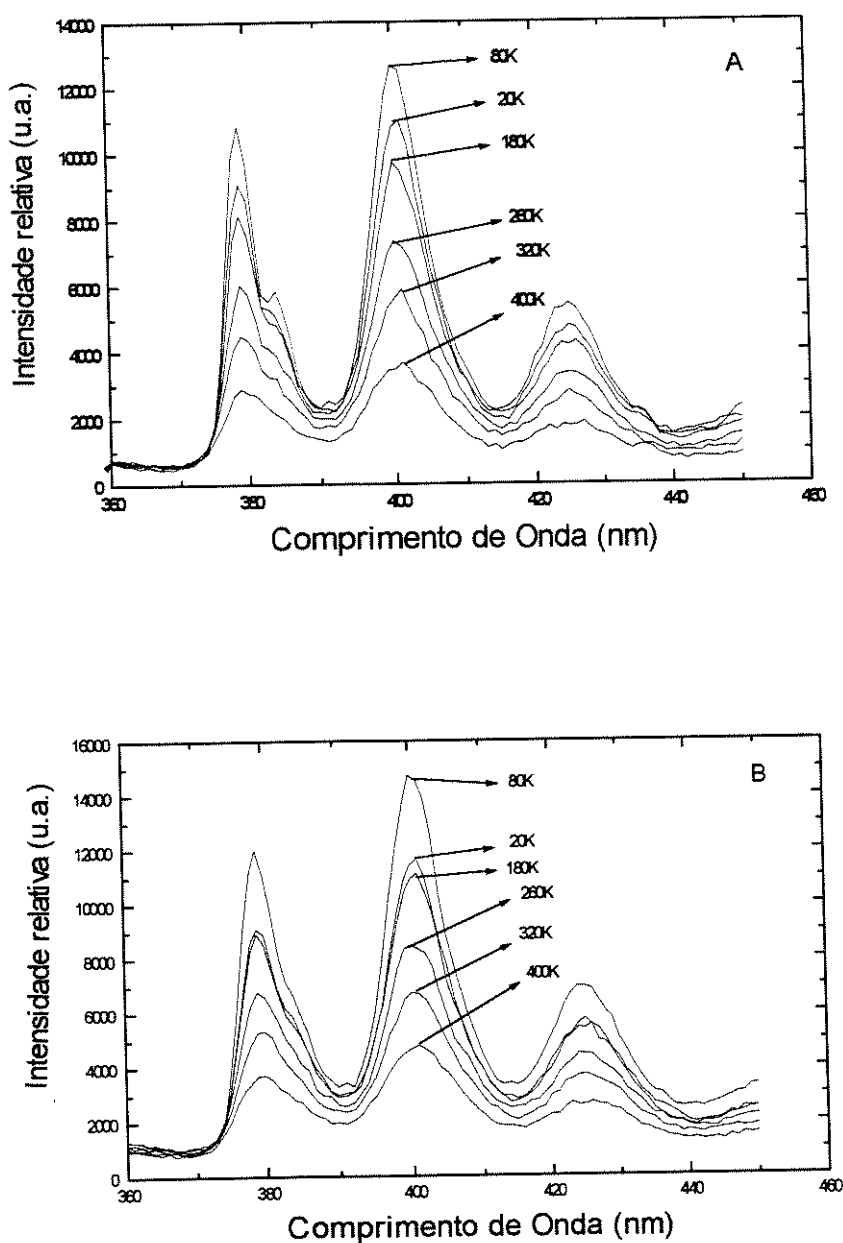


Figura 3.14 - Espectro de fluorescência do antraceno, primeira (A) e segunda (B) varreduras, em PPAp, em várias temperaturas.

O polipropileno é um solvente do tipo Shpol'skii para as moléculas de antraceno, fazendo com que variações na mobilidade de segmentos da matriz polimérica provoquem alterações no comportamento fotofísico do antraceno.

Um primeiro aspecto a ser observado é a diminuição da intensidade dos espectros, bem como um alargamento das bandas vibrônicas, com o aumento da temperatura. Isso pode ser explicado em função da energia total da molécula.

A energia total E_t' da molécula em estado vibrônico excitado é a soma da energia eletrônica E_e' , da energia vibracional e rotacional no ponto zero $1/2E_{uv}'$ e a energia de excitação vibracional e rotacional nE_{uv}' .

$$E_t' = E_e' + 1/2E_{uv}' + nE_{uv}'$$

Em um meio condensado, a molécula excitada com energia total E_t' , pela absorção do fóton, dissipa rapidamente sua energia de excitação roto-vibracional para as moléculas da vizinhança de meio, isto é, liberação de fonons até que seja atingido um equilíbrio térmico. Em temperaturas normais essa liberação de excesso de energia ocorre em uma escala de tempo entre 10^{-13} e 10^{-11} s, o que é muito rápido se comparado com a emissão de fluorescência que ocorre na faixa de poucos nanosegundos (1-10 ns) no caso do antraceno. Esse processo de relaxação térmica ocorre por relaxação vibracional seguida por conversão interna (transição de energia em estados de mesma multiplicidade de spin), sendo sempre não-radiativo. Como a eficiência deste processo aumenta com a temperatura, deve-se esperar que a intensidade de fluorescência diminua com o aumento da temperatura.[63] Esse processo explica a diminuição dos picos observados no espectro de emissão do antraceno. Simultaneamente à diminuição da intensidade de fluorescência ocorre um alargamento da bandas vibracionais e isto se deve ao fato de que com o aquecimento da amostra, ocorre um aumento relativo na população dos estados rotacionais associados à cada transição vibracional, além de se

aumentar a população de estados vibracionais excitados. Estes dois tipos de efeitos aparecem em todas as amostras estudadas. (Figuras 3.15 à 3.17)

Para temperaturas muito baixas ($T < 50 \text{ K}$) para o antraceno sorvido nas amostras de polipropileno observou-se um aumento na intensidade de fluorescência, apesar do aumento de temperatura. Alguns fatores podem contribuir para isto, entre eles um processo de relaxação do polímero associado à rotação de grupos metila da cadeia que deslocam as moléculas de antraceno para sítios nos quais os processos de desativação não radiativa são minimizadas. [16-18]

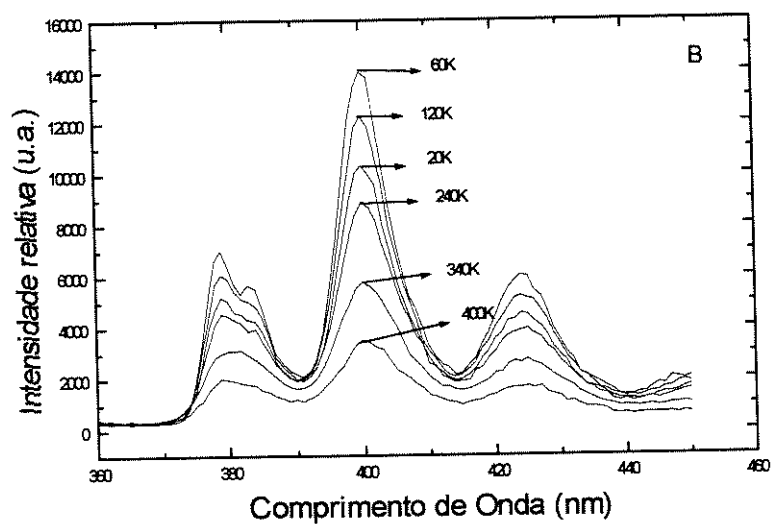
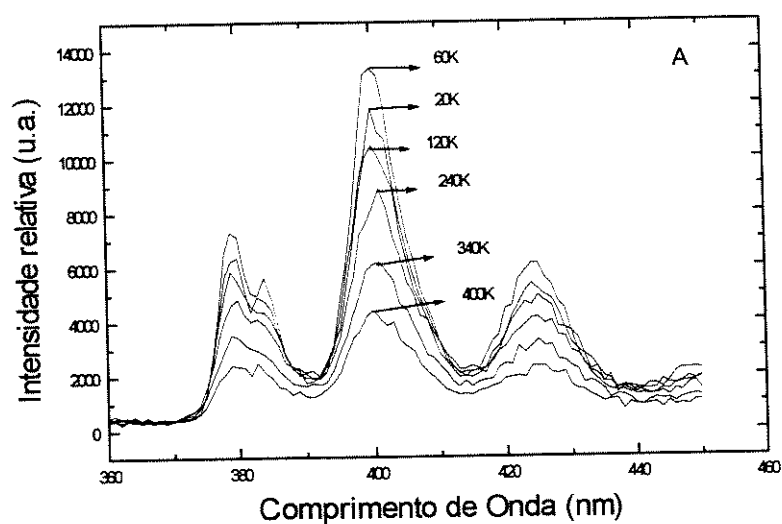


Figura 3.15 - Espectros de fluorescência do antraceno para primeira (A) e segunda (B) varreduras em PPar, em várias temperaturas

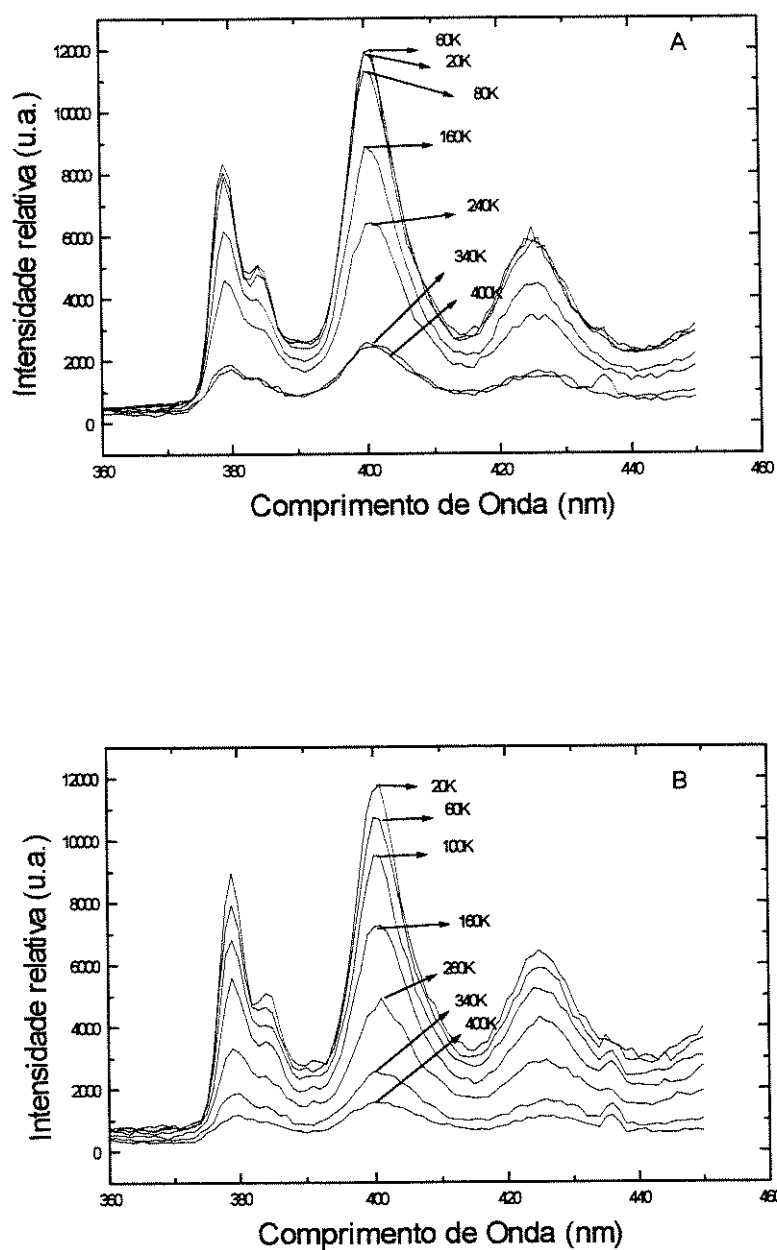


Figura 3.16 - Espectros de fluorescência do antraceno para primeira (A) e segunda (B) varreduras em PPcp, em várias temperaturas

