

Espectro Vibracional no Infravermelho Próximo dos Polímeros Poliestireno, Poli(Metacrilato de Metila) e Policarbonato

Sérgio C. de Araújo, Yoshio Kawano
Instituto de Química, USP

Resumo: Os espectros no infravermelho próximo (NIR) dos polímeros amorfos poliestireno (PS), poli(metacrilato de metila) (PMMA) e policarbonato (PC) foram estudados. A tentativa de atribuição das bandas harmônicas e de combinação dos modos vibracionais do PS, PMMA e PC foi realizada baseando-se na teoria de modos locais e pelo uso do método matemático de ajuste de curvas. A correção de anarmonicidade e frequência mecânica foi determinada em um gráfico de Birge-Sponer. Uma correção de anarmonicidade de 57 e 58 cm^{-1} foi obtida para os modos de estiramento dos grupos CH_2 e CH do PS; 59 e 9 cm^{-1} para os modos de estiramento dos grupos CH_3 e CO do PMMA e 53, 59 e 10 cm^{-1} para os modos de estiramento dos grupos CH, CH_3 e CO do PC, respectivamente.

Palavras-chave: *Infravermelho próximo, poliestireno, poli(metacrilato de metila), policarbonato.*

Near-Infrared Spectra of Polystyrene, Poly(Methyl Methacrylate) and Polycarbonate

Abstract: The near-infrared (NIR) spectra of the amorphous polymers polystyrene (PS), poly(methyl methacrylate) (PMMA), and polycarbonate (PC) have been studied. The tentative assignment of the overtone and combination frequencies is made using the curve fitting calculations and the local mode theory. Anharmonicity correction and mechanical frequency were determined from a Birge-Sponer plot. A tentative assignment of stretch overtone frequency of CH_2 and CH functional groups of PS; CH_3 and CO functional groups of PMMA and CH, CH_3 and CO functional groups of PC has been made. An anharmonicity correction of 57 and 58 cm^{-1} was obtained for CH_2 and CH stretch modes of PS; 59 and 9 cm^{-1} for CH_3 and CO stretch modes of PMMA and 53, 59 and 10 cm^{-1} for CH, CH_3 and CO stretch modes of PC, respectively.

Keyword: *Near-infrared, polystyrene, poly(methyl methacrylate), polycarbonate.*

Introdução

Em contraste com o número de investigações científicas que visam obter aplicações práticas da espectroscopia NIR (12000 a 4000 cm^{-1}) para a análise de propriedades físicas, químicas, controle de processo e de qualidade de sistemas poliméricos^[1-6], os estudos que fornecem a base para a correlação entre o espectro NIR e uma propriedade desejada têm sido relegados para segundo plano e não têm sido investigados em uma extensão igual a da região do espectro infravermelho médio^[7,8].

Esse fato se deve em parte às dificuldades experimentais, em parte à complexidade de interpretação do espectro NIR e, muito provavelmente, também devido ao uso da espectroscopia NIR em materiais poliméricos não se encontrar em um estágio avançado. Devido a avanços instrumentais e matemáticos ocorridos principalmente nos anos 80, entretanto, algumas atribuições baseadas na teoria de modos locais do espectro NIR embora empíricas, foram realizadas para alguns polímeros estudados em solução^[9,10].

A teoria de modos normais, utilizada pelos espectroscopistas para analisar espectros vibracionais,

Autor para correspondência: Yoshio Kawano, Universidade de São Paulo, Instituto de Química, C.P. 26077, CEP: 05513-970, São Paulo, SP. E-mail: ykawano@iq.usp.br

considera que, nas moléculas poliatômicas, a vibração dos átomos em determinadas frequências é composta de modos vibracionais de deformação angular, estiramento simétrico e assimétrico, e outros tipos de modos vibracionais que são considerados movimentos naturais de vibração das moléculas poliatômicas e que estes movimentos vibracionais seguem uma lei de força harmônica. A aproximação harmônica é válida para amplitudes vibracionais infinitesimais em torno da posição de equilíbrio. Para amplitudes finitas (movimentos vibracionais anarmônicos), entretanto, a teoria de modos normais e coordenadas normais associadas encontram dificuldades para descrever as transições vibracionais de alta energia.

Considerando que apenas alguns tipos de movimentos vibracionais (notadamente os estiramentos CH, OH, NH e SH) costumam apresentar bandas na região NIR, provenientes de transições harmônicas ou de combinações, foi introduzido o conceito de modo local, em 1975, para analisar os espectros no NIR. Os espectros harmônicos na região NIR podem ser considerados em termos de modo local, isto é, modo associado ao estiramento de uma ligação química individual, aquela que apresenta maior anarmonicidade comparada a outros modos vibracionais da molécula. Um exemplo típico em polímero é o grupo $-CH_2-$, que apresenta o modo de estiramento simétrico e assimétrico. Sabe-se da teoria que a anarmonicidade se torna mais importante com o aumento da energia vibracional, assim o acoplamento entre os dois modos normais se fortalecerá com o aumento da energia vibracional, e a molécula vibrará mais e mais com o perfil vibracional de modo local. A descrição de modo local, portanto, se tornará mais apropriada com o aumento da energia vibracional.

O entendimento da correlação espectro NIR-estrutura, por sua vez, adquiriu ainda maior importância, no momento que polímeros amorfos com elevada qualidade óptica começaram a ser desenvolvidos e utilizados nas aplicações de fotônica^[11,12], e posteriormente, lasers de diodos, com comprimentos de onda situados na região NIR, foram desenvolvidos para a comunicação e transmissão de dados^[13-15].