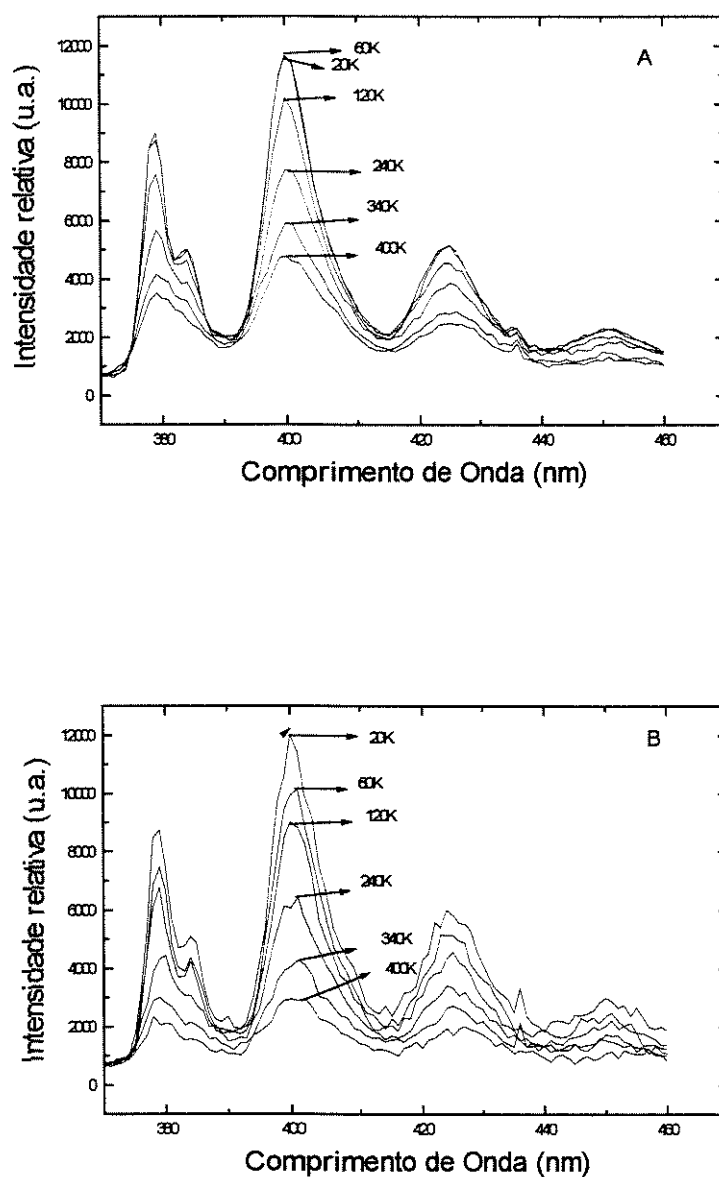


Figura 3.17 - Espectros de fluorescência do antraceno para primeira (A) e segunda (B) varreduras em PPcr, em várias temperaturas.

Na figura 3.18 estão mostrados os dados da intensidade total do espectro de fluorescência para o antraceno em PPap, representado na forma de um gráfico de Arrhenius. Cada ponto é resultado do cálculo da área total dos espectros de fluorescência obtidos à cada temperatura e, portanto, correspondem a valores obtidos para uma determinação experimental. Este

deveria ser linear, se houvesse apenas a dependência da fluorescência com a temperatura, sem efeito cooperativo do meio. Estão localizadas todas as temperaturas de relaxação, representadas pelo desvio da linearidade do gráfico de Arrhenius (forma logarítmica da equação 1.5). Os valores de temperatura nos quais ocorrem desvios da linearidade da curva de Arrhenius podem ser interpolados com erro de ± 5 K, que corresponde à metade do incremento de temperatura entre duas medidas sucessivas.

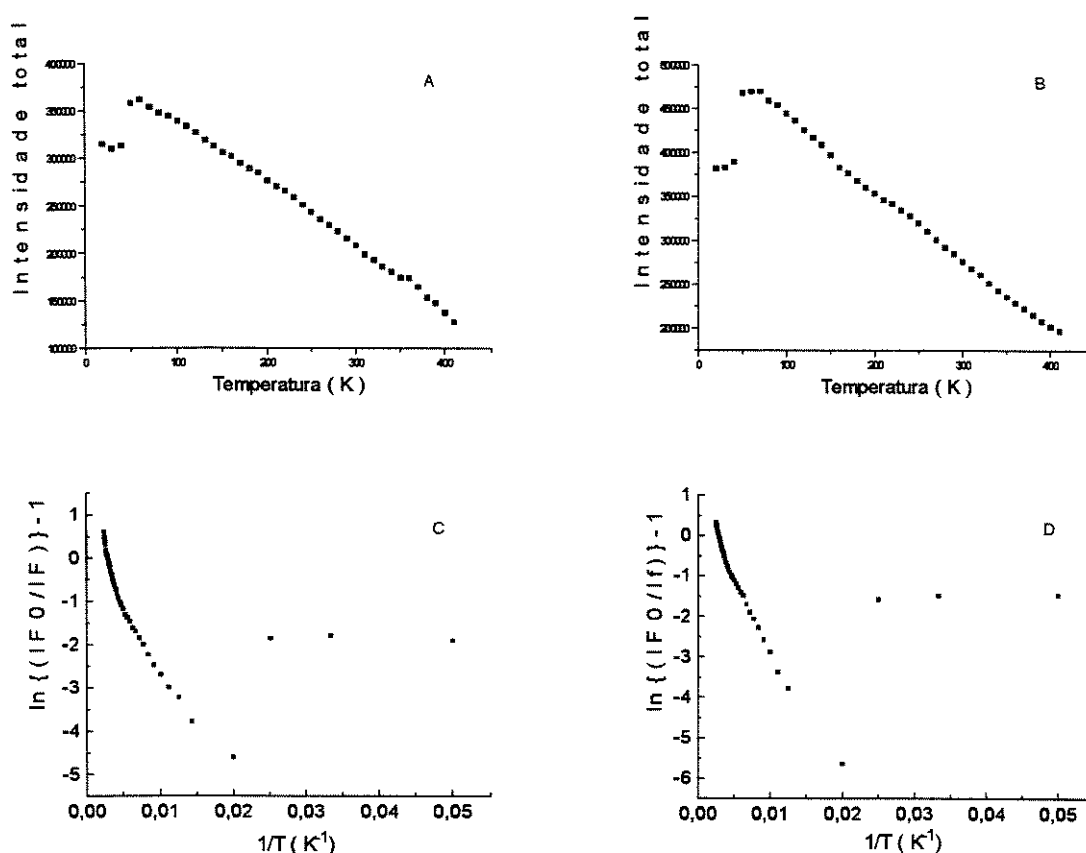


Figura 3.18 - Gráficos da intensidade total com variação de temperatura para o antraceno em PPap, primeira (A) e segunda (B) varreduras e correspondentes gráficos de Arrhenius (C e D)

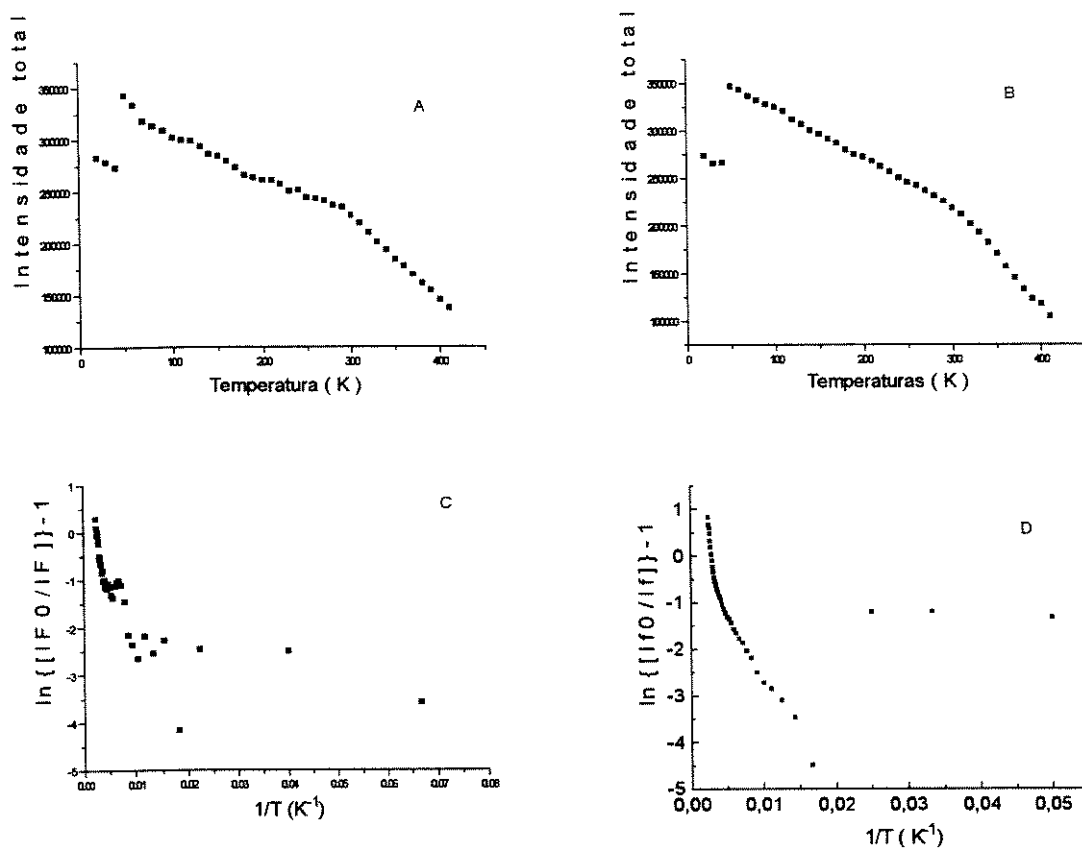
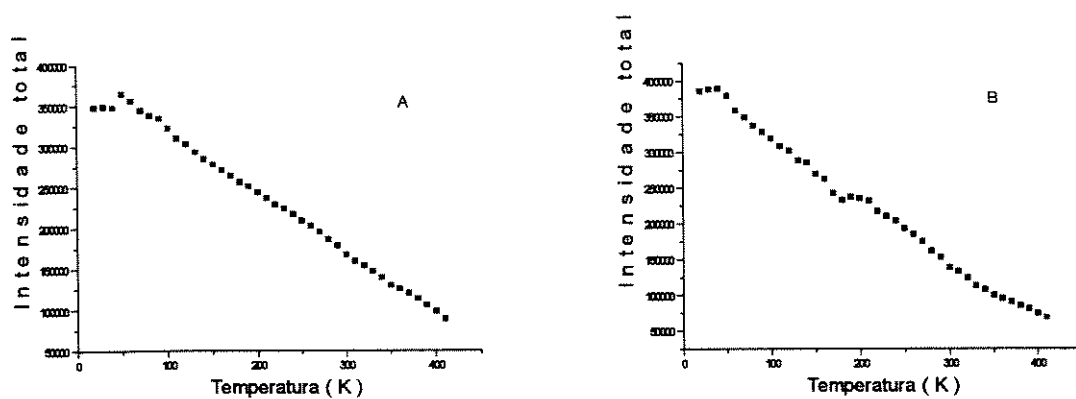


Figura 3.19 - Gráficos da intensidade total com variação de temperatura para o antraceno em PPar, primeira (A) e segunda (B) varreduras e correspondentes gráficos de Arrhenius (C e D)



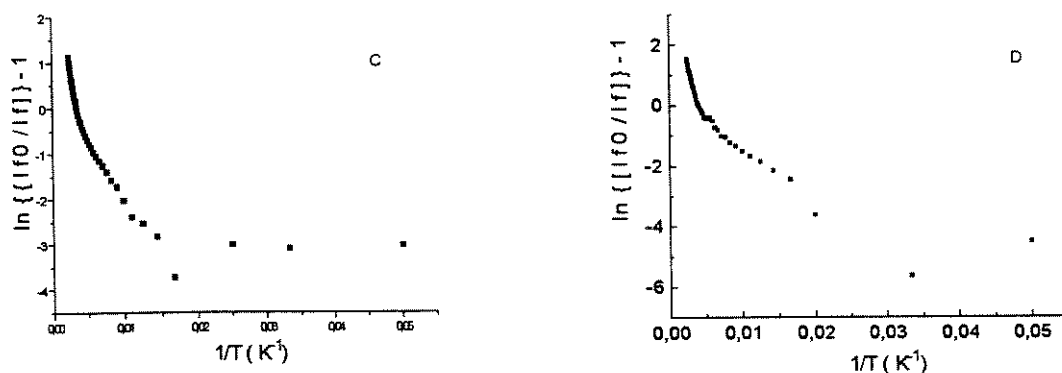


Figura 3.20 - Gráficos da intensidade total com variação de temperatura para o antraceno em PPcp, primeira (A) e segunda (B) varreduras e correspondentes gráficos de Arrhenius (C e D)

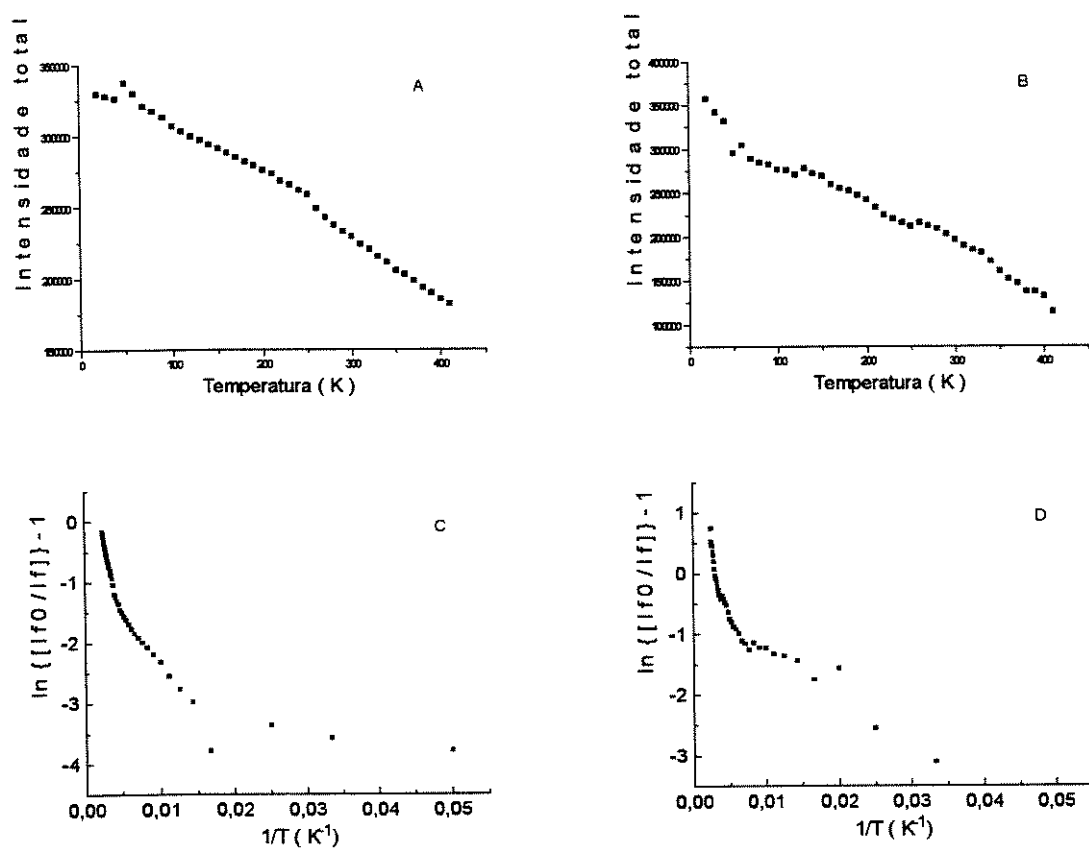


Figura 3.21 - Gráficos da intensidade total com variação de temperatura para o antraceno em PPcr, primeira (A) e segunda (B) varreduras e correspondentes gráficos de Arrhenius (C e D)

Todos os gráficos de Arrhenius apresentam uma curva não linear para toda a faixa de temperatura. Caso a intensidade de fluorescência tivesse um decaimento dependente da temperatura exclusivamente o gráfico mostraria uma linha reta. Esta curva não linear indicam processos que ocorrem no polímero com a variação da temperatura, sendo as variações acentuadas para as curvas que podem ser correlacionadas com o início dos processos de relaxação do polímero hospedeiro.

Outro aspecto importante do espectro de emissão do antraceno é o processo acentuado de auto-absorção e reemissão observados tanto na primeira como na segunda corridas. Esse processo ocorre com as diminuições relativas das intensidades das bandas vibracionais I (378 nm) e II (401 nm) do espectro de fluorescência. Tal processo é melhor visualizado nos gráficos dos valores de máxima intensidade desses picos em função da temperatura.

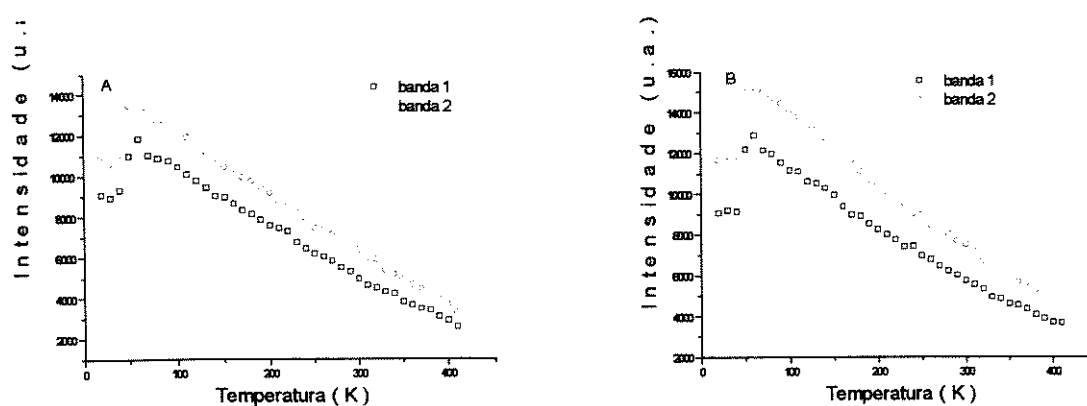


Figura 3.22 - Intensidade dos máximos de fluorescência das bandas I e II do antraceno em PPap para a primeira (A) e segunda (B) varreduras

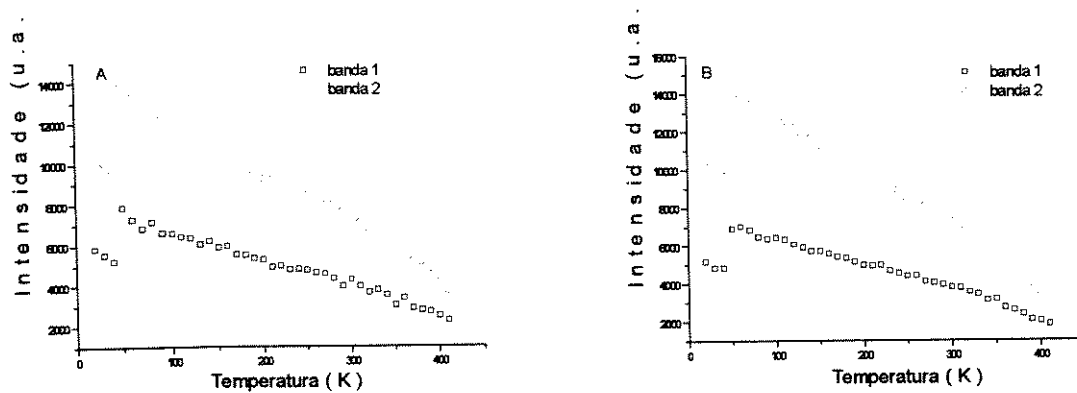


Figura 3.23 - Intensidade dos máximos de fluorescência das bandas I e II do antraceno em PPar para a primeira (A) e segunda (B) varreduras

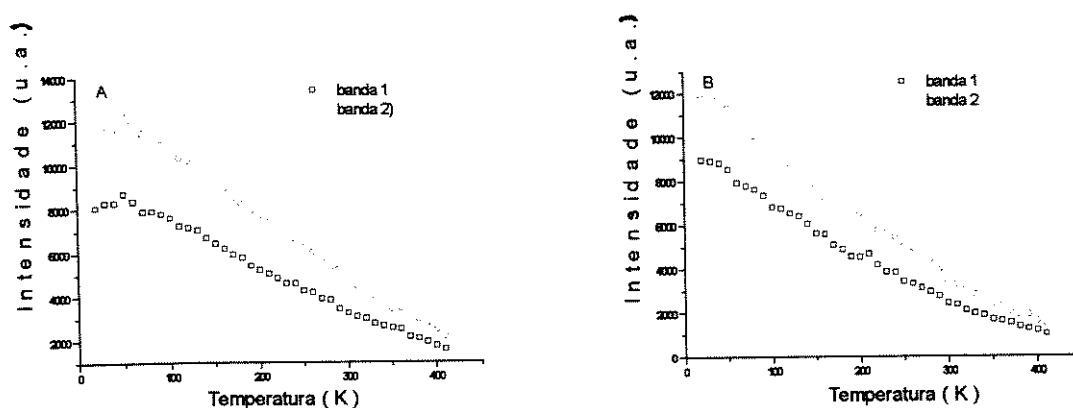


Figura 3.24 - Intensidade dos máximos de fluorescência das bandas I e II do antraceno em PPcp para a primeira (A) e segunda (B) varreduras

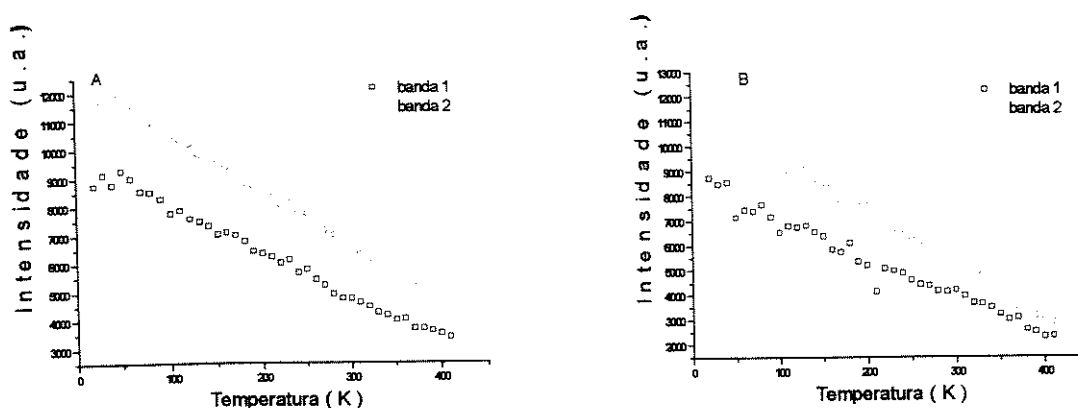


Figura 3.25 - Intensidade dos máximos de fluorescência das bandas I e II do antraceno em PPcr para a primeira (A) e segunda (B) varreduras

Para discorrer sobre os processos de desativação molecular que vão provocar redução na intensidade de fluorescência deve-se notar que o sistema é diluído o suficiente para se levar em consideração a desativação por processos fotofísicos relacionados com a molécula isolada, sendo a desativação causada por acoplamentos vibracionais com a matriz.

Os processos de migração de energia podem se dar de maneira radiativa e não-radiativa, como discutido na introdução.

As figuras 3.22 a 3.25 mostram processos de desativação de emissão do antraceno, cuja eficiência sofre modificações indicadas por alterações nos coeficientes angulares das curvas de máximo das bandas vibrônicas I e II. Com o aumento da temperatura, a curva referente a banda I cai mais acentuadamente que a curva referente a banda II. Isto ocorre devido ao processo de desativação do antraceno, onde a migração de energia ocorre principalmente na região da banda I de emissão (região de maior sobreposição entre os espectros de absorção e emissão). Provavelmente os dois processos, radiativo e não - radiativo, estejam ocorrendo mas, o processo radiativo não influencia o decaimento mais acentuado de uma banda em relação a outra.

Nos gráficos das figuras 3. 18 - 21 pode-se perceber uma leve variação da inclinação das curvas nas temperaturas próximas a 250 e 320 K. Essas temperaturas refletem as transições β e α respectivamente, onde a relaxação β

ocorre na fase amorfa e envolve segmentos da cadeia que tem tamanho da ordem do comprimento da molécula de antraceno.[28] Essa transição vai acarretar um aumento no volume livre do polímero também um processo de auto absorção e reemissão mais eficiente. Já a relaxação α envolve segmentos da parte amorfa e da parte cristalina do polímero.

A rotação dos grupos $-\text{CH}_3$, ocorre a uma temperatura de aproximadamente 35 K e está bastante evidente no gráfico. A relaxação γ não foi detectada nesse gráfico, embora no gráfico do PPar, uma suave modificação no coeficiente angular da curva em temperaturas próximas a 200 K, possa indicar a presença desta relaxação. Contudo, os outros gráficos não apresentam a mesma modificação.