Um profundo entendimento do espectro NIR de materiais poliméricos é importante, tanto para uma melhor aplicação da técnica na análise de propriedades químicas e físicas dos polímeros em geral, como para a aplicação dos polímeros PS, PMMA e PC em

artefatos como fibras ópticas, onde poderá haver necessidade de se adequar algumas modificações na estrutura molecular do polímero (deuteração, fluoração etc) a fim de remover a atenuação (perda óptica) nas regiões NIR, de interesse.

Este trabalho tem como objetivos estudar a complexidade intrínseca do espectro NIR e realizar uma tentativa de atribuição dos espectros NIR dos polímeros PS, PMMA e PC no estado sólido, por meio da utilização de técnicas matemáticas de ajuste de curva (onde se usa um programa, que decompõe o perfil da banda sobreposta em um conjunto de bandas individuais, cujo somatório das áreas é aproximadamente igual à área da banda sobreposta) e deconvolução espectral (um procedimento matemático que aumenta a resolução de um espectro, por exemplo, de duas bandas próximas, por meio do estreitamento da largura de banda na semi-altura, alterando portanto a forma e a área da banda em relação ao da banda original), de dados disponíveis na literatura, e do método de Birge – Spomer^[16]. O método de Birge-Spomer consiste em construir um gráfico de $\Delta E/v$ em função de v , de acordo com a equação 1, que fornece uma reta, em que a inclinação corresponde ao valor da correção de anarmonicidade e o coeficiente linear, ao valor da frequência mecânica.

$$\Delta E = (\omega_e - \omega_e \chi_e) v - \omega_e \chi_e v^2 \quad (1)$$

Onde ΔE é a energia de transição vibracional, ω_e a frequência mecânica e $\omega_e \chi_e$ é a correção de anarmonicidade, χ_e é a constante de anarmonicidade e v é o número quântico vibracional. Este trabalho tem, também, como objetivo verificar a validade da teoria de modo local na interpretação dos espectros.

Experimental e Preparação para Análise NIR

Materiais

As placas de PS, PMMA e PC, utilizadas para a obtenção dos espectros NIR, foram preparadas como descrito a seguir: Filmes (0,1 a 0,9 mm de espessura) de PS e PMMA foram preparados pela técnica de vazamento das respectivas soluções. Aproximadamente 3 g desses materiais foram dissolvidos nos seguintes solventes, sob agitação magnética: PS em tetra-hidrofurano e PMMA em triclorometano. Os solventes (MERCK) foram utilizados como obtidos, sendo que 30 mL dos mesmos foram suficientes para

Tabela 1. Configuração do espectrômetro FTIR utilizada para obtenção de espectros no NIR.

Número de onda (cm ⁻¹)	Fonte	Divisor de feixe	Detetor
3500 a 5500	Globar	KBr	DTGS
4500 a 9000	Quartzo/ Halogênio	Visível	MCT
8500 a 12500	Quartzo/ Halogênio	Visível	Si

se obter uma boa dissolução em todos os casos. Os filmes com espessuras aproximadas de 1 mm de PC, foram obtidos por injeção, em uma máquina injetora da NETSTAL. Não foi possível obter filmes de PC com a espessura acima de 0,1 mm por vazamento da solução. Filmes mais espessos de PS, PMMA e PC também foram utilizados, superpondo-se vários filmes.

Instrumentação

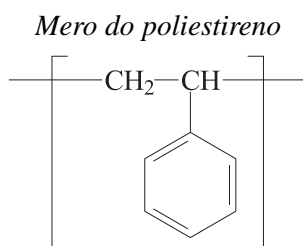
Os espectros no NIR dos polímeros PS, PMMA e PC foram obtidos em um espectrômetro FTIR, da Bomem, modelo DA3, utilizando a configuração apresentada na Tabela 1.

Os espectros NIR do PS, PMMA e do PC foram obtidos com uma resolução de 4 cm⁻¹, todos com apodização Hamming.

Resultados e Discussão

Poliestireno

A estrutura do mero do poliestireno sugere que para este polímero existem três tipos de ligações CH não equivalentes: CH₂, CH e CH aromático.

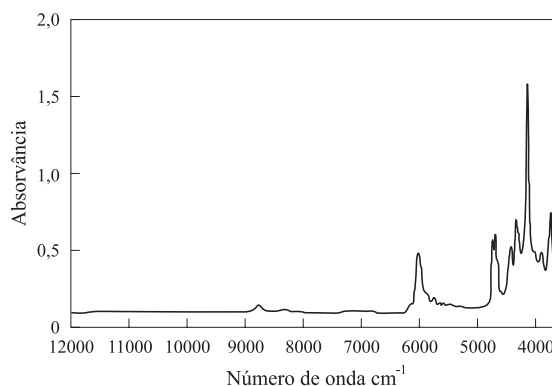
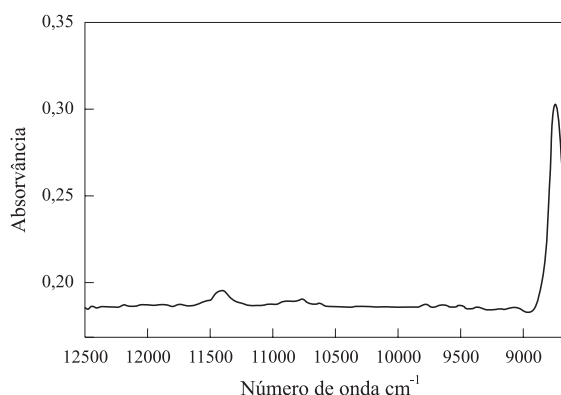


O espectro no infravermelho médio (MIR) do PS e o assinalamento das bandas observadas no espectro estão disponíveis na literatura^[17,18].