A tabela 3.8 mostra os valores das temperaturas de relaxação para as amostras de polipropileno com antraceno obtidos pelos gráficos de intensidade total e de Arrhenius.

Tabela 3.8 - Temperaturas de relaxação de todas as amostras com antraceno obtidas dos gráficos de intensidade total (*) e dos gráficos de Arrhenius (**)

amostra	T_α (K)	T_β (K)	$T_{-\text{CH}_3}$ (K)
PPap	355*	235*	35*
	345**	245**	35**
PPar	355*	245*	35*
	345**	255**	35**
PPcp	345*	265*	35*
	345**	255**	25**
PPcr	365*	245*	35*
	345**	245**	35**

Comparando os valores obtidos pela tabela 3.8 com os valores obtidos na literatura (tabela 1.4 da Introdução) pode-se perceber que os valores de temperatura da movimentação do grupo metila e os valores da T_β são inferiores

aos da tabela 1.4. Isto é explicado pelo fato da espectroscopia de fluorescência conseguir detectar o início do fenômeno da relaxação, fato que as outras técnicas empregadas nas referencias não conseguem. Já a relaxação $T\alpha$ tem seus valores bem próximos aos descritos na literatura.

Tem sido reportado na literatura, apesar dos dados conflitantes, que o polipropileno apresenta a transição vítrea entre 255 K e 268 K. [34] Observou-se nos gráficos de intensidade de fluorescência versus temperatura e de intensidade dos picos I e II versus temperatura que ocorrem mudanças de inflexão em temperaturas que são atribuídas à relaxação β e que aparecem em temperaturas inferiores (230 K - 250 K) às atribuídas a T_g . Isto sugere, portanto, que a mobilidade da cadeia conferida pela $T\beta$ já é suficiente para aumentar a desativação não radiativa do antraceno, e que a T_g não mais contribui para este processo.

b. Fluorescência do pireno

Nas figuras 3.26 à 3.29 são mostrados os espectros de fluorescência do pireno em polipropileno no primeiro e segundo aquecimentos das diversas amostras utilizadas. O comprimento de onda de excitação foi de $\lambda = 342$ nm.

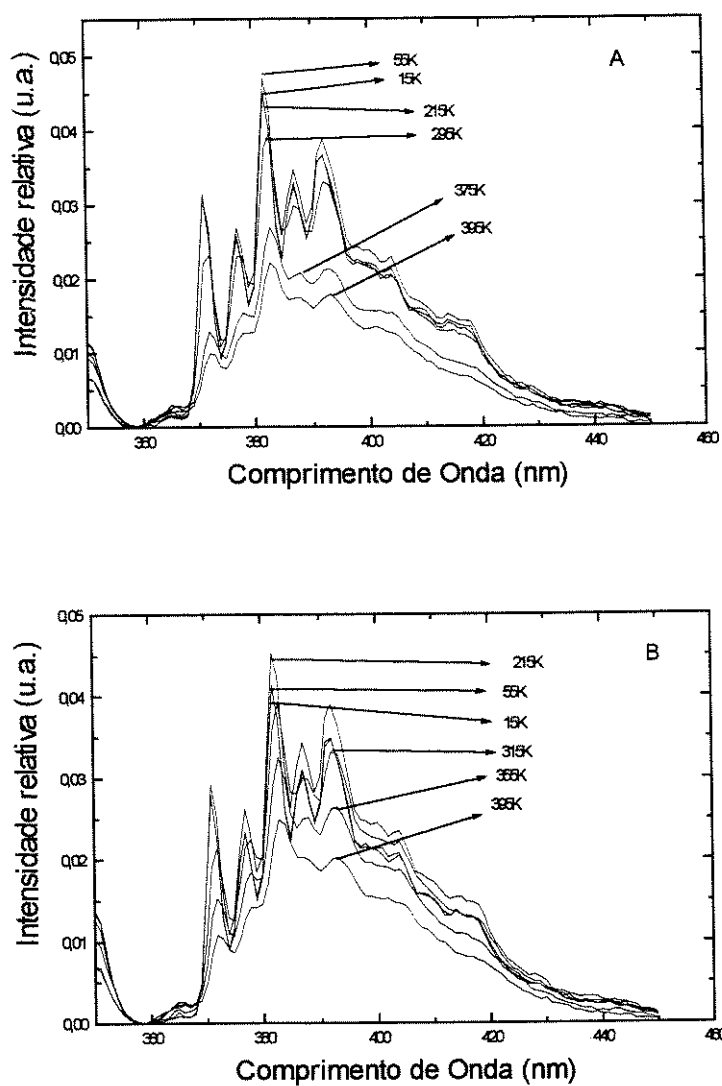


Figura 3.26 - Espectro de fluorescência do pireno, primeira (A) e segunda (B) varreduras em PPcp, em várias temperaturas

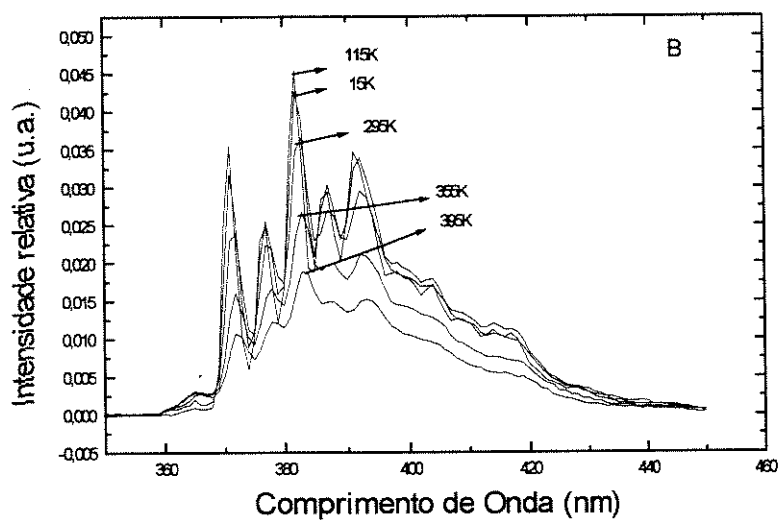
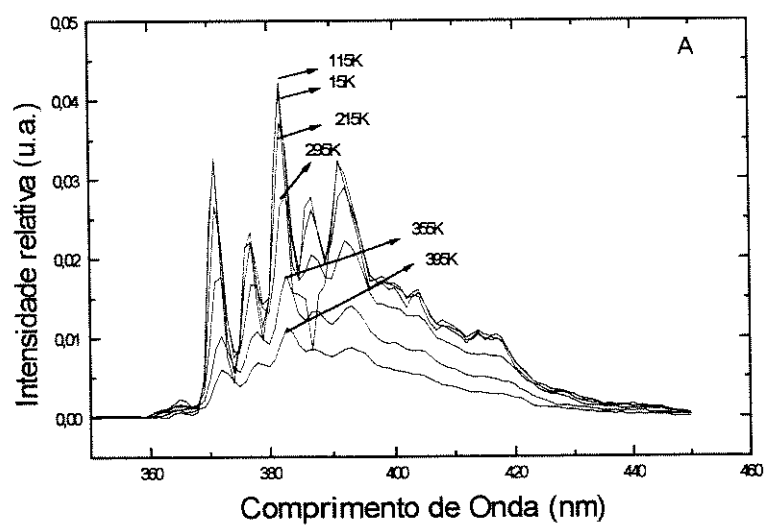


Figura 3.27 - Gráficos de fluorescência do pireno para primeira (A) e segunda (B) varreduras em PPAp, em várias temperaturas

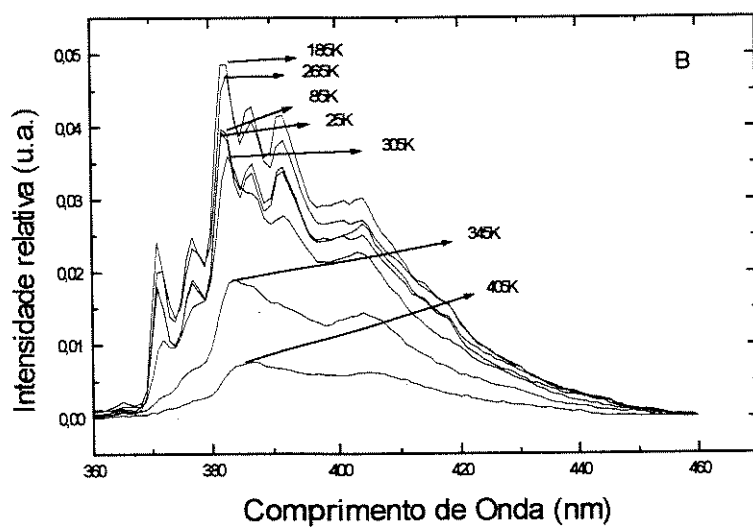
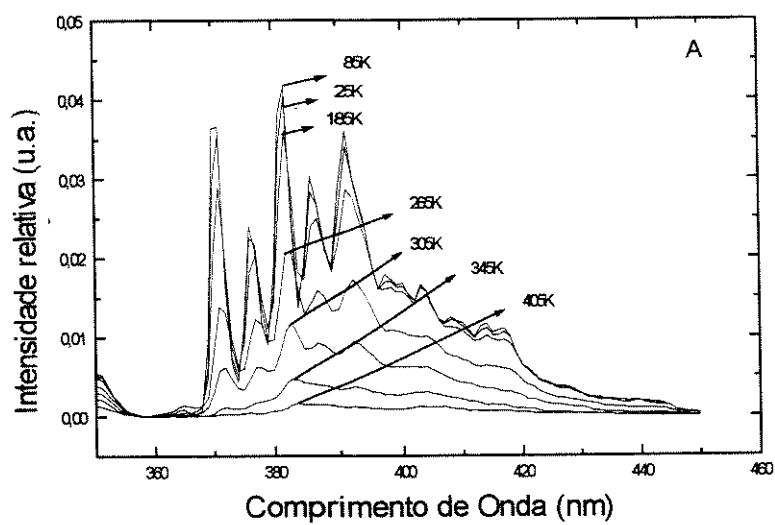


Figura 3.28 - Gráficos de fluorescência do pireno para primeira (A) e segunda (B) varreduras em PPar

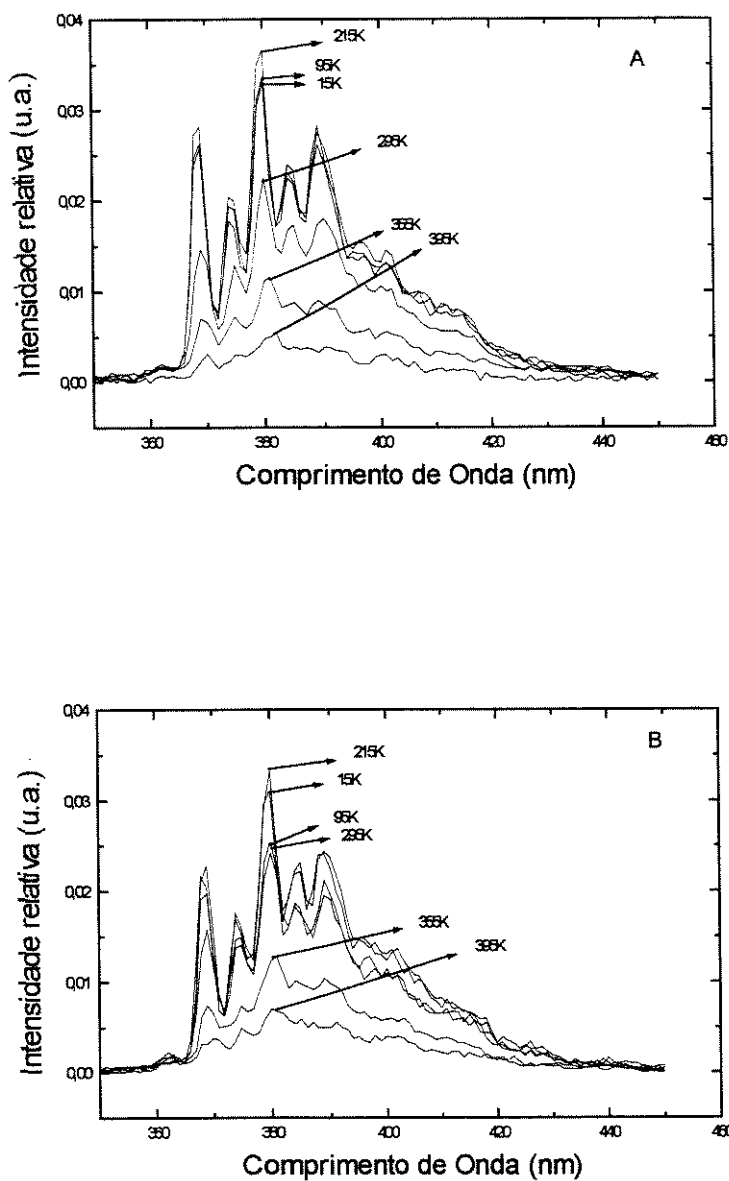


Figura 3.29 - Gráficos de fluorescência do pireno para primeira (A) e segunda (B) varreduras em PPcr, em diversas temperaturas

Do mesmo modo que nos espectros de antraceno, os espectros do pireno sorvidos em polipropileno apresentam diminuição da intensidade com o aumento da temperatura e também a perda da configuração estruturada das bandas vibracionais. A diminuição na intensidade dos espectros com aumento

de temperatura, do mesmo modo que nos espectros de antraceno, pode ser explicada pelos processos de desativação não-radiativas, especialmente conversão interna, isto é, o equilíbrio térmico do meio provocado pela liberação de energia por moléculas excitadas. O alargamento das bandas vibrônicas, com o aumento da temperatura, é explicado pelo aumento da população de moléculas excitadas em certos níveis vibrônicos, da mesma forma que acontece com o antraceno em polipropileno e já discutidos anteriormente.

Do mesmo modo que ocorreu com o antraceno sorvido em polipropileno, em baixas temperaturas verifica-se um aumento na intensidade de fluorescência emitida até cerca de 35 K. À partir desta temperatura a intensidade diminui continuamente. Isto pode ser explicado pelo processo de relaxação do polímero, referente à rotação dos grupos metila, já discutidos para o antraceno.

Também vale ressaltar que a baixa concentração do pireno no polímero não provocou o aparecimento de excímeros, bastante comum quando se usa tal molécula sonda.

A estrutura vibracional do pireno pode ser explicada com base nos acoplamentos de transição eletrônica com modos normais de vibração. A emissão e absorção na região de transição $S_0 ({}^1A_g) \rightarrow S_1 ({}^1B_{2u})$ é dominada por modos de vibração b_{3g} não totalmente simétricos, ou seja, sendo B_{1u} ao longo do eixo z e B_{2u} ao longo do eixo y, existem dez modos de simetria b_{3g} que podem acoplar S_1 com estado superior de simetria B_{1u} . [64]

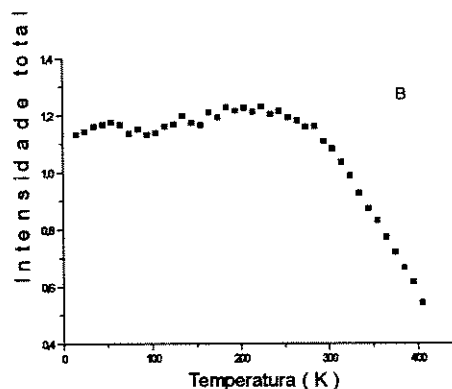
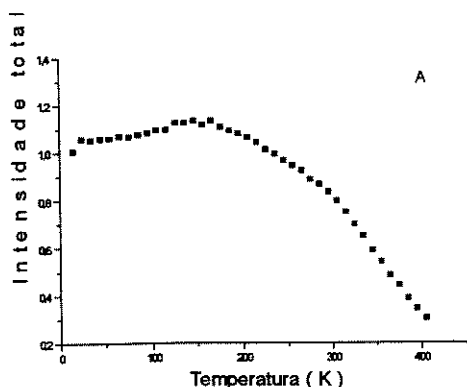
O modelo experimental de absorção é dominado pelo modo $\nu_1 = 1630 \text{ cm}^{-1}$, uma vibração de estiramento do grupo $-C=C-$, seguido por $\nu_7 = 1110 \text{ cm}^{-1}$ e pelos modos de baixa frequência como $\nu_8 = 739 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_{10} = 458 \text{ cm}^{-1}$. Na emissão contudo, é observado um forte decréscimo de intensidade para ν_1 , sendo as linhas mais intensas correspondentes aos modos ν_7 , ν_8 e ν_{10} . O forte decaimento do modo ν_1 é explicado pela grande dissimetria desse modo do mecanismo vibrônico. [64]

Experimentalmente, a intensidade do espectro de fluorescência é dominado pelos modos de baixa frequência ($458, 739, 1110 \text{ cm}^{-1}$), sendo esses

referentes aos picos II, III e IV no espectro de emissão do pireno respectivamente. O pico I tem sido atribuído a transição entre os níveis vibracionais fundamentais ($v=0$) dos dois estados eletrônicos e corresponde, portanto a transição puramente eletrônica 0-0.[65]

Como já discutido anteriormente, a relação das bandas vibrônicas I e III do pireno estão relacionadas a polaridade do solvente onde este se encontra dissolvido. A banda I está relacionada com a transição 0-0, ou seja $S_{1,v=0} \rightarrow S_{0,v=0}$. A banda III é designada transição entre os estados vibracionais $v = 0$ do S_1 para $v = 1$ de S_0 ($S_{1,v=0} \rightarrow S_{0,v=1}$) referente ao modo normal de vibração em 739 cm^{-1} . A relação de bandas III / I é usada para estudar a polaridade do meio onde o pireno está inserido. Para as diversas classes de solventes (polares, aromáticos e hidrocarbonetos), a razão III / I decresce com o aumento do momento de dipolo do solvente e, para solventes com o mesmo momento de dipolo, a razão decresce com o aumento da constante dielétrica. A explicação para a interação dos estados excitados das moléculas de pireno com as moléculas de solvente têm sido proposta por alguns mecanismos como a reorientação das moléculas de solvente ao redor do estado dipolo elétrico do soluto no estado eletrônico excitado. [8]

As figuras 3.30 à 3.33 mostram os gráficos de intensidade total e de Arrhenius para todas as varreduras do pireno em polipropileno.



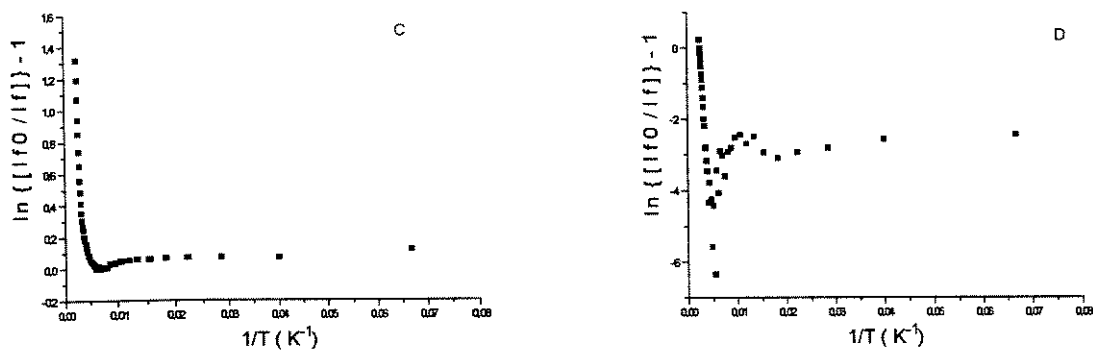


Figura 3.30 - Intensidade total de fluorescência com a variação da temperatura para o pireno em PPAp, primeira (A) e segunda (B) varreduras e correspondentes gráficos de Arrhenius (C e D)

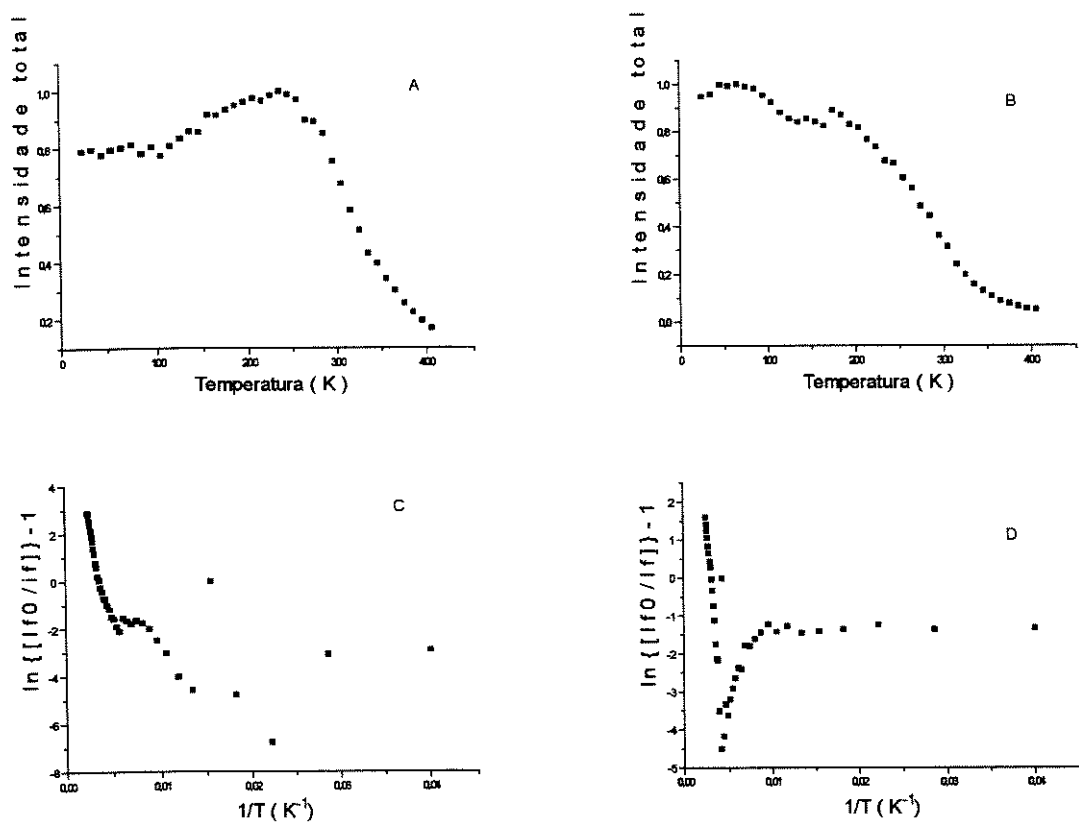


Figura 3.31 - Intensidade total de fluorescência com a variação da temperatura para o pireno em PPar, primeira (A) e segunda (B) varreduras e correspondentes gráficos de Arrhenius (C e D)