Uma análise do espectro NIR, apresentado na Figura 1, revela que na região entre 4500 e 3600 cm⁻¹ são observadas uma série de bandas que devem ser

originadas de combinações e/ou harmônicas de deformação angular das vibrações fundamentais. O PS apresenta uma absorção muito fraca na região próxima a 9500 e 7500 cm⁻¹. Outra característica do espectro NIR do PS, que tem sido observada e descrita na literatura^[3,5] para outros polímeros contendo anel aromático, é a nítida separação entre as absorções aromáticas e alifáticas nas regiões de harmônicas superiores ($\Delta v \geq 3$) como pode ser observado entre 9000 a 8000 e 11500 a 10500 cm⁻¹, respectivamente nas Figuras 1A e 1B. Pode ser observado também na Figura 1A, que o PS apresenta um espectro complexo na região entre 6200 e 5400 cm⁻¹, constituído de bandas que podem ser atribuídas, ainda sob uma aproximação de modos normais, a harmônicas ou combinações dos modos vibracionais de estiramento simétrico e assimétrico dos grupos funcionais do polímero.

Na região fundamental, adicionalmente, as absorções devidas ao estiramento CH do grupo alifático e do grupo aromático ocorrem na mesma região, dificultando ainda mais a atribuição das bandas do espectro NIR. Considera-se dessa forma, que o espectro

**Figura 1A.** Espectro no NIR do PS. Espessura do filme 0,9 mm.**Figura 1B.** Espectro NIR do PS. Espessura do filme 4,5 mm.

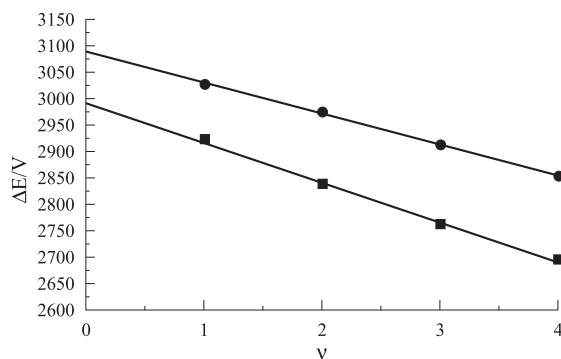


Figura 2. Gráfico de Birge-Sponer. Os valores utilizados são descritos no texto. n Estiramento CH (de CH₂); 1 Estiramento CH (do anel)

Tabela 2. Correções de anarmonicidade e frequências mecânicas calculadas a partir da Figura 2

Grupo	$\omega_e \chi_e$ (cm ⁻¹)	ω_e (cm ⁻¹)
CH ₂	74 (± 4)	2991
CH	58 (± 2)	3087

Onde: $\omega_e \chi_e$ = correção de anarmonicidade e ω_e = frequência mecânica. O valor entre parêntesis é o desvio padrão

NIR do PS é originado pelas progressões de dois osciladores anarmônicos CH e CH₂.

Considerando as bandas mais fortes na região fundamental de estiramento e os máximos das bandas harmônicas atribuídas às absorções de estiramento dos grupos CH₂ e CH aromático as seguintes progressões podem ser identificadas: 2924 (fundamental), 5670 (primeira harmônica), 8286 (segunda harmônica) e 10804 (terceira harmônica) cm⁻¹ e 3026 (fundamental), 5955 (primeira harmônica), 8741 (segunda harmônica) e 11415 (terceira harmônica) cm⁻¹, respectivamente. As respectivas correções de anarmonicidade e frequências mecânicas calculadas a partir das retas de regressão linear apresentadas na Figura 2 são listadas na Tabela 2.

Como pode ser observado na Figura 2, os pontos se ajustam muito bem à reta. Por outro lado, o valor da correção de anarmonicidade obtido para o estiramento CH do grupo CH₂ difere daqueles observados em trabalhos apresentados na literatura para este grupo funcional em polímeros e outras moléculas orgânicas^[19].

Em vista desta discrepância, foi realizado um ajuste de curva assumindo uma forma de linha Gaussiana, das bandas da região fundamental e das regiões harmônicas, cujos valores obtidos são listados na Tabela 3.

Vários gráficos de Birge – Sponer foram calcula-

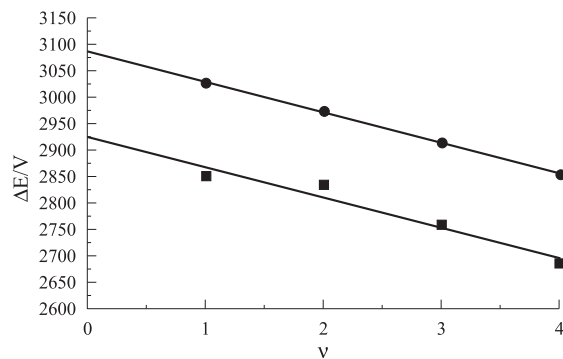


Figura 3. Gráfico de Birge-Sponer. n Grupo CH₂ (v₂): 2850 cm⁻¹ (fundamental), 5669 cm⁻¹ (1ª harmônica), 8274 cm⁻¹ (2ª harmônica), 10745 cm⁻¹ (3ª harmônica). 1 Grupo CH (aromático): 3026 cm⁻¹ (fundamental), 5945 cm⁻¹ (1ª harmônica), 8739 cm⁻¹ (2ª harmônica), 11414 cm⁻¹ (3ª harmônica).

Tabela 3. Número de onda (cm⁻¹) na região fundamental e nas regiões de harmônicas de estiramento, determinadas pelo processo de ajuste de curva.

Região: Fundamental	2850, 2908, 2925, 2949, 3001, 3026, 3060, 3082
Região: 6500 a 5000	5383, 5564, 5669, 5706, 5831, 5898, 5944, 5971, 6073, 6106
Região: 9000 a 8000	8179, 8274, 8319, 8506, 8739, 8855
Região: 12000 a 10000	10461, 10575, 10733, 10855, 10917, 11369, 11413, 11522

dos utilizando-se uma combinação de valores apresentados na tabela acima. Da análise desses gráficos e do ajuste de curva, concluiu-se que as progressões mais prováveis são as apresentadas na Figura 3.

Os valores de correção de anarmonicidade e de frequência mecânica obtidos na Figura 3 são apresentados na Tabela 4 e concordam com os valores da literatura.

Uma tentativa de atribuição do espectro NIR do PS baseada na discussão dos resultados é apresentada na Tabela 5.

As bandas observadas em 6111 e 6075 cm⁻¹ (Figura 1A) são de difícil atribuição pois podem ser harmônicas das frequências entre 3103 e 3060 cm⁻¹, respectivamente ou bandas de combinação.

Tabela 4. Correções de anarmonicidade e frequências mecânicas calculadas na Figura 3.

Grupo	$\omega_e \chi_e$ (cm ⁻¹)	ω_e (cm ⁻¹)
CH ₂	57 (± 10)	2924
CH	58 (± 1)	3085

Onde: $\omega_e \chi_e$ = correção de anarmonicidade e ω_e = frequência mecânica. O valor entre parêntesis é o desvio padrão

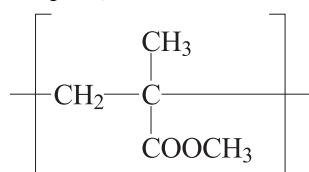
Tabela 5. Atribuição provável do espectro NIR do PS.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
4327	3 x 1452	8739	v (CH), 2ª harmônica
5669	v (CH ₂), 1ª harmônica	10745	v (CH ₂), 3ª harmônica
5944	v (CH), 1ª harmônica	11414	v (CH), 3ª harmônica
8274	v (CH ₂), 2ª harmônica		

Poli(metacrilato de metila)

O espectro MIR do PMMA e a atribuição das frequências do espectro estão disponíveis na literatura^[20,21].

Mero do poli(metacrilato de metila).



Os modos de estiramento CH e deformação angular dos grupos metileno, metila e metila do grupamento éster se apresentam sobrepostos nas respectivas regiões dificultando o assinalamento dos referidos grupos tanto no MIR como no NIR. O espectro no MIR e NIR do PMMA, na região entre 6000 e 3200 cm⁻¹, é apresentado na Figura 4. A atribuição tentativa das bandas com maior intensidade, utilizando a aproximação empírica de soma e múltiplos das frequências fundamentais, é apresentado na Tabela 6.

Dentre as várias possibilidades de atribuição para cada uma das frequências listadas na Tabela 6, foram consideradas como as mais prováveis, aquelas que apresentaram a menor diferença entre o valor determinado pela soma ou múltiplos da frequência das bandas na região fundamental e o valor das frequências apresentadas na Tabela 6, correspondente às bandas observadas na Figura 4.

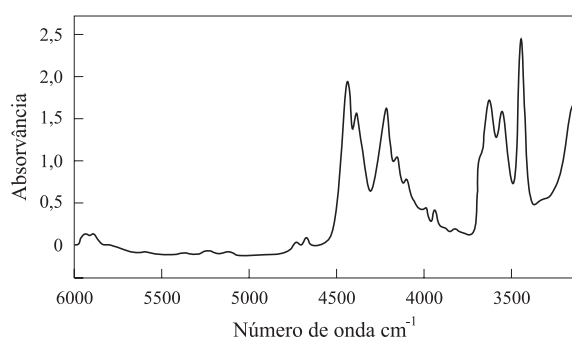


Figura 4. Espectro no MIR e no NIR do PMMA. Espessura do filme 1 mm.

A Figura 5A apresenta o espectro NIR do PMMA na região entre 12000 e 4600 cm⁻¹. A Figura 5B apresenta o espectro NIR na região entre 12500 e 8500 cm⁻¹, obtido com uma amostra de 8 mm de espessura.