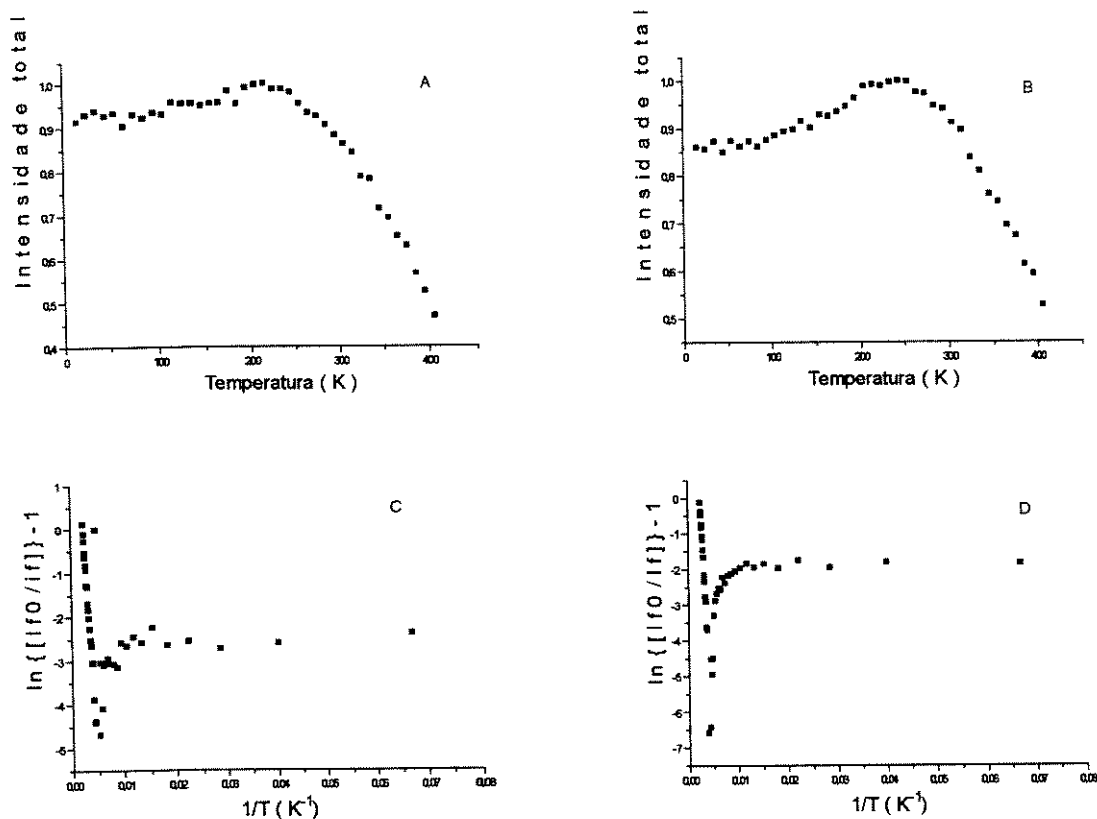
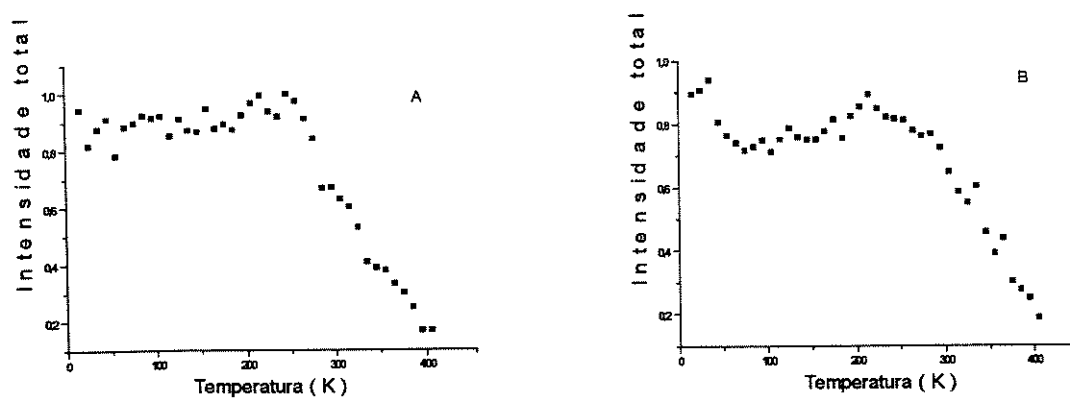


Figura 3.32 - Intensidade total de fluorescência com a variação da temperatura para o pireno em PPcp, primeira (A) e segunda (B) varreduras e correspondentes gráficos de Arrhenius (C e D)



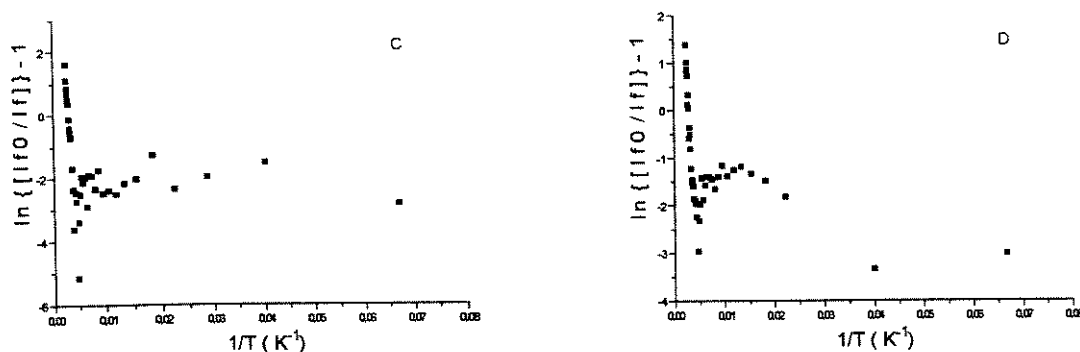


Figura 3.33 - Intensidade total de fluorescência com a variação da temperatura para o pireno em PPcr, primeira (A) e segunda (B) varreduras e correspondentes gráficos de Arrhenius (C e D)

Do mesmo modo que os gráficos de Arrhenius para o antraceno, o decaimento da curva seria linear caso a fluorescência dependesse apenas da temperatura. Nestes gráficos é bem visível a temperatura de rotação dos grupos metila localizada na faixa de temperatura de 55 K.

Nas figuras 3.34 à 3.38 estão mostradas as intensidades de emissão do pico I ($\lambda = 371$ nm) e do pico III ($\lambda = 383$ nm) do pireno nas diversas amostras de polipropileno, em função da temperatura.

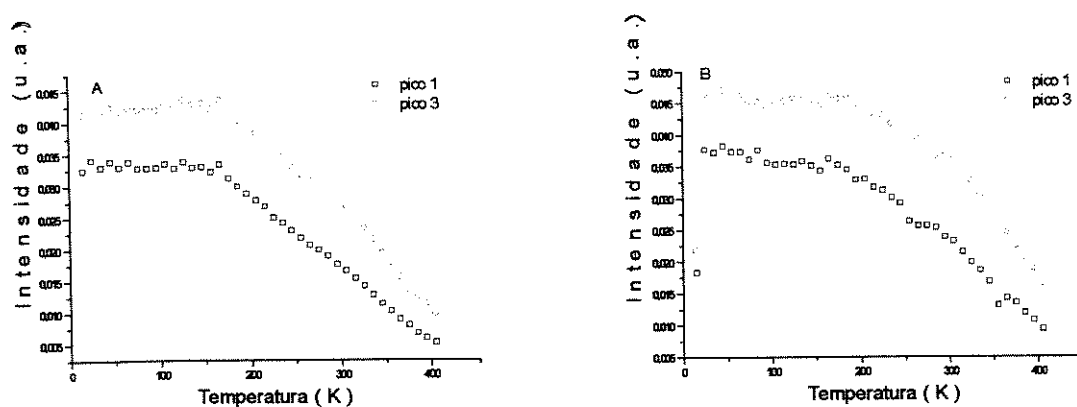


Figura 3.34 - Intensidade dos picos I e III para o pireno em PPap, primeira (A) e segunda (B) varreduras

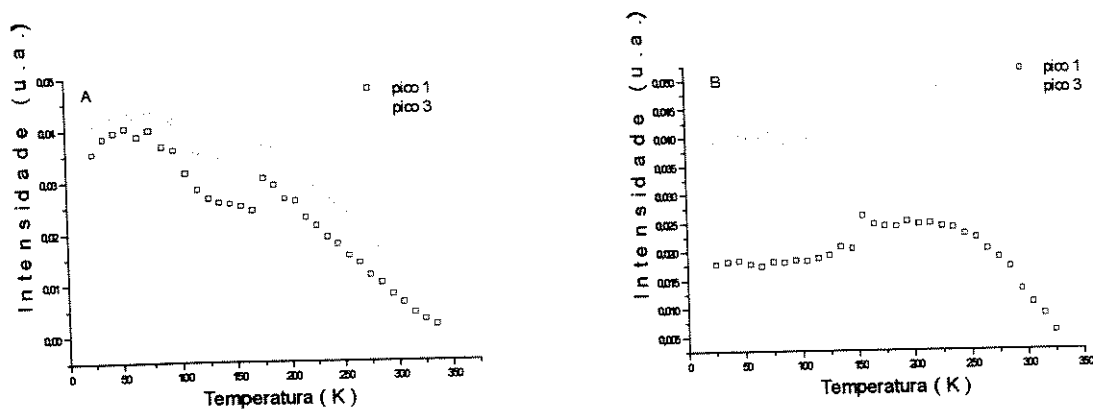


Figura 3.35 - Intensidade dos picos I e III para o pireno em PPar, primeira (A) e segunda (B) varreduras

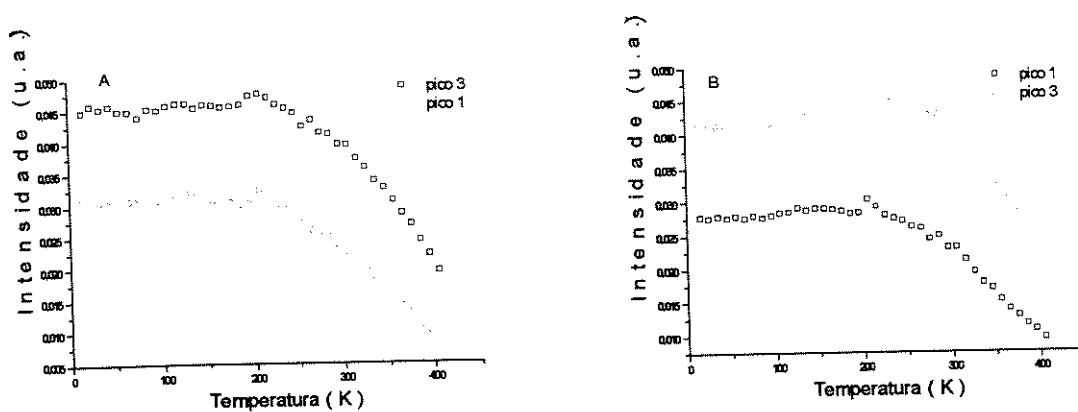


Figura 3.36 - Intensidade dos picos I e III para o pireno em PPcp, primeira (A) e segunda (B) varreduras

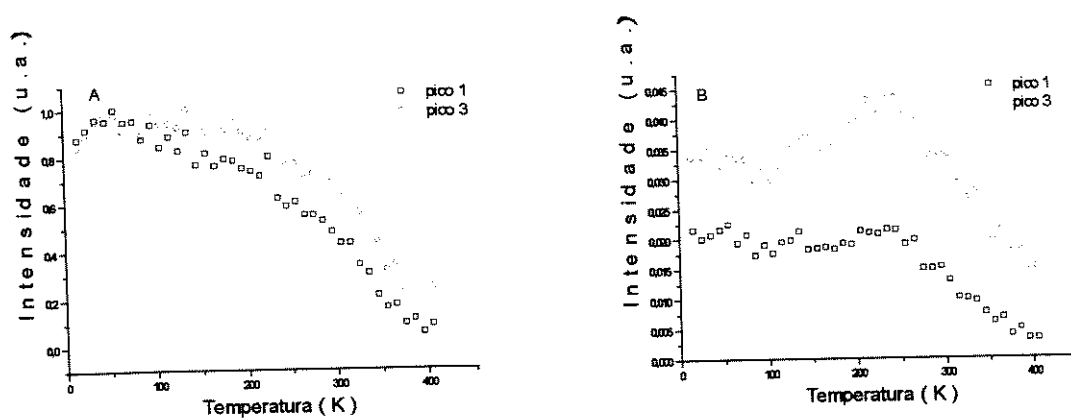


Figura 3.37 - Intensidade dos picos I e III para o pireno em PPcr, primeira (A) e segunda (B) varreduras

Analisando os os gráficos das intensidades dos máximos dos picos I e III pode-se perceber que na faixa da temperatura entre 150 K e 200 K, dependendo da amostra as intensidades dos picos decaem em proporções diferentes. Isto ocorre graças aos processos de emissão e auto-absorção de energia já discutido para o caso do antraceno, não sendo um caso de mudança de polaridade do solvente que neste caso é o polipropileno. Pode-se perceber também que as amostras puras apresentam um perfil de curva melhor definido para a primeira e segunda varreduras. Para as amostras cristalizadas à partir da solução o perfil das curvas foi bastante irregular, especialmente o PPcr próximo a temperatura de 50 K, onde as intensidades dos dois picos tem valores muito próximos. Isto indica que o pireno inserido em polipropileno é bastante sensível a esse processo uma vez que a polaridade da matriz não muda e não é possível explicar este fenômeno por variação da polaridade.

Observa-se também, que nos gráficos de intensidade total de fluorescência versus temperatura (figuras 3.30 a 3.33), ocorrem modificações de coeficientes angulares na faixa de temperatura entre 150 K e 200 K que podem ser atribuídas aos processo de relaxação γ do polipropileno. [24,25,33] Observa-se que esta relaxação não pode ser identificada usando antraceno como sonda fluorescente (tabela 3.9).

A tabela 3.9 mostra os valores das temperaturas de relaxação das amostras de polipropileno com pireno dissolvido obtidas nos gráficos de intensidade total e de Arrhenius.