Como é difícil diferenciar o conjunto de bandas fundamentais de estiramento simétrico e assimétrico dos grupos CH₂ e CH₃ no PMMA, considera-se inicialmente a existência de apenas dois tipos de ligações não equivalentes, ou seja, uma ligação C=O e um tipo de ligação CH. Contudo, todos os modos vibracionais de estiramento dos grupos CH₂ e CH₃ devem estar contribuindo para as bandas NIR ob-

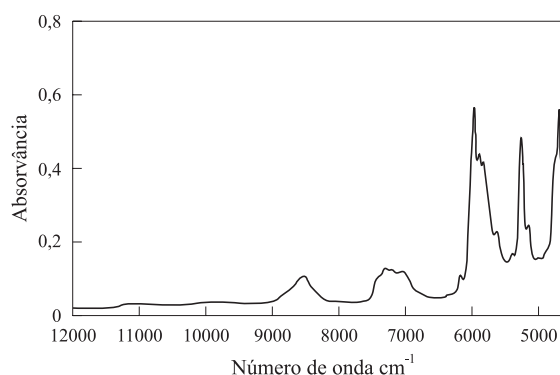


Figura 5A. Espectro NIR do PMMA. Espessura do filme 2 mm.

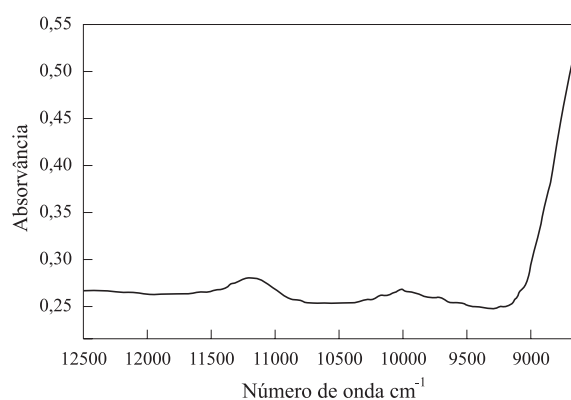


Figura 5B. Espectro NIR do PMMA. Espessura do filme 8 mm.

Tabela 6. Atribuição provável do espectro MIR e NIR do PMMA

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
3437	2 x 1730, ν (CO)
3550	3001 + 554, ν_a (CH ₃) + δ (CCO)
3623	2841 + 810, ν_s (CH ₃) + ν (COC)
3941	4 x 989, ρ (CH ₃) de OCH ₃
4099	3 x 1367, τ (CH ₂)
4154	3 x 1387, δ (CH ₃) de CCH ₃
4213	2841 + 1387, ν_s (CH ₃) de CCH ₃ e OCH ₃ δ (CH ₃) de CCH ₃
4387	3001 + 1387, ν_a (CH ₃) de CCH ₃ e OCH ₃ + δ (CH ₃) de CCH ₃
4436	3001 + 1436, ν_a (CH ₃) de CCH ₃ e OCH ₃

Onde: ν = estiramento, ν_a = estiramento assimétrico, ν_s = estiramento simétrico, ρ = "rocking", τ = "twisting" e δ = deformação angular.

servadas nos espectros apresentados nas Figuras 5A e 5B.

A deconvolução e ajuste de curva, assumindo a forma de linha Gaussiana, do espectro no NIR entre 12000 e 6500 cm⁻¹, não evidenciou, ao contrário do que era esperado, frequências que pudessem ser atribuídas imediatamente aos diferentes modos de estiramento CH, sugerindo que para esta região, o espectro NIR do PMMA é melhor explicado pela teoria de modo local.

A Tabela 7 apresenta as frequências observadas na região fundamental do estiramento CH, na região da primeira harmônica (6500 a 5500 cm⁻¹) e as determinadas no ajuste de curva

Bandas harmônicas de estiramento C=O também podem ser identificadas no espectro NIR do PMMA. A primeira harmônica de estiramento CO foi identificada em 3437 cm⁻¹. A segunda harmônica de CO é atribuída a 5130 cm⁻¹. A terceira harmônica de CO foi atribuída a uma banda em 6768 cm⁻¹, detectada pelo ajuste de curva. A quarta harmônica de CO cai na região da segunda harmônica de estiramento CH e sua identificação é, portanto, difícil. A sexta

Tabela 7. Frequências fundamentais e determinadas no ajuste de curva do espectro no NIR

Região: Fundamental cm ⁻¹	2841, 2929, 2951, 3001
Região: 5500 a 6600 cm ⁻¹	5611, 5816, 5874, 5943
Região: 8000 a 9000 cm ⁻¹	8470, 8501, 8629, 8795
Região: 10500 a 12000 cm ⁻¹	11049, 11159, 11296, 11510

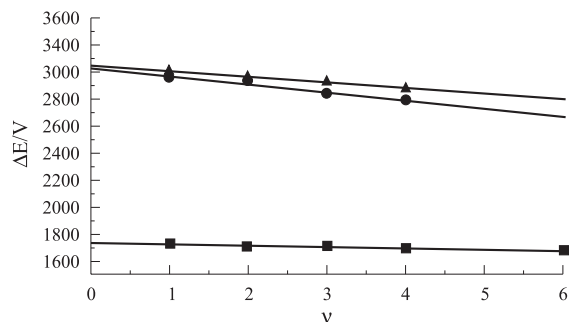


Figura 6. Gráfico de Birge-Sponer. Valores utilizados descrito no texto. n Estiramento CO; 1 Progressão (b); \square Progressão (a).

harmônica de CO foi atribuída a uma banda observada em 10122 cm⁻¹, detectada no ajuste de curva.

A Figura 6 apresenta o gráfico de Birge-Sponer para os estiramentos CH e CO. A correção de anarmonicidade e frequência mecânica para o modo de estiramento CO foi calculada da seguinte progressão: 1730 (fundamental), 3437 (1^a harmônica), 5130 (2^a harmônica), 6768 (3^a harmônica) e 10122 cm⁻¹ (5^a harmônica). Das várias possibilidades investigadas para a progressão de estiramento CH, as mais prováveis são: a) 3001, 5943, 8795, 11510 cm⁻¹ e b) 2951, 5874, 8501, 11159 cm⁻¹.