Tabela 3.9 - Temperaturas de relaxação de todas as amostras com pireno obtidas dos gráficos de intensidade total (*), dos gráficos de Arrhenius (**) e dos gráficos das intensidades dos pico I e III do pireno (***)

amostra	T_{α} (K)	T_{β} (K)	T_{γ} (K)	T_{-CH_3} (K)
PPap	305*	195*	145*	35*
	305**	205**	155***	35**
PPar	325*	185*	145*	25*
	305**	205**	165***	25**
PPcp	315*	195*	155*	35*
	315**	215**	145***	35**
PPcr	315*	205*	145*	25*
	305**	215**	155***	35**

Para saber o tipo de solvente que é o polipropileno foi feita a razão dos picos III e I e comparada com valores tabelados de solventes. [9] A tabela 3.10 mostra os valores obtidos.

Tabela 3.10 - Relação III/I das intensidades de todas as amostras com pireno

amostra	PPap	PPar	PPcp	PPcr
III/I	1,58	1,56	1,68	1,64

Estes valores indicam que o polipropileno encontra-se na faixa de solventes de hidrocarbonetos que abrange a faixa de 1,55 a 1,75.

Do mesmo modo que o antraceno, o polímero com pireno apresenta valores de temperaturas inferiores aos descritos na literatura, inclusive para o valor da transição γ quando comparado a valores obtidos por DMA [24,33], ratificando a característica da técnica de espectroscopia de fluorescência que consegue detectar o início do processo de relaxação do polímero. Os valores das temperaturas do polímero com pireno são menores que os valores obtidos

para o antraceno porque as moléculas são diferentes e, conseqüentemente, a maneira da inserção da molécula sonda no polímero é diferente.

Conclusões parciais sobre a espectroscopia eletrônica de fluorescência

O uso da fluorescência na análise das temperaturas de relaxação do polipropileno mostrou-se eficaz e reprodutivo. Comparado aos valores das referências [24 - 32], em todas elas, com exceção da referência [32], os valores de temperatura encontrados para as relaxações α e β são inferiores tanto para o antraceno ($\alpha = 345$ K, $\beta = 245$ K) como para o pireno ($\alpha = 305$ K, $\beta = 205$ K, $\gamma = 145$ K). Isto deve-se ao fato da técnica de fluorescência registrar o começo da relaxação, pois trata-se da detecção do movimento de moléculas sondas dentro do bulk polimérico. A movimentação dos grupos metila está bastante evidente nos gráficos de intensidade total e os valores de temperatura obtidos (cerca de 35 K) estão bastante próximos aos obtidos por Ressonância Magnética de Próton [26]. Já a relaxação γ foi detectada somente com o uso de moléculas de pireno, indicando que o tamanho da molécula usada como sonda luminescente é fundamental para o estudo das temperaturas de relaxações. Moléculas sondas menores, como é o caso do pireno, vão detectar movimentos de segmentos de cadeias menores como os referentes a relaxação γ , enquanto que moléculas sondas maiores, neste caso antraceno, não conseguem detectar tais movimentos de cadeia. Tal fato está relacionado com a forma como estas moléculas sondas estão inseridas nos sítios de sorção do polipropileno, uma vez que moléculas diferentes vão ocupar sítios diferentes.

IV. CONCLUSÃO

A parte de caracterização evidenciou o polipropileno altamente isotático, tanto para o fornecido pelas indústrias Aldrich Chemical Co como o fornecido pela OPP Petroquímica. A recristalização em solução não provocou mudanças significativas na taticidade do polímero como foi demonstrado pela análise morfológica de foto-micrografia e pela análise de Difração de raios-X. Esta cristalização contudo, acarreta grandes mudanças na modificação cristalina do polímero. A transição $\alpha_2 \rightarrow \alpha_1$ foi comprovada pelas curvas de DSC e por Difração de raios-X. O estudo das curvas de DSC também sugeriu a presença de cristais imperfeitos que estariam sendo detectados em picos de fusão próximos a 155 °C. A diferenciação entre estes cristais imperfeitos e a transição $\alpha_2 \rightarrow \alpha_1$ no aparecimento dos dois picos de fusão nas segundas corridas dos DSCs não pode ser feita neste trabalho.

O estudo das temperaturas de relaxação para as amostras por espectroscopia de fluorescência mostrou-se bastante reprodutivo e coerente com os valores das temperaturas obtidas por outros métodos e descritos na literatura. Como a espectroscopia de fluorescência é uma técnica capaz de detectar os movimentos de moléculas, os valores das temperaturas de relaxação encontrados, em média, são inferiores aos obtidos por técnicas como DMA e Tempo de relaxação spin-rede. Pelos resultados obtidos, a cristalização do polímero à partir da solução não provoca alterações acentuadas na estrutura polimérica pois, isto não é acusado nos gráficos de fluorescência.

A técnica de espectroscopia de fluorescência tem sido empregada com sucesso para a determinação das temperaturas de relaxação do polietileno conseguindo, inclusive, os valores de temperatura da relaxação γ , referentes ao movimento de poucos átomos de carbono, quando as moléculas sondas usadas foram o pireno devido ao tamanho da molécula e consequentemente o tipo de sítio em que ela está sorvida. Quanto ao antraceno, moléculas com tamanho maior se comparadas ao pireno (7,5 Å de comprimento da molécula de pireno e

10 Å de comprimento da molécula do antraceno), a sorção irá ocorrer em outros tipos de sítios fazendo com que a relaxação γ não consiga ser detectada.

Anexo 1 - Características dos Polipropilenos citados na tabela 1.4

Ref. 24 - Polipropileno fornecido pela Union Carbide Chemicals Company. Para as duas amostras os valores de densidade a 25 °C são 0,924 e 0,914 e a cristalinidade a 25 °C são 80% e 78% respectivamente.

Para as análises de DMA as amostras foram dissolvidas em xileno a 130 °C e diluída em acetona e seca por 16 horas sob vácuo.

Ref. 26 - Fornecido pela Oxford University. Densidade a 25 °C de 906,5 Kg/m³ e cristalinidade de 65%. O material foi preparado por extrusão lenta e annealed a 130 °C por longo tempo.

Ref. 27 - polímero fornecido por Hercules Powder Company Presumably. O grau de cristalinidade é de 70%. O material foi fundido e submetido a um annealing por 18 horas a 155 °C.

Ref. 28 - Polímero fornecido por Slovnaft Bratislava (Czechoslovakia). A densidade a 25 °C é 888,5 Kg/m³ e a cristalinidade a 25 °C é 0,43%

Ref. 29 - polímero fornecido por Imperial Chemical Industries Ltda. A cristalinidade a 25 °C é 42%.

Ref. 30 e 31 - Polímero fornecido por Vestolen P2000 CR, Chem. Werke Hulsag. A cristalinidade a 25 °C é 50% e o grau de isotaticidade é de 95%.

Ref. 32 - Polímero fornecido por Research Institute of Man-Made Fibres in Svit (Slovakia). A cristalinidade a 25 °C é 5,50%, índice de fluidez é 2,5 g.min⁻¹ e o peso molar médio é 184,6 Kg.mol⁻¹.

Apêndice 2 - Curvas de DSC para as amostras de polipropileno

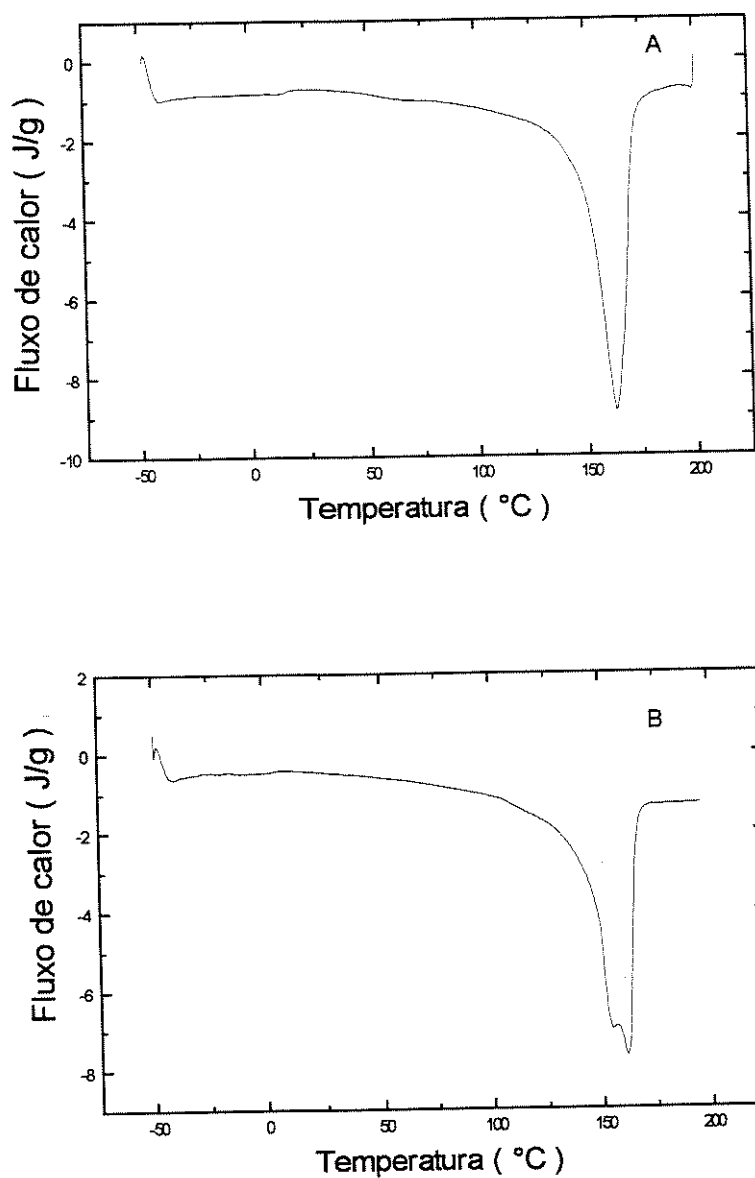


Figura 4.1 - Curvas de DSC do PPcp. Primeira (A) e segunda (B) varreduras. Velocidade de aquecimento de 10 °C / min.

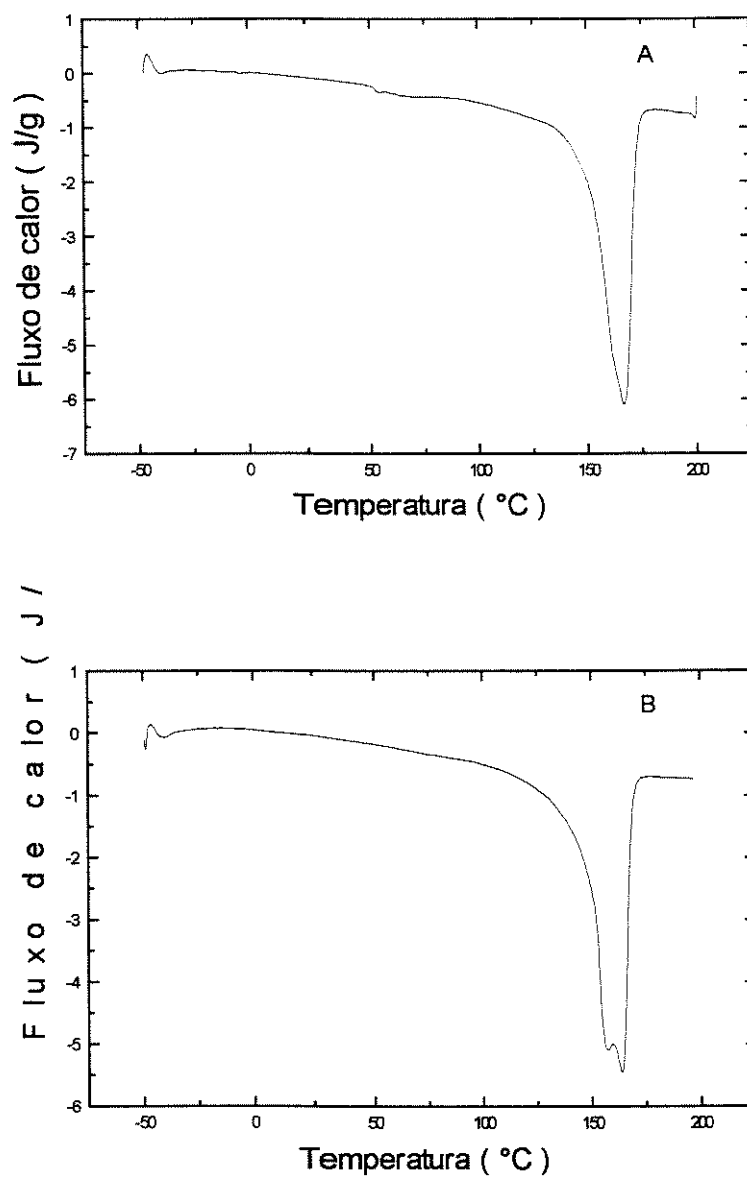


Figura 4.2 - Curvas de DSC do PPcr. Primeira (A) e segunda (B) varreduras. Velocidade de aquecimento de 10 °C / min.