A progressão (b) foi a que apresentou valores de correção de anarmonicidade e de frequência mecânica próximos aos observados na literatura para o estiramento CH. Os valores das correções de anarmonicidade e de frequência mecânica obtidos a partir dessas retas são apresentados na Tabela 8.

Uma possível atribuição do espectro no NIR, de acordo com as considerações mencionadas, é a apresentada na Tabela 9. As bandas observadas entre 7600 e 6700 e entre 10500 e 8500 cm⁻¹ são provavelmente originadas da combinação de uma banda harmônica mais um múltiplo de uma banda fundamental de deformação angular. As bandas observadas em 7308 cm⁻¹ e em 9963 cm⁻¹ podem ser atribuídas à combinação (5874 + 1436) e (8501 + 1436) respectivamente.

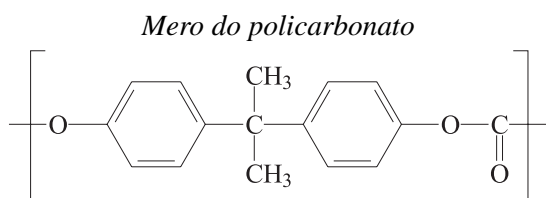
Tabela 8. Correção de anarmonicidade e frequências mecânicas determinadas a partir da Figura 9.

Grupo	$\omega \chi_e$ (cm ⁻¹)	ω_e (cm ⁻¹)
Progressão (b):	59 (\pm 11)	3024
Progressão (a):	41 (\pm 4)	3048
CO	9 (\pm 2)	1736

Onde: $\omega \chi_e$ = correção de anarmonicidade e ω_e = frequência mecânica. O valor entre parêntesis é o desvio padrão

Tabela 9. Atribuição provável do espectro NIR do PMMA

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
3437	1ª harmônica, v (C=O)
5130	2ª harmônica, v (C=O)
5611	1ª harmônica, da frequência 2841 cm ⁻¹ (v CH)
5816	1ª harmônica, da frequência 2929 cm ⁻¹ (v CH)
5874	1ª harmônica, da frequência 2951 cm ⁻¹ (v CH)
5943	1ª harmônica, da frequência 3001 cm ⁻¹ (v CH)
6768	3ª harmônica, v (C=O)
8501	2ª harmônica, da frequência 2951 cm ⁻¹ (v CH)
8795	2ª harmônica, da frequência 3001 cm ⁻¹ (v CH)
10122	5ª harmônica, v (C=O)
11159	3ª harmônica, da frequência 2951 cm ⁻¹ (v CH)
11510	3ª harmônica, da frequência 3001 cm ⁻¹ (v CH)

Polycarbonato

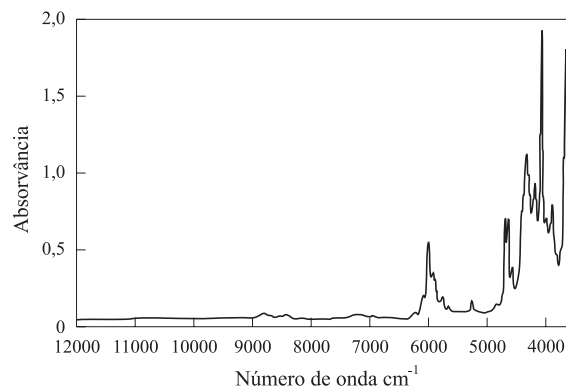
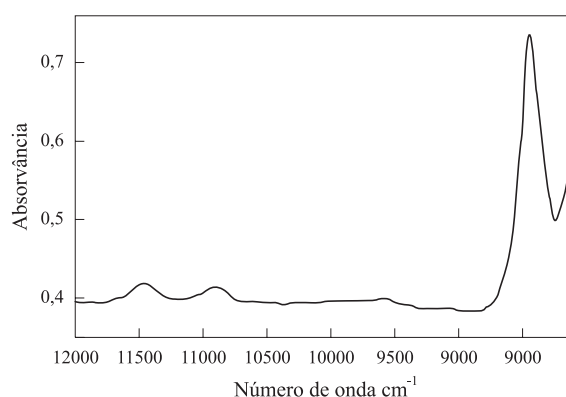
O espectro MIR do PC está disponível na literatura, e o assinalamento das bandas foi realizado com base nas atribuições espectrais dos respectivos grupos constituintes.

O espectro NIR do PC é apresentado na Figura 7A. Na Figura 7B, é apresentado o espectro do PC na região entre 12500 e 8500 cm⁻¹, obtido de um filme com 7 mm de espessura.

Pode-se dizer, pela fórmula química do mero, que o espectro NIR do PC será composto dos movimentos vibracionais de três grupos não equivalentes, C=O, CH₃ e CH aromático. Como esses grupos

Tabela 10. Atribuição provável do espectro MIR e NIR na região entre 5000 e 3600 cm⁻¹

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
3556	2 x 1778	4416	2908 + 1508
3674	2908 + 766	4576	
3889	2873 + 1016	4642	3040 + 1602
4095	3 x 1365	4686	2908 + 1778
4339	2873 + 1466	4844	

**Figura 7A.** Espectro NIR do PC. Espessura do filme 1 mm.**Figura 7B.** Espectro NIR do PC. Espessura do filme 7 mm.

absorvem em números de onda bem separados na região fundamental, é fácil identificar no espectro NIR, principalmente acima de 6000 cm⁻¹, absorções que podem ser atribuídas aos grupos aromáticos e alifáticos, onde se espera detectar as respectivas bandas harmônicas.