Referências

- [1] Birks, J. B.; "Photophysics of Aromatic Molecules"; Willey - Interscience, London, cap 2,3 (1970)
- [2] idem ref. [1] cap. 4
- [3] Sabadini, E.; Tese de Mestrado: "Estudo das Relaxações em Polímeros Utilizando Sondas Luminescentes"; IQ - UNICAMP (1988)
- [4] Sidman, J. W.; "Electronic and vibrational states of anthracene", J. Chem. Phys.; **25**, 115 - 21 (1956)
- [5] idem ref. [1] cap. 3
- [6] Talhavini, M.; Tese de Mestrado: "Espectroscopia Eletrônica Aplicada ao Estudo de Relaxação de Polímeros Estirados"; IQ - UNICAMP (1995)
- [7] Chandross, E.A.; Ferguson, J.; McRae, E. G.; "Absorption and emission spectra of anthracene dimers" ; J. Chem. Phys., **45**, 3543 - 53 (1966)
- [8] Kalyanasundaram, K.; Thomas, J. K.; "Environmental effects on vibronic band intensities in pyrene monomer fluorescene and their application in studies of micellar systems"; J. Am. Chem. Soc., **7**, 2039 - 44 (1977)
- [9] idem ref. [1] cap. 7
- [10] idem ref. [1] cap. 11
- [11] Winnik, M. A.; "Photophysical and Photochemical tolls in Polymer Science"; D. - Reidel Publishing Company , 15 - 43 (1986)
- [12] Phillips, D.; Roberts, A. J., editors, "Photophysics of Synthetic Polymers", Science Review, Northwood, UK, 1982.
- [13] Polymer Photochemistry, **5**, (1984), special issue, "Photochemistry and Photophysics in Polymers."
- [14] Coutro. L.; Tese de Doutorado: " Estudo Estrutural de Superfície de Polietileno Empregando Sonda Luminescente"; IQ - UNICAMP (1994)
- [15] Peterlin, A.; J. Polym. Sci., **7**, 1151 - 58 (1969)

- [16] Jang, Y. T.; Phillips, P. J.; Thulstrup, E. W.; "Some comments on the mechanism of organic solutes in stretched polyethylene"; Chem. Phys. Lett., **93**, 66 - 73 (1982)
- [17] Virgil, M. R.; Bravo, J.; Atvars, T. D. Z.; Baselga, J.; "Fluorescent probes at interfaces: pyrene on polyethylene"; Macromolecules, **30**, 4871 - 76 (1997)
- [18] Talhavini, M.; Atvars, T. D. Z.; Schurr, O., Weiss, R. G.; "Translocation of fluorescent probes upon stretching low - density polyethylene films. Comparison between "free" and covalently - attached anthryl groups"; Polymer, **37**, 4365 - 71 (1996)
- [19] Talhavini, M.; Atvars, T. D. Z.; Cui, , Weiss, R. G.; "Characterization of static and dynamic properties of a low - density polyethylene. Evidence for translocation of fluorescent probes upon stretching and determination of relaxation processes at the mesoscopic level"; Polymer, **37**, 4365 - 74 (1996)
- [20] Winnik, M. A.; "Photophysical and Photochemical tolls in Polymer Science"; D. - Reidel Publishing Company , 467 - 495 (1986)
- [21] Haward, R. N.; "Molecular Behaviour and the Development of Polymer Materials", ed. A. Ledwith and A. M. North. Chapman and Hall, London, 1975.
- [22] North, A. M.; "Molecular Behaviour and the Development of Polymer Materials", ed. A. Ledwith and A. M. North. Chapman and Hall, London, 1975.
- [23] idem ref. [12], 412 - 420
- [24] Sauer, J. A.; Wall, R. A.; Fuschillo, N.; Woodward, A. E.; "Segmental motion in polypropylene"; J. Appl. Physics, **29**, 1385 - 89 (1958)
- [25] Wetton, R. E.; Developments in Polymer Characterization - 5; Ed. J. V. Dawkins, New York 198 (1986)
- [26] Read, B. E.; "Mechanical relaxation in isotactic polypropylene"; Polymer, **30**, 1439 - 45 (1989)
- [27] Slichter, W. P.; Mandel, E. R.; "Molecular motion in polypropylene, isotactic and atactic"; J. Appl. Physics, **29**, 1438 - 1441 (1958)

- [28] Olcak, D.; Schenk, W.; "NMR studies of structure and molecular motion in polypropylene"; *Acta Phys. Slov.*, **37**, 183 - 91 (1987)
- [29] Willbourn, A. H.; "The glass transition in polymers with the (CH₂)_n group"; *J. Polymer Sci.*, **13**, 717 - 29 (1957)
- [30] Wortmann, F. J.; Schuls, K. V.; "Thermomechanics of isotactic polypropylene between - 67 and + 140 °C: "Investigation of the relaxation behaviour based on literature data"; *Polymer*, **37**, 819 - 24 (1996)
- [31] Wortmann, F. J.; Schuls, K. V.; " Investigations on the thermorheological simplicity of polypropylene fibres in the α - transition range"; *Polymer*, **36**, 1611 - 15 (1995)
- [32] Olcak, D.; Katreniaková, O.; "Rotating frame ¹H nmr spin - lattice relaxation studies of modified isotactic polypropylene"; *Polymer*, **36**, 487 - 91 (1995)
- [33] Billmeyer, F. W.; "Textbook of Polymer Science" Second, Edition Wiley Interscience, New York, 211 - 12 (1971)
- [34] "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering"; vol. 13; Ed. A. Willey - Interscience Publication, New York, 471 - 85 (1987)
- [35] Rosa, C.; Guerra, G.; Napolitano, R.; Petraccone, V.; "Conditions for the α_1 - α_2 transition in isotactic polypropylene samples"; *Eur. Polym. J.*, **20**, 973 - 41 (1984)
- [36] Hikosaca, M.; Seto, T.; "The order of the molecular chains in isotactic polypropylene crystals"; *Polymer J.*, **5**, 111 -27 (1973)
- [37] Zambelli, A.; Gatti, G.; "The carbon - 13 Magnetic Resonance Methyl shift in models of regioirregular polypropylene"; *Macromolecules*, **11**, 485 - 89 (1978)
- [38] Heatley, F.; Salovey, R.; Bovey, F. A.; "Polymer NMR spectroscopy. XVIII. The nuclear magnetic resonance spectrum, dimensions, and steric interactions of isotactic polypropylene"; *Macromolecules*, **2**, 619 - 23 (1969)
- [39] Bovey, F. A.; "High Resolutions NMR of Macromolecules"; Academic Press, New York, 132 - 66 (1972)

- [40] Johnson, L. F.; Heatley, F.; Bovey, F. A.; "Polymer NMR spectroscopy. XIX. Carbon - ^{13}C resonance observations of stereochemical configuration"; *Macromolecules*, **3**, 175 - 178 (1970)
- [41] Bovey, F. A.; "Polymer Conformation and Configuration"; Academic Press, New York, 32 - 47 (1969)
- [42] Sait, S.; Moteki, Y.; Nakagawa, M.; Horii, F.; "High - resolution solid - state ^{13}C NMR study of isotactic polypropylenes isothermally crystallized from the melt"; *Macromolecules*, **23**, 3256 - 60 (1990)
- [43] Crain, W. O.; Zambelli, A.; Roberts, J. D.; " Carbon ^{13}C magnetic resonance spectra of some polypropylenes and ethylene - propylene copolymers"; *Macromolecules*, **4**, 330 - 33 (1971)
- [44] Cheng, H. N.; Lee, G. H.; "Two - dimensional NMR studies of polypropylene tacticity"; *Polymer Bull.*, **13**, 549 - 56 (1985)
- [45] Zambelli, A.; Gatti, G.; Sacchi, C.; Crain, W. O.; Roberts, J. D.; "Nuclear magnetic resonance spectroscopy. Steric control in α - olefin polymerization as determined by ^{13}C spectra"; *Macromolecules*, **4**, 475 - 77 (1971)
- [46] Jelinsk, L. W.; "NMR of plastics"; *Chemtech March*, 186 - 91 (1986)
- [47] Dadayli, D.; Harris, R. K.; Kenwright, A. M.; Say, B. J.; "Solid - state ^1H NMR studies of polypropylene"; *Polymer*, **35**, 4083 - 87 (1994)
- [48] Tadokoro, H.; Kitazawa, T.; Nozakura, S.; "Infrared spectra of isotactic poly - α - olefins"; *J. Chem. Phys.*, **34**, 1209 - 13 (1961)
- [49] Tadokoro, H.; Kobayashi, M.; Ukita, M.; Yasufuko, K.; Murahashi, S.; "Normal vibrations of the polymer molecules of helical conformation. V. Isotactic polypropylene and its deuteroderivatives"; *J. Chem. Phys.*, **42**, 1432 - 44 (1965)
- [50] Brader, J. J.; "Determination of the degree of helical structure and related isotacticity of polypropylene by an infrared method"; *J. Appl. Polym. Sci.*, **III**, 370 - 71 (1960)

- [51] Corradini, P.; Napolitano, R.; Oliva, L.; Petraccone, V.; Pirozzi, B.; "A possible structural interpretation of the two DSC melting peaks of isotactic polypropylene in the α - modification"; Makromol. Chem. Rapid. Commun., **3**, 753 - 56 (1982)
- [52] Napolitano, R.; Pirozzi, B.; Varriale, V.; "Temperature dependence of the thermodynamic stability of the two crystalline α forms of isotactic polypropylene"; J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., **28**, 139 -47 (1990)
- [53] Mencik, M.; "Crystal structure of isotactic polypropylene"; J. Macromol. Sci. - Phys, **B6 (1)**, 101 -15 (1972)
- [54] Rosa, C.; Guerra, G.; Napolitano, R.; Petraccone, V.; Pirozzi, B.; "Crystalline order and melting behavior of isotactic polypropylene (α form)"; J. Thermal Anal., **30**, 1331 - 36 (1985)
- [55] Morrow, D. R.; "Polymorphism in isotactic polypropylene"; J. Macromol. Sci. - Phys., **B3 (1)**, 53 - 65 (1969)
- [56] Varga, J.; "Melting memory effect of the β - modification of polypropylene"; J. Thermal Anal., **31**, 165 - 72 (1986)
- [57] Sauer, J. A.; Pae, K. D.; "Structure and thermal behavior of pressure - crystallized polypropylene"; J. Appl. Phys., **39**, 4959 - 68 (1968)
- [58] Samuels, J. R.; "Quantitative structural characterization of the melting behavior of isotactic polypropylene"; J. Polym. Sci: Polym. Phys., **13**, 1417 - 46 (1975)
- [59] Polymer Handbook; Brandrup, J.; Immergut, E. H. Editors, Jonh Wiley & Sons; New York, vol - 27 (1975)
- [60] Varga, J.; "Supramolecular structure of isotactic polypropylene (review)"; J. Mater. Sci., **27**, 2557 - 79 (1992)
- [61] Varga, J.; Ehrenstein, G. W.; "Formation of β - modification of isotactic polypropylene in its late stage of crystallization"; Polymer, **37**, 5959 - 63 (1996)

- [62] Lovinger, A. J.; Chua, J. O.; Gryte, C. C.; "Studies on the α and β forms of isotactic polypropylene by crystallization in a temperature gradient"; J. Polym. Sci.: Polym. Phys., **15**, 641 - 56 (1977)
- [63] idem ref. [1] cap. 9
- [64] Cunningham, K.; Siebrand, W.; Willians, D. F.; Orlandi, G.; "Vibronic intensity borrowing. Deuterium effect and emission - absorption assymetry of the $S_1 - S_0$ transition in pyrene"; Chem. Phys. Letters, **20**, 496 - 500 (1973)
- [65] Marconi, G.; Salvi, P. R.; "Vibronic activity in the fluorescence and absorption spectrum of pyrene"; Chem. Phys. Letters, **123**, 254 - 60 (1986)