Como ocorreu para o PS e para o PMMA, na região onde aparecem as primeiras harmônicas de estiramento (6000 e 5500 cm⁻¹), ainda podem ser vistas bandas resolvidas, com o perfil espectral sugerido pelo acoplamento de vários modos normais. Acima de 6000 cm⁻¹, o perfil espectral é melhor explicado pela aproximação de modos locais.

Tabela 11. Bandas observadas na região fundamental de estiramento CH, na região da primeira harmônica e no tratamento matemático das bandas observadas nas regiões da segunda e terceira harmônicas.

Região: Fundamental (cm ⁻¹)	2873, 2890, 2908, 2935, 2968, 3040, 3057
Região: 5500 a 6600 (cm ⁻¹)	5659, 5767, 5922, 5999
Região: 8000 a 9000 (cm ⁻¹)	8378, 8418, 8497, 8534, 8728, 8788, 8832, 8893
Região: 10500 a 12000 (cm ⁻¹)	10960, 11055, 11181, 11427, 11534, 11615, 11714

A região compreendida entre 5000 e 3600 cm⁻¹, como mostrado na Figura 7A, apresenta um conjunto de bandas que podem ser atribuídas a harmônicas de modos de deformação angular ou a bandas de combinação de diferentes modos fundamentais. A atribuição dessa região espectral é apresentada na Tabela 10.

A atribuição feita na Tabela 10 foi realizada pela aproximação de soma e múltiplos das frequências fundamentais, sendo escolhidos como mais prováveis os resultados que apresentaram a menor diferença entre os valores das frequências calculadas e os apresentados na Tabela 10, pois é conhecido que a anarmonicidade é pequena para modos de deformação angular (tipicamente ~ 10 cm⁻¹).

Bandas observadas pelo tratamento de ajuste de curva, assumindo uma forma de linha Gaussiana, nas regiões de 9000 a 8350 cm⁻¹ e de 11800 a 10800 cm⁻¹, respectivamente, são listadas na Tabela 11, juntamente com as bandas dos modos de estiramento observadas na região fundamental.

Da análise de várias possibilidades de atribuição, as seguintes progressões de estiramento para os grupos C=O, CH₃ e CH foram identificadas como as mais prováveis, respectivamente: 1778 cm⁻¹ (fundamental), 3534 cm⁻¹ (1^a harmônica), 5264 cm⁻¹ (2^a harmônica), 6998 cm⁻¹ (3^a harmônica); 2935 cm⁻¹ (fundamental), 5767 cm⁻¹ (1^a harmônica), 8418 cm⁻¹ (2^a harmônica),

Tabela 13. Atribuição provável do espectro NIR do PC

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
3534	v (CO), 1 ^a harmônica	6998	v (CO), 3 ^a harmônica
5264	v (CO), 2 ^a harmônica	8418	v (CH ₃), 2 ^a harmônica
5659	v (CH), 2 x 2873	8832	v (CH)*, 2 ^a harmônica
5767	v (CH ₃), 1 ^a harmônica	11055	v (CH ₃), 3 ^a harmônica
5922	v (CH), 2 x 2968	11534	v (CH)*, 3 ^a harmônica
5999	v (CH)*, 1 ^a harmônica		

Onde: v = estiramento, (CH)* = estiramento CH, do anel

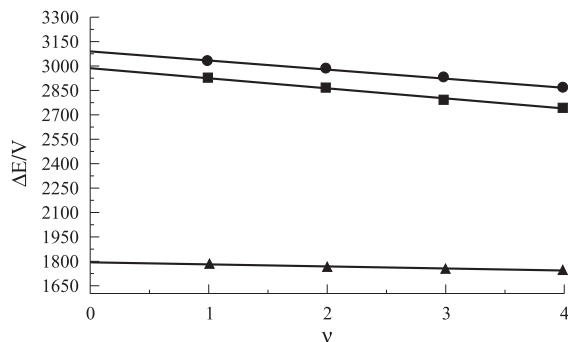


Figura 8. Gráfico de Birge-Sponer. Valores utilizados são apresentados no texto. s Estiramento CO; n Estiramento CH₃; l Estiramento CH.

Tabela 12. Correção de anarmonicidade e frequências mecânicas obtidas a partir da Figura 8, para os grupos CO, CH₃ e CH.

Grupo	$\omega \chi_e$ (cm ⁻¹)	ω_e (cm ⁻¹)
CO	10 (± 1)	1787
CH ₃	59 (± 4)	2994
CH	53 (± 3)	3098

Onde: $\omega \chi_e$ = correção de anarmonicidade e ω_e = frequência mecânica. O valor entre parêntesis é o desvio padrão

11055 cm⁻¹ (3^a harmônica) e 3040 cm⁻¹ (fundamental), 5999 cm⁻¹ (1^a harmônica), 8832 cm⁻¹ (2^a harmônica), 11534 cm⁻¹ (3^a harmônica).

Das retas de regressão linear, obtidas das progressões acima, em um gráfico de Birge-Sponer, apresentado na Figura 8, foram obtidos os valores das correções de anarmonicidade e de frequência mecânica, apresentados na Tabela 12, para os diferentes grupos.

Os valores apresentados na Tabela 12 para a constante de anarmonicidade e para a frequência mecânica estão próximos aos valores apresentados na literatura para o estiramento CH e CO dos respectivos grupos, investigados para outros polímeros e algumas moléculas orgânicas [17].

Embora observada no espectro do PMMA, não foi possível identificar no espectro NIR do PC a quinta harmônica de CO, provavelmente, devido à sua baixa intensidade. As bandas observadas na região próxima a 7000 cm^{-1} devem ser originadas de uma combinação das bandas que ocorrem na região da primeira harmônica com um múltiplo de uma frequência fundamental, conforme discutido no caso dos outros polímeros. Uma atribuição provável do espectro NIR do PC, baseada nas observações apresentadas, é apresentada na Tabela 13.

Conclusão

As bandas harmônicas de estiramento CH para $\Delta v = 2, 3$ e 4 , foram observadas em aproximadamente $6000, 8500$ e 11000 cm^{-1} , no espectro dos polímeros PS, PMMA e PC.

As bandas harmônicas de estiramento C=O para $\Delta v = 2, 3$ e 4 , foram observadas em $3534, 5264$ e 6998 cm^{-1} no espectro do PC e $\Delta v = 2, 3, 4$, e 6 em $3437, 5130, 6764$ e 10122 cm^{-1} no espectro do PMMA. A tentativa de atribuição das frequências dos espectros vibracionais no infravermelho próximo (4000 a 12000 cm^{-1}) só foi possível usando-se a aproximação matemática de deconvolução espectral e ajuste de curva, onde se obteve um conjunto de bandas bem definidas, e foi possível efetuar a atribuição de bandas harmônicas de estiramento CH aos diferentes grupos funcionais $\text{CH}_2, \text{CH}_3, \text{CH}$ e CH aromático. Para o PMMA, entretanto, não foi possível identificar as bandas harmônicas que pudessem ser atribuídas aos diferentes grupos funcionais $\text{CH}_2, \text{CCH}_3$ e OCH_3 .

As correções de anarmonicidade calculadas nos gráficos de Birge – Sponer apresentaram valores para o estiramento CH, e CO, tipicamente da ordem de 59 e 10 cm^{-1} , respectivamente.

Os espectros no NIR desses polímeros podem ser interpretados satisfatoriamente usando a aproximação de modos locais, que foi desenvolvida para interpretar o espectro no NIR de moléculas orgânicas.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq.

Referência Bibliográfica

1. Lachenal, G. *Analysis Magazine*, 26 (4), p. M20 - M29 (1998).

2. Hognigs, D. E.; Hirshfeld, T. B.; Hiefteje, G. M. *Anal. Chem.* 57 (2), p. 443 – 445 (1985).
3. Miller, C. E.; Edelman, P. G. & Ratner, B. D. *App. Spectrosc.* 44 (4), p. 576 - 580 (1990).
4. Davies, A. M. C.; Grant, A.; Gavrel, G. M. & Steeper, V. *Analyst*, 110, p. 643 - 647 (1985).
5. Miller, C. E. & Eichinger, B. E. *App. Spectrosc.* 44, (3), p. 496 – 504 (1990).
6. Fisher, D. J. & Eichhorn, K.-J. *Analisis Magazine*, 26 (4), p. M58 - M64 (1998).
7. Shimoyama, M.; Hayano, S.; Matsukawa, K.; Inoue, H.; Ninomiya, T. & Ozaki, Y. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 36, p. 1529 - 1537 (1998).
8. Crandall, E. W. *J. Chem. Edu.* 64, (5), p. 446 - 467 (1987).
9. Takezawa, Y.; Taketani, N.; Tanno, S. & Ohara, S. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 30, p. 879 - 885 (1992).
10. Snavely, D. L. & Dubsy, J. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 34, p. 2575 - 2579 (1996).
11. Prasad, P. N. & Williams, D. J. *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*. John Wiley & Sons, Inc. New York, (1991).
12. Bauer, S. *J. Appl. Phys.*, 80, (10), p. 5533 (1996).
13. McCulloch, I. & Yoon, H. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 33, p. 1177 - 1183 (1995).
14. Beecroft, L. L. & Ober, C. K. *J. M. S. Pure Appl. Chem.* A (34), p. 573 - 586 (1997).
15. Takezawa, Y. & Ohara, S. *J. Appl. Polym. Sci.*, 49, p. 169 - 173 (1993).
16. Selegue, T. J.; Ranatunga, D. R. A.; Hansosn, K. A. & Snavely, D. L. *Spectrochimica Acta*, 46 A, (12), p. 1759 - 1766 (1990).
17. Painter, P. C. & Koenig, J. K. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 15, p. 1885 – 1903 (1977).
18. Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G.; Kroschwitz, J. I. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2^a ED, John Wiley & Sons, New York, p. 85 (1987).
19. Snavely, D. L. & Angevine, C. J. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 34, p. 1669 – 1673 (1996).
20. Schneider, B.; Stokr, J.; Schidt, P.; Mihailov, M.; Dirchkov, S. & Peeva, N. *Polymer*, 20, p. 705 – 712 (1979).
21. Dirlikov, S. & Koenig, J. *Appl. Spectrosc.*, 33, p. 555-561 (1979).

Recebido: 10/08/01

Aprovado: 13/12/